

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-11

典型含氮化合物在氮气中的等离子体特性

刘海庆^{1,2}, 向书杰³, 方普懿行^{1,2}, 李春天^{1,2}, 沈瑞琪^{1,2}, 张伟^{1,2}

(1. 南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 微纳含能器件工业和信息化部重点实验室, 江苏 南京 210094; 3. 北方特种能源集团西安北方庆华机电有限公司, 陕西 西安 710025)

摘要: 作为供氮体的含氮化合物会直接影响激光作用下形成的高氮化合物的种类。为了深入认识不同含氮化合物供氮体对形成高氮化合物的影响, 本研究利用脉冲Nd:YAG激光对氮气氛围中的 NaN_3 、 Si_3N_4 和 P_3N_5 三种典型含氮化合物进行溅射, 使用光谱仪记录并分析了瞬态中间产物的等离子体特性及其演化过程。研究表明, 激光烧蚀 NaN_3 产生的氮原子(N I)、一价氮离子(N II)和三价氮离子(N IV)数量最多, 氮等离子体存在时间也最长, N I、N II和N III的存在时间分别达到39400, 39400 ns和19450 ns。在三种目标供氮体中, 激光溅射氮气中 NaN_3 最有可能形成高含氮或全氮原子簇。**关键词:** 光谱; 脉冲激光; 含氮化合物; 氮等离子体

中图分类号: TN2

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024101

0 引言

全氮或高氮化合物可以通过其分子中的N—N单键或N=N键转化为 $\text{N}\equiv\text{N}(\text{N}_2)$ 键释放大量的能量^[1-2]。由纯共价氮单键或双键组成的全氮化合物, 能量密度可以达到TNT的3.5倍以上, 有望突破传统CHNO含能材料的能量瓶颈, 满足未来武器系统高能高效毁伤的需求, 因此制备全氮或高氮化合物是含能材料领域当前的研究热点之一^[3-6]。

虽然目前已经合成出少量以 N_5 为代表的全氮物质, 但是氮原子数较少, 并且以离子形式存在^[7]。由氮气在极端条件下解离形成的聚合氮的制备对实验条件要求极为苛刻, 常温常压稳定性依然无法解决^[8]。而脉冲激光具有脉宽短、峰值功率高等特点, 能量可以在极短时间内注入材料内部形成局部高温高压条

件, 在这种局部的非平衡环境中, 各种化学反应都可能发生, 特别有利于产生亚稳态结构, 在氮原子簇化合物的研究中已经得到应用, 并且成功制备出短时间存在且能被检测的氮原子簇化合物^[9-11]。脉冲激光制备氮原子簇的常用方法是以含氮化合物作为靶材, 将脉冲激光聚焦于靶材表面产生等离子体羽流, 在等离子体羽流中产生氮原子簇化合物, 不同的含氮化合物靶材会决定氮原子簇化合物的形成过程及种类。

Wang等^[12]在真空中利用激光溅射 Si_3N_4 发现主要产物为 Si^+ 与 Si_2N^+ , 未发现高氮含量的原子簇。Zhang等^[13]在真空中利用激光溅射 NaN_3 并使用飞行时间质谱(TOFMS)对产物进行检测, 发现了大量的 NaN_3 团簇离子。李陶琦等^[14]采用532 nm的激光溅射氮气中 NaN_3 , 没有检测到全氮原子簇, 但是检测到了大量单个钠原子掺杂形成的氮原子簇。Ding等^[2]采用激光溅射氮气中的 Li_3N , 同样检测到了大量由单个锂原子掺杂形成的氮原子簇。李陶琦等^[14]和Ding等^[2]与Wang等^[12]、Zhang等^[13]研究结果的差异, 说明了烧蚀环境对原子簇的结构具有重要影响。

黄荣彬等^[15]通过532 nm激光溅射氮化铝与红磷粉末混合物, 通过质谱检测到了 N_4^+ 、 N_5^+ 、 N_6^+ 等氮原子簇离子, 同时检测到分子量更大的 N_{12}^+ 、 N_{14}^+ 、 N_{21}^+ 等氮原

收稿日期: 2024-04-15; 修回日期: 2024-06-07

网络出版日期: 2024-10-14

基金项目: 国家自然科学基金(12074187)

作者简介: 刘海庆(2000-), 男, 硕士, 主要从事激光含能材料相互作用研究。e-mail: 122103010403@njjust.edu.cn

通信联系人: 张伟(1986-), 男, 副教授, 主要从事含能材料激光化学物理、先进火工品技术和先进空间推进技术等研究。e-mail: wzhang@njjust.edu.cn

引用本文: 刘海庆, 向书杰, 方普懿行, 等. 典型含氮化合物在氮气中的等离子体特性[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024101.

LIU Hai-qing, XIANG Shu-jie, FANG Pu-yixing, et al. Plasma Characteristics of Typical Nitrogen-containing Compounds in Nitrogen Atmosphere[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2024101.

子簇,但是信号强度较低,可见分子量较大的氮原子簇难以形成并且稳定性较差。Ding^[16]等以NbN为供氮体,通过液氮冷却生成的团簇,激光溅射后质谱结果显示产生了多种 N_n^+ ($n=3\sim 10$)团簇,并发现与水分子的相互作用能有效提高氮团簇的稳定性。Pangavhane等^[17]使用基质辅助激光解吸飞行时间质谱(Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time-of-Flight Mass Spectrometry, MALDI-TOF)研究了解吸物质为 α - P_3N_5 时所产生的氮原子簇,检测到了含有1~2个磷原子的富氮团簇(PN_{14} 、 PN_{16} 、 PN_{44} 、 P_2N_{18} 等),认为 P_3N_5 是激光溅射制备富氮原子簇的合适前驱体。

以上研究结果表明,除了烧蚀环境的影响外,作为供氮体的含氮化合物种类也是影响脉冲激光作用下产生氮原子簇的重要因素之一,但是所用研究手段均为飞行时间质谱(TOFMS),无法了解等离子体阶段对形成氮原子簇的影响。激光诱导击穿光谱(LIBS)分析技术是一种光致发光技术,把高功率脉冲激光聚焦到样品表面,会形成高温高压等离子体,通过瞬态光谱仪对等离子体发射光谱的分析进而确定样品中的元素组成及含量^[18]。具有分析快速、对样品破坏性小、适合多种物态样品等优点,被广泛用于多个领域的研究^[19-21]。目前,针对脉冲激光制备氮原子簇化合物的相关研究多使用质谱表征,缺少对等离子体形成过程的研究,研究含氮等离子体特性及其演化过程对制备稳定的氮原子簇具有重要的意义。本研究利用1064 nm Nd:YAG脉冲激光分别对氮气氛围中的

NaN_3 、 Si_3N_4 和 P_3N_5 进行溅射并使用瞬态光谱仪研究不同延迟时间下的光谱,获得含氮等离子体的分布及其演化过程。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: NaN_3 粉末(纯度99.5%,麦克林), Si_3N_4 粉末(β 相,纯度99.9%,麦克林), P_3N_5 粉末(纯度 $\geq 99\%$,阿拉丁)。

