

doi:10.3788/gzxb20134212.1392

# 碳室约束对激光诱导金属等离子辐射特性的影响

陈金忠, 马瑞玲, 王敬, 李旭, 苏红新

(河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

**摘要:** 为了提高激光诱导击穿光谱质量, 获得优化的实验条件, 以不锈钢样品为靶材, 采用高能量铷玻璃脉冲激光烧蚀样品, 由多功能组合光栅光谱仪和计算机采集系统记录光谱, 分析了激光等离子体在有或无碳室约束条件下的辐射强度变化情况. 通过测量电子温度和电子密度, 探讨了激光诱导等离子体辐射的增强机理. 实验结果表明, 当采用内径为 4.0 mm、高度为 9.0 mm 的小型碳室约束激光等离子体时, 其发射光谱强度和信噪比均有大幅提高, 电子温度和电子密度也有所上升. 可见, 利用这种空间约束方法能够有效地改善激光光谱质量.

**关键词:** 激光诱导击穿光谱; 小型碳室; 光谱强度; 信噪比; 电子温度; 电子密度

中图分类号: O433.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2013)12-1392-5

## Effect of Carbon Chamber Spatial Confinement on Metallic Laser Plasma Radiation

CHEN Jin-zhong, MA Rui-ling, WANG Jing, LI Xu, SU Hong-xin

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

**Abstract:** In order to improve the quality of laser-induced breakdown spectroscopy and derive the optimal experiment condition, the change of the radiation intensity of laser-induced stainless steel plasma with and without a small carbon chamber is analyzed, which is excited by a high energy rubidium glass pulsed laser. The mechanism of the laser induced plasma radiation intensity is discussed by measuring the electron temperature and electron density. The results show that when laser plasma is confined by a small carbon chamber with the height 9.0 mm and the internal diameter 4.0 mm, the spectral line intensities and signal-to-noise ratio of the sample elements increase substantially. So the spectral quality can improve effectively by using the method of spatial confinement.

**Key words:** Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS); Small carbon chamber; Spectral intensity; Signal-to-Noise Ratio(SNR); Electron temperature; Electron density

## 0 引言

钢铁中的元素成分及其含量对材料本身的工艺性能和应用性能起着决定性作用. 因此, 快速、准确地检测钢铁中的元素成分, 为研究和评价材料性能提供科学依据尤为重要.

激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术作为一种新的物质成分检测手段, 具有样品预处理简单、操作快捷、检测成

本低、可对多种元素实时在线分析等优点, 已经在冶金工业<sup>[1-2]</sup>、地质分析<sup>[3-4]</sup>、生物医学<sup>[5-6]</sup>和环境监测<sup>[7-8]</sup>等多个领域得到了应用. 在金属材料分析方面, Hiroyuki 等<sup>[9]</sup>使用 Q 开关 Nd:YAG 激光烧蚀钢样品, 通过对比缺陷部分和常规部分的元素成分, 发现了有缺陷的镀锌钢板, 证明激光诱导击穿光谱技术可以快速表征钢中缺陷. 因此在炼钢过程中, 有可能迅速采取合适措施, 从而提高钢的质量和产量. Inakollu 等<sup>[10]</sup>应用 LIBS 技术分析铝合金, 对比研

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61205180)和河北省自然科学基金(No. A2006000951)资助

第一作者: 陈金忠(1954—), 男, 教授, 主要研究方向为激光等离子体光谱技术. Email: chenjinzhongcn@126.com

收稿日期: 2013-04-15; 录用日期: 2013-05-21

究了传统的标定法和人工神经网络法测定铝合金中的元素 Cr、Mg、Cu 和 Fe 含量的分辨准确度的不同,实验表明人工神经网络方法在 75% 的实验中优于传统的标定法. 与其他常用光谱分析方法比较,虽然 LIBS 技术在物质成分检测方面具有诸多优势,但是尚存在检出限较差、检测灵敏度偏低的问题.

