

引用格式: HUANG Qingxin, LI Shanshan, LI Runhua, et al. Determination of Plasma Electron Density from Stark Broadened Profiles of H_{β} and Ag I Lines in Spark Discharge Assisted Laser-induced Breakdown Spectroscopy[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(3):0352124

黄庆铤,李珊珊,李润华,等. 基于 H_{β} 线和 Ag 特征谱线 Stark 展宽的火花放电辅助增强激光诱导击穿等离子体电子密度测量[J]. 光子学报, 2023, 52(3):0352124

基于 H_{β} 线和 Ag 特征谱线 Stark 展宽的火花放电辅助增强激光诱导击穿等离子体电子密度测量

黄庆铤,李珊珊,李润华,陈钰琦

(华南理工大学 物理与光电学院,广州 510641)

摘 要:在火花放电辅助增强激光诱导击穿光谱技术中利用 Ag 特征谱线的 Stark 展宽作为指向,对等离子体电子密度进行了准确测量。采用纯银针作为放电电极,以含氢无机盐磷酸二氢钾为样品,根据 H_{β} 线的 Stark 展宽确定了不同放电条件下的等离子体平均电子密度,并绘制了 Ag I 520.91 nm Stark 展宽与电子密度相对应的校正曲线。结果表明二者有很好的线性相关性,线性拟合度为 0.982。在采用银放电电极的火花放电辅助增强激光诱导击穿光谱技术中,分析不含氢样品时可以利用 Ag 原子谱线的 Stark 展宽间接确定等离子体电子密度,为火花放电辅助增强激光诱导击穿光谱技术中进行等离子体电子密度分析提供了新的途径。

关键词:光谱学;激光诱导击穿光谱;等离子体;火花放电;Stark 展宽;电子密度

中图分类号:O433

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20235203.0352124

0 引言

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)是一种具有快速、微烧蚀、多元素同时分析等优点的等离子体光谱分析技术,被广泛应用于物质的元素分析、环境监测、文物分析等领域^[1-3]。传统的单脉冲 LIBS 技术灵敏度较低,人们尝试了多种方式来提高 LIBS 分析灵敏度,其中一种简单易行的技术是采用火花放电对激光等离子体进行二次激发来增强信号强度,被称为火花放电辅助增强激光诱导击穿光谱(Spark Discharge assisted Laser-induced Breakdown Spectroscopy, SD-LIBS)。该技术近年来获得了较快的发展,国内外研究人员先后分别利用火花放电增强 LIBS 技术开展了土壤、合金、水等不同样品的高灵敏元素成分分析和元素成像分析^[4-7]。

等离子体电子密度是反映等离子体基本特征的参数之一,直接影响等离子体的动力学过程和等离子体中的能量传输效率。在 LIBS 以及其相关技术中,激光等离子体在满足局部热力学平衡条件下,利用 Boltzmann 平面法和 Saha-Boltzmann 平面法可以测定等离子体温度,而等离子体是否达到热力学平衡状态则需要根据电子密度判断^[8]。此外,在基于自由定标的 LIBS(Calibration-free LIBS, CF-LIBS)技术中进行样品成分定量分析时,根据等离子体发射光谱计算得到的电子密度是影响 CF-LIBS 分析准确度和精度的主要因素之一^[9]。因此,准确测定激光等离子体电子密度在 LIBS 及其相关技术中具有十分重要的作用。

实验中,由于中性原子或离子发射谱线的 Stark 展宽线型不严格依赖于电子或离子的速度和温度分布,且与等离子体是否处于局部热力学平衡状态无关,从谱线的线型即可确定等离子体的电子密度,人们常用中性原子和离子发射谱线的 Stark 展宽来求解电子密度^[10]。2019 年,KANG Juan 等在高重频 SD-LIBS 技术

基金项目:国家自然科学基金(Nos.61875055,12174117)