仪器与设备:Nimma-900型Nd:YAG激光器,镭宝光电;SR-303i-A型光谱仪,Andor;真空反应室,实验室自制。

1.2 靶材样品的制备

以67.38MPa的压强分别将100mg NaN_3 粉末、 Si_3N_4 粉末和 P_3N_5 粉末压入内径为5 mm的铝壳中制成含氮化合物靶材。

1.3 实验步骤

通过调节真空泵和氮气阀门,在反应室内得到实验所需常压氮气环境。波长1064 nm脉宽20 ns的脉冲激光由Nd:YAG激光器输出,并由两个反射镜(OML25-1064-3型,卓立汉光)进行反射,经衰减片衰减后由聚焦透镜(OLB25-200型,卓立汉光)聚焦在反应室中的样品表面(光斑直径约为0.8 mm,激光能量为102~106 mJ),产生的等离子体信息由瞬态光谱仪采集并传输给计算机进行存储和分析,实验装置示意图如图1所示。

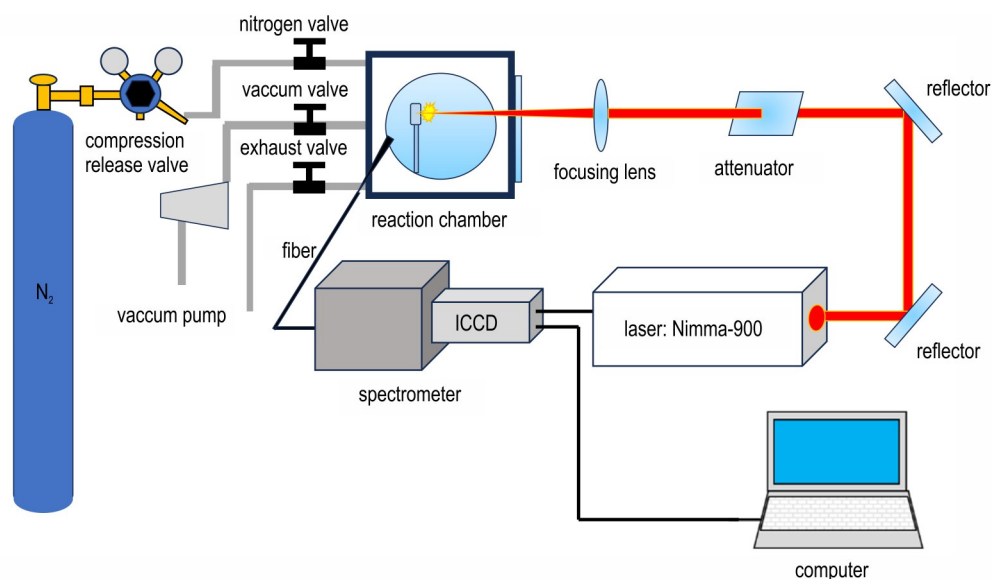


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

2 结果与讨论

为了研究氮气氛围下,激光溅射不同含氮化合物对产生的瞬态等离子体特性的影响,使用脉冲激光分别对 NaN_3 、 Si_3N_4 和 P_3N_5 靶材进行溅射,获得了每种靶材在不同延迟时间下的光谱,并根据光谱数据参考文献[22]对光谱特征谱线进行了解析。

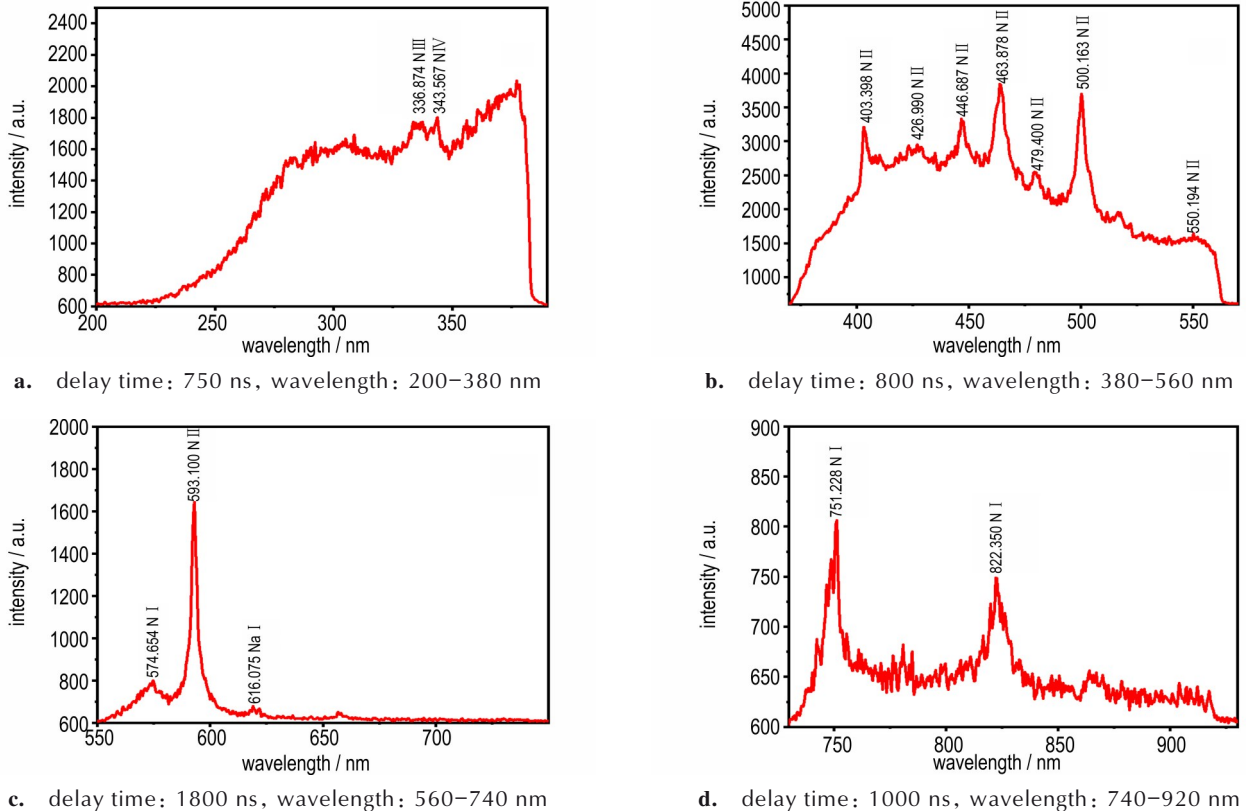


图2 激光溅射氮气中 NaN_3 所产生的光谱

Fig.2 Spectra generated by laser ablation of NaN_3 in nitrogen

氮气中溅射 Si_3N_4 在不同波段所产生的等离子体特征光谱如图3所示。由图3可知,与氮气中溅射 NaN_3 相比,同样产生了一系列 N I (氮原子) 到 N IV (三价氮离子) 的特征峰,但是 550 nm 附近的 N I 特征峰消失,其余氮等离子体种类及光谱特征峰波长基本一致。特征峰 289.411 nm (Si II) 的出现说明溅射产生的等离子体中存在 Si^+ , 这与 Wang 等^[12] 的实验结果一致。同时一系列 Si II、Si II 和 Si III 特征峰的出现也证实 Si_3N_4 实际参与了等离子体的形成。