为了进一步优化实验条件,提高激光诱导击穿光谱质量,人们提出了双脉冲激光激发样品<sup>[11-12]</sup>、在激光等离子体附近加磁场<sup>[13]</sup>、利用坑洞约束<sup>[14]</sup>以及光电双脉冲<sup>[15]</sup>等技术手段,均取得了较好的效果. 本文以不锈钢样品为靶,采用自制的小型碳室对激光等离子体进行空间约束,用以提高等离子体的辐射强度,并且通过测量电子温度和电子密度,讨论了等离子体辐射增强的机理.

## 1 实验

### 1.1 仪器与工作条件

实验采用 NDZ-10 型钕玻璃脉冲激光器输出的高能激光烧蚀不锈钢样品,激光波长 1064 nm,脉冲能量 5.2 J,脉冲宽度 700 μs,重复频率为每 3 分钟 1 次. 激光束经过反射镜反射后由石英透镜( $f=130$  mm)聚焦到样品表面,提供约  $1.50 \times 10^7$  W/cm<sup>2</sup> 的功率密度. 利用 WDS-多功能光栅光谱仪进行分光,光栅刻线 1 200 L/mm,闪耀波长 250 nm,工作光谱区 200~900 nm,入射狭缝宽度 60 μm. 激光诱导等离子体辐射由石英透镜( $f=79$  mm, 1:1 成像)聚焦到光谱仪入射狭缝上,经过光谱仪分光后由 CCD 探测器接收光谱信号,并由计算机系统软件处理数据. 实验装置如图 1.

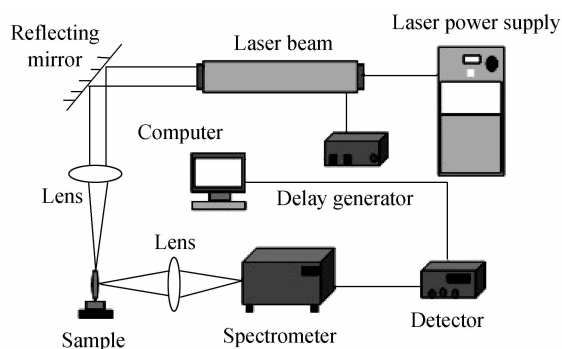


图 1 实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

### 1.2 实验方法

实验材料为国家不锈钢标样(编号:GBW(E) 010203),经过粒度为 360 目的砂纸打磨后,用乙醇清洗风干后备用. 样品位于一个三维可调平台上,小能量的 He-Ne 激光器配合 CCD 作为监视系统,精

确瞄准激光作用于样品表面的位置. 用于约束激光等离子体的小型碳室如图 2 所示,碳室顶上有直径为 2.3 mm 的小孔,使得激光能量全部通过小孔到达样品表面;碳室有宽 2.6 mm 的狭缝,保证等离子体辐射经过聚焦透镜照射到光谱入射狭缝上. 为了简化工作条件,使得 LIBS 技术便于推广,实验过程未考虑激光脉冲延时. 实验数据为五次测量取平均值.

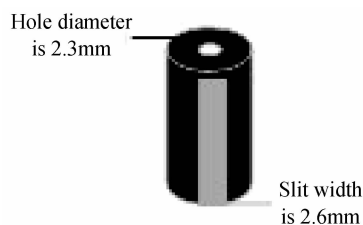


图 2 小型碳室示意图

Fig. 2 Schematic diagram of small carbon

## 2 结果与讨论

### 2.1 等离子体的形貌特征

通过优化实验条件来增大激光诱导等离子体的辐射强度,提高光谱质量,对于改善 LIBS 技术的分析准确度和精密度具有重要意义. 当高能激光作用于靶材料时,靶表面被烧蚀产生原子、离子、自由电子和团簇等,形成高温高密度等离子体. 通过比较等离子体的形貌,能够在一定程度上了解小型碳室对等离子体的作用情况. 本实验是在暗室条件下,利用奥林巴斯(OLYMPUS) SP-550UZ 型数码相机拍摄了无小型碳室约束和有小型碳室(内径 4.0 mm,高度 9.0 mm)约束情况下的等离子体照片,物像比例为 1:1,如图 3.

