

文章编号: 1001-3806(2013)01-0093-04

基于 LIBS 技术的黄铜等离子体特征参量的研究

赵小侠¹, 罗文峰², 张相武¹, 李院院¹, 杨森林¹

(1. 西安文理学院 物理学与光电工程系, 西安 710065; 2. 西安邮电大学 电子工程学院 光电子技术系, 西安 710121)

摘要: 为了减小测量误差, 采用改进的 Boltzmann 方法和 Lorentz 函数拟合方法, 迭代计算得到黄铜等离子体的电子温度是 6051K, 拟合 Cu I 324.75nm 得到等离子体的电子密度是 $3.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。结果表明, 经过 9 次迭代, 电子温度的线性相关系数由 0.73 提高到 0.98; 经过 15 次叠加, 电子密度的拟合相关度由 0.90 提高到 0.96。这一结果对于精确求解等离子体的特征参量是有帮助的。

关键词: 激光技术; 等离子体特征参量; 迭代玻尔兹曼方法; 黄铜

中图分类号: O53 文献标识码: A doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2013.01.023

Measurement of brass plasma parameters based on laser-induced breakdown spectroscopy

ZHAO Xiao-xia¹, LUO Wen-feng², ZHANG Xiang-wu¹, Li Yuan-yuan¹, YANG Sen-lin¹

(1. Department of Physics and Opto-Electronic Engineering, Xi'an University of Arts and Science, Xi'an 710065, China; 2. Department of Photo-Electric Technology, School of Electronic Engineering, Xi'an University of Posts & Telecommunications, Xi'an 710121, China)

Abstract: In order to minimize the measurement errors, an improved iterative Boltzmann plot method and Lorentz fitting method were used. The electron temperature T_e in brass plasma was 6051K with the iterative calculation, and the electron density N_e of $3.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ was inferred from the Stark broadened profile of Cu I 324.75nm. The results show that the correlation coefficient is increased from 0.73 to 0.98 after 9 iterations in calculation of T_e , and the correlation coefficient increases from 0.90 to 0.96 after 15 averaged numbers in calculation of N_e . The results are helpful to accurately calculate the parameters of plasma.

Key words: laser technique; plasma parameters; iterative Boltzmann plot; brass

引 言

20 世纪后期发展起来的激光诱导击穿光谱 (laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) 技术是一种全新的物质元素分析方法^[1]。LIBS 工作原理是基于高功率激光与物质相互作用, 产生瞬态等离子体, 通过对等离子体的发射光谱的研究, 达到对样品的定性和定量分析的一种原子发射光谱技术^[1]。其突出特点是分析速度快、操作简便、对样品损伤小, 并且可以对多种元素成分同时进行分析等^[2]。LIBS 技术作为一种实时、在线、无接触检测技术可以被广泛地应用于燃烧、冶金、污染物检测、艺术品鉴定以及未来深空探测等领域^[3]。

虽然等离子体的产生较为简单, 但是激光诱导等离子体的形成过程却是一个十分复杂的非线性过程, 不仅与所用激光器的参量有关 (激光波长、脉宽、模式、脉冲能量等), 还与被测物质的性能有关 (光热性能), 同时物质所处环境也直接影响分析结果^[4]。目前, 没有任何一个模型可以完整地描述强激光与物质的相互作用过程, 因此, 对该过程的深入研究十分重要。另一方面, 文献中给出的元素谱线参量误差较大, 数据处理方法的研究就显得尤为必要。

本文中实验研究了 1064nm 激光与黄铜合金的作用过程, 重点分析了激光诱导铜等离子体的特征参量 (电子温度和电子密度), 同时提出了改进的 Boltzmann 方法。此外, 作者还分析了信号的叠加效应对提高数据精度的影响。

1 实验装置

实验系统如图 1 所示, 由脉冲光源产生系统、被测样品系统、光谱探测系统和计算机控制系统四部分组成。激光光源采用调 Q Nd:YAG 脉冲激光器 (频率

基金项目: 西安市科技计划项目——西安文理学院科研创新基金资助项目 (CX1134WL02); 陕西省教育厅科学研究计划资助项目 (12JK1108)