氮气中溅射 P_3N_5 在不同波段所产生的等离子体特征光谱如图4所示。由图4可知,氮等离子体种类及特征峰波长与 NaN_3 和 Si_3N_4 基本一致。257.647 nm (P IV)

2.1 不同含氮化合物对等离子体特征谱线的影响

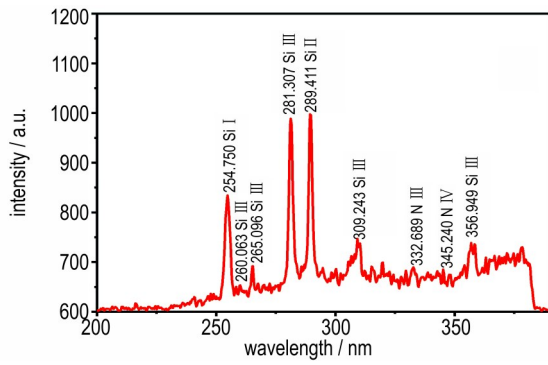
氮气中溅射 NaN_3 在不同波段所产生的等离子体特征光谱如图2所示,除一系列 N I (氮原子) 到 N IV (三价氮离子) 的特征峰外,还检测到了 616.075 nm (Na I) 特征峰,说明含氮等离子体的产生并不是脉冲激光对氮气简单的击穿, NaN_3 实际参与到了等离子体的形成过程。

的出现说明了激光溅射有效激发了 P_3N_5 , 氮等离子体的产生并不是激光简单的对 P_3N_5 上方氮气薄层进行击穿, P_3N_5 实际参与了等离子体的形成。

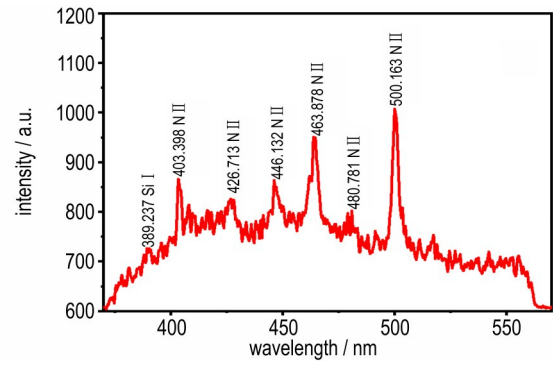
综上所述,氮气中溅射不同含氮化合物的过程中,并非简单击穿氮气薄层,含氮化合物实际也参与了等离子体形成。

2.2 等离子体光谱演化过程

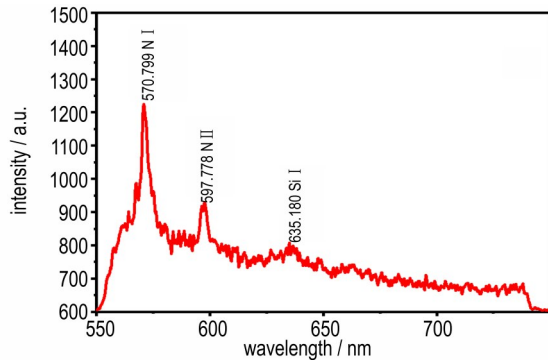
将不同延迟时间下采集的光谱绘制成演化过程图,以了解等离子体的形成和演化过程,氮气中溅射 NaN_3 、 Si_3N_4 和 P_3N_5 所产生的等离子体光谱演化过程如图5~7所示。由于等离子体消亡过程的时间尺度远大于其生成时间,光谱变化程度小,因此需要根据等离子体



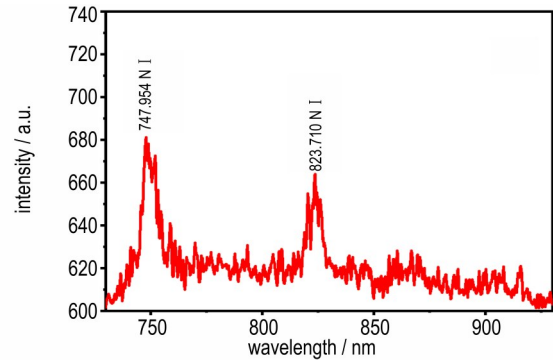
a. delay time: 1000 ns, wavelength: 200–380 nm



b. delay time: 800 ns, wavelength: 380–560 nm



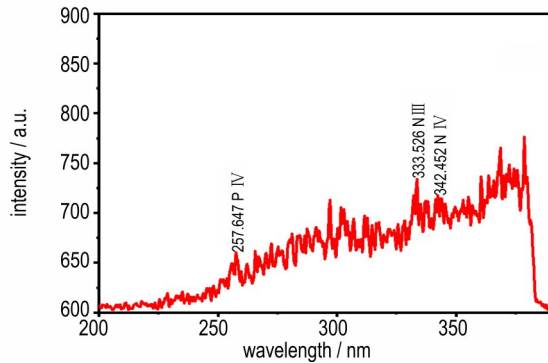
c. delay time: 800 ns, wavelength: 560–740 nm



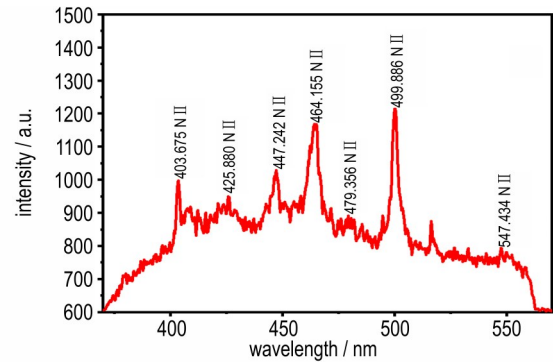
d. delay time: 900 ns, wavelength: 740–920 nm

图3 激光溅射氮气中 Si_3N_4 所产生的光谱

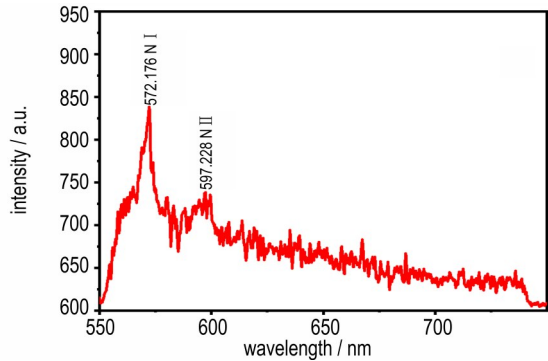
Fig.3 Spectra generated by laser ablation of Si_3N_4 in nitrogen



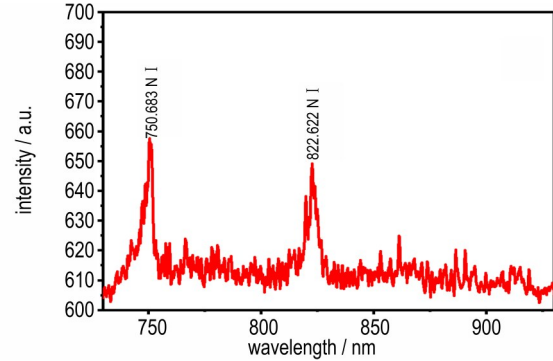
a. delay time: 800 ns, wavelength: 200–380 nm



b. delay time: 800 ns, wavelength: 380–560 nm



c. delay time: 700 ns, wavelength: 560–740 nm



d. delay time: 1000 ns, wavelength: 740–920 nm;