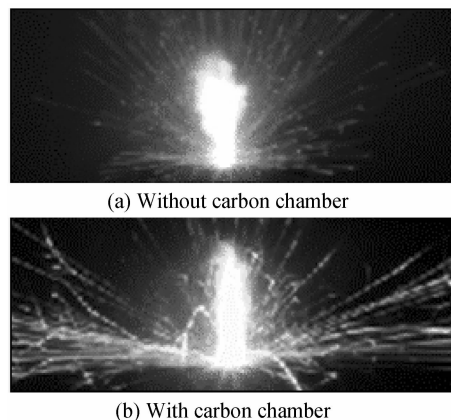


图 3 无小型碳室和有小型碳室约束条件下的激光等离子体照片

Fig. 3 Photographs of laser plasma without carbon chamber and with carbon chamber

比较图 3 中照片可以看出,无小型碳室作用时,激光诱导等离子体处于一种自由膨胀状态,而且等离子体直径沿其轴向逐渐变大;在有碳室约束的条

件下,等离子体羽透过小室的侧缝产生了强烈的喷溅,等离子体柱直径基本不变,而尾羽要比无小型碳室约束时的小而且明亮.可见,采用碳室约束手段能够使得激光诱导等离子体中样品粒子密度增大,温度升高,发射光谱会增强.这一方面是因为小型碳室限制了等离子体的扩散,提高了等离子体的能量密度;另一方面是小型碳室内壁将等离子体膨胀过程中所形成的冲击波又反射回到等离子体区域,导致温度进一步升高,粒子之间碰撞几率增大,高能态原子数增多<sup>[16]</sup>.

## 2.2 小型碳室尺寸对 LIBS 信号的影响

### 2.2.1 LIBS 信号随碳室内径的变化

实验利用光谱分析系统采集了 390~415 nm 波段的激光诱导等离子体发射光谱,选择了四种元素谱线 Fe I 397.521 nm(能级  $3d^6 4s 4p \rightarrow 3d^6 4s 5s$  跃迁)、Mn I 403.449 nm(能级  $3d^5 4s^2 \rightarrow 3d^5 4s 4p$  跃迁)、Co I 405.818 nm(能级  $3p^6 3d^8 4s \rightarrow 3p^6 3d^7 4s 4p$  跃迁)和 Ti I 412.164 nm(能级  $3d^2 4s^2 \rightarrow 3d^2 4s 4p$  跃迁)作为分析线,如图 4.

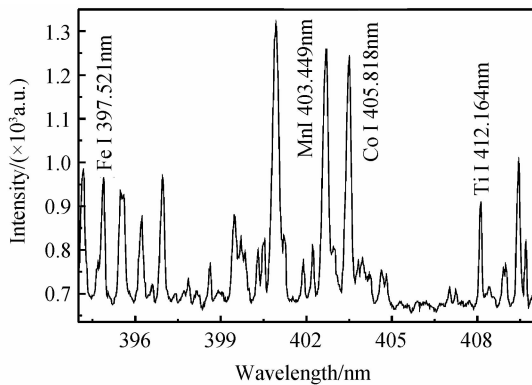


图 4 不锈钢样品等离子体发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of laser plasma on stainless steel

为了考察碳室内径变化对激光等离子体发射光谱的影响,采用高度为 11.0 mm,内径分别为 3.2、3.6、4.0、4.4 和 4.8 mm 的小型碳室对不锈钢样品等离子体进行限制,并与无小型碳室时的情况进行比较.绘制的谱线强度和光谱信噪比(Signal-to-Noise Ratio, SNR)随碳室内径的变化曲线如图 5.

