05

Свечение лазерно-индуцированной плазмы при абляции бурого угля

© Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, И.Ю. Лисков, В.И. Крашенин

Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово, Россия

e-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

Поступила в редакцию 2025 г.
В окончательной редакции 2025 г.
Принята к публикации 2026 г.

Приведены результаты исследования свечения плазмы, образующейся при воздействии лазерных импульсов ($\lambda = 532\,\text{nm}$, $\tau_i = 10\,\text{ns}$, $W = 10^9\,\text{W/cm}^2$) на таблетированные образцы бурого угля в среде воздуха при атмосферном давлении. Измерены спектры свечения плазменного шлейфа, интегрированные во временном интервале $0.3-10.3\,\mu\text{s}$ на расстояниях $L = 1-10\,\text{mm}$ от мишени, после воздействия единичных лазерных импульсов. В спектрах свечения плазмы преобладают полосы молекул диуглерода (системы Свана), ультрафиолетовой системы циана, а также линии атомов и ионов C, Ca, Al, Fe, на фоне теплового спектра малых кластеров угольного вещества. Сделаны оценки температур газовой плазмы и кластеров угольного вещества на различных расстояниях от мишени.

Ключевые слова:: спектры свечения, уголь, лазерная абляция, лазерно-индуцированная плазма.

DOI: 10.61011/OS.2026.07.63553.8349-25

Введение

В настоящее время получил широкое распространение метод лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (LIBS) для анализа состава углей [1,2] и других материалов [3,4], для напыления тонких пленок тугоплавких материалов [5–8] и графита [9,10].

При воздействии лазерного излучения с наносекундной длительностью импульса и интенсивностью $W \geq 10^8\,\text{W/cm}^2$ на непрозрачные материалы происходит испарение материала, образование лазерно-индуцированной плазмы, приповерхностный оптический пробой и абляция мишени. Оптико-эмиссионная спектроскопия (ОЭС) является хорошим инструментом для получения информации о веществах, подвергшихся лазерной абляции. Исследование лазерной абляции углерода (графита) с применением ОЭС проводилось в различных атмосферах, получено много интересных результатов [11–15]. Тем не менее многие детали физико-химических процессов, лежащие в основе лазерной абляции материалов, все еще далеки от полного понимания.

Угли являются более сложными материалами, чем графит, так как состоят из органических элементов (C, O, H), минеральных включений и имеют сложное строение. С помощью ОЭС можно получить важную информацию о тепловых и динамических свойствах факела, образующегося при лазерной абляции угольных мишеней.

В настоящей работе приведены результаты измерений спектров свечения плазменного факела бурого угля, интегральных по временному интервалу $0.3-10.3\,\mu\text{s}$, после воздействия импульсов $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$-лазера на различных расстояниях от мишени. Выделены процессы, связанные с образованием компонентов плазмы непосредственно из материала мишени и с реакциями компонентов друг с другом и окружающей средой, а также образованием угольных микрокластеров в результате абляции мишени.

1. Образцы и методика

В экспериментах использовался бурый уголь. Для получения экспериментальных образцов производился помол угля на шаровой мельнице АГО-2 и просеивание через сито с ячейкой $63\,\mu\text{m}$. Просеянный порошок собирался в специальной посуде, закрытой для доступа воздуха. Результаты технического и элементного анализа угля представлены в табл. 1.

Распределение частиц порошка угля по размерам проводилось при помощи лазерного дифрактометра Fritsch Analysette 22 comfort. Частицы углей занимали диапазон от 0.5 до $63\,\mu\text{m}$. Наибольшее число частиц содержалось в диапазоне $10-40\,\mu\text{m}$ с максимумом распределения при $20\,\mu\text{m}$.

В экспериментах использовались прессованные образцы в виде таблеток с плотностью $\rho = 1\,\text{mg/cm}^3$, диаметром 5 mm и толщиной 2 mm.

Эксперименты проводились на установке, функциональная схема которой представлена на рис. 1.