作者简介: 赵小侠 (1970-), 女, 博士, 副教授, 现主要从事激光技术的应用研究。

E-mail: zxx_luo@126.com

收稿日期: 2012-05-30; 收到修改稿日期: 2012-06-18

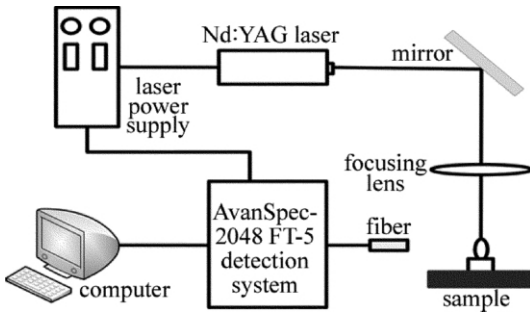


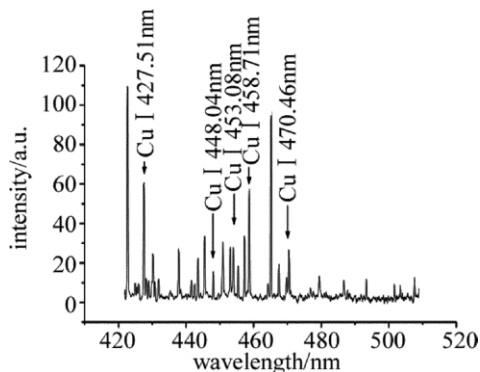
Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

1Hz, 脉冲宽度 19.7ns, 波长 1064nm, 脉冲能量 81mJ, 型号 SGR, Beamtech Optonics 公司生产) 激光光束经石英透镜($f=150\text{mm}$) 聚焦到黄铜表面, 用以击穿样品产生等离子体。为了保证信号的稳定性, 透镜至样品的距离略小于透镜焦距, 激光功率密度约为 $3.27\text{GW}/\text{cm}^2$ 。光谱仪是快触发型 5 通道光谱仪 AvanSpec-2048FT-5-RM (Avantes, Holland 公司生产), 一端为 1 个接头用于信号探测, 另一端为 5 个接头用于连接光谱仪各通道, 光谱仪的触发信号来自激光器的调 Q 输出信号。光谱仪光谱覆盖范围为 $200\text{nm} \sim 720\text{nm}$, 分辨率是 $0.06\text{nm} \sim 0.08\text{nm}$ (2400 刻线/mm ~ 1800 刻线/mm) 所测样品光谱信息的采集、处理与分析由光谱仪自带分析软件完成。本实验在实验室自然条件下进行。同时为了数据处理方法的研究, 实验中采用单脉冲信号采集。

2 实验结果与分析

2.1 激光诱导铜等离子体光谱

图 2 是实验中得到的激光诱导黄铜等离子体的部分光谱图 ($420\text{nm} \sim 510\text{nm}$)。在激光与黄铜合金相互作用初期 (小于 1ns), 等离子体存在强的连续背景辐射 (电子的自由自由跃迁和自由束缚跃迁), 随着等离子体的膨胀和冷却, 背景辐射迅速衰减, 铜元素特征谱线逐渐显现出来^[5]。由于背景辐射和铜元素特征谱线的衰减速度不同, 因此在探测时需要一个延迟装置来控制脉冲的激发和开始探测之间的延迟时间, 从而

Fig. 2 Section ($420\text{nm} \sim 510\text{nm}$) of the emission spectra of laser-induced brass plasma

得到较大信号背景辐射比^[5]。实验中的时间延迟由光谱仪所带软件进行设置, 并取延迟时间为 $5\mu\text{s}$, 积分时间是光谱仪能提供的最小值 2ms 。光谱仪所需触发信号来自于激光器的 Q 信号。