从图 5(a)看出,随着小型碳室内径的不断增大,等离子体发射光谱强度呈现出先增大后减小的变化趋势,并且在碳室内径为 4.0 mm 时光谱强度达到了最大值.计算表明,在碳室高度为 11.0 mm、内径为 4.0 mm 的实验条件下,样品元素 Fe、Mn、Co 和 Ti 的光谱线强度比无碳室约束时的分别提高了 72.57%、76.00%、70.30% 和 69.39%,这为减少或避免微弱光谱信号的测量创造了条件.

光谱 SNR 是光谱线强度与光谱背景噪音强度之比,其大小是衡量激光光谱质量的重要指标,也决

定了用 LIBS 技术检测样品中微量元素的能力.图 5(b)表明,SNR 随着小型碳室内径的变化规律与光谱强度的类似.计算可知,当碳室高度为 11.0 mm、内径为 4.0 mm 时,样品元素 Fe、Mn、Co 和 Ti 的光谱信噪比比无碳室约束时的分别提高了 31.36%、39.98%、35.50% 和 32.85%,这对于降低光谱分析检出限,顺利完成金属材料中低含量成分的检测具有重要意义.

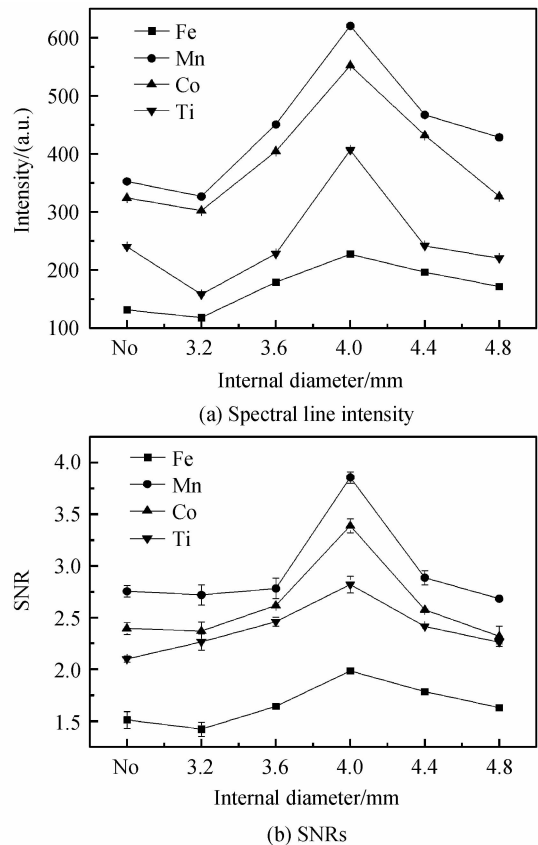


图 5 光谱强度和信噪比随碳室内径的变化

Fig. 5 The changes of spectral line intensities and SNRs with the internal diameter

### 2.2.2 LIBS 信号随碳室高度的变化

小型碳室高度的改变,对激光诱导等离子体发射光谱特性有着明显影响.按照前边的实验方案,在碳室内径确定为 4.0 mm 时,分别以 7.0、9.0、11.0、13.0、15.0 和 17.0 mm 的尺寸改变碳室高度,测量了不同实验条件下的光谱数据.结果表明,随着小型碳室高度的增大,激光等离子体的辐射光谱强度和 SNR 均呈现出先增大后减小的变化规律,并且在碳室高度为 9.0 mm 时有最大值.计算可知,在内径为 4.0 mm、高度为 9.0 mm 的优化条件下,样品元素 Fe、Mn、Co 和 Ti 的光谱线强度比无碳室约束时的分别提高了 75.60%、77.30%、74.24% 和 71.88%,光谱 SNR 分别提高了 32.76%、41.71%、38.79% 和 34.69%.可见,利用合适尺寸的小型碳室约束激光诱导等离子体的方法能够有效改善激光

光谱质量,这与前文对等离子体照片的定性分析结果相吻合.为了进一步了解在碳室约束条件下激光等离子体辐射增强的机理,测量了等离子体的温度和电子密度.

