

激光诱导击穿空气等离子体时间分辨特性的光谱研究*

刘玉峰¹⁾ 丁艳军^{1)†} 彭志敏^{1)‡} 黄宇¹⁾²⁾ 杜艳君¹⁾

1)(清华大学热能系, 电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室, 北京 100084)

2)(华北电力大学控制与计算机工程学院, 保定 071003)

(2014年4月14日收到; 2014年6月2日收到修改稿)

空气等离子体的时间行为对空气环境下激光诱导等离子体形成过程的研究有重要意义. 本文将纳秒 Nd:YAG 脉冲激光(1064 nm) 聚焦于一个大气压的空气中, 诱导其产生等离子体. 利用具有纳秒时间分辨功能的 PI-MAX-II 型 ICCD, 采用时间分辨光谱方法, 研究了大气环境下激光诱导等离子体的时间行为. 大气环境下的激光诱导等离子体光谱广泛分布于 300—900 nm 范围内, 并且是由带状光谱和线状光谱叠加而成的. 根据美国国家标准与技术研究院原子发射谱线数据库, 对等离子体光谱中的氧、氮、氢等元素的特征谱线进行了识别和归属. 给出了激光诱导击穿大气等离子体光谱随时间演化的直观图像, 根据空气等离子体发射谱线计算了等离子体电子温度和等离子体电子密度. 这些结果对于提高在大气环境下进行的在线测量结果的准确性和精确性具有重要的科学意义.

关键词: 激光诱导击穿光谱, 空气, 等离子体, 时间分辨

PACS: 52.50.Jm, 51.50.+v

DOI: 10.7498/aps.63.205205

1 引言

激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectrometry, LIBS)技术是一种等离子体发射光谱分析技术. 该技术的原理是将高能量的脉冲激光束经凸透镜聚焦后, 作用于样品(样品可以是固体, 也可以是液体或气体), 高能量使样品局部产生上万度的高温, 瞬时气化成为等离子体. 样品局部的各种物质都被分解成基本的分子、原子或离子. 每种激发态的分子、原子或离子都会发出特定波长的谱线. 谱线强度与该元素在样品中的含量密切相关. 因此, 该方法不仅可以鉴别样品中的元素种类, 还可以对其含量进行测量. 激光诱导击穿光谱技术样品制备过程简单、易于实现实时测量, 可以对样

品进行定性和定量分析^[1].

近年来, 随着激光诱导击穿光谱技术的广泛开展^[2-6], 很多应用是在空气环境下开展的在线测量技术. 为了使这些在线技术的测量结果更加精确有效, 除了要了解激光大气等离子体的产生机制外, 还需要对激光诱导击穿大气等离子体的弛豫特征(即大气等离子体产生以后的时间演化过程)有更加深入的了解. 在发明激光器之后, 人们很快就发现, 将强激光束于空气中聚焦, 就能使焦点处的空气被击穿而产生等离子体^[7]. 由于受到仪器设备等方面的制约, 以前对此现象所进行的实验和理论研究工作多是针对击穿机理及击穿阈值等方面的研究, 而对等离子体产生以后的时间分辨特性方面的研究则开展得较少^[8-10].

研究等离子体特性的一种重要手段是对光谱

* 国家自然科学基金(批准号: 51206086, 51176085)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: dyj@mail.tsinghua.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: apspect@mail.tsinghua.edu.cn

进行分析. 通过对光谱的分析, 既可以得到等离子体的温度和密度信息, 还可以获得各种离子的产生和消失等随时间变化的信息^[11]. 以前研究激光诱导击穿大气等离子体光谱, 所使用的设备通常是单色仪、光电倍增管、Boxcar 积分平均器和示波器等^[12]. 光谱检测采用延时光谱或谱线演化法. 延时光谱法是通过改变 Boxcar 采样门宽和激光脉冲的延时来获得一系列的等离子体光谱. 谱线演化法是针对某一特定波长所进行的时间演化特性, 是将单色光谱仪的波长置于要研究的特定波长位置, 然后用示波器记录该信号随时间的变化情况^[8]. 理论上, 这两种方法是等效的, 只是延时光谱法获得的是全部光谱时间变化特性, 而谱线演化法获得的是某一特定谱线的详细时间行为. 与以前研究不同的是, 本文采用具有纳秒时间分辨先进功能的 PI-MAX-II 型 ICCD 代替以前研究中所使用的单色仪、光电倍增管、Boxcar 积分平均器和示波器等一系列复杂的设备, 方便、快捷、直观地得到了激光诱导击穿大气等离子体光谱随时间演化的特性, 并对等离子体衰变期间的一些物理过程进行了分析.