图 2 中铜原子谱线的标注, 以原子光谱标准与技术、数据库中相关数据和光谱仪所带的谱线分析软件为依据^[6]。本实验中所用到的铜原子谱线的有关参量见表 1。

Table 1 Physical parameters for Cu I transitions

species	wavelength/nm	E_m/cm^{-1}	$A_{mn}/10^7\text{s}^{-1}$	g_m
	222.57	58155	7.21	6
	229.38	54768	5.75	4
	324.75	30812	13.9	4
	329.05	71203	40	10
	402.26	55413	2.47	4
	406.26	55413	8.02	6
Cu I	427.51	62431	18.64	8
	453.08	52832	4.26	2
	453.97	63560	16.05	4
	458.71	62915	21.03	6
	470.46	62431	4.98	8
	510.55	30812	0.2	4
	578.21	30570	0.89	2

2.2 激光诱导铜等离子体温度的求解

激光诱导等离子体是一个高温高密度体系, 各种粒子间相互激烈碰撞, 最终达到局部热力学平衡状态 (local theronodynamic equilibrium, LTE)^[2]。局部热平衡意味着在某点附近的等离子体的性质完全由该点的温度确定, 而且原子或离子在各个能级上的布局数满足 Boltzmann 分布^[7]:

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{A_{mn}g_m}\right) = -\frac{1}{K_B T} E_m + \ln\left(\frac{CF}{U}\right) \quad (1)$$

式中 I 是谱线强度, λ 是谱线波长, A_{mn} 是谱线的自发辐射跃迁几率, g_m 是谱线上能级能量 E_m 的简并度或称为统计权重; K_B 为玻尔兹曼常数, T 为热平衡温度或统称为电子温度, C 为研究粒子含量, F 为实验因子, U 为配分函数。

以 $\ln[I\lambda/(hcA_{mn}g_m)]$ 为纵坐标, E_m 为横坐标, 做一条玻尔兹曼斜线, 通过斜率就可以得到等离子体的电子温度。通常的作法是, 选取尽可能多的同一元素处于相同电离态的发射谱线进行线性拟合, 而且所测谱线对应上能级激发能能量差越大, 得到的结果越精确^[8]。但是文献中给出的谱线的自发辐射跃迁几率差别很大, 由此给等离子体的电子温度的计算带来很大误差。为了提高电子温度的计算精确, 作者采用改进的 Boltzmann 方法。以铜元素为例阐述其原理如下: 第 1 步, 预选 21 条铜原子发射谱线做 Boltzmann 分

布图(见图 3),数据点基本上都满足 Boltzmann 分布,由于谱线强度测量误差,更主要的是谱线的自发辐射跃迁几率 A_{mn} 的不确定性带来的误差使得数据点分布较为离散,Boltzmann 斜线拟合的相关系数 R 仅为 0.73009,有理由认为由该斜线得到的等离子体温度准确度不高。第 2 步,计算出每个数据点到 Boltzmann 斜线的距离 d ,并将最大距离 d_{max} 所对应的那个数据点剔除掉,重新进行线性拟合,直到相关系数大于 0.98 时停止迭代。图 4 是迭代了 9 次后的 Boltzmann 图,相关系数为 0.98094,此时得到的等离子体的电子温度是 6051K。图 5 是线性拟合相关系数和电子温度 T_e 随迭代次数的变化图,可以看出,随着迭代次数的增加,相关系数不断提高,同时电子温度变得越来越稳定。改进的 Boltzmann 方法可以降低谱线强度测量以及自发辐射跃迁几率的不确定性带来的误差,从而提高电子温度求解的精确度。

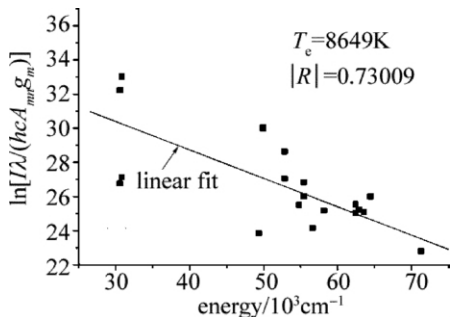


Fig. 3 Boltzmann plot with 21 Cu I emission lines in laser-induced brass plasma with the fitting correlation coefficient $R = 0.73009$