Зажигание углей осуществлялось при помощи единичных импульсов излучения второй гармоники ($\lambda = 532\,\text{nm}$) $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$-лазера SOLAR Laser Systems LQ929, работающего в режиме модуляции добротности с длительностью импульса $\tau_i = 10\,\text{ns}$ и энергией в

Таблица 1. Результаты технического и элементного анализа аналитических проб углей

Марка угля	Технический анализ, mas.%			Элементный анализ, mas.%				
	W^a	A^d	V^{daf}	C	H	N	S	O
Б	11.8	10.1	53.3	61.4	5.1	1.0	0.5	31.9

Примечание. W^a — влага аналитическая, A^d — зольность, V^{daf} — показатель выхода летучих веществ.

импульсе 0.5 J. Излучение лазера (L) ослаблялось нейтральными светофильтрами (*1*). Для контроля энергии часть излучения (8%) отводилось прозрачной стеклянной пластиной (*2*) на калиброванный фотодиод (Ph). При помощи поворотного зеркала (*3*) и фокусирующей линзы с фокусным расстоянием $F = 25$ cm (*4*) излучение направлялось на образец (*5*), находящийся на массивном основании в экспериментальной камере (ЭК). Конструкция держателя позволяла устанавливать образец (*5*) под углом 45° к лазерному лучу и оптической оси измерительной схемы. Диаметр лазерного пятна на образце составлял $d = 2.5$ mm. Интенсивность излучения на поверхности образца составляла $I = 10^9$ W/cm^2.

Измерение спектров свечения образца производилось при помощи спектрометра Optosky ATP2000H (SM). Свечение от образца к спектрометру передавалось при помощи световода диаметром 0.6 mm (*7*). Сигнал со спектрометра передавался для обработки в компьютер (PC). Спектральный диапазон измерения $\Delta\lambda = 200-860$ nm, спектральное разрешение 1.2 nm, минимальное время экспозиции 10 μs. Синхронизация запуска лазера (L) и спектрометра (SM) осуществлялось с помощью блока синхронизации (SU).

Учет спектральной чувствительности измерительного тракта производился с помощью нахождения коэффициента корреляции $k(\lambda)$ с использованием блока, входящего в комплект спектрометра, который включает дейтериевую и галогеновые лампы с известным спектром.

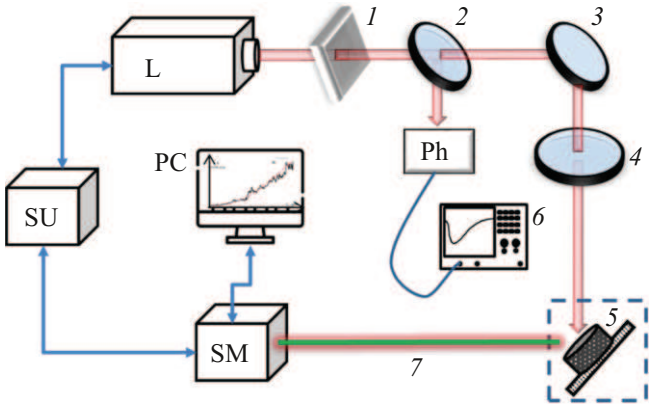

Рис. 1. Функциональная схема экспериментальной установки: *1* — стеклянные нейтральные светофильтры, *2* — прозрачная стеклянная пластина, *3* — поворотное зеркало, *4* — линза, *5* — образец, *6* — осциллограф, *7* — световод, Ph — фотодиод, SU — блок синхронизации, SM — спектрометр, L — лазер, PC — компьютер.

Экспериментальные результаты

С помощью спектрометра Optosky ATP2000H проведено измерение спектров свечения плазмы. Для исключения сплошного спектра свечения оптического пробоя, проявляющегося в начальные моменты времени после воздействия лазерного импульса, устанавливалась задержка запуска измерения спектров $\Delta t = 0.3\,\mu$s. Время экспозиции составляло величину $t_{изм} = 10\,\mu$s. Спектры измерялись после воздействия единичных лазерных импульсов на различных расстояниях от мишени. Для примера на рис. 2 приведен спектр свечения плазмы в диапазоне длин волн 200–860 mn на расстоянии 5 mm от мишени.

