

Особенности формирования лазерной плазмы на нагретых образцах технологических глин

Н. Н. Курьян, С. С. Ануфрик

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь
e-mail: kurian90@mail.ru, anufrik@grsu.by

Исследованы механизмы усиления эмиссии лазерно-индуцированной плазмы технологических глин при двухимпульсном лазерном воздействии. Показано, что предварительный нагрев поверхности до 700–1300 °С и последовательное воздействие сдвоенными импульсами увеличивают вынос вещества и интенсивность спектральных линий более чем в 2 раза. Второй импульс, взаимодействуя с плазмой от первого импульса, усиливает ионизацию и диспергирование кластеров. Выполнены теоретические расчёты электронной температуры плазмы, образованной при одно- и двухимпульсном режиме облучения.

Ключевые слова: лазерно-эмиссионная плазма; сдвоенные лазерные импульсы; лазерная абляция; технологическая глина; спектральные линии.

Features of laser plasma formation on heated samples of technological clays

N. N. Kuryan, S. S. Anufrik

¹⁾Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus,
e-mail: kurian90@mail.ru

The mechanisms for enhancing laser-induced plasma emission in technological clays under double-pulse laser irradiation were investigated. Preheating the surface to 700–1300 °C and sequential exposure to double pulses were shown to more than double the amount of material removed and the intensity of spectral lines. The second pulse, interacting with the plasma from the first pulse, enhances cluster ionization and dispersion. Theoretical calculations of the electron temperature of the plasma generated under single- and double-pulse irradiation were performed.

Keywords: Laser emission plasma; dual laser pulses; laser ablation; technological clay; spectral lines.

Введение

Метод лазерно-эмиссионного спектрального анализа (ЛЭСА) широко применяется для определения элементного состава керамических материалов благодаря высокой точности и экспрессности [1]. Наибольшее распространение получили анализаторы на основе YAG:Nd³⁺-лазеров, работающие в двухимпульсном режиме, который позволяет увеличить интенсивность спектральных линий и снизить уровень шумов.

Существует несколько теорий, объясняющих механизм усиления эмиссии при двухимпульсном воздействии [2, 3]: (1) дополнительная ионизация плазмы вторым импульсом; (2) поглощение излучения на границе пара-газового факела; (3) самофокусировка лазерного луча в плазме; (4) нагрев поверхности первым импульсом, повышающий эффективность абляции.

Исследования [4–6] показывают, что ключевым фактором при двухимпульсном возбуждении является временная задержка между импульсами, схема возбуждения плазмы (коллинеарная, ортогональная), давление окружающей среды и начальная температура образца.

Двухимпульсный режим позволяет увеличить интенсивность спектральных линий от 2 до 100 раз и значительно повысить эффективность абляции материалов, что особенно важно для анализа сыпучих сред и совершенствования технологических процессов.

1. Экспериментальная установка

Экспериментальные исследования влияния температурных параметров образцов на интенсивность спектральных линий проводились на специализированной установке, представляющей собой модернизацию предыдущей схемы [1]. Для исследования температурной зависимости процессов абляции и эмиссии плазмы образцы глины нагревались путем теплопередачи от стального стержня нагревателя, расположенного внутри образца. Регулировка напряжения питания нагревателя выполнялась автотрансформатором, а температура контролировалась дистанционно с помощью высокотемпературного оптического термовизора ИТ-3СМ.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости интенсивности спектральных линий основных компонентов технологических глин, полученные при воздействии одиночными (1) и двойными (2) лазерными импульсами.

