

## 激光诱导铝等离子体中原子和离子组分膨胀特性\*

林芷伊 简俊涛 王小华 杭纬†

(厦门大学化学化工学院化学系, 谱学分析与仪器教育部重点实验室, 厦门 361005)

(2018年4月3日收到; 2018年5月23日收到修改稿)

为了了解等离子体中原子与离子组分的膨胀特性及背景气体存在状态下其运动状态的改变规律, 设计了一系列实验, 并进行了深入探究. 采用波长为532 nm的纳秒激光剥蚀铝样品形成等离子体, 并使用配有emICCD检测器的C-T型三光栅单色仪对等离子体进行时序采集, 同时使用 $2400\text{ g}\cdot\text{mm}^{-1}$ 的光栅替代窄带滤光片进行不同组分成像诊断, 得到铝等离子体中Al I (396.1 nm), Al II (466.3 nm), Al III (447.9 nm)的光谱分辨图像. 在不同背景气压下采集了等离子体各组分光谱图像, 探究背景气体对等离子体演化的影响. 结果表明, 在等离子体形成过程中, 离子组分相对于原子组分分布在羽流前端, 且角度分布较小. 原子与离子组分的真空膨胀速度均处于 $10^4\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 量级. 等离子体中离子组分的运动速度较高, 且其运动速度随着离子价态的增加而增大, 但在本实验使用的能量密度范围下, 随激光能量的变化波动不大. 中性原子的运动速度较慢, 但随能量的增加而增大. 随着膨胀过程的进行, 各组分羽流沿样品表面法线方向推进且发射强度逐渐降低, 对应的羽流密度和温度也相应降低. 环境气压逐渐增大时, 各研究组分运动状态与在高真空度下时有明显区别. 在气压大于1 Pa后, 等离子体与环境气体发生相互渗透, 膨胀前端出现的晕影, 产生扰动, 发生束缚缓速. 且等离子体因气压增大而收缩, 与背景气体的碰撞概率增加, 使得羽流发射强度加强, 等离子体的寿命随之延长. 提出的新颖诊断方法与实验所得结果可为等离子体组份动力学过程的研究提供参考.

关键词: 等离子体光谱分析, 等离子体膨胀演化, 激光激发电离

PACS: 52.70.-m, 42.79.-e, 52.75.-d

DOI: 10.7498/aps.67.20180595

## 1 引言

近年来, 随着激光器的不断发展, 激光诱导等离子体(laser-induced plasma, LIP)技术已发展成为一个重要的等离子体分析方法, 引起科研人员极大的兴趣, 被广泛运用于材料和环境等领域的元素鉴定<sup>[1-3]</sup>. LIP的发光图像能够很好地呈现等离子体在宏观时空的演化过程, 而成像技术的关键在于瞬时俘获高时间分辨的等离子体行为, 且在低曝光时间的收集条件下, 具备感知低光子的能力. 在众多的成像方法中, 除了条纹相机成像外<sup>[4]</sup>, 增强型电荷耦合器件(intensified charge coupled device, ICCD)快速照相是目前应用较多的LIP可见光照相技术<sup>[5,6]</sup>.

LIP作为一种光谱发射源, 存在着瞬态行为<sup>[7]</sup>,

等离子体的时间演化规律与其形态及空间不均匀性相关<sup>[8]</sup>, 因此深入理解等离子体动力学和膨胀动力学, 对于优化等离子体作为光谱发射源的使用至关重要.

激光与物质相互作用涉及复杂的物理过程, 不仅取决于激光参数(如能量、脉宽、波长等), 还与气体氛围以及样品性质有关, 目前已有众多学者对LIP的时空演化特性进行了研究. Bogaerts等<sup>[9]</sup>对等离子体与环境气体的相互作用所进行的模拟结果显示, 在高压环境气体中羽流膨胀受到限制, 速度较慢. 与真空膨胀相比, 在大气压下的膨胀速度降低了一个数量级<sup>[10,11]</sup>. 因此多数研究都在超高真空环境下进行, 避免了等离子体与环境相互作用的复杂性. 如郑培超等<sup>[12]</sup>在高真空下拍摄了铝合金等离子体的时间演化过程, 通过玻尔兹曼斜线法和Stark展宽法计算了铝合金等离子体电子温度和

\* 国家自然科学基金(基金号: 21427813)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: weihang@xmu.edu.cn

电子数密度的时间演化规律; 而文献 [13—16] 对等离子发射光谱的特征等进行研究, 获得了沿目标法线方向的一维信息. 这些研究虽然提供了等离子羽流动力学的相关理论, 但不能准确描述环境气体存在下的等离子羽膨胀规律, 且仅在一维方向进行分析. 亦有学者采用不同光谱手段对等离子体光谱进行二维 (two-dimensional, 2D) 分析, 但大多报道的是整合光谱的 2D 图像 [17,18], 光谱分辨的 2D 分析很少.