Спектр состоит из линий свечения возбужденный атомов и ионов, а также включает свечение молекулярных полос. Свечение полос и линий наложено на тепловое свечение, которое описывается формулой Планка (показанное на рис. 2 пунктиром). Более подробные спектры свечения плазмы, разбитые на 5 диапазонов после вычитания тепловой составляющей, представлены на рис. 3.

Наблюдаемые на рис. 3 полосы и линии свечения представлены в табл. 2.

Измерение спектров свечения плазмы производилось на различных расстояниях от мишени в диапазоне 1–10 mm. Измерялись амплитуды свечения молекулярных полос и линий свечения атомов и ионов. Результаты измерений для некоторых полос и линий свечения, описывающие основные закономерности эволюции спектров свечения плазмы с изменением расстоянии от мишени, представлены на рис. 4.

Обсуждение результатов

Образование плазмы при воздействии наносекундных лазерных импульсов с плотностью мощности излучения $I \geq 10^8$ W/cm^2 на угольные таблетирование образцы проходит следующем образом. На поверхности угольных частиц имеются реакционно-активные центры микронных размеров (микровыступы) [16–19]. При воздействии лазерных импульсов с микросекундной длительностью $\sim 10^{-4}$ s при достижении критической плотности энергии излучения $H_{cr} \geq 0.2$ J/cm^2, соответствующей 50%

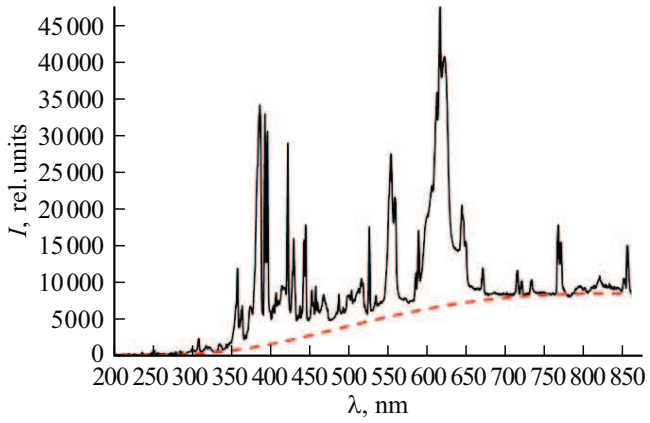

Рис. 2. Спектр свечения плазмы во временном интервале $0.3-10.3\,\mu$s после воздействия лазерного импульса в диапазоне длин волн 200–860 nm на расстоянии 5 mm от мишени.

вероятности зажигания, происходит зажигание микровыступов [16–19]. При воздействии лазерных импульсов с длительностью $\sim 10^{-8}$ s при таких же плотностях энергии $H_{\text{cr}} \geq 0.2\,\text{J/cm}^2$ интенсивность излучения I в 10^4 раз больше, поэтому на микровыступах происходит приповерхностный оптический пробой со сплошным спектром свечения. Интенсивность излучения сплошного спектра, возникающего во время оптического пробоя, быстро уменьшается, и через $\sim 0.3\,\mu$s его вклад в спектры свечения минимален, как следует из рис. 2. В результате оптического пробоя и испарения вещества из каналов пробоя происходит образование лазерно-индуцированной плазмы с линейчатым спектром, связанным с излучением атомов и ионов органических составляющих и металлических включений угольного вещества, а также молекулярных соединений типа CN, C_2 (рис. 2 и табл. 2).

С помощью пакета прикладных программ [20] по форме свечения полос CN рассчитывались колебательные температуры T_1 на различных расстояниях от мишени. Результаты представлены в табл. 3.

На рис. 3 расчётный спектр нарисован пунктиром красного цвета. На момент измерения спектров в плазме уже устанавливается тепловое равновесие, поэтому температуры T_1, приведенные в табл. 3, совпадают с температурой плазмы.