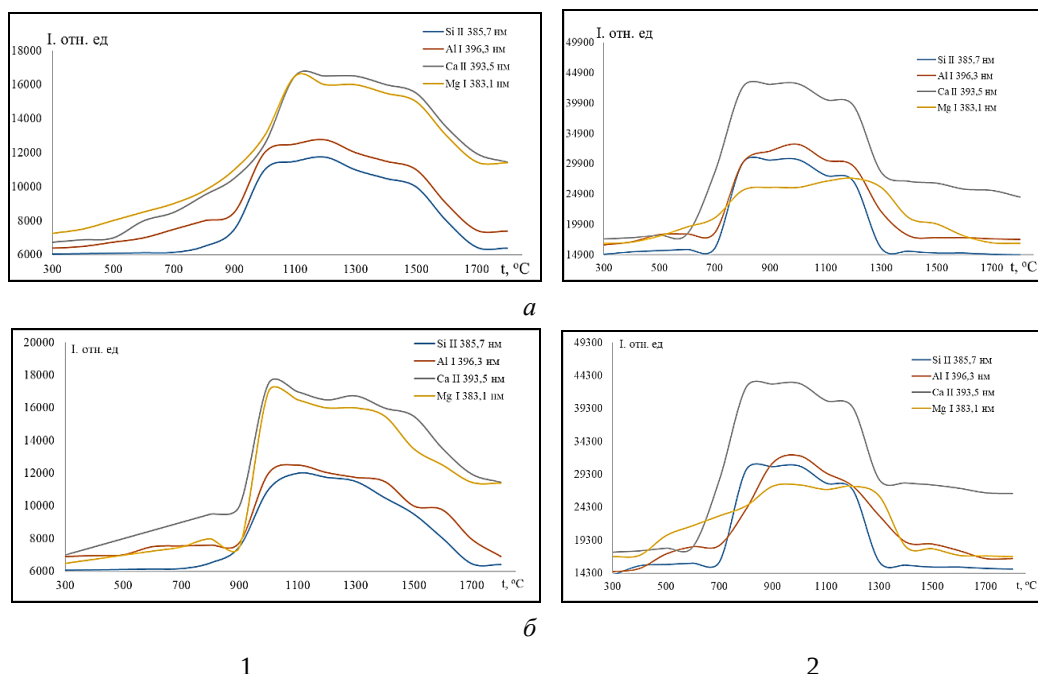


Рис. 1. Зависимости интенсивности спектральных линий основных компонентов глины от температуры исследуемого образца при одноимпульсном (1) и двухимпульсном режиме абляции (2): а – для красной глины; б – для белой технологической глины

Анализ представленных зависимостей (рис. 1) показывает критическое влияние температуры поверхности образца как на массу удаляемого вещества из эрозионного кратера, так и на интенсивность спектральных линий основных компонентов глины. Наблюдается устойчивая тенденция роста интенсивности спектральных линий атомов и ионов при нагреве до 800–900 °С для одиночного импульса и до 600–700 °С для двоиных импульсов. Максимум интенсивности для большинства исследуемых элементов при двухимпульсной абляции смещается в область более низких температур примерно на 200 °С, что объясняется дополнительным нагревом кратера первым импульсом.

Далее производились расчеты электронной температуры плазмы технологической глины, учитывающей ее оксидный состав. Для этого использовалась эмпирическая зависимость (1):

$$T_e \approx k \cdot \left(\frac{q_0}{\tau^{0.3}} \right)^{0.4} \cdot \left(\frac{\lambda}{1.06} \right)^{-0.25} \cdot M^{0.15} \quad (1)$$

где q_0 – плотность энергии при гауссовом распределении интенсивности в лазерном пучке, (Дж/см²); τ – длительность импульса (нс), λ – длина волны лазера (мкм), M – средняя молярная масса оксидов (г/моль), k – материалозависимый коэффициент, значение которого равно $k = 1.8$ для чистых Al_2O_3/SiO_2 , $k = 2.1$ для оксидов с переходными металлами (Fe_2O_3 , TiO_2), $k = 1.5$ для щелочных оксидов (Na_2O , K_2O).

Исходя из условий, что диаметр лазерного пучка равнялся 2 мм, а энергия лазерных импульсов в каждом канале составляла 30 мДж, в одноимпульсном режиме работы лазера $T_e \approx 2.8$ эВ, а при двухимпульсном режиме, с учетом нагрева плазмы от первого импульса и дополнительном поглощении второго импульса $T_e \approx 3.6$ эВ.

Далее расчёты выполнялись для образца белой технологической глины соответствующего состава. При этом учитывалось, что при высоких содержании Al_2O_3 и SiO_2 электронная температура плазмы увеличивалась на ~15 %. Это связано с тем, что SiO_2 (67.62 %) – это основной компонент белой глины, у которого теплопроводность составляет ~1.5 Вт/(м·К); энергия испарения ~10.3 эВ/атом, а коэффициент поглощения при возбуждении плазмы излучением с $\lambda = 1.06$ мкм составляет ~0.3 см⁻¹. Для Al_2O_3 (21.50 %) – второй по значимости компонент белой глины, у которого более высокий коэффициент поглощения (0.8 см⁻¹ при 1.06 мкм), энергия ионизации составляет ~5.98 эВ (ниже, чем у Si – 8.15 эВ). Соединения (Fe, Ti, Ca) дают дополнительное поглощение лазерного излучения ~(5–10) %.

Соответственно исходя из вышеизложенного для каждого оксида были введены весовые поправочные коэффициенты влияния эффективного поглощения, ионизационного выхода, термодинамический коэффициент, плазменный выход и летучесть, приведенные в табл. 1.