第一作者:黄庆铤,774303013@qq.com

通讯作者:陈钰琦,chenyuqi@scut.edu.cn

收稿日期:2022-05-12;录用日期:2022-06-23

<http://www.photon.ac.cn>

中利用 Al II 和 Mg II 离子谱线的 Stark 展宽对等离子体平均电子密度进行了分析^[11]。2021 年, LI Qingxue 等利用 Cu 原子辐射谱线研究了火花放电辅助激发飞秒激光等离子体电子密度的时间演化特性^[12]。但是对于许多原子和离子谱线从理论上获得计算电子密度所需的谱线展宽系数难度较大, 且原子和离子谱线展宽通常较小, 当光谱仪分辨率有限时可能无法分辨出原子或离子谱线的 Stark 展宽。因此在实际中利用原子或离子谱线 Stark 展宽测量电子密度会受到一定的限制。

氢巴尔末系谱线由于其具有较大谱宽经常作为光谱诊断手段之一。利用 H_α 线的 Stark 展宽进行等离子体电子密度计算时需要考虑其自吸收现象并对其计算结果进行校正^[13-14]。意大利 PARDINI L 等利用氢巴尔末系不同谱线的 Stark 展宽分别计算并对比了激光诱导击穿等离子体中的电子密度, 结果表明在氢含量较高的环境下, H_α 线有明显的自吸收现象, 而 H_β 线更适合用于确定电子密度^[15]。 H_β 线由于其相对谱线强度较强, 展宽较大, 自吸收效应小, 用于计算电子密度的参数误差更小, 因而非常适合作为电子密度计算的谱线。尤其是以水或水溶液为烧蚀源产生的激光等离子体诊断中, H_β 更是首选^[16-17]。

为了解决 SD-LIBS 技术中实际电子密度测量时, 由于受到光谱仪分辨本领的限制而难以测定谱线的 Stark 展宽, 所测元素谱线的 Stark 展宽系数未知, 也没有氢元素谱线可以利用等原因, 从而无法准确测量电子密度这一问题, 本文提出了一种新的电子密度的测量方法。通过采用纯银针作为放电电极, 以含氢无机盐磷酸二氢钾为样品, 在不同放电条件下由 H_β 线的 Stark 展宽确定等离子体电子密度, 并研究了 Ag 原子谱线展宽与 H_β 线 Stark 展宽所确定的电子密度之间的对应关系, 制定了校正曲线。探讨了在采用纯银放电电极的 SD-LIBS 技术中, 分析不含氢样品时根据 Ag 原子谱线展宽确定等离子体电子密度的可行性。

1 实验装置

图 1 为实验装置示意图。采用一台中心波长为 1 064 nm 的电光调 Q Nd: YAG 激光器作为 LIBS 激光光源, 激光束通过焦距为 40 mm 的石英透镜 L1 聚焦到样品表面, 以实现样品的剥离并在放电电极间产生等离子体。电光调 Q Nd: YAG 激光器的脉宽为 12 ns, 工作重复频率设定为 5 Hz。火花放电单元由直流高压电源 DC, 限流电阻 R 和储能电容 C 组成。直流高压电源(最大电压 4 kV, 最大电流 200 mA)通过阻值为 15 k Ω 的限流电阻给高压电容充电。两根直径为 1.6 mm 的圆柱形放电银针以 35° 倾斜角相对于样品表面水平放置, 针尖之间的距离约为 3 mm, 银针尖表面被打磨成半圆球形, 两根银针分别作为放电的阳极和阴极与高压脉冲电源相连。激光与火花放电产生的等离子体辐射经石英透镜组 L2(焦距 $f=150$ mm)和 L3(焦距 $f=100$ mm)收集到一台三通道的光纤光谱仪(Avantes, AvaSpec-ULS2048-3-USB2)进行光谱分析。该多通道光谱仪通过测量低压汞灯的发射谱线确定仪器展宽为 0.11 nm, 波长范围为 200~550 nm。利用一台四通道数字延时脉冲发生器(SRS, DG535)触发激光器和光谱仪, 并控制激光器输出和光谱仪的相对延迟。