本文提出一种新的分析方法, 结合光谱与 emICCD 实现光谱分辨的快速照相探测, 以获得等离子中不同组分的光谱 2D 图像, 诊断铝等离子体中原子与离子的时空演化过程. 同时改变背景气压值, 探究背景气体对其演化特性的影响. 这是一种替代窄带滤光片的有效分析方法.

## 2 实验装置

实验使用配有 emICCD 检测器 (型号 PM4-512-EM-RB-FG-18-P43, Princeton Instrument) 的

C-T 型三光栅单色仪 (焦距 300 mm, 型号 ARC-SP-2356, Princeton Instrument) 来对等离子体时序采集, 使用光栅  $300 \text{ g}\cdot\text{mm}^{-1}$  (分辨率为  $0.66 \text{ nm}$ ) 进行光谱分析, 得到等离子体中激发态粒子发射谱线信息; 使用光栅  $2400 \text{ g}\cdot\text{mm}^{-1}$  (分辨率  $0.08 \text{ nm}$ ) 替代窄带滤光片进行等离子体羽流成像诊断实验, 实验装置如图 1 所示. 采用 Nd:YAG 激光器 (型号 NL303G, EKSPLA), 输出二倍频波长  $532 \text{ nm}$  的激光, 脉宽约  $5 \text{ ns}$ , 频率  $10 \text{ Hz}$ , 通过衰减器调节后能量范围为  $2\text{--}50 \text{ mJ}$ . 激光束由焦距为  $6 \text{ cm}$  的平凸透镜聚焦到纯铝金属样品 ( $99.99\%$ , New Metal Materials Technology, China) 表面, 形成光斑直径约  $150 \mu\text{m}$ . 环境气体为氦气, 样品室气压可调. 样品放置在 2D 样品台并以  $800 \mu\text{m}$  步距进行移动, 移动频率为  $1 \text{ Hz}$ , 每个作用点打击 10 次, 避免弹坑效应的影响. 利用 Q 开关信号同步触发 emICCD 探测器与激光脉冲同步输出. 以激光与样品作用的时刻设为触发零点, 不同能量下的图像采集所设置的延时和门宽都与其对应. 装置可整体移动, 保证样品处在 emICCD 的拍摄范围内.

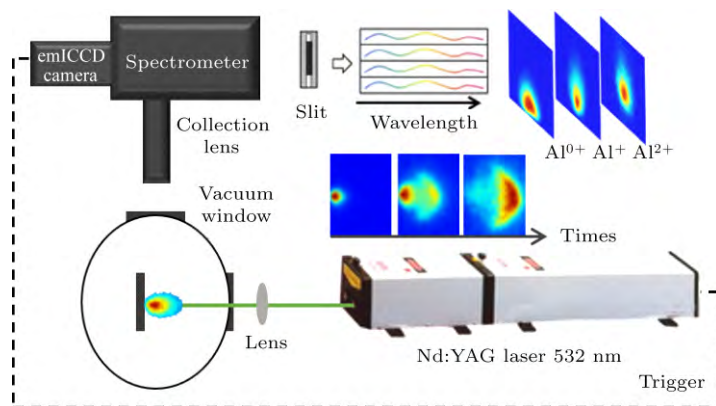


图 1 2D 光谱与时间分辨的实验装置

Fig. 1. Experimental setup for the 2D spectra and time-resolved emission study.