Рассмотрим тепловую составляющую спектров свечения. В нашей предыдущей работе [21] показано, что при воздействии наносекундных лазерных импульсов на образцы бурого угля в условиях эксперимента, аналогичных настоящей работе, наряду с образованием газовой плазмы происходит абляция образцов по взрывному типу с вылетом угольных частиц размером $10-50\,\mu$m. Таким образом, во время лазерного импульса происходит не только образование газовой плазмы, но и вылет кластеров угольного вещества малых размеров, возникающих в результате абляции. Эти кластеры нагреты излучением до высокой температуры, с ними связана тепловая составляющая в спектре рис. 2. Температура угольных частиц T_2 на различных расстояниях от мишени определялась аппроксимацией тепловой составляющей спектра свечения формулой Планка и представлена в табл. 3. Таким образом, во время воздействия излучения образуются две подсистемы — газовая плазма и твердотельная фаза — кластеры угольного вещества. Эти подсистемы имеют различные температуры (табл. 3).

Таблица 2. Полосы и линии свечения лазерно-индуцированной плазмы угля марки Б

λ, nm	Элемент	λ, nm	Элемент
236.2	Fe^+	443.6	Ca
247.9	C	445.5	Ca
251.2	C^+, Fe	450–475	$C_2: {}^{d^3\Pi_g \to a^3\Pi_u}_{\Delta\upsilon=+1}$
256.7	C^+	486.4	Fe
272.2	Fe^+	490–518	$C_2: {}^{d^3\Pi_g \to a^3\Pi_u}_{\Delta\upsilon=0}$
273.3	Fe^+	526.8	Fe
279.4	Fe^+	538–563	$C_2: {}^{d^3\Pi_g \to a^3\Pi_u}_{\Delta\upsilon=-1}$
285.2	Mg	585.0	C
288.4	Fe^+	570–630	$C_2: {}^{d^3\Pi_g \to a^3\Pi_u}_{\Delta\upsilon=-2}$
302.1	Fe	612.1	C
309.0	Al	616.4	Ca+
317.9	Ca^+	622	FeO (622.07–Fe)
323.3	Ca^{2+}	644.3	Fe^+
350–360	$CN: {}^{B^2\Sigma^+ \to X^2\Sigma^+}_{\delta\upsilon=+1}$	649.6	Fe
364–365	Fe	670.5	Fe
373–377	Fe, Fe^+	715.5	Ca
370-390	$CN: {}^{B^2\Sigma^+ \to X^2\Sigma^+}_{\Delta\upsilon=0}$	720.7	Ca
393.3	Ca^+, Al	732.8	Ca
396.3	Ca^+, Al	766.9	Fe, Fe^+
400–428	$CN: {}^{B^2\Sigma^+ \to X^2\Sigma^+}_{\Delta\upsilon=-1}$	770	Fe, Fe^+
422.7	Ca	815–825	Fe, Fe^+
430.3	Ca	855.4	Fe^+
443.5	Ca	885.2	Fe

Рассмотрим эволюцию плазмы по мере удаления от поверхности мишени, которую иллюстрируют результаты, представленные на рис. 4.

Вблизи поверхности (на расстоянии 1 mm) наблюдаются все компоненты плазмы, представленные в табл. 2. Основная тенденция для большинства компонентов (ультрафиолетовых полос циана CN, полос Свана C_2 ($d^3\Pi_g \to a^3\Pi_u$, $\Delta\upsilon = 0 + 1$), Ca^+, Al, Mg^+) — увеличение интенсивности свечения при увеличении рассто-

Таблица 3. Температуры плазмы T_1 и теплового свечения T_2 угольных микрокластеров на различных расстояниях от угольной мишени.

L, mm	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T_1, K	5200	5000	4900	5200	5250	5400	4520			
T_2, K	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3000	3000	3000