Для внесения соответствующих поправок в электронную температуру плазмы была сформирована формула (2):

$$T_{cor} = T_{base} \cdot \left(1 + 0.15 \cdot \frac{\sum (C_i \cdot K_{i,abs} \cdot K_{i,ion})}{\sum C_i} \right)^{0.4} - 0.05 \cdot \frac{\sum (C_i / K_{i,heat})}{\sum C_i} \quad (2)$$

Таблица 1

Весовые поправочные коэффициенты влияния оксидного состава белой глины на электронную температуру плазмы

Оксид	Содержание C_i , %	Поглощение (K_{abs})	Ионизация (K_{ion})	Теплоёмкость (K_{heat})	Плазменный выход (K_{plasma})	Летучесть (K_{vap})
SiO ₂	67,62	0,7	0,9	1	0,8	0,85
Al ₂ O ₃	21,50	1,3	1,4	0,8	1,5	1,1
Na ₂ O	4,47	1,2	1,1	1,2	1,8	2,5
MgO	1,25	0,9	1,2	0,9	1,3	1,4
K ₂ O	1,08	1,25	1,15	1,15	1,7	2,3
CaO	2,24	0,95	1,25	0,85	1,1	1,2
TiO ₂	0,80	1,8	1,7	0,6	2	0,9
Fe ₂ O ₃	0,53	2,5	2	0,5	2,5	0,8
Прочие	0,51	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Коэффициент эффективного поглощения рассчитывается по формуле (3):

$$A_{eff} = \frac{\sum (C_i \cdot K_{i,abs})}{\sum C_i} \quad (3)$$

Коэффициент ионизационного выхода рассчитывается по формуле (4):

$$I_{eff} = \frac{\sum (C_i \cdot K_{i,ion})}{\sum C_i} \quad (4)$$

Термодинамический коэффициент рассчитывается по формуле (5):

$$H_{eff} = \frac{\sum C_i}{\sum (C_i / K_{i,heat})} \quad (5)$$

С учетом формул (3)-(5) получим следующее выражение для электронной температуры плазмы:

$$T_e = 1,5 \cdot F^{0,4} \cdot A_{eff} \cdot I_{eff} \cdot A_{eff}^{-0,2} \quad (6)$$

Результаты расчетов по формуле (6) для отдельных компонентов белой глины представлены в табл. 2.

Таблица 2

Вклад отдельных компонентов белой глины в температуру эмиссионной плазмы

Компонент	Вклад в температуру
SiO ₂	+18500 K
Al ₂ O ₃	+11200 K
Na ₂ O+K ₂ O	+3800 K
TiO ₂ +Fe ₂ O ₃	+4500 K
Остальные	+1200 K

Исходя из результатов, представленных в табл. 2, скорректированные значения электронной температуры плазмы для одноимпульсного режима составили ~ 3.37 эВ (39200 К), а для двухимпульсного режима работы лазера ~ 4.13 эВ (48000 К).

При этом временная модель эволюции лазерно-эмиссионной плазмы состоит в следующем:

- Первый лазерный импульс создаёт плазму с $T_e \approx 3.37$ эВ;
- Ко времени прихода второго лазерного импульса плазма частично остывает до температуры $T_e \approx 2.55$ эВ;
- Второй лазерный импульс дополнительно нагревает эмиссионную плазму до 4.0 эВ.

При более детальном рассмотрении, в течении первых 500 нс происходит абляция легких компонентов (Na, K, Al) и образование первичной плазмы. Далее, при воздействии второго лазерного импульса происходит взаимодействие с расплавленными силикатами и локальный перегрев кристаллических структур TiO_2 и Fe_2O_3 .

Сравнение с экспериментальными данными показало, что точность расчётного значения температуры составляет $\pm 8\%$ а отклонение, по интенсивностям анализируемых спектральных линий $\pm 12\%$. Наилучшее соответствие наблюдается для спектральных линий Al и Si. Для других анализируемых химических элементов необходима дополнительная калибровка. Данный подход позволяет точно моделировать параметры лазерной плазмы технологической глины с учетом их реального химического состава.

Библиографические ссылки

1. Спектральный анализ элементного состава древесноволокнистой плиты / С. С. Ануфрик [и др.] // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. 2015. Т. 199, № 3. С. 83–92.
2. Role of laser pre-pulse wavelength and inter-pulse delay on signal enhancement in collinear double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy / P. K. Diwakar [et al.] // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2013. Vol. 87, iss. 1. P. 65–73.
3. Динамика процессов абляции и развития приповерхностной лазерной плазмы сплавов алюминия сдвоенными лазерными импульсами / А. П. Зажогин [и др.] // Вестник БГУ. 2008. № 3. С. 15–18.
4. Dual-pulse LIBS using a pre-ablation spark for enhanced ablation and emission / D. N. Stratis-Cullum [et al.] // Appl. Spectrosc. 2000. Vol. 54, iss. 9. P. 1270–1274.
5. Characterization of a collinear double pulse laser-induced plasma at several ambient gas pressures by spectrally- and time-resolved imaging / Cristoforetti G. [et al.] // Appl. Phys. B Lasers Opt. 2005. Vol 80, iss. 4. P. 559–568.
6. Enhanced LIBS using combination of fourth harmonic and fundamental YAG laser pulses / L. St-Onge [et al.] // Spectrochimica Acta B. 2002. Vol 57, iss 1. P. 121–135.