## 2.3 激光等离子体参量测量

### 2.3.1 电子温度的测量

电子温度( $T_e$ )是表征激光诱导等离子体特性的重要参量之一,对等离子体中样品物质的原子化、激发和电离过程有显著影响.在假设激光等离子体满足局部热力学平衡(Local Thermodynamic Equilibrium, LTE)条件下<sup>[17]</sup>,可以通过测量等离子体发射光谱中的一组光谱线的相对强度,采用 Boltzmann 图法求解电子温度<sup>[18]</sup>,计算公式为

$$\lg\left(\frac{I\lambda^3}{gf}\right) = -\frac{0.625}{T_e}E + C \quad (1)$$

式中  $I$ 、 $\lambda$ 、 $g$  和  $f$  分别表示谱线相对强度、波长、上能级的统计权重和振子强度; $E$  和  $T_e$  分别表示激发能和等离子体的电子温度, $C$  为一常量.对于同一种元素发射的不同光谱线, $\lg(I\lambda^3/gf)$  和  $E$  成直线关系,斜率为  $-0.625/T_e$ .实验采用了 Fe 原子的 6 条发射谱线,波长及相关参量由 NIST 数据库查得<sup>[19]</sup>,列入表 1.将实验测得的光谱线强度代入式(1)绘制  $\lg(I\lambda^3/gf) - E$  曲线,便可求出激光等离子体温度.

表 1 Fe 原子发射谱线的光谱学参量

Table 1 Spectroscopic parameters of the emission lines for Fe atom

Wavelength $\lambda$ /nm	Excitation energy $E$ /( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lg(gf)$
397.52	45 061	-2.70
399.74	47 008	-0.48
400.52	37 521	-0.61
404.45	47 555	-1.22
411.85	53 093	0.22
412.18	47 092	-1.45

测量结果表明,在无碳室和有碳室(内径 4.0 mm,高度 9.0 mm)约束激光等离子体的条件下,求得电子温度分别为 9 023 K 和 10 564 K,后者升高了 1 541 K,这有利于等离子体中样品物质的原子化和激发.

### 2.3.2 电子密度的测量

电子密度( $N_e$ )也是表征激光诱导等离子体特性的重要参量,在等离子体形成及膨胀扩散过程中,许多动力学反应速率都直接或间接地依赖于电子密度.光谱线的宽度是等离子体中电子密度的函数,因此可以通过测量中性原子或带一个电荷离子的特征谱线的 Stark 展宽来求解电子密度,计算公式为<sup>[20]</sup>

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

式中  $\Delta\lambda_{1/2}$  为谱线峰值的半高全宽度(Full Width at Half Maximum, FWHM), $\omega$  为电子碰撞参量.实验选择铬元素的一条原子谱线 Cr I 406.57 nm 来测得  $N_e$ ,通过 Lorentz 线型拟合谱线如图 6.从文献[21]中查得电子碰撞参量为  $2.38 \times 10^{-1} \text{ nm}$ ,代入式(2)计算出了激光等离子体无碳室约束时的  $N_e$  是  $2.97 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,有碳室(内径为 4.0 mm,高度为 9.0 mm)约束时的是  $4.41 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,比前者增大了  $1.44 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .电子密度升高能够缩短等离子体中粒子之间的平均自由路程,增加了自由电子与发光粒子的碰撞几率,有利于提高样品元素的发射光谱强度.