## 3 结果与分析

纳秒激光脉冲作用下产生铝等离子体的能量密度阈值 ( $F_{th}$ ) 可通过公式  $F_{th} = \rho\Omega D^{1/2}\tau_p^{1/2}$  进行计算 [6], 其中  $\rho$  为材料的密度 ( $2.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ );  $\Omega$  为汽化潜热 ( $1.085 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $\tau_p$  为激光脉冲持续时间 ( $5 \times 10^{-9} \text{ s}$ );  $D$  为热扩散系数 ( $0.9628 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ), 其表达式为  $D = k/\rho C_p$ ,  $k$  为热导率,  $C_p$  为比热. 通过上式计算可得到 Al 的剥蚀阈值约为  $2.40 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

实验获得了铝等离子体在  $300\text{--}520 \text{ nm}$  波长

内的发射光谱, 查找美国国家标准与技术研究院 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 数据库并归属标注对应发射谱线 [19], 结果如图 2 所示. 可以得出在能量密度小于  $4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  的条件下, 等离子羽以中性粒子为主, 电离度较低. 随着能量密度的升高, 样品吸收更高能量, 温度升高, 等离子体中性粒子以及离子数目增多, 信号强度增强. 选择其中  $396.1 \text{ nm}$  的 Al I 原子谱线、 $466.3 \text{ nm}$  的 Al II 一价离子谱线以及  $447.9 \text{ nm}$  的 Al III 二价离子谱线作为研究对象进行 LIP 膨胀特性诊断.

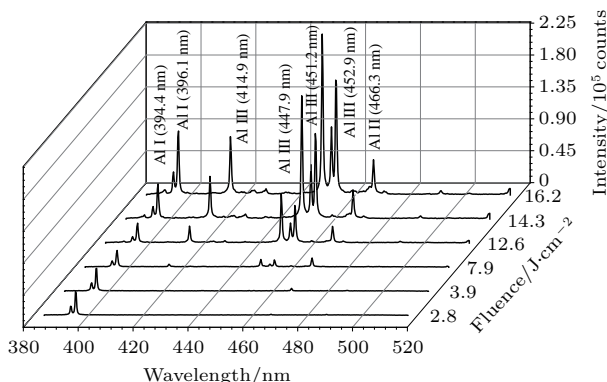


图2 在距离样品表面 0.65 mm 处, 激光作用后延迟 50 ns, 探测门宽 200 ns 下记录的等离子体发射光谱图(气压为 2.8 Pa)

Fig. 2. Spectra of optical emission from the plasma recorded at a delay of 50 ns with a gate of 200 ns and at a distance of 0.65 mm from the sample surface(Background pressure was 2.8 Pa).

### 3.1 不同激光能量密度下原子和离子膨胀特性

实验中通过调节光栅设置光谱仪的中心波长, 将单色仪的高分辨光栅作为一种替代窄带滤光片的方式来采集不同价态谱线的光谱诊断图像. 在窄狭缝宽度下, 可利用推扫形式进行拼接得到 2D 图像. 使用高分辨光栅, 在使用的入射狭缝宽度下, 所选择的分析线与邻近发射线的狭缝窄带图像不发生重叠, 另外在视频显微镜镜头前配合使用辅助物镜来缩小图像, 从而在狭缝窄带范围内完整收集羽流图像, 相当于简化了推扫过程, 实现了快速诊断光谱分辨的膨胀羽流特性. 图 3 展示了原子 Al I 和离子 Al II, Al III 分析线在 100—500 ns, 60—140 ns, 60—100 ns 的延迟时间之内的演化过程, 显示 Al I, Al II, Al III 在激光能量密度为 12.5, 14.2, 20.8, 31.4 J·cm<sup>-2</sup> 时的演变, 延迟时间(delay time, DL) 标记在图像顶部, 图像左端为样品表面. 以推进位置的变化对延迟时间做图, 可以从图像斜率来估算各组分羽流沿样品法线方向的平均速度. 计算得到的结果为: Al III (447.9 nm) 离子具有较高的离子平均速度(约为 3 × 10<sup>4</sup> m·s<sup>-1</sup>), Al II (466.3 nm) 离子平均速度约为 1.8 × 10<sup>4</sup> m·s<sup>-1</sup>, 而原子组分具有相对较小的平均速度(约 0.7 × 10<sup>4</sup>—1 × 10<sup>4</sup> m·s<sup>-1</sup>).