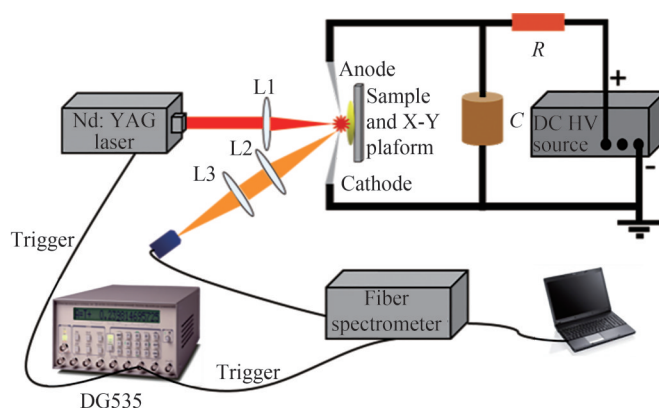


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Diagram of the experimental setup

为了通过 H_β 谱线进行等离子体电子密度分析, 实验采用含氢无机盐磷酸二氢钾(KH_2PO_4)作为样品, 将 6 g 磷酸二氢钾粉末样品放入压片机中在 21.4 MPa 的压力下将其压制成药片, 圆片的直径为 25 mm, 厚度

约3 mm。为了在LIBS和SD-LIBS条件下能够同时观察到H_β谱线和Ag的特征谱线的变化情况,实验制备了含银的磷酸二氢钾样品。将5 g磷酸二氢钾粉末样品与1 g纯银粉混合均匀,同样以21.4 Mpa的压力将其制成圆形含银固体样品。样品固定在一个运动速度为3 mm/s的二维运动平台上,以保证激光的每一个脉冲都打在样品的不同位置,避免激光聚焦位置重叠引起信号强度减弱带来的误差,可以提高光谱的可靠性。

2 原理

一般情况下,等离子体辐射谱线的展宽主要包括自然展宽、原子或离子热运动引起的Doppler展宽、共振展宽、Stark展宽和仪器展宽等。在一定的等离子体环境中通常一种展宽占主要地位,该展宽机制决定着谱线的总体轮廓和宽度。通常自然展宽在10⁻⁴ nm量级,超出绝大部分实验室分光仪器的分辨极限,因而可以忽略不计。在激光诱导击穿等离子体中Doppler展宽和共振展宽较小可以忽略,等离子体光谱中Stark展宽的贡献占主要地位,因此本实验所拟合的谱线展宽中只包括仪器展宽和Stark展宽。

根据Stark展宽理论,除氢原子和类氢离子表现出线性斯塔克效应外,所有其他原子都表现出二次斯塔克效应,对于非氢原子和一次离化离子,谱线Stark展宽的半高全宽可表示为

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{\frac{1}{4}}\left(1 - 1.2N_D^{-\frac{1}{3}}\right)\omega\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) \quad (1)$$

式中, $\Delta\lambda_{1/2}$ 是谱线的半高全宽(Full Width at Half Maximum, FWHM), ω 是电子碰撞展宽参数, N_e 是等离子体的电子密度, A 是离子碰撞展宽参数, N_D 是德拜球中的粒子数密度^[18]。等式右边第一项来自电子相互作用,而第二项来自离子相互作用。由于离子碰撞对于谱线展宽的贡献很小,可以忽略不计,式(1)可以简化为

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

根据式(2)可知电子密度与Stark展宽满足简单的线性关系,但是计算所用到的电子碰撞展宽参数 ω 在相关文献中只能查到一些特定元素的值,因此在实际应用中存在一定的局限性^[10]。