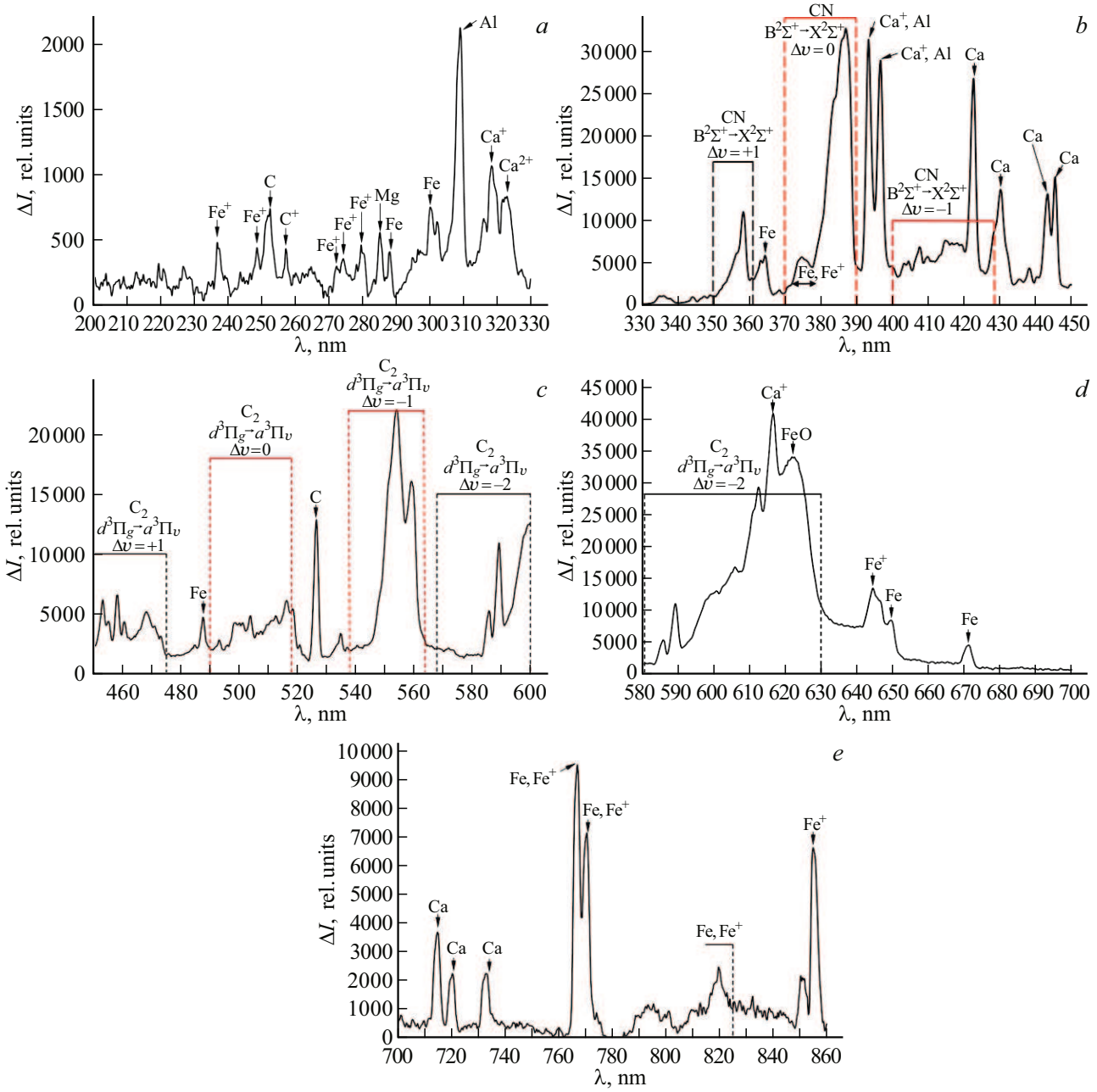

Рис. 3. Спектр свечения плазмы в диапазоне длин волн 200–330 (*a*), 330–450 nm (*b*) (пунктиром выделен расчётный спектр молекулы CN), 450–580 (*c*),580–700 (*d*), 700–860 nm (*e*) на расстоянии 5 mm от мишени.

яния от мишени до $L \approx 5$–6 mm (рис. 4, *a, b*). Полосы свечения Свана C_2 $d^3\Pi_g \to a^3\Pi_u$, $\Delta\upsilon = -1, -2$, и линии свечением углерода C (рис. 4, *c*) имеют максимальную интенсивность вблизи поверхности мишени ($L = 1$ mm) с небольшим максимумом на 5–6 mm (рис. 4, *c*). Эти особенности можно объяснить если учесть, что по мере