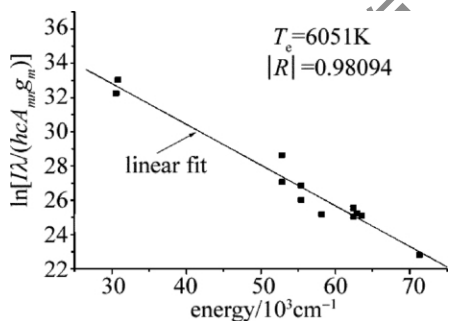


Fig. 4 Boltzmann plot with 21 Cu I emission lines in laser-induced brass plasma after 9 iterative times with the fitting correlation coefficient $R = 0.98094$

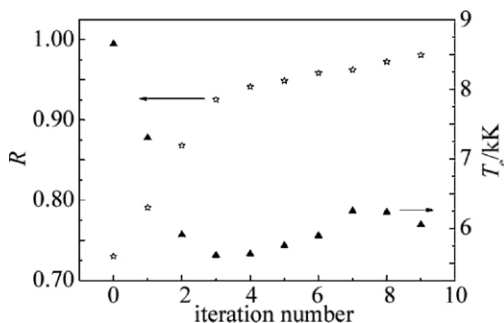


Fig. 5 Variation of correlation coefficient and plasma temperature versus the iteration number for Cu I emission lines in laser-induced copper plasma

2.3 激光诱导铜等离子体电子密度的求解

电子密度 N_e 是描述等离子体的重要参量,可以通过测量谱线的半峰全宽 (full width half maximum, FWHM) 来进行计算^[2]。在激光诱导等离子体中,引起谱线展宽的机制主要有 Stark 效应、Doppler 效应和仪器展宽等,而以 Stark 效应为主^[2]。按照 Stark 展宽理论,激光诱导等离子体中谱线的展宽主要取决于电子对辐射原子的碰撞,离子准静态库仑场引起的展宽只是作为一种修正^[9]。在忽略离子展宽修正的情况下,谱线的 FWHM 与电子密度成正比^[10]:

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

式中 ω 是电子碰撞参量^[11]。Stark 展宽的谱线线型主要是 Lorentz 型。Lorentz 函数表达式为^[12]:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad (3)$$

式中 w 是半峰全宽 A 是谱线的积分强度 x_c 是中心波长 y_0 是背景辐射强度。

图 6 是铜原子谱线 324.75nm 谱线图,它由 15 个单脉冲信号叠加而成,实线是 Lorentz 拟合曲线,相关系数平方值是 0.96186,谱线半峰全宽是 0.36nm,扣除仪器展宽效应,按照 (2) 式,可以求出激光诱导的黄铜等离子体中的电子密度是 $3.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。

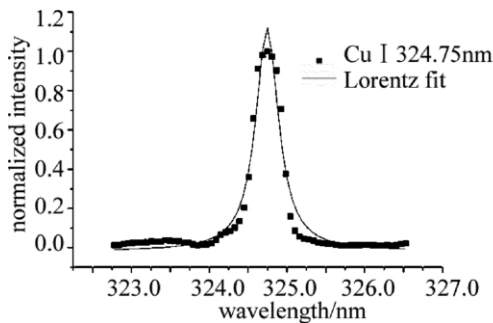


Fig. 6 Stark broadened profile of Cu I 324.75nm in laser-induced brass plasma

图 7 是 Lorentz 拟合相关系数平方和铜谱线

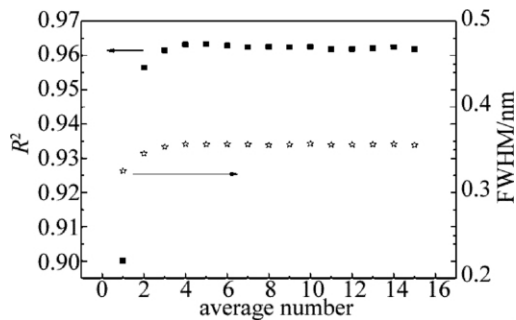


Fig. 7 Variations of correlation coefficient and FWHM for the Lorentz fitting versus the averaged number for Cu I 324.75nm in laser-induced brass plasma

(324.75nm) 半峰全宽 (full width at half maxima, FWHM) 随脉冲信号平均次数的变化关系。随着脉冲信号平均次数的增加, Lorentz 拟合相关系数变大, 同时谱线半峰全宽计算的精确度越来越高。这说明, 在 LIBS 技术中, 采用信号平均模式有利于平滑掉信号的随机误差, 从而提高数据的精确度。