2 实验及装置

激光诱导击穿大气等离子体时间分辨光谱研究的实验装置如图 1(a) 所示. 装置由光源及其控制系统部分、样品室部分、光谱数据采集和处理等三部分组成. 用于产生等离子体的光源是一台脉冲纳秒 Nd:YAG 调 Q 固体激光器 (立陶宛 EK-

SPLA 公司, NL300 型), 输出波长为 1064 nm. 激光输出单脉冲宽度为 3—6 ns, 单脉冲能量最大约 800 mJ, 脉冲频率为 10 Hz. 光束经聚焦后, 直接用来激发空气产生空气等离子体. 样品室部分由带石英窗不锈钢腔体和相应的排气、充气及气压测量仪器组成. 排气所用真空泵为 2X-4 型旋片式真空泵, 极限压力小于 6×10^{-2} Pa, 抽气速率为 4 L/s. 先由真空泵将样品气室抽成真空, 再充入经过除尘、去水、去油等过滤后的 1 atm 的空气 (也可以由纯净的氮气和氧气按照空气的比例配置而成). 实验所有激光束的能量的空间分布符合高斯分布, 如图 1(b), 直径约 8 mm, 通过一个焦距为 100 mm 的熔融石英透镜聚焦于不锈钢腔体的中央. 聚焦后的焦斑直径约 0.5 mm. 在此条件下, 一个大气压空气的击穿阈值约为 100 mJ. 我们通常在大约 300—500 mJ 的激光能量下进行实验, 焦斑处的光功率密度约为 10^{10} W·cm⁻², 以保证等离子体的连续均匀激发. 为了保证每次激光脉冲都击穿新鲜的空气分子, 样品气室中的空气处于流动状态 (流量约 3 L/min). 光谱数据采集和处理由计算机和相应的软件组成. 光谱仪采用 Acton SP2300 型光栅光谱仪 (三块光栅, 分别为 600 线/mm, 闪耀波长 300 nm; 300 线/mm, 闪耀波长 500 nm; 600 线/mm, 闪耀波长 1200 nm), 光谱响应范围为 200—2000 nm, 分辨率为 0.13 nm. ICCD: PI-MAX-II: 1024, 像素分辨率为 1024×1024 , 光谱范围为 200—900 nm. 实验过程中, 光栅的切换由计算机通过 Winspec/32 软件控制完成.

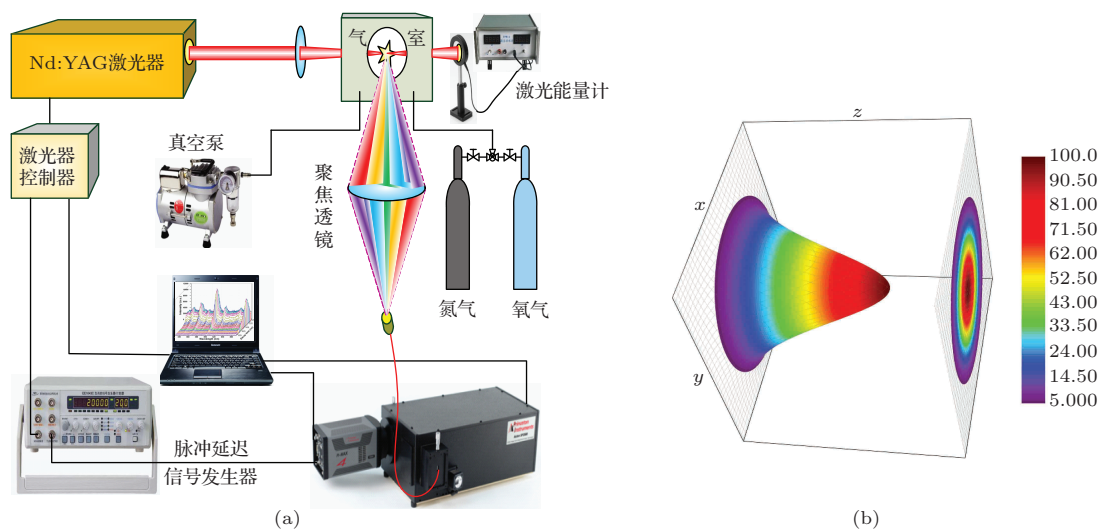


图 1 (网刊彩色) 激光诱导击穿大气等离子体实验装置 (a) 和激光束能量分布图 (b)