图4 激光溅射氮气中 P_3N_5 所产生的光谱

Fig.4 Spectra generated by laser ablation of P_3N_5 in nitrogen

峰的变化程度进行调整,等离子体峰的变化越快,选取的时间间隔越小,变化越慢,间隔越大,本研究延迟时间最小间隔为 50 ns,最大延迟时间间隔 22500 ns。

由图 5~7 可知,在延迟时间为 550~700 ns 时,等离子体光谱中具有强烈的连续背景信号,主要是由韧致辐射与复合辐射而导致的^[23]。韧致辐射是由 NaN_3 、 Si_3N_4 和 P_3N_5 与薄层氮气所形成的等离子体中自由电子撞击带电粒子失去动能所产生,而复合辐射是由等离子体中的离子捕获电子重新成为中性粒子,电子将多余的能量以光子的形式辐射所产生。在延迟时间小于 700 ns 时,随着延迟时间的增大,等离子体信号不断增强;大于 700 ns 时,随着延迟时间的增大等离子体信号不断减弱,直至消亡。说明等离子体形成阶段在延迟时间 500 -700 ns,在延迟时间 700 ns 以后等离子体进入消亡阶段。

由图 5 可知,在氮气中溅射 NaN_3 所产生的等离子体光谱中,500.163 nm(N II)、574.654 nm(N I)、593.100 nm(N II)以及 822.350 nm(N I)存在时间较长,在延迟时间 20000ns 后仍能检测到微弱的特征峰,这说明激光溅射 NaN_3 所产生的等离子体中将会有长时间存在的氮原子与一价氮离子,这将使后期形成高氮原簇的可能性大为提高。

由图 6 可知,在 Si_3N_4 的等离子体光谱演化过程中,463.878 nm(N II)、747.954 nm(N I)以及 823.710 nm(N I)三组峰的存在的时间较长,持续了约 2000 ns,其 N I 的存在时间要远小于 NaN_3 所产生 N I 的存在时间。 Si_3N_4 的等离子体光谱总体信号强度要远低于 NaN_3 ,说明激光溅射氮气中 Si_3N_4 产生的等离子体数量要远低于 NaN_3 的所产生的等离子体。

由图 7 可知,在激光溅射氮气中的 P_3N_5 所产生等离

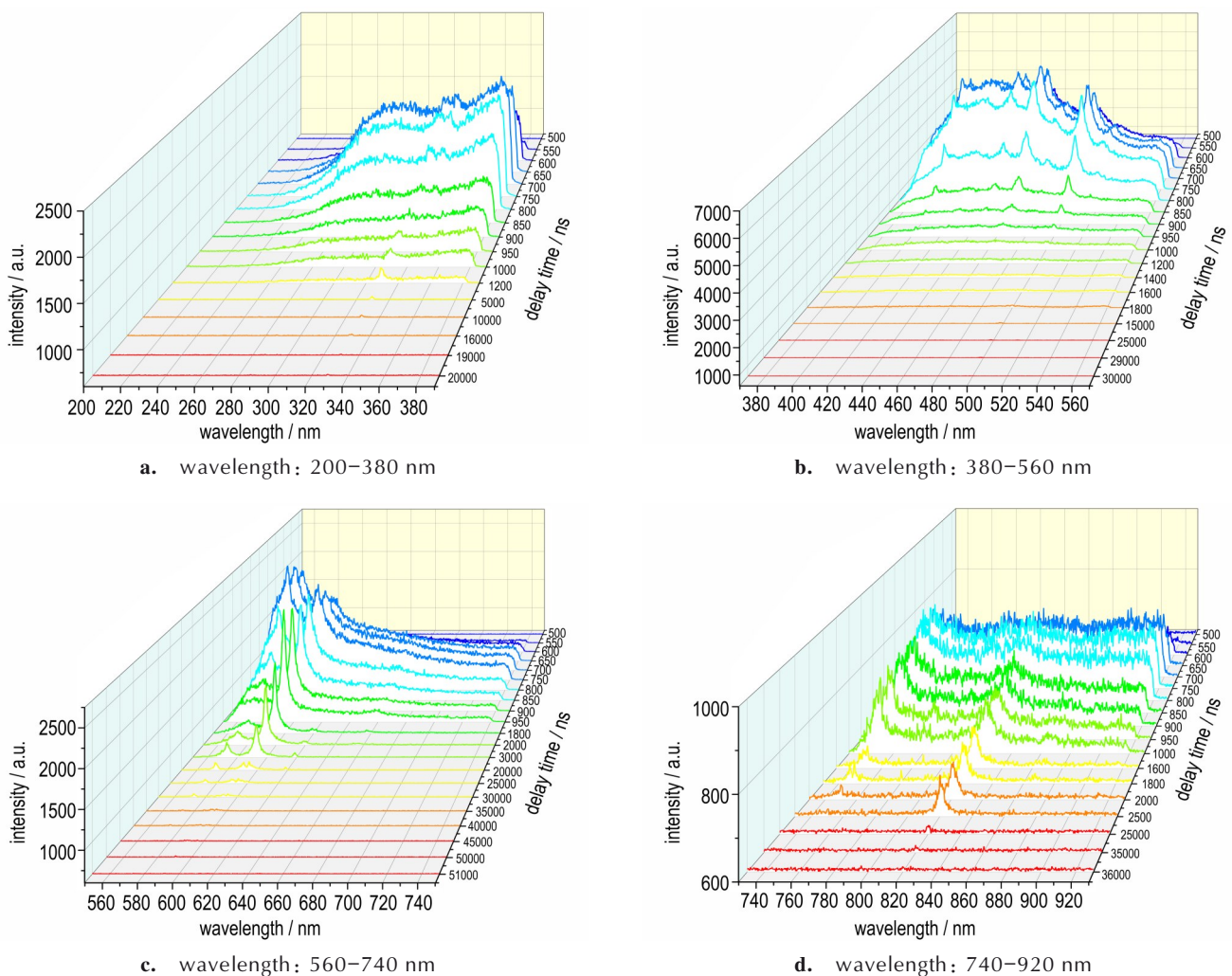


图 5 激光溅射氮气中 NaN_3 所产生的光谱演化过程

Fig. 5 Evolution of plasma spectra generated by laser ablation of NaN_3 in nitrogen