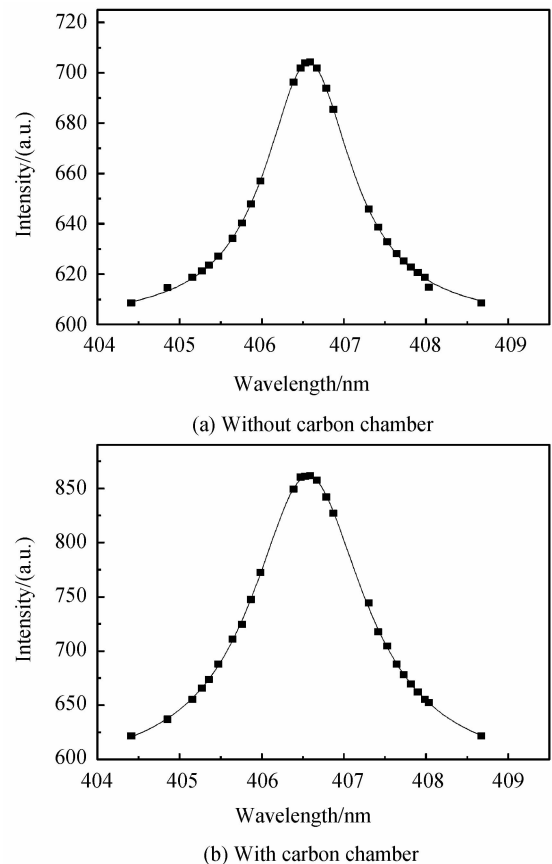


图 6 无碳室和有碳室约束条件下 Cr 谱线拟合  
Fig. 6 The profiles fitting diagram of Cr line without carbon chamber and with carbon chamber

### 2.3.3 局部热力学平衡条件

在求解激光诱导等离子体温度时,假设了等离子体满足 LTE 条件.一般可以通过 McWhirter 的判断标准来验证激光等离子体是否满足 LTE 条件,公式为<sup>[21]</sup>

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} \Delta E^3 T_e^{12} \quad (3)$$

式中  $N_e$  为电子密度, $\Delta E$  为能级跃迁时的上下能级差, $T_e$  为电子温度.由式(3)可见,为验证不等式成立,只需要验证最大能级差  $\Delta E_{\text{max}}$  时不等式成立即可.利用公式  $\Delta E = hc/\lambda$ ,代入常量可简化为  $\Delta E =$

1240/λ,而测量电子温度所选用6条铁谱线中波长最短为λ=397.58 nm,求出 $\Delta E_{\max}=3.12$  eV,将其与求出的电子温度值代入式(3),便可以分别求出在无或有碳室约束条件下的电子密度为 $4.61 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 和 $4.99 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .比较看出,计算得出的电子密度值都小于前边实验测得的电子密度值(无碳室和有碳室约束条件下分别为 $2.97 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 和 $4.41 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ),所以不等式成立,即激光诱导不锈钢等离子体满足LTE条件.

### 3 结论

实验研究表明,采用自制的小型碳室约束激光诱导不锈钢等离子体,提高了等离子体的电子温度和电子密度,改善了对样品物质的原子化效率和激发能力,增大了等离子体的辐射强度,明显改善了激光诱导等离子体的发射光谱质量.碳质材料容易得到,加工方便,这种简便易行的方法便于推广,对于顺利检测金属样品以及其他物质中低含量成分具有重要意义.