2.4 局部热力学平衡分析

在利用玻尔兹曼图求解等离子体电子温度的时候, 假设等离子体处于局部热力学平衡状态。要满足热力学平衡状态, 激光诱导的等离子体必须具有足够高的电子密度, 这样才能通过电子、离子和原子之间的相互碰撞, 在时间和空间上达到某种局部热力学平衡状态。理论分析表明, 达到热力学平衡状态至少所需电子密度的计算公式为^[10]:

$$N_e (\text{cm}^{-3}) \geq 1.4 \times 10^{14} T^{1/2} (\text{eV}) [\Delta E (\text{eV})]^3 \quad (4)$$

式中, ΔE 是上下能级能量差。实验中所用到的谱线中, Cu I 222.57nm 的能级差最大 (5.57eV), 结合求得的电子温度是 6051K, 要想满足 LTE, 所需电子密度最小值是 $1.74 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 该值远小于由谱线 Stark 展宽计算出的电子密度 $3.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 因此, 在目前实验条件下, 激光诱导的黄铜等离子体满足局部热力学平衡状态。

3 结论

研究了激光诱导的黄铜等离子体的特征参量 (电子温度、电子密度)。为了减小测量误差和谱线自发辐射跃迁几率不确定性带来的计算误差, 提出并采用了改进的 Boltzmann 方法求解等离子体的电子温度, 经过 9 次迭代, 线性相关系数由 0.73 提高到 0.98, 同时求得等离子体的电子温度为 6051K。通过 Lorentz 拟合铜原子谱线 (324.75nm) 得到的电子密度是 $3.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 远高于 LTE 所需的值 $1.74 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 证明激光诱导产生的黄铜等离子体满足局部热力学平衡。

另外还证明了采用信号叠加模式有利于提高数据的精确度。

衷心感谢中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室的大力支持。

参考文献

- [1] KEARTON B, MATTLEY Y. Laser-induced breakdown spectroscopy: sparking new applications [J]. *Nature Photonics*, 2008, 2: 537-540.
- [2] CREMERS D A, RADZIEMSKI L J. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy [M]. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2006: 1-50.
- [3] LIU X Y, WANG Z Y, HAO L Q, *et al.* Application of laser induced breakdown spectroscopy technology in biomedicine field [J]. *Laser Technology* 2008, 32(2): 134-136 (in Chinese).
- [4] MIZIOLEK A W, PALLESCHI V, SCHECHTER I. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications [M]. New York, USA: Cambridge University Press, 2006: 1-90.
- [5] PASQUINI C, CORTEZ J, SILVA L M C, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2007, 18(3): 463-512.
- [6] National Institute of Standards and Technology. NIST atomic spectra database [DB/OL]. (2011-11-01). <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>.
- [7] ELHASSAN A, GIAKOUAKI A, ANGLOS D, *et al.* Nanosecond and femtosecond laser induced breakdown spectroscopic analysis of bronze alloys [J]. *Spectrochimica Acta* 2008, B63(4): 504-511.
- [8] AYDIN U, ROTH P, GEHLEN C D, *et al.* Spectral line selection for time-resolved investigation of laser-induced plasmas by an iterative Boltzmann plot method [J]. *Spectrochimica Acta*, 2008, B63(10): 1060-1065.
- [9] GRIEM H R. Spectral line broadening by plasmas [M]. New York, USA: Academic Press, 1974: 93-99.
- [10] ABDEL L G, IMAM X. A study of the laser plasma parameters at different laser wavelengths [J]. *Spectrochimica Acta*, 2002, B57(7): 1155-1165.
- [11] le DROGOFF B, MARGOT J, VIDAL F, *et al.* Influence of the laser pulse duration on laser-produced plasma properties [J]. *Plasma Sources Science Technology* 2004, 13(2): 223-230.
- [12] ZENG X Z, MAO S S, LIU C Y, *et al.* Plasma diagnostics during laser ablation in a cavity [J]. *Spectrochimica Acta* 2003, B58(5): 867-877.