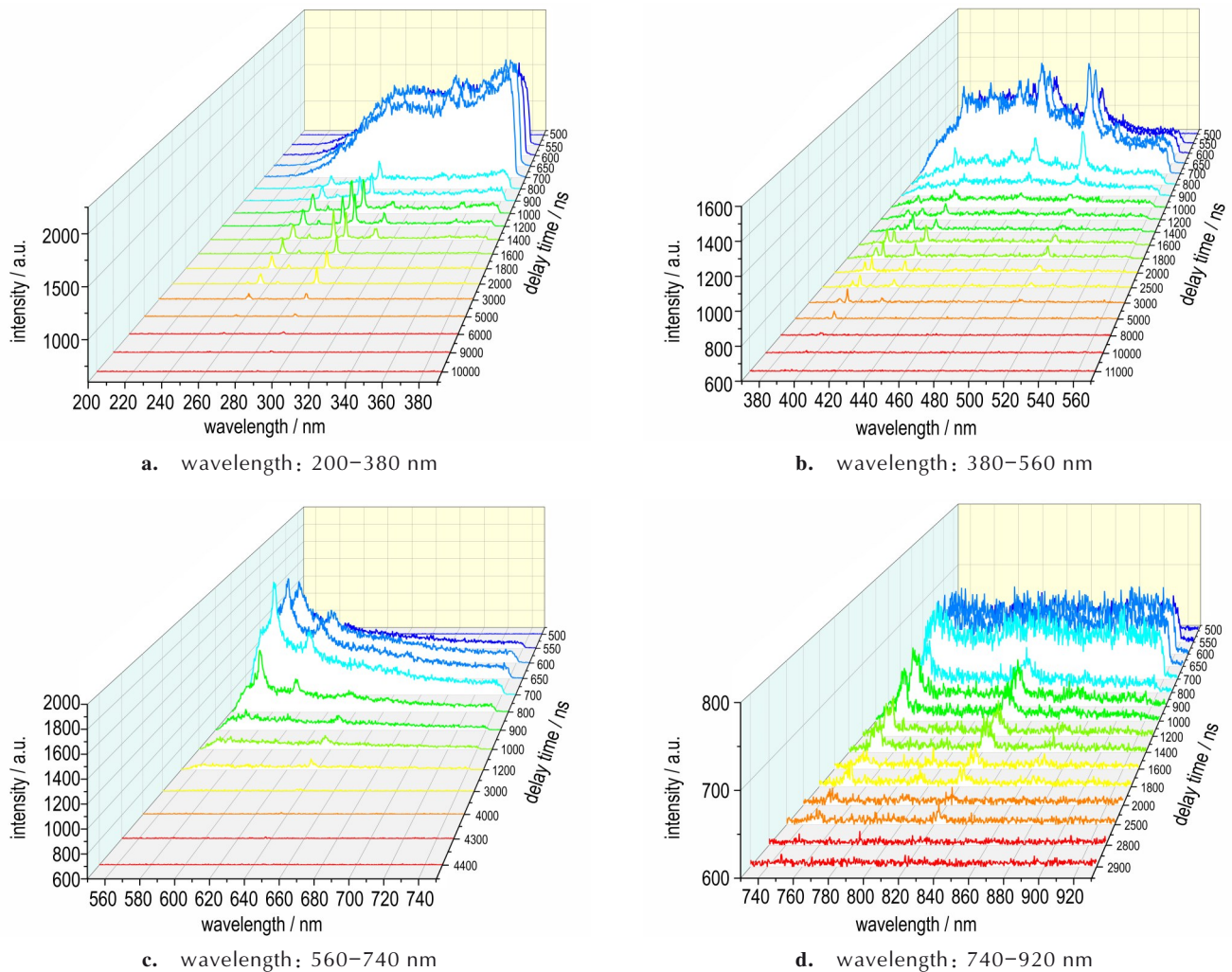


图6 激光溅射氮气中 Si_3N_4 所产生的光谱演化过程

Fig.6 Evolution of plasma spectra generated by laser ablation of Si_3N_4 in nitrogen

子体光谱的演化过程中,存在时间最长的氮等离子体光谱特征峰为 $750.683\text{ nm}(\text{N I})$ 和 $822.622\text{ nm}(\text{N I})$,存在时长约为 1500 ns ,要短于激光溅射氮气中 NaN_3 和 Si_3N_4 所产生 N I 的存在时间。由此,可见靶材会对含氮等离子体的存在时间产生显著的影响。

通过对不同含氮化合物的等离子体光谱演化过程的分析可知,当延迟时间为 700 ns 时,等离子体光谱主要特征峰的强度均达到最大,此时含氮等离子体数量最多,其中 NaN_3 产生的等离子体光谱强度最大,说明相比激光作用于 Si_3N_4 与 P_3N_5 ,相同实验条件下, NaN_3 更容易产生数量较多的含氮等离子体。在延迟时间 $700\text{ ns}\sim 800\text{ ns}$ 时, Si_3N_4 与 P_3N_5 所对应的等离子体光谱强度快速下降,说明在此阶段 Si_3N_4 与 P_3N_5 产生的含氮等离子体快速进入消亡阶段,而 NaN_3 的等离子体光谱强度下降趋势则较为缓慢,说明激光作用于

NaN_3 产生的含氮等离子体具有更好的稳定性。

2.3 等离子体种类存在时间的定义与对比

对于等离子体种类的存在时间的评估,Hassanimatin等^[24]在研究中将 $279.55\text{ nm}(\text{Mg II})$ 特征信号最后出现的延迟时间与该信号出现最大强度的延迟时间之差作为 Mg II 的相对存在时间,此方法忽略了等离子体生长过程中的特征信号,等离子体特征峰信号强度未达到最大说明此时等离子体数量仍在增长,但该等离子体种类已经存在。本研究对Hassanimatin等^[24]人的评估方法做出了修改,对于某一种等离子体,以其光谱特征峰第一次出现的时间作为该等离子体的初始生成时间,最后一次出现的时间作为其消亡时间,消亡时间与初始生成时间之差为该种等离子体的总存在时间。