#### 参考文献

- [1] SARKAR A, ALAMELU D, AGGARWAL S K. Gallium quantification in solution by LIBS in the presence of bulk uranium[J]. *Optics and Laser Technology*, 2012, **1**(44): 30-34.
- [2] ERMALITSKAIA F E, VOROPAY Y S, ZAJOGIN A P. Dual-pulse laser-induced breakdown spectrometry of bronze alloys and coatings[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2012, **77**(2): 153-159.
- [3] GONDA M A, DASTAGEER A, MASLEHUDDIN M, et al. Detection of sulfur in the reinforced concrete structures using a dual pulsed LIBS system[J]. *Optics and Laser Technology*, 2012, **3**(44): 566-571.
- [4] BRYGO F, ABDELKRIM. Laser-Induced breakdown spectroscopy and chemometrics: a novel potential method to analyze wheat grains[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, **58**(12): 7126-7134.
- [5] HAIDER A F, KHAN Z H. Determination of Ca content of coral skeleton by analyte additive method using the LIBS technique[J]. *Optics & Laser Technology*, 2012, **6**(44): 1654-1659.
- [6] LEME F O, GODOI Q, KIYATAKA P H. Effect of pulse repetition rate and number of pulses in the analysis of polypropylene and high density polyethylene by nanosecond infrared laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Surface Science*, 2012, **8**(258): 3598-3603.
- [7] PENG L L, SUN D X, SU M G, et al. Dong. Rapid analysis on the heavy metal content of spent zinc-manganese batteries by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics & Laser Technology*, 2012, **8**(44): 2469-2475.
- [8] ELSAYED K, IMAM H, HARFOOSH A, et al. Design and construction of Q-switched Nd : YAG laser system for LIBS measurements[J]. *Optics and Laser Technology*, 2012, **1**(44): 130-135.
- [9] KONDO H, AIMOTO M, YAMAMURA H, et al. Rapid defect characterization of steel by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Metallurgical Analysis*, 2009, **29**(1): 13-16.
- [10] INAKOLLU P T P, AWADHESH K R, YUEH F Y, et al. A comparative study of laser induced breakdown spectroscopy analysis for element concentrations in aluminum alloy using artificial neural networks and calibration methods [J]. *Spectrochim Acta Part B*, 2009, **64**(1): 99-104.
- [11] KILLINGER D K, ALLEN S D, ROBERT D, et al. Enhancement of Nd : YAG LIBS emission of a remote target using a simultaneous CO<sub>2</sub> laser pulse[J]. *Optics Express*, 2007, **15**(20): 12905-12915.
- [12] AHMED R, BAIG M A. On the optimization for enhanced dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2010, **38**(8): 2052-2055.
- [13] GUO L B, HU W, ZHANG B, et al. Enhancement of optical emission from laser-induced plasmas by combined spatial and magnetic confinement[J]. *Optics Express*, 2011, **19**(15): 14067-14075.
- [14] HEDWIG R, LIE J J, TJIA M O, et al. Confinement effect in enhancing shock wave plasma generation at low pressure by TEA CO<sub>2</sub> laser bombardment on quartz sample [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2003, **58**(3): 531-542.
- [15] ZHOU W, LI K, QIAN H, et al. Development of a nanosecond discharge-enhanced laser plasma spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2011, **36**(15): 2961-2963.
- [16] POPOV A M, COLAO F, FANTONI R. Enhancement of LIBS signal by spatially confining the laser-induced plasma [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, **24**(5): 602-604.
- [17] PANDHIJA S, RAI N K, RAI A K, et al. Contaminant concentration in environmental samples using LIBS and CF-LIBS[J]. *Applied Physics B*, 2010, **98**(1): 231 - 241.
- [18] KONDO H. Comparison between the characteristics of the plasmas generated by laser on solid and molten steels[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, **73**(7): 20-25.
- [19] National Institute of Standards and Technology Physics Laboratory (NIST) Atomic Spectra Database[OL]. [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_from.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_from.html).
- [20] LI Xia-fen, ZHOU Wei-dong, QIAN Hui-guo, et al. Electron temperature and density of soil plasma generated by laser ablation fast pulse discharge spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(11): 1130001. 李霞芬,周卫东,钱惠国,等. 激光烧蚀脉冲放电激发的土壤等离子体电子数密度和温度的研究[J]. *光学学报*, 2011, **31**(11): 1130001.
- [21] GRIEM H R. Plasma spectroscopy [M]. New York : McGraw-Hill, 1964.