3 实验结果与讨论

3.1 激光诱导击穿大气等离子体光谱分析

图 2 给出了用 shutter 模式测得的一个大气压下激光诱导击穿大气等离子体在 300—900 nm 波段的光谱图. 从图 2 可以看出, 激光诱导击穿大气等离子体光谱是由连续光谱和线状光谱叠加而成, 并且 400—700 nm 可见光波段的连续谱强度高于 700—900 nm 的红外波段的连续谱强度.

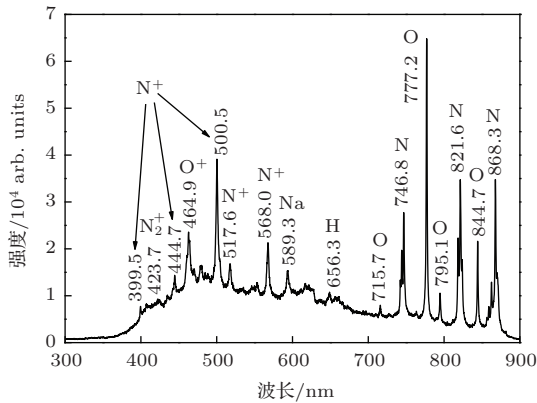
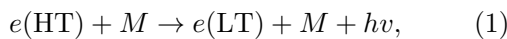


图 2 激光诱导击穿大气等离子体光谱图

一般情况下, 激光诱导击穿大气等离子体的连续光谱部分可以认为是由韧致辐射和复合辐射产生的^[8]. 韧致辐射是等离子体中的高温自由电子与其他粒子碰撞过程中发生自由态-自由态跃迁而降低温度、损失能量发出光子的过程, 即

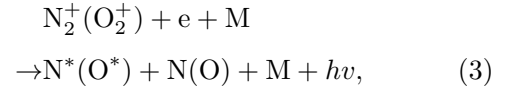


式中, $e(\text{HT})$ 为高温自由电子, $e(\text{LT})$ 为低温自由电子, v 为辐射频率, M 为被碰粒子. 自由电子的温度迅速降低是等离子体能量损失的主要原因. 单位时间内通过韧致辐射所消耗的能量, 理论上可以表示为^[13]

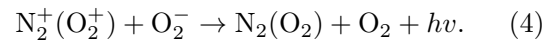
$$P(\lambda, T_e) = 1.90 \times 10^{34} \frac{N_e N_i Z^2}{\lambda^2 (kT_e)^{1/2}} g \times \exp\left(-\frac{12359}{kT_e}\right), \quad (2)$$

式中, λ 为韧致辐射的波长, T_e 为自由电子的温度, N_e 为等离子体中自由电子的密度, N_i 为等离子体中自由离子的密度, Z 为离子的电荷数, k 为玻尔兹曼常数, g 为考虑量子力学效应时的修正因子, 取值范围为 1—5.

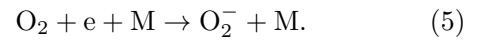
复合辐射过程是自由电子与离子碰撞时被离子俘获而变为束缚态的电子后, 多余的能量以光子的形式释放出来的过程^[8]. 在空气等离子体中, 则是大气分子离子解离后, 再与自由电子复合的过程, 即



式中, $N_2^+(O_2^+)$ 为氮(氧)分子离子, $N^*(O^*)$ 为激发态的氮(氧)原子. 复合辐射也可以是大气分子正离子和大气分子负离子的直接复合辐射过程, 即



而氧分子负离子的产生又源于氧分子对自由电子的吸附过程, 即



理论分析表明, 对于能量为 E_n 的分子离子的复合过程, 其辐射功率可表示为^[13]

$$\begin{aligned} P(n, f, T_e) = 1.73 \times 10^{-51} \frac{N_e N_i Z^4}{n^3 (kT_e)^{3/2}} g \\ \times \exp\left(-\frac{hf - |E_n|}{kT_e}\right), \end{aligned} \quad (6)$$

式中, f 为复合辐射光的频率, n 为复合原子的能级主量子数, E_n 为相应能级的能量. 从上式可以看出, 辐射功率与主量子数的三次方成反比. 这说明复合辐射产生的原子或分子大多处于主量子数较低的激发态.