对比图 3 中延迟 100 ns 时原子和离子的 2D 图像, 从图 3(b) 和图 3(c) 可以看到离子相对于原子分布(图 3(a)) 在等离子体羽流前端, 另外可以明显观察到离子组分倾向于沿样品法线方向发射, 相对

于原子组分具有较小的角度分布. 这种空间分离被认为是由 LIP 羽流扩展的早期出现的双极扩散机理所致 [20,21], 加速过程导致离子具有较快的速度, 且离子所带电荷越大, 速度越快 [22]. 在该能量变化范围内离子的平均速度与激光脉冲能量没有明显的联系, 而可观察到中性原子随着能量密度的增大速度明显增加. 中性粒子平均速度的增加可以解释为羽流膨胀过程中原子与高能电离组分发生部分复合. 从图 3 还可以观察到离子组分羽流的后部与原子组分羽流的前端部分重叠. 分别根据第一张延迟时间得到的图像强度来对不同延迟时间的图像进行归一化, 可以看到随着膨胀过程的进行, 各组分羽流沿样品法线方向推进且发射强度都在逐渐降低, 对应的羽流密度和温度也降低. 这与唐晓闯等 [23] 的实验结论相符合. 此外, 采集激光能量密度为 14.2 J·cm<sup>-2</sup>, 延迟为 150 ns 的三种研究粒子的 LIP 时间积分图像, 积分时间 500 ns, 绘制发射强度的空间分布图并归一化(见图 4), 由此可得: 中性原子在等离子体羽流发射中占主导地位, 其发射强度相对离子组分较高. 需要指出的是, 此方法是基于等离子体中某一激发粒子的单一发射线进行分析, 可揭示所探测的组分粒子分布演化的普遍规律, 用于快速直观地展示等离子体羽中不同粒子组分的演化过程.

### 3.2 不同气压下原子和离子膨胀特性

本节研究改变背景气压值, 探究背景气体对等离子体演化的影响. 选取激光能量密度为 20.8 J·cm<sup>-2</sup>, 气压范围为 0.1—10<sup>4</sup> Pa, 得出 LIP 中各研究组分的延迟演化图像(见图 5). 由图 5 可知, 等离子体在低气压(0.1 Pa) 下可以自由膨胀, 此时背景气体对它的影响较小. 当气压大于 1 Pa 时, 等离子体与环境气体发生相互渗透, 对应于图 5 膨胀前端出现的晕影, 产生扰动. 随着气压进一步升高, 膨胀特性开始发生明显变化, 从气压为 10 Pa 开始, 发光强度集中在前段界面处, 等离子体与背景气体发生碰撞, 碰撞过程持续进行并逐渐形成堆积. 由于背景气体密度比等离子体要小, 产生冲击波 [24] 并向背景气体方向传播, 前沿呈现弦月状. 从图 5 可以看到随着气压增大, 各组分均受到背景气体的束缚而减速. 从图 5(a) 可以看到在 1000 ns 延迟下, 10 Pa 气压下的原子羽流弦月状前沿距离样品表面约 16.5 mm, 而在 10<sup>4</sup> Pa 气压下前沿压缩至

7.5 mm 左右, 另外, 以延迟 100 ns 下的 2D 图像最大强度值降低  $e^{-1}$  来比较等离子体的寿命, 图 5(a) 中 0.1 Pa 气压下其约为 0.5  $\mu\text{s}$ , 100 Pa 气压下约为 1.48  $\mu\text{s}$ , 而  $10^4$  Pa 气压下远大于 2  $\mu\text{s}$ . 可以看出等

离子体的寿命随着气压的升高而延长. 这是因为环境气压的升高导致等离子羽收缩、与背景气体的碰撞概率增加, 使得等离子体中的激发态粒子增加, 羽流发射强度加强 [25].