通过对光谱演化过程进行分析可以获得所产生的

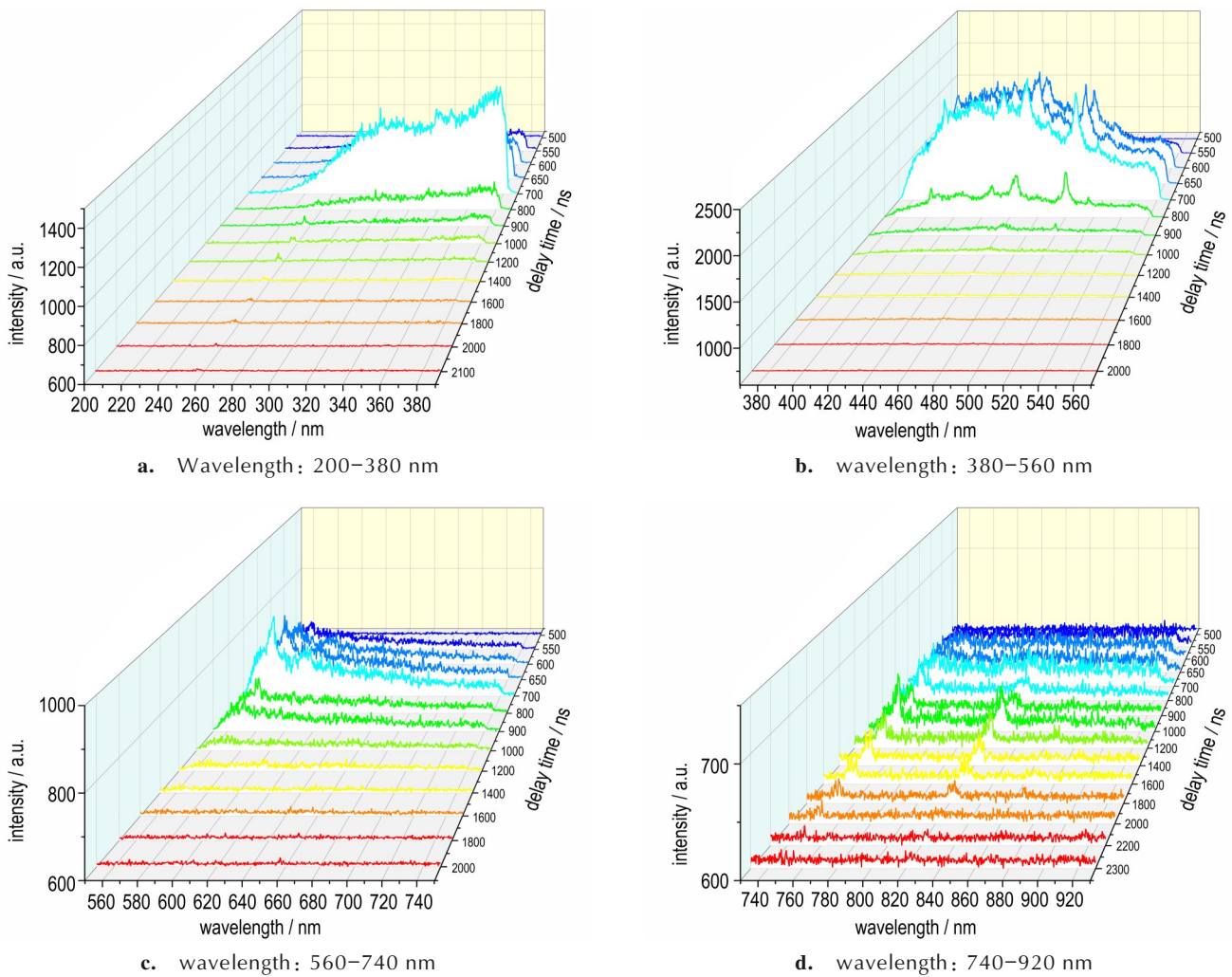


图7 激光溅射氮气中 P_3N_5 所产生的光谱演化过程

Fig.7 Evolution of plasma spectra generated by laser ablation of P_3N_5 in nitrogen

各种等离子体的存在时间。激光分别溅射氮气中的 NaN_3 、 Si_3N_4 和 P_3N_5 产生的等离子体存在时间示意图如图8~10所示。

由图8可知,激光溅射氮气中 NaN_3 所产生的氮等离子体光谱特征峰中,存在时间较长的特征峰336.874 nm(N III)、500.163 nm(N II)、574.654 nm(N I)、593.100 nm(N II)以及822.350 nm(N I)的存在时间分别为19450 ns、28400 ns、39400 ns、39400 ns以及34300 ns。激光溅射氮气中 NaN_3 产生的N I(氮原子)、N II(一价氮离子)和N III(二价氮离子)的最长存在时间分别达到39400,39400 ns和19450 ns,这三种长时间存在的活性粒子会促进氮原子簇形成。处于激发态的氮原子、一价氮离子和二价氮离子会通过化学键或者范德华力等形式与产生的其他含氮中间体结合形成高氮原子簇,这些含氮等离子

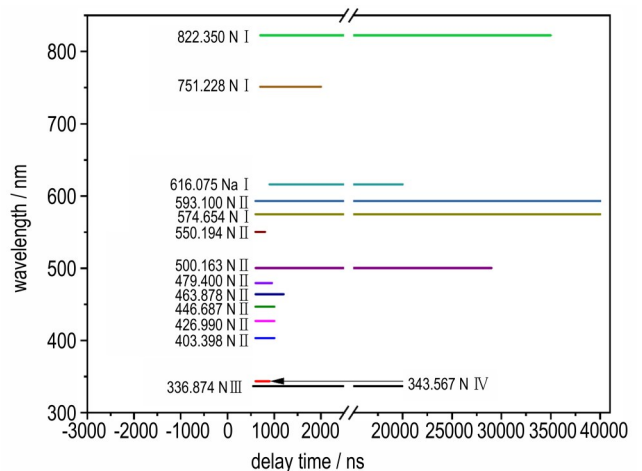


图8 激光溅射氮气中 NaN_3 所产生的不同等离子体的存在时间

Fig.8 Existence time of various plasma species for laser ablation of NaN_3 in nitrogen

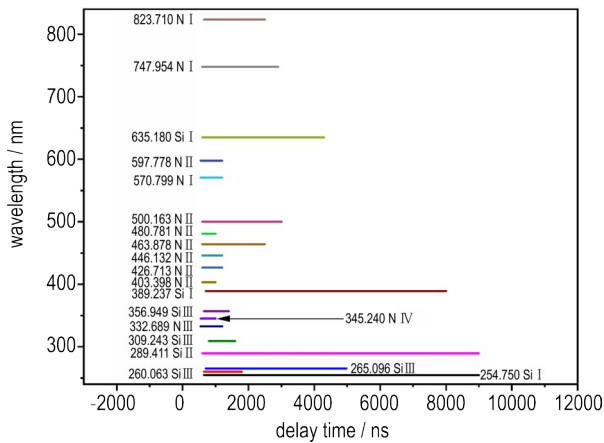


图9 激光溅射氮气中 Si_3N_4 所产生的不同等离子体的存在时间

Fig.9 Existence time of various plasma species for laser ablation of Si_3N_4 in nitrogen

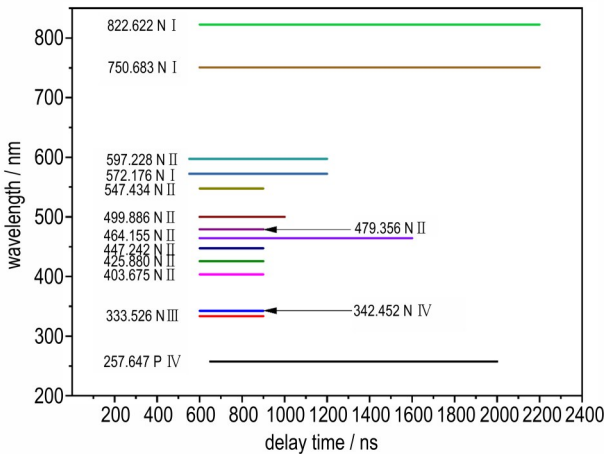


图10 激光溅射氮气中 P_3N_5 所产生的不同等离子体的存在时间

Fig.10 Existence time of various plasma species for laser ablation of P_3N_5 in nitrogen

体存在时间越长,含氮瞬态中间产物相互碰撞的概率越高,前期形成的氮原子簇将会结合更多含氮中间产物形成新的原子簇,如此反复碰撞,原子簇中的氮含量将会不断提高,有利于形成高含氮的原子簇。同时,由图8可知,在延迟时间20000 ns后,616.075 nm(Na I)光谱特征峰将会消失,即活性钠原子已经不存在,活性物质仅有氮原子与一价氮离子,为全氮原子簇的形成提供了可能性。

由图9可知,激光溅射氮气中 Si_3N_4 所产生的氮等离子体特征峰存在时间均未超过3000 ns。同时等离子体在演化后期仅存在硅离子与硅原子,不利于形成高氮原子簇。由图10可知,激光溅射氮气中 P_3N_5 产生的氮等离子体特征峰存在时间均未超过2200 ns,尽