用激光诱导击穿一个大气压的空气产生的空气等离子体, 其初始时的等离子体密度很高, 可达 10^{17} — 10^{19} cm^{-3} ; 温度也很高, 可达到 10^4 K. 因此, 在激光大气等离子体产生的初期, 与等离子体密度和温度密切相关的韧致辐射过程和解离复合过程都很强, 之后随时间很快减弱. 有研究指出, 在激光等离子体产生大约 10^{-8} — 10^{-7} s 以后, 氧分子对自由电子的吸附过程将开始起重要作用^[14], 导致(4)式所示的直接复合辐射也开始参与连续辐射.

激光大气等离子体的线状光谱主要来自大气的主要成分氮和氧的分子、原子和离子激发态的自发辐射^[15]. 本文对实验观测到的 300—900 nm 波段的空气激光诱导击穿光谱中的线状光谱(原子发射谱线)进行了归属, 并与美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and

Technology, NIST) 原子光谱数据库 (Atomic Spectra Database Lines Data) 的标准谱线波长进行了比较, 结果列于表 1 中. 实验结果与参考文献中的结果基本一致 [8,16–18], 实验波长的偏差来源于相对较低的波长分辨率. 从这些结果可以看出, 激光大气等离子体中的中性原子的谱线大多分布在 700–900 nm 的红外光谱范围内, 而相应的氮和氧的离子谱线则分布在 400–600 nm 的可见光波段. 这表明在激光激发过程中, 基态氮分子和氧分子被激发到其相应离子的激发态或高激发态, 可以辐射出波长较短的离子光谱. 光谱中没有出现高价氮或氧的离子光谱, 说明激光大气等离子体中的自由电子主要来自于空气分子或原子最外层的价电子. 可见, 用激光诱导击穿方法产生高电子密度等离子体时, 其激发能量的利用效率比较高.

表 1 激光大气等离子体主要线状谱线的归属情况

粒子种类	谱线位置/nm	跃迁形式
N ₂	333.9	C ³ Π _u → B ³ Π _g
N ⁺	343.7	3p(1S) → 3s(1P ⁰)
N ⁺	399.5	3p(1D) → 3s(1P ⁰)
N ⁺	403.8	4f(3D) → 3d(3F ⁰)
N ₂ ⁺	423.7	B ² Σ _u ⁺ → X ² Σ _g ⁺
N ⁺	444.7	3d(3D ⁰) → 3p(3D)
O ⁺	464.9	3p(4D ⁰) → 3s(4P)
N ⁺	500.5	3p(3S) → 3s(3P ⁰)
N ⁺	517.6	3d(5D) → 3p(5P ⁰)
N ⁺	568.0	3p(3D) → 3s(3P ⁰)
O	715.7	3p(1D ₂) → 3s(1D ₂ ⁰)
N	746.8	3p(4S ⁰) → 3s(4P)
O	777.2	3p(5P) → 3s(5S ⁰)
O	795.1	3d(3F ⁰) → 3s(3D ⁰)
N	821.6	3p(4P ⁰) → 3s(4P)
O	822.2	3p(3D) → 3s(3D ⁰)
O	844.7	3p(3P) → 3s(3S ⁰)
N	868.3	3p(4D ⁰) → 3s(4P)

为了分析激光大气等离子体的时间演化特性, 我们采用 gate 模式对 430–570 nm 波段和 750–890 nm 波段的光谱进行了时间分辨光谱的测量. 测量时门宽 180 ns, 门延迟 25 ns, 结果如图 3 所示. 从图 3 可以看出: 连续光谱和线状光谱

都随时间的增加有先增涨后消失的过程. 其中, 中性原子光谱线强度大而且延续时间长, 其原因可能是等离子体复合过程所造成的. 等离子体的复合过程并不能完全将激光的激发能量直接耗散掉, 而是通过离子的复合, 将部分能量转移到对中性原子分子的激发上, 使部分激光的激发能量在激光大气等离子体中储存的时间更长一些. 因此, 激光大气等离子体在其演化过程中存在着能量转移的过程.