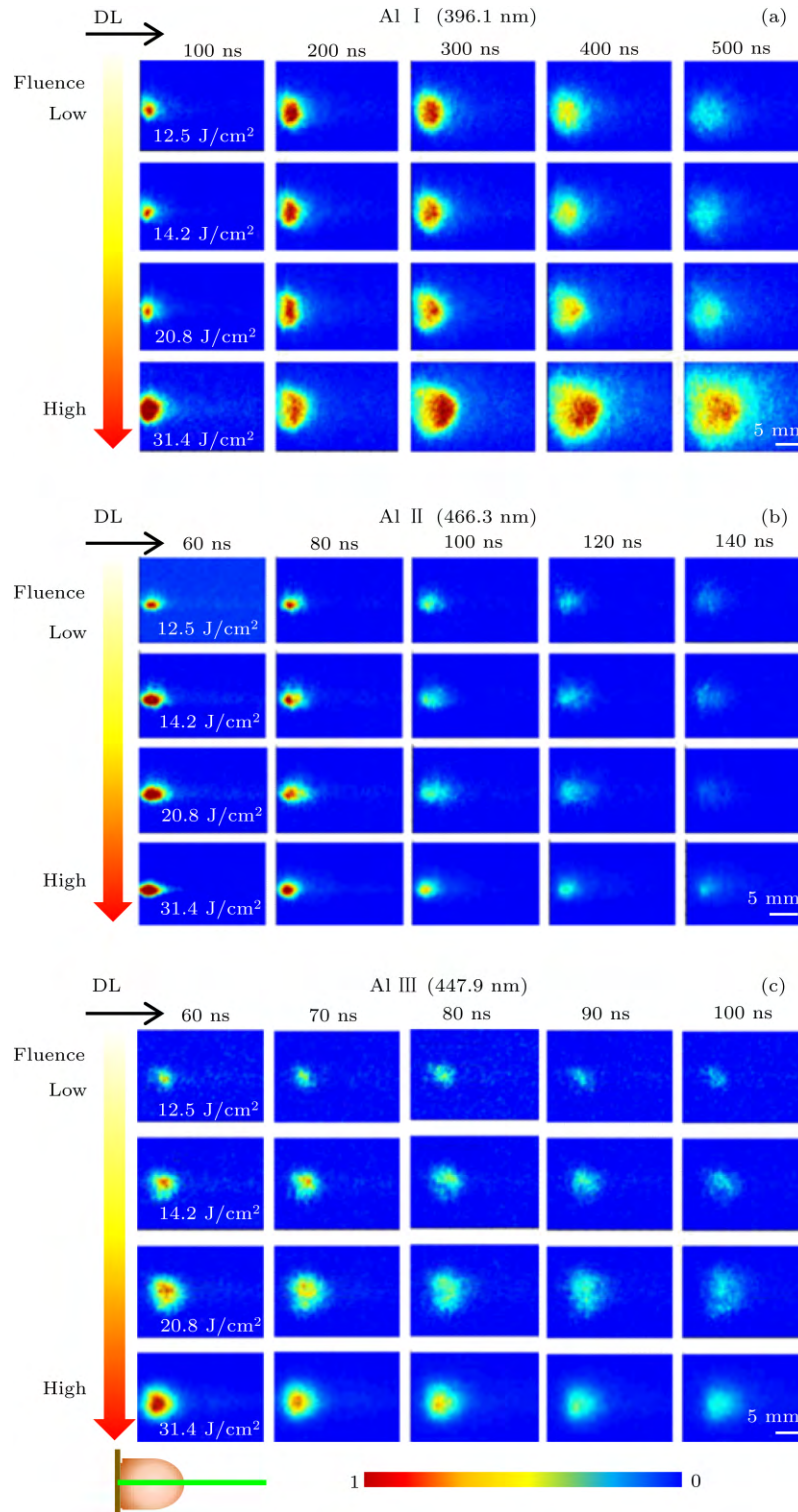


图3 铝等离子体羽流在不同激光能量密度下演变的 2D 演化图像 (a) Al I; (b) Al II; (c) Al III  
 Fig. 3. 2D evolution images of Al plasma plume in different laser energy density. Images show evolution of the different components: (a) Al I; (b) Al II; (c) Al III.