管在演化末期仅存在氮原子这一种活性物质,但是存在时间短,瞬态中间产物相互碰撞的概率低,同样不利于形成高含氮原子簇。

与 NaN_3 相比, Si_3N_4 和 P_3N_5 作为具有强共价键的化合物,在相同的激光能量作用下, NaN_3 在等离子体产生前期所消耗的能量较少,而 Si_3N_4 和 P_3N_5 在等离子体产生前期,为了断开 Si_3N_4 和 P_3N_5 中的强共价键所消耗的能量较多,在含氮等离子体的不断冷却消亡中, Si_3N_4 和 P_3N_5 所产生的氮离子相比于 NaN_3 所产生的氮离子,更早的彻底消亡,导致 Si_3N_4 和 P_3N_5 产生的氮离子存在时间短。

2.4 等离子光谱谱线强度变化

图11是延迟时间为700 ns时激光溅射氮气中不同含氮化合物所产生的等离子体特征光谱强度变化。 NaN_3 四个数据点对应的等离子体特征峰分别为343.567 nm(N IV)、463.878 nm(N II)、500.163 nm(N II)以及574.654 nm(N I); Si_3N_4 的四个数据点对应的等离子体特征峰分别为345.240 nm(N IV)、463.878 nm(N II)、500.163 nm(N II)以及570.799 nm(N I); P_3N_5 的四个数据点对应的等离子体特征峰分别为342.452 nm(N IV)、464.155 nm(N II)、499.886 nm(N II)以及572.176 nm(N I)。

由图11可知,在激光溅射 NaN_3 所产生的N II等离子体信号显著强于 Si_3N_4 和 P_3N_5 ,而三种含氮化合物产生的N IV和N I信号差异不明显。出现这种差异可能与含氮化合物的结构有关, Si_3N_4 和 P_3N_5 有着相似的以Si、P原子为中心,N原子为顶点的四面体骨架结构,这样的四面体再通过顶点或边共享的形式最终形成复杂的晶体结构, Si、P原子和N原子之间以共价键形式连接。而 NaN_3 的结构相对简单,Na和叠氮根以

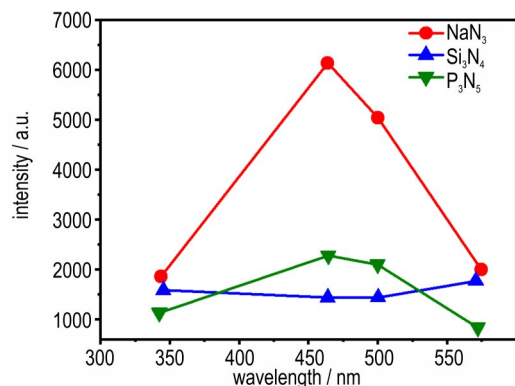


图11 激光溅射氮气中不同含氮化合物所产生的等离子体特征光谱强度变化

Fig.11 Intensity of laser ablation plasma characteristic spectral lines of different nitrogen-containing compounds in nitrogen

离子键形式连接,叠氮根中N和N之间以共价键形式连接,整体呈现为链状^[25-26]。这种结构上的差异会导致 Si_3N_4 和 P_3N_5 表现出的烧蚀阈值较高,而 NaN_3 较低,激光溅射氮气中 Si_3N_4 和 P_3N_5 所产生的等离子体数量较少,同时这些等离子体与靶材上方薄层氮气分子形成的氮等离子体撞击形成的N IV、N II和N I也比较少,造成总体的光谱信号强度较低。

3 结论

本文使用脉冲激光对氮气中的三种典型含氮化合物进行溅射,利用光谱仪获得了溅射过程中所产生的瞬态中间产物等离子体光谱分布。研究了不同含氮化合物对等离子体特征光谱演化过程、存在时间和强度的影响。主要结论如下:

(1) 不同含氮化合物在氮气中由激光溅射产生的等离子体特征峰区别主要来源于含氮化合物中Na、Si和P元素所产生的光谱特征峰,而氮等离子体特征峰的波长基本一致,产生的氮等离子体中主要包含氮原子(N I)、一价氮离子(N II)、二价氮离子(N III)和三价氮离子(N IV)。

(2) 激光溅射 NaN_3 产生的氮等离子体存在时间较长,N I、N II和N III的最长存在时间分别达到39400 ns、39400 ns和19450 ns, Si_3N_4 所产生的氮等离子体存在时间较短,N I和N II的存在时间均未超过3000 ns, P_3N_5 所产生的氮等离子体存在时间最短,不超过2200ns。激光溅射氮气中 NaN_3 所产生的光谱强度较高,产生的N IV、N II和N I峰的数量最多。

(3) 对于 NaN_3 、 Si_3N_4 和 P_3N_5 三种含氮化合物, NaN_3 用作供氮靶材最为合适,氮气中溅射 NaN_3 最有可能产生高氮或全氮原子簇。

参考文献:

- [1] 郎晴,许元刚,林秋汉,等.全氮多氮含能化合物研究进展与应用前景分析[J].中国材料进展,2022,41(2):98-107+139. LANG Qing, XU Yuan-gang, LIN Qiu-han, et al. Research progress and application prospects of total- and multi-Nitrogen energetic compounds [J]. *Materials China*, 2022, 41(2): 98-107+139.
- [2] NIU Shi-feng, LIU Shi-jie, LIU Bo, et al. High energetic polymeric nitrogen sheet confined in a graphene matrix[J]. *Rsc Advances*, 2018, 8(54): 30912-30918.
- [3] ZHUANG Hai-zheng, HUO Si-ming, Alazim S, et al. Synthesis of polymeric nitrogen with non-thermal radio frequency plasma[J]. *Catalysis Today*, 2023, 409: 149-161.
- [4] VALADBEIGI Y. Phosphorus-doped nitrogen clusters (N_nP_m): Stable high energy density materials[J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 645: 195-199.
- [5] GUO Shi-tai, XU Zhen-zhen, GENG Yan-lei, et al. Chair-like N_6^{6-} in AlN_3 with high-energy density [J]. *Chinese Physics B*, 2023, 32(12): 126202.
- [6] 郭琳琳,赵梓彤,隋明宏,等.限域条件下氮分子的高温高压诱导聚合[J].物理学报,2024,73(8):226-232. GUO Lin-lin, ZHAO Zi-tong, SUI Ming-hong, et al. High-pressure high-temperature induced polymerization of nitrogen molecules under restricted condition [J]. *Acta Physica Sinica*, 2024, 73(8): 226-232
- [7] ZHANG Chong, SUN Chen-guo G, HU Bing-cheng, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo- N_5^- in $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$ [J]. *Science*, 2017, 355(6323): 374-376.
- [8] JIANG Shu-qing, Holtgrewe N, Lobanob S S, et al. Metallization and molecular dissociation of dense fluid nitrogen [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2624.
- [9] DING Ke-wei, LI Tao-qi, XU Hong-guang, et al. Mass spectrometry detection of LiN_{12}^+ cluster and theoretical investigation of its structures and stability [J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 747: 137310.
- [10] PILLAI E D, JAEGER T D, DUNCAN M A. IR spectroscopy of $\text{Nb}^+(\text{N}_2)_n$ complexes coordination, structures, and spin states [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(8): 2297-2307.
- [11] 陈永义,鲍立荣,汪辉,等.激光液相烧蚀法制备纳米粒子研究进展 [J].中国激光,2021,48(6):25-42. CHEN Yong-yi, BAO Li-rong, WANG Hui, et al. Research progress in preparation of nanoparticles by laser ablation in liquid [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(6): 25-42
- [12] WANG Shi-Liang, Ledingham K W D, Singhal R P, et al. Studies of silicon-nitride (Si_3N_4) using laser ablation mass spectrometry [J]. *Applied Surface Science*, 1996, 93(3): 205-210.
- [13] ZHANG Wei, SHEN Rui-qi, WU Li-zhi, et al. The formation mechanism of clusters produced by laser ablation of solid sodium azide [J]. *Laser Physics Letters*, 2013, 10(2): 026002.
- [14] 李陶琦,丁可伟,苏海鹏,等.高氮含量钠杂氮团簇的生成与检测 [J].火炸药学报,2020,43(2):145-148. LI Tao-qi, DING Ke-wei, SU Hai-peng, et al. Formation and Detection of Na-doped Nitrogen Clusters NaN_n^+ with High Nitrogen Content [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(2): 145-148.
- [15] 黄荣彬,刘朝阳,黄丰,等.氮原子簇离子的质谱发现 [J].化学通报,1995,(03):39+61. HUANG Rong-bin, LIU Chao-yang, HUANG feng, et al. Mass spectral findings of nitrogen cluster ions [J]. *Chemistry*, 1995, (03): 39+61.
- [16] DING Ke-wei, WANG Peng, ZHOU Wen-li, et al. Polynitrogen clusters interaction with water: experimental and theoretical perspectives [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2023, 56(45): 455301.
- [17] PANGAVHANE S D, HEBEDOVÁ L, ALBERTI M, et al. Laser ablation synthesis of new phosphorus nitride clusters from $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ via laser desorption ionization and matrix assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25(7): 917-924.
- [18] 乌日娜,宁日波,岱钦,等.新型激光器件与LIBS技术 [M].北京:电子工业出版社,2016.