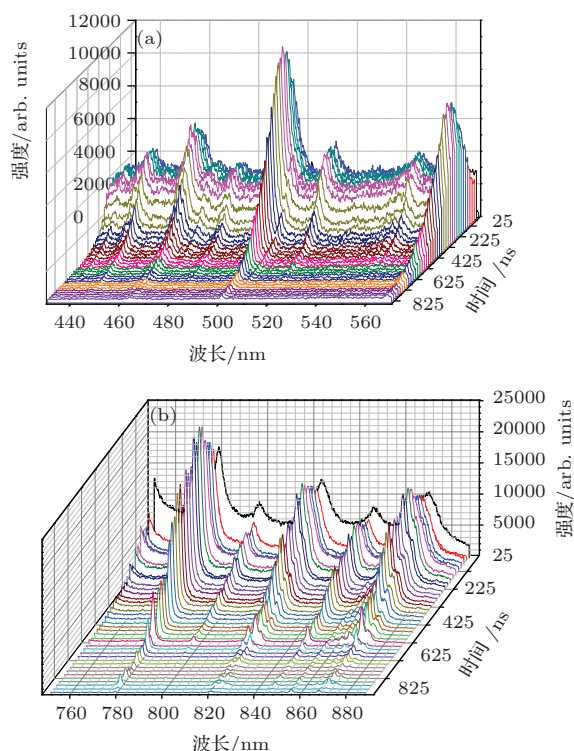
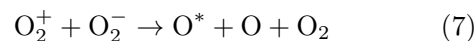


图 3 (网刊彩色) 激光诱导击穿大气等离子体时间分辨光谱图 (a) 430–570 nm 波段; (b) 750–900 nm 波段

在大气中, 由于氧的存在导致其对激光大气等离子体中自由电子的吸附而形成负氧离子 (如 (5) 式所示), 随后在激光大气等离子体中引发正离子与负离子的复合过程, 即



或



这两种复合过程中的中性原子或分子激发态也在不断地产生, 从而导致激光大气等离子体的中性原子的光谱延续的时间比较长. 对这种能量转移过程的研究, 不仅可加深对激光大气等离子体的时间行为的了解, 更重要的是对基于激光大气等离子体过程的某些应用有实际意义.

图4为激光诱导击穿大气等离子体N⁺ 500.5 nm和O 777.2 nm的时间衰减曲线. 时间衰减一般符合下列规律:

$$I(t) = I_0 + A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (9)$$

经过曲线拟合, 可以得出N⁺离子在500.5 nm处的寿命为136.2 ns, 而O原子在777.2 nm处的寿命为179.1 ns. 激光大气等离子体的演化期间还存在着更为复杂的过程, 有待于进一步研究.