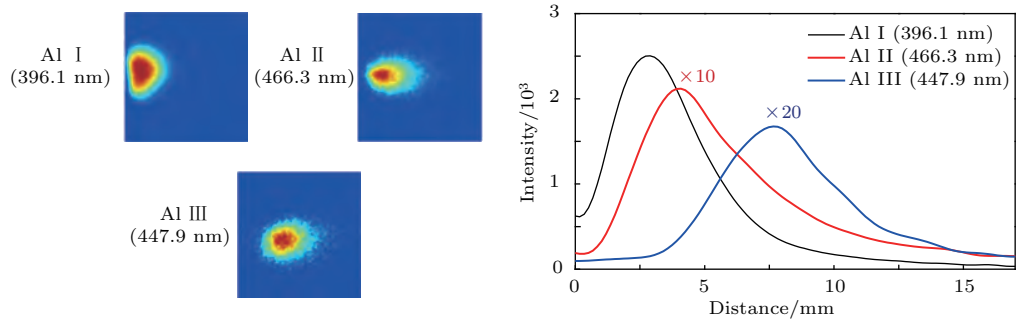


图4 在激光能量密度为  $14.2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 延迟为  $150 \text{ ns}$  时 LIP 时间积分图像与归一化后三种成分的典型发射线沿着表面法向发射强度的分布  
 Fig. 4. LIP's time integral images and the emission intensity distribution images of the three components' typical emission lines along the normal of the surface after normalization at laser energy density of  $14.2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  and delay time of  $150 \text{ ns}$ .