- WU Ri-na, NING Ri-bo, DAI Qin, et al. Novel laser devices and LIBS technology [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2016.
- [19] 谷艳红, 赵南京, 马明俊, 等. LIBS技术在污染土壤重金属含量分布测量中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(3): 982-989.
- GU Yan-hong, ZHAO Nan-jing, MA Ming-jun, et al. Mapping analysis of heavy metal elements in polluted soils using Laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(3): 982-989.
- [20] 贾尧, 赵南京, 刘文清, 等. 基于LIBS技术的水体重金属连续在线检测方法[J]. 中国激光, 2018, 45(6): 276-281.
- JIA Yao, ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, et al. Continuous online detection method of heavy metals in water based on LIBS technology [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(6): 0611001
- [21] 余洋, 赵南京, 孟德硕, 等. 基于偏振分辨LIBS技术的土壤重金属检测研究[J]. 中国激光, 2018, 45(8): 267-272.
- YU Yang, ZHAO Nan-jing, MENG De-shuo, et al. Detection of heavy metals in soil based on polarization resolved LIBS technique [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(8): 0811001.
- [22] HAYNES W M L D R, BRUNO T J. CRC handbook of chemistry and physics [M]. Boca Raton: CRC press, 2016.
- [23] 王静鸽. 激光诱导等离子体的时间和空间演变特性研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.
- WANG Jing-ge. Characterisation of the temporal and spatial evolution of laser-induced plasmas [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2014.
- [24] HASSANIMATIN M M, TAVASSOLI S H. Experimental investigation of effective parameters on signal enhancement in spark assisted laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Physics of Plasmas*, 2018, 25(5): 053302.
- [25] 张晓冬. 基于第一性原理的 P_3N_5 材料掺杂改性研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2020.
- ZHANG Xiao-dong. Study on doping modification of P_3N_5 Based on First Principles [D]. Xi'an: Xidian University, 2020.
- [26] NGUYEN M T, SENGUPTA D, HA T-K. Another look at the decomposition of methyl azide and methanimine: how is HCN formed? [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(16): 6499-6503.

Plasma Characteristics of Typical Nitrogen-containing Compounds in Nitrogen Atmosphere

LIU Hai-qing^{1,2}, XIANG Shu-jie³, FANG Pu-yixing^{1,2}, LI Chun-tian^{1,2}, SHEN Rui-qi^{1,2}, ZHANG Wei^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Micro-Nano Energetic Devices Key Laboratory of MIIT, Nanjing 210094, China; 3. Northern Special Energy Group Co., Ltd. Xi'an Qinghua company, Xi'an 710025, China)

Abstract: Nitrogen-containing compounds, acting as nitrogen donors, directly influence the types of high nitrogen compounds formed under laser irradiation. To understand the impact of various nitrogen-containing compounds on the formation of high-nitrogen compounds, three representative compounds NaN_3 , Si_3N_4 and P_3N_5 were ablated using a pulsed Nd: YAG laser in a nitrogen atmosphere. The plasma characteristics and the evolution of the transient intermediates generated by laser sputtering were investigated by transient spectrometer. The findings indicate that the laser ablation of NaN_3 yields the highest number of nitrogen atoms (N I), monovalent nitrogen ions (N II), and trivalent nitrogen ions (N III), with the longest duration of nitrogen plasma. The lifetimes of N I, N II, and N III reached 39,400 ns, 39,400 ns, and 19,450 ns, respectively. Among the three nitrogen donors, the laser ablation of NaN_3 in a nitrogen atmosphere is most likely to result in the formation of high-nitrogen or all-nitrogen compounds.

Key words: spectroscopy; pulsed laser; nitrogen-containing compounds; nitrogen plasma

CLC number: TN2

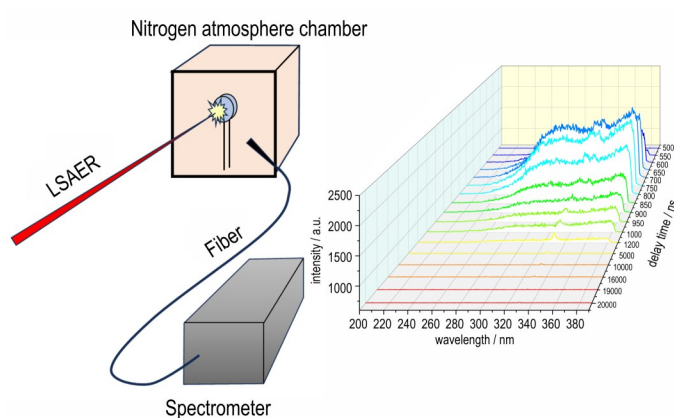
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024101

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 12074187)

(责编: 高毅)

图文摘要:



A variety of nitrogen-containing compounds were ablated by laser under a nitrogen atmosphere. The plasma characteristics of these typical nitrogen-containing compounds in the nitrogen environment were investigated using laser-induced breakdown spectroscopy. The potential effects on the subsequent formation of nitrogen atom clusters were examined from the plasma formation stage of these typical nitrogen-containing compounds during laser ablation.