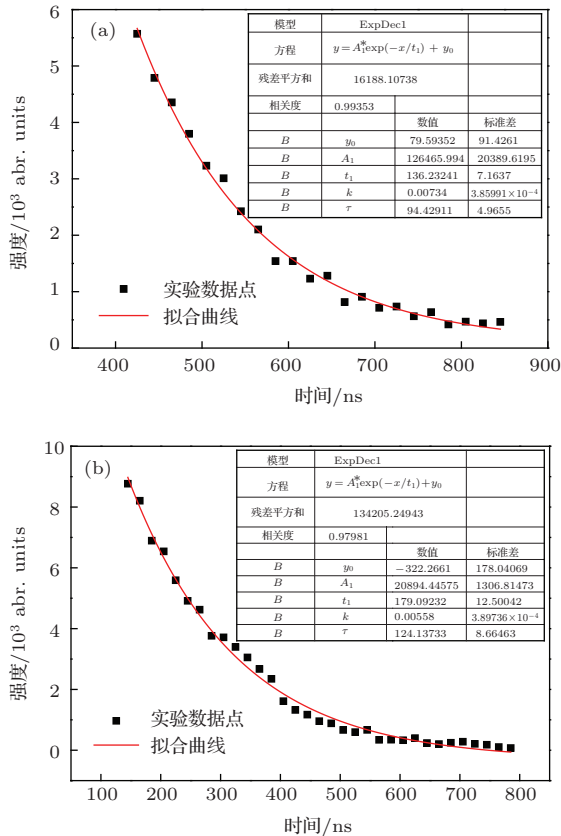


图4 激光诱导击穿大气等离子体N⁺ 500.5 nm (a) 和 O 777.2 nm (b) 的时间衰减曲线

3.2 激光诱导击穿大气等离子体参数分析

根据发射光谱理论, 光谱线的强度与电子温度和电子密度有密切的关系, 所以激光等离子体温度和电子密度是表征光源对样品元素的激发能力的重要参数. 通过测量等离子体参数, 我们就能够了解不同实验条件下等离子体辐射增强的机理.

3.2.1 等离子体电子温度的分析

光源激发的等离子体中, 样品所含元素原子的外层电子在各能级上的分布状态由电子温度(T_e)决定. 假设激光等离子体满足局部热力学平衡条

件[19], 常采用多谱线斜率法来测量电子温度[20,21], 计算公式如下:

$$\lg\left(\frac{I\lambda^3}{g'f}\right) = -\frac{0.625}{T_e}E_p + C, \quad (10)$$

(10)式中 I 表示光谱线相对强度, λ 表示光谱线波长, g' 表示上能级的统计权重, f 表示振子强度, E_p 表示激发能, T_e 表示电子温度, C 为一常数. 对于同一元素发射的不同光谱线, $\lg(I\lambda^3/(gf))$ 和 E_p 成直线关系, 斜率为 $-0.625/T_e$. 只要测量一组谱线的强度, 就可以计算出该等离子体的电子温度. 本实验采用了O原子的五条发射谱线(715.7, 777.2, 795.1, 822.2, 844.6 nm), 通过NIST数据库查得其波长和相关参数, 并实验测得了谱线强度. 将相关数据代入(10)式, 根据其斜率, 可以得到该激光等离子体的电子温度约为8693 K.

3.2.2 等离子体电子密度的分析

电子密度(N_e)也是表征激光诱导大气等离子体光谱特性的重要参数, 它直接影响等离子体形成及膨胀过程中的许多动力学反应速率. 在本文的实验条件下, 只能对电子密度进行十分简单而粗略的估计. 所用方法是通过测量中性原子或带一个电荷离子的特征谱线, 由Lorentz线型拟合而求得谱线的Stark展宽, 采用如下公式估算电子密度[22]:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2W\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right), \quad (11)$$

式中 $\Delta\lambda_{1/2}$ 为谱线峰值的半高全宽, W 为电子碰撞参数, N_e 为电子密度. 本实验选择氧原子的五条发射谱线(715.7, 777.2, 795.1, 822.2, 844.6 nm)来估算 N_e . 由于误差很大, 估算出的激光等离子体的电子密度值的数量级大约在 10^{16} — 10^{18} cm⁻³.

4 结 论

本文采用PI-MAX-II型ICCD, 用Nd:YAG脉冲纳秒激光器输出的1064 nm强光束击穿1 atm的空气, 对产生的激光大气等离子体进行了时间行为的研究. 根据NIST原子发射谱线数据库, 对等离子体中的主要元素的特征谱线进行了标识和归属. 根据空气等离子体发射谱线, 计算了等离子体电子温度和电子密度. 这些结果对于提高在大气环境下所进行的在线测量结果的准确性和精确性具有重要的科学意义.