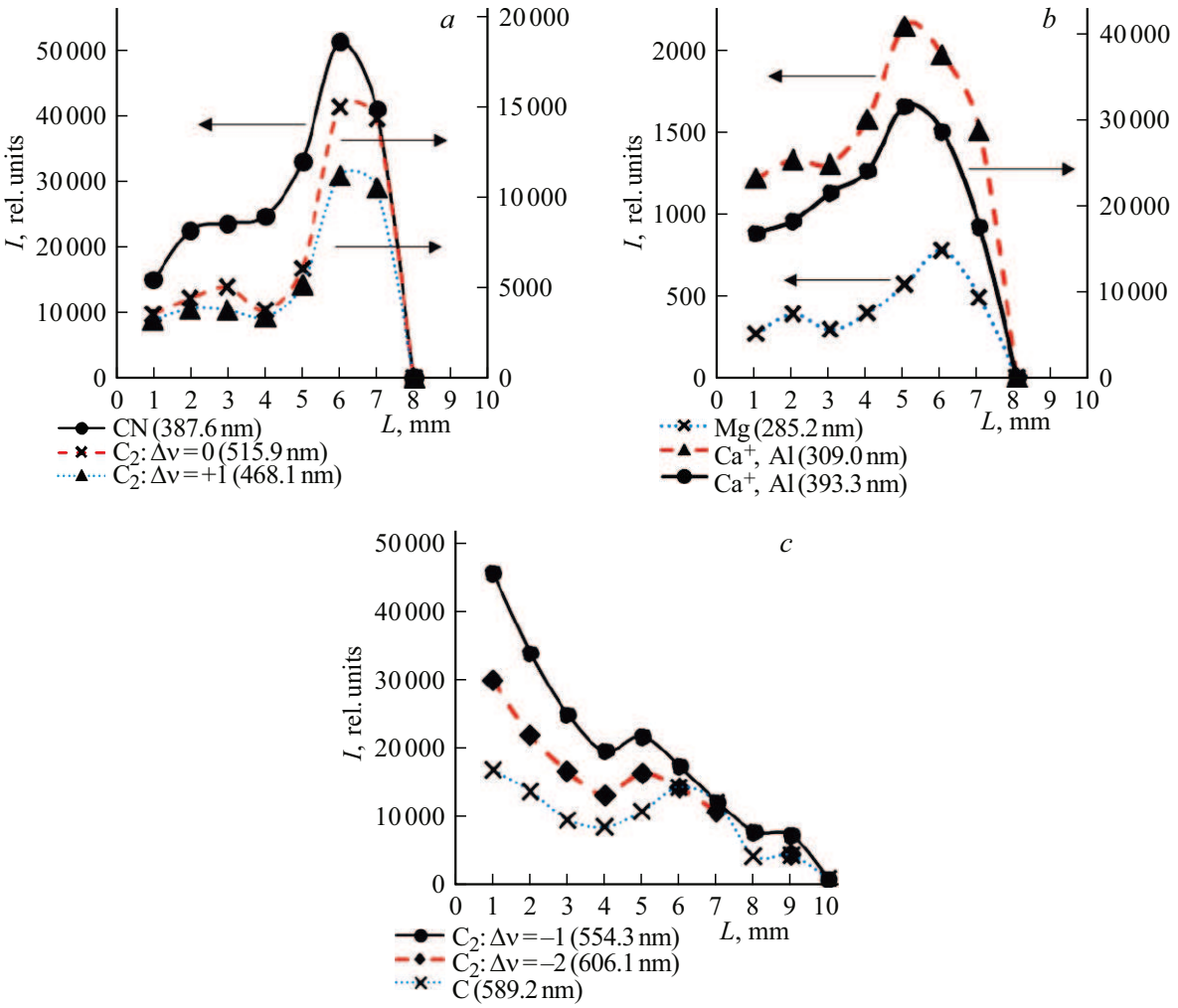

Рис. 4. Эволюция интенсивностей свечения компонентов плазмы с изменением расстоянии от мишени.

распространения угольной плазмы в воздухе происходит не только ее разряжение, но и эволюция под действием рекомбинационного излучения электронов и ионов, излучения при дезактивации возбужденных состояний атомов и ионов и, возможно, поглощения лазерного излучения образующейся плазмы на спаде лазерного импульса. Кроме того, в результате действия выше описанных факторов, возможно, происходит частичный распад кластеров угольного вещества.