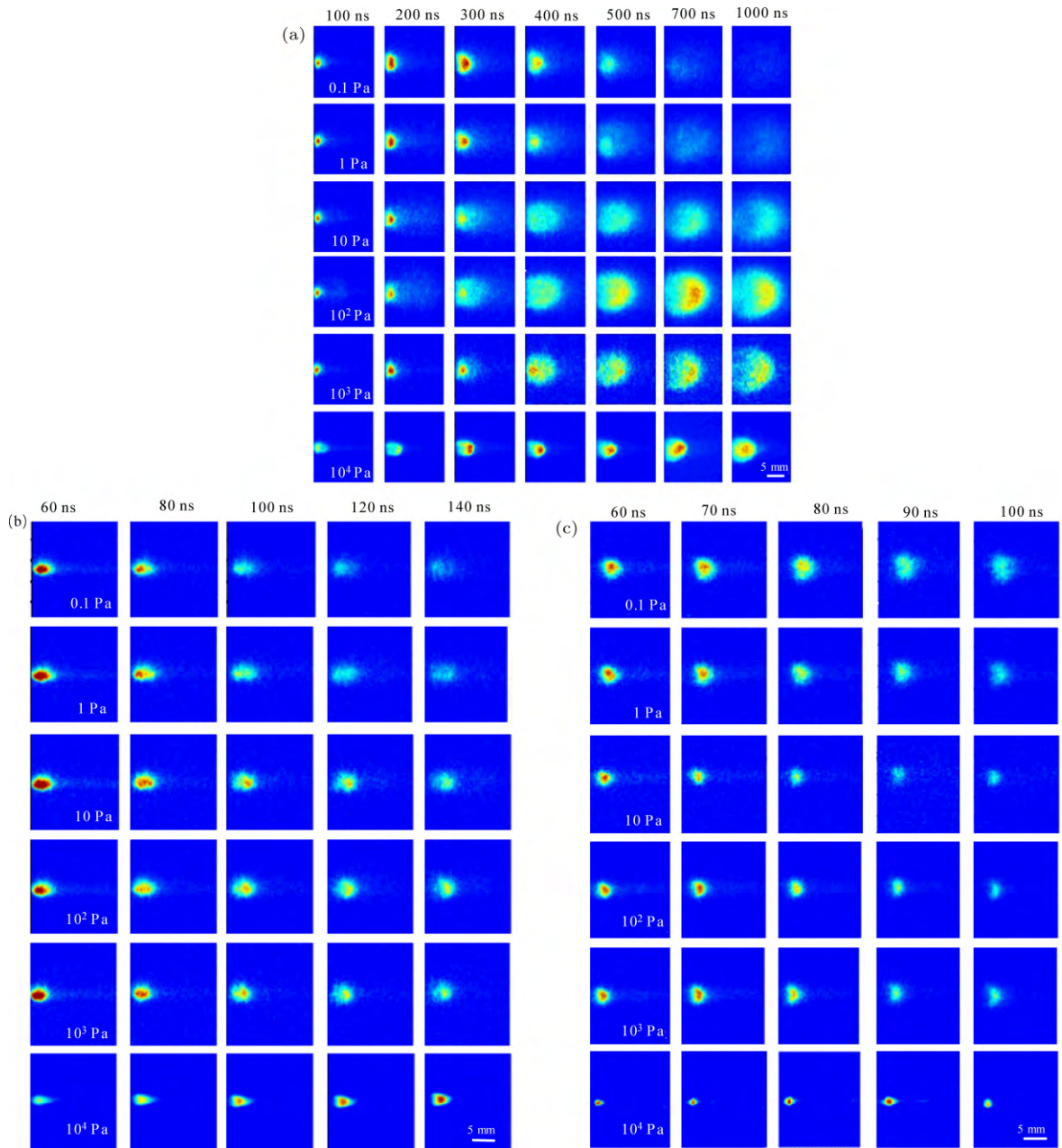


图5  $0.1\text{--}10^4 \text{ Pa}$  压力下, 激光能量密度为  $20.8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  时铝等离子体羽流中激发粒子的 emICCD 图像 (a) Al I (396.1 nm); (b) Al II (466.3 nm); (c) Al III (447.9 nm)

Fig. 5. emICCD images of excited species from the expanding aluminum plasma plume at  $50 \text{ mJ}$  incident laser energy under pressure range of  $0.1\text{--}10^4 \text{ Pa}$ : (a) Al I (396.1 nm); (b) Al II (466.3 nm); (c) Al III (447.9 nm).

## 4 结 论

本文以纳秒激光诱导铝等离子体为研究对象, 结合光谱分辨诊断, 利用高时间分辨的emICCD技术俘获等离子体快速瞬态的特性, 实现了等离子体中各组羽流膨胀特性时空诊断. 等离子体真空膨胀速度约为 $10^4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 量级, 离子平均速度高于原子粒子平均速度, 价态越高速度越大, 可解释为在激光作用初期, 热电子获得能量后以超越等离子体组分粒子的速度逃逸至羽流前端, 形成静电势垒对带电粒子产生加速作用, 价态越高, 库仑作用越明显, 而较大的速度也导致离子倾向于沿样品法线方向发射, 分布更窄. 另外在气体环境下, 等离子体膨胀受背景气体的影响, 发生碰撞能量传递, 产生冲击波, 热化缓速, 羽流压缩等过程.

## 参考文献

- [1] Emara E M, Imam H, Hassan M A, Elnaby S H 2013 *Talanta* **117** 176
- [2] Pedarnig J D, Kolmhofer P, Huber N, Praher B, Heitz J, Rössler R 2013 *Appl. Phys. A: Mater.* **112** 105
- [3] Srungaram P K, Ayyalasomayajula K K, Fang Y Y, Singh J P 2013 *Spectrochim. Acta B* **87** 108
- [4] Wu J, Wei W, Yang Z, Li X 2014 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **42** 2586
- [5] Harilal S, Bindhu C, Tillack M, Najmabadi F, Gaeris A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2380
- [6] Sankar P, Nivas J J J, Smijesh N, Tiwari G K, Philip R 2017 *J. Anal. Atom. Spectrom.* **32** 1177
- [7] Hahn D W, Omenetto N 2010 *Appl. Spectrosc.* **64** 335
- [8] Ma, Q L, Motto-Ros V, Lei W Q, Boueri M, Bai X S, Zheng L J, Zeng H P, Yu J 2010 *Spectrochim. Acta B* **65** 896
- [9] Bogaerts A, Chen Z, Bleiner D 2006 *J. Anal. Atom. Spectrom.* **21** 384
- [10] Bogaerts A, Chen Z 2004 *J. Anal. Atom. Spectrom.* **19** 1169
- [11] Chen Z, Bleiner D, Bogaerts A 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 063304
- [12] Zheng P C, Liu H D, Wang J M, Yu B, Yang R, Zhang B, Wang X M 2014 *Chin. J. Laser* **41** 1015001 (in Chinese) [郑培超, 刘红弟, 王金梅, 于斌, 杨蕊, 张斌, 王晓蒙 2014 中国激光 **41** 1015001]
- [13] Wang X L, Zhang N, Zhao Y B, Li Z L, Zhai H C, Zhu X N 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 354 (in Chinese) [王晓雷, 张楠, 赵友博, 李智磊, 翟宏琛, 朱晓农 2008 物理学报 **57** 354]
- [14] Freeman J R, Harilal S S, Diwakar P K, Verhoff B, Hasanein A 2013 *Spectrochim. Acta B* **87** 43
- [15] 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]
- [16] Guo K M, Gao X, Hao Z Q, Lu Y, Sun C K, Lin J Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 075212 (in Chinese) [郭凯敏, 高勋, 郝作强, 鲁毅, 孙长凯, 林景全 2012 物理学报 **61** 075212]
- [17] Miyabe M, Oba M, Limura H, Akaoka K, Khumarni A, Kato M, Wakaida I 2015 *Spectrochim. Acta B* **110** 101
- [18] Bai X S, Ma Q L, Perrier M, Motto-Ros V, Sabourdy D, Nguyen L, Jalocha A, Yu J 2013 *Spectrochim. Acta B* **87** 27
- [19] NIST Atomic Spectra Database Lines Form [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html) [2018-4-2]
- [20] Bulgakova N M, Bulgakov A V, Bobrenok O F 2000 *Phys. Rev. E* **62** 5624
- [21] Wang X, Zhang S, Cheng X, Zhu E, Hang W, Huang B 2014 *Spectrochim. Acta B* **99** 101
- [22] Torrisi L, Caridi F, Margarone D, Borrielli A 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 2090
- [23] Tang X S, Li C Y, Zhu G L, Ji X H, Feng E Y, Zhang W J, Cui Z F 2004 *Chin. J. Laser* **31** 687 (in Chinese) [唐晓闫, 李春燕, 朱光来, 季学韩, 凤尔银, 张为俊, 崔执凤 2004 中国激光 **31** 687]
- [24] Chen X, Bian B M, Shen Z H, Lu J, Ni X W 2003 *Micro. Opt. Techn. Lett.* **38** 75
- [25] Sharma A K, Thareja R K 2005 *Appl. Surf. Sci.* **243** 68