参考文献

- [1] Henry C A, Diwakar P K, Hahn D W 2007 *Spectrochim. Acta B* **62** 1390
- [2] Li Z C, Zheng J, Ding Y K, Yin Q, Jiang X H, Li S W, Guo L, Yang D, Wang Z B, Zhang H, Liu Y G, Zhan X Y, Tang Q 2010 *Chin. Phys. B* **19** 125202
- [3] Wang R R, Chen W M, Wang W, Dong J Q, Xiao S L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 075202
- [4] Zhang L, Dong Q L, Wang S J, Sheng Z M, Zhang J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 078701
- [5] Zhang N, Bao W X, Yang J H, Zhu X N 2013 *Chin. Phys. B* **22** 054209
- [6] Zhou Q H, Dong Z W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 205201 (in Chinese) [周前红, 董志伟 2013 物理学报 **62** 205201]
- [7] Meyand R G, Haught A F 1963 *Phys. Rev. Lett.* **11** 401
- [8] Lin Z X, Li X Y, Cheng X W, Li F Q, Gong S S 2003 *Spectrosc. Spect. Anal.* **23** 421 (in Chinese) [林兆祥, 李小银, 程学武, 李发泉, 龚顺生 2003 光谱学与光谱分析 **23** 421]
- [9] Lu X, Xi T T, Li Y J, Zhang J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3404 (in Chinese) [鲁欣, 奚婷婷, 李英竣, 张杰 2004 物理学报 **53** 3404]
- [10] Hao Z Q, Zhang J, Li Y T, Lu X, Yuan X H, Zheng Z Y, Wang Z H, Ling W J, Wei Z Y 2005 *Appl. Phys. B* **80** 627
- [11] Martin F, Mawassi R, Vidal F, Gallimberti I, Comtois D, Pepin H, Kieffer J C, Mercure H P 2002 *Appl. Spectrosc.* **56** 1444
- [12] Lin Z X, Wu J Q, Sun F L, Gong S S 2010 *Appl. Opt.* **49** C80
- [13] Bekefi G 1966 *Radiation Processes in Plasmas* (New York: Wiley) pp25–35
- [14] David W K, Saum K A 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 5328
- [15] Robert J N 1995 *Appl. Spectrosc.* **49** 1490
- [16] Li X Y, Lin Z X, Liu Y Y, Chen Y Q, Gong S S 2004 *Acta Opt. Sin.* **24** 1051 (in Chinese) [李小银, 林兆祥, 刘煜炎, 陈扬铨, 龚顺生 2004 光学学报 **24** 1051]
- [17] Ding H L, Gao L X, Zheng H Y, Wang Y P, Huang T, Ding L, Zhang W J, Fang L 2010 *Spectrosc. Spect. Anal.* **30** 1 (in Chinese) [丁慧林, 高立新, 郑海洋, 王颖萍, 黄腾, 丁蕾, 张为俊, 方黎 2010 光谱学与光谱分析 **30** 1]
- [18] Lin Z X, Wu J Q, Gong S S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5892 (in Chinese) [林兆祥, 吴金泉, 龚顺生 2006 物理学报 **55** 5892]
- [19] Pandhija S, Rai N K, Rai A K, Thakur S N 2010 *Appl. Phys. B* **98** 231
- [20] Shaikh N M, Hafeez S, Rashid B, Baig M A 2007 *Eur. Phys. J. D* **44** 371
- [21] Kondo H 2012 *Spectrochim. Acta B* **73** 20
- [22] Ahmed A I K 2013 *Opt. Laser Technol.* **45** 443

Spectroscopic study on the time evolution behaviors of the laser-induced breakdown air plasma*

Liu Yu-Feng¹⁾ Ding Yan-Jun^{1)†} Peng Zhi-Min^{1)‡} Huang Yu¹⁾²⁾ Du Yan-Jun¹⁾

1) (*State Key Laboratory of Control and Simulation of Power Systems and Generation Equipment, Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

2) (*School of Control and Computer Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China*)

(Received 14 April 2014; revised manuscript received 2 June 2014)

Abstract

The time-resolved spectra of the air-breakdown plasma generated by the nanosecond pulsed 1064 nm beam of a Nd : YAG laser are investigated by using a PI-MAX-II ICCD with nano-time-resolved features. The results show that the laser-induced plasma spectrum in atmospheric environment is widely distributed in a range of 300–900 nm, and it is superimposed by continuous spectra and sharp line spectra. The spectral lines of oxygen, nitrogen and hydrogen are identified according to the National Institute of Standards and Technology database of atomic emission. The intuitive figures of laser-induced breakdown atmospheric plasma spectra with time resolution are given. The electron temperature and electron density are calculated according to the emission spectra. The results have scientific significance for improving the accuracy and precision of the on-line measurement in the atmospheric environment.

Keywords: laser induced breakdown spectrometry, air, plasma, time evolution

PACS: 52.50.Jm, 51.50.+v

DOI: 10.7498/aps.63.205205

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51206086, 51176085).

† Corresponding author. E-mail: dyj@mail.tsinghua.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: apspect@mail.tsinghua.edu.cn