Можно предположить следующую последовательность процессов. Уменьшение интенсивности свечения атомов углерода C в диапазоне $L = 1{-}4$ mm (рис. 4, *c*) может быть связано с образованием молекул CN^* (рис. 4, *a*) в результате взаимодействия атомов углерода с молекулами азота из окружающей среды (воздух) и образованием молекул диуглерода — полос Свана C_2 с $d^3\Pi_g \to a^3\Pi_u$, $\delta\upsilon = 0,\ +1$, (рис. 4, *a*).

В диапазоне расстояний от мишени 4–6 mm возможно происходит частичная фрагментация кластеров угольного вещества. Это приводит к образованию возбужденных атомов углерода (рис. 4, *c*) и соответственно к росту продуктов вторичных реакций (CN^*, $C2^*$, рис. 4, *a*). При фрагментации кластеров угольного вещества увеличивается также концентрация возбужденных атомов и ионов минеральных примесей Ca, Al, Mg (рис. 4, *b*). Максимальное значение интенсивности свечения, связанное с вышеописанными процессами в плазме, достигается на высоте 5–6 mm от поверхности угольной мишени.

Несколько иное поведение наблюдается у полос свечения Свана C_2 $d^3\Pi_g \to a^3\Pi_u$, $\delta\upsilon = -1,\ -2$ (рис. 4, *c*). Максимальная интенсивность свечения этих образований наблюдается вблизи поверхности на расстоянии $L = 1$ mm, далее происходит спад интенсивности излучения C_2 в результате разряжения плазмы с небольшим максимумом при $L = 5{-}6$ mm. Можно предположить, что частицы в этих возбужденных состояниях появляются в первичном процессе при испарении угольного вещества из каналов оптического пробоя. Появление небольших максимумов при $L = 6$ mm свидетельствует, вероятно, о том, что эти состояния C_2 могут быть образованы при частичной фрагментации угольных кластеров.

На расстояниях $L > 6$ mm от поверхности образца происходит спад интенсивности свечения, связанный с разряжением плазмы и дезактивацией возбужденных состояний атомов и молекул. С последней причиной связано отсутствие свечения атомов и молекул на расстоянии 8 mm на рис. 4, *a, b*. Свечение, связанное с более долгоживущими возбужденными состояниями атомов C и молекул C_2 на рис. 4, *c*, наблюдается вплоть до расстояния 10 mm от поверхности образца.

Тепловое свечение угольных микрокластеров также наблюдается на расстояниях до 10 mm от поверхности мишени. На расстояниях более 10 mm интенсивность свечения снижается ниже предела чувствительности регистрирующей аппаратуры.

Выводы

1. При воздействии лазерных импульсов ($\lambda = 532$ nm, 10 ns) с интенсивностью излучения $I = 10^9$ W/cm^2 на таблетированные микрочастицы бурого угля в результате приповерхностного оптического пробоя образуется плазменный факел, в составе оптических спектров которого регистрируются ультрафиолетовые полосы свечения молекул циана CN, полосы Свана C_2, линии свечения атомов и ионов углерода и минеральных примесей Al, Ca, Mg, Fe.

2. Наряду с газовой плазмой в спектрах присутствует тепловое свечение, связанное с кластерами угольного вещества микронных размеров, которые образуются при абляции мишени под действием лазерных импульсов.

3. Газовая плазма и кластеры угольного вещества образуют две подсистемы, имеющие различные температуры.

4. Изменение состава плазмы на различной высоте от мишени связано с процессами разряжения плазмы, дезактивацией возбужденных состояний, взаимодействием компонентов друг с другом, окружающей средой и частичной фрагментации кластеров угольного вещества.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ УУХ СО РАН (проект № 124041100056-6).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S. Sheta, M.S. Afgan, Z. Hou, S.C. Yao, L. Zhang, Z. Li, Z. Wang. J. Analyt. At. Spectrometry, **34** (6), 1047-1082 (2019). DOI: 10.1039/C9JA00016J

[2] H. Rajavelu, N.J. Vasa, S. Seshadri. Appl. Phys. A, **126**, 395 (2020). DOI: 10.1007/s00339-020-03558-7

[3] Д. Кремерс, Л. Радзиемски. *Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия* (Техносфера, Москва, 2009) [D. Cremers, L. Radziemski. *Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy* (John Wiley & Sons ltd., 2006)].