# Expansion characteristics of atom and ion component in laser-induced aluminum plasma\*

Lin Zhi-Yi Jian Jun-Tao Wang Xiao-Hua Hang Wei<sup>†</sup>

(Department of Chemistry and Key Laboratory of Spectrochemical Analysis and Instruments, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

( Received 3 April 2018; revised manuscript received 23 May 2018 )

## Abstract

A series of experiments is designed in order to investigate the expansion and movement characteristics of atoms and ions of the plasma in the presence of ambient gas. To obtain two-dimensional spectral images of different components in the plasma, a nanosecond laser with a wavelength of 532 nm is used to ablate an aluminum sample, forming the plasma. A C-T type of tri-grating monochromator with an emICCD detector is used for diagnosing the plasma chronologically. At the same time, a 2400 g·mm<sup>-1</sup> grating is used to replace the narrowband filter for imaging diagnosis of different components in vacuum. The spectrally resolved images of Al I (396.1 nm), Al II (466.3 nm), and Al III (447.9 nm) in aluminum plasma are obtained. Besides, the spectral images of plasma components under different ambient pressures are collected to explore the influence of background gas on plasma evolution. The results show that in the plasma formation process, the ion component is distributed in the anterior segment of the plume relative to the atom component, and its angular distribution is smaller. The vacuum expansion rates of atoms and ions are all on the order of 10<sup>4</sup> m·s<sup>-1</sup>. The movement speed of the ion component in the plasma is higher than that of atom component, and its movement speed increases with the valence of the ion increasing. In the energy density range used in this experiment, the velocity varies slightly with the laser energy. For the neutral atom, the velocity increases obviously as the energy increases. With the expansion process progressing, each component of the plume advances along the direction normal to the sample surface, and the emission intensity gradually decreases, the corresponding plume density and its temperature also decrease. With the ambient pressure increasing, the movement characteristics of each component are obviously different from those under high vacuum. At a pressure higher than 1 Pa, the plasma and the ambient gas are infiltrated with each other, vignetting appears in the front of the plume, disturbance occurs, causing the expansion speed to decrease. In addition, the plasma plume shrinks due to the increase of pressure, and the probability of collision with the background gas increases, so that the plume emission intensity is strengthened and the plasma lifetime is prolonged. The results of the new diagnosis method and the experimental results demonstrated in this study can provide a reference for the study of plasma component dynamic process.

**Keywords:** plasma spectral analysis, plasma expansion evolution, laser excitation and ionization

**PACS:** 52.70.-m, 42.79.-e, 52.75.-d

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180595

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21427813).

† Corresponding author. E-mail: [weihang@xmu.edu.cn](mailto:weihang@xmu.edu.cn)