[4] F. Xu, S. Ma, C. Zhao, D. Dong. Rev. Front. Phys., **10**, 821528 (2022). DOI: 10.3389/fphy.2022.821528

[5] LJ. Fernández-Menéndez, C. Méndez-López, C. Alvarez-Llamas, C. González-Gago, J. Pisonero, N. Bordel. Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc., **168**, 105848 (2020). DOI: 10.1016/j.sab.2020.105848

[6] S. Grégoire, V. Motto-Ros, Q.L. Ma, W.Q. Lei, X.C. Wang, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, J.Yu. Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc., **74–75**, 31–37 (2012). DOI: 10.1016/j.sab.2012.07.020

[7] X. Wan, C.H. Li, H.P. Wang, W.M. Xu, J.J. Jia, Y.J. Xin, H. Ma, P. Fang, Z. Ling. At. Spectrosc., **42** (6), 294–298 (2021). DOI: 10.46770/as.2021.608

[8] R.C. Wiens, S. Maurice, B. Barraclough, M. Saccoccio, W.C. Barkley, J.F. Bell, et al. Space Sci. Rev., **170**, 167–227 (2012). DOI: 10.1007/s11214-012-9902-4

[9] S. Acquaviva, M.L. De Giorgi. J. Phys. B: Atomic, Molecular and Optical Phys., **35** (4), 795 (2002). DOI: 10.1088/0953-4075/35/4/304

[10] J.J. Camacho, L. Diaz, M. Santos, D. Reyman, JM.L. Poyato. J. Phys. D: Appl. Phys., **41** (10), 105201 (2008). DOI: 10.1088/0022-3727/41/10/105201

[11] E.A. Rohlfing. J. Chem. Phys., **89**, 6103–6112 (1988). DOI: 10.1063/1.455426

[12] A.V. Demyanenco, V.S. Letokhov, A.A. Puretskii, E.A. Ryabov. Quant. Electron., **28**, 33 (1998).

[13] Y. Yamagata, A. Sharma, J. Narayan, R.M. Mayo. J.W. Newman. J. Appl. Phys., **88** (11), 6861–6867 (2000). DOI: 0021-8979/2000/88(11)/6861/7

[14] Z. Zelinger, M. Novotny, J. Bulir, J. Lancok, P. Kubat, M. Jelinek. Contrib. Plasma Phys., **43** (7), 426–432 (2003). DOI: 10.1002/ctpp.200310057

[15] G.M. Fuge, MN.R. Ashfold, S.J. Henley. J. Appl. Phys., **99**, 14039 (2006). DOI: 10.1063/1.2158500

[16] B.P. Aduev, Y.V. Kraft, D.R. Nurmukhametov, Z.R. Ismagilov. Comb. Sci. Tech., **196** (2), 274–288 (2022). DOI: 10.1080/00102202.2022.2075699

[17] Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Я.В. Крафт, З.Р. Исмагилов. Опт. и спектр., **131** (12), 1672–1678 (2023). DOI: 10.61011/OS.2023.12.57402.4617-23

[18] Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Я.В. Крафт, З.Р. Исмагилов. Опт. и спектр., **128** (3), 442-448 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.03.49073.302-19 [B.P. Aduev, D.R. Nurmukhametov, Y.V. Kraft, Z.R. Ismagilov. Opt. Spectrosc., **128** (3), 429-435 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20030029].

[19] Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Я.В. Крафт, З.Р. Исмагилов. Опт. и спектр., **128** (12), 1898–1904 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.12.50327.187-20 [B.P. Aduev, D.R. Nurmukhametov, Y.V. Kraft, Z.R. Ismagilov. Opt. Spectrosc., **128** (12), 2008–2014 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.12.50327.187-20].

[20] J. Luque, R.D. Crosley. LIFBASE version 2.1.1 (SRI International, Menlo Park, CA 50, 1999).

[21] Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, И.Ю. Лисков, З.Р. Исмагилов. Квант. электрон., **53** (5), 430–435 (2023).