对于氢或类氢离子,GRIEM HR给出了根据氢或类氢离子Stark展宽计算电子密度的公式,但是该公式需要知道与电子密度和电子温度有关的计算参数,对于任意环境下尤其无法获知合适展宽系数的等离子体,计算结果存在较大偏差^[10]。GIGOSOS M A等在此基础上进行了优化,通过计算机模拟得到了更为可靠的计算电子密度的方法^[19]。根据H_β线的Stark展宽计算电子密度的公式为

$$N_e(\text{cm}^{-3}) = \left(\frac{\Delta\lambda_{1/2}}{4.8}\right)^{1.46808} \times 10^{17} \quad (3)$$

式(3)只含电子密度和谱线半高全宽两个变量,因此有效避免了由于参数适用范围问题导致的偏差。该公式适用于电子密度为10¹⁴~10¹⁹ cm⁻³,温度为1 000~175 000 K的平衡和非平衡等离子体,本文主要根据式(3)进行等离子体电子密度的计算。

3 结果和讨论

3.1 光谱观测

图2所示为利用光纤光谱仪记录得到的银粉与KH₂PO₄混合样品的单脉冲LIBS和KH₂PO₄与纯银电极的SD-LIBS下的等离子体发射局部光谱,波长范围为470~530 nm。采用的激光能量为20 mJ,放电电容为10 nF,放电电压为2.5 kV,激光器与光谱仪延迟时间为3 μs,光谱仪积分时间为10 ms。486.13 nm的谱线对应于H_β线,520.91 nm的谱线对应于Ag原子的谱线。从图中可以看出,在SD-LIBS条件下采用纯银作为放电针,H_β线附近谱线干扰较少,相对谱线强度较强,谱线展宽较宽。在相同激光能量下,利用火花放电增强后,H_β线信号强度获得了显著的增强,非常适合作为计算等离子体电子密度的谱线。此外,放电银针中的Ag原子辐射信号相较于单脉冲LIBS中样品的Ag原子辐射信号也获得了约17倍的增强。因此采用火花放电增强后,有助于通过Ag原子谱线和H_β线的相关物理特性更为准确地测量和分析等离子体参数。

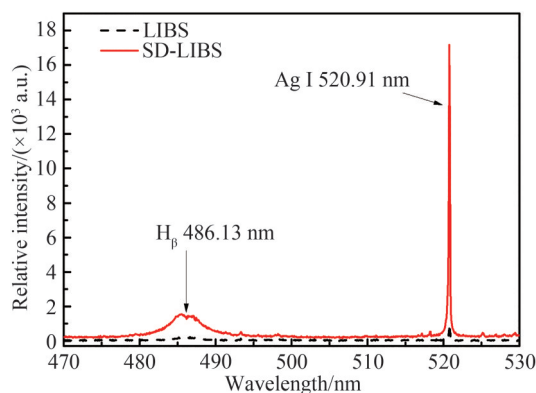


图2 LIBS和SD-LIBS条件下等离子体发射谱
Fig.2 Emission spectra of the plasma in SP-LIBS and SD-LIBS

3.2 谱线 Stark 展宽的确定

在SD-LIBS条件下产生的等离子体谱线展宽中,Doppler展宽、共振展宽、自然展宽的影响在估算时可以忽略不计,因此可以只考虑Stark展宽和仪器展宽的作用。通过测量低压汞灯的光谱,测得实验中所用的光纤光谱仪的仪器展宽为0.11 nm。分别对典型的 H_{β} 线486.13 nm和Ag I 520.91 nm谱线进行分析,确定其Stark展宽,期望在SD-LIBS下研究Ag原子发射谱线的Stark展宽与 H_{β} 线的Stark展宽所确定的等离子体平均电子密度之间的关系。图3分别给出了在10 nF电容,2.5 kV放电电压下实验所测得的典型 H_{β} 线和Ag I 520.91 nm谱线的拟合图。对于 H_{β} 线486.13 nm来说,谱线强度较强,谱线展宽较宽,与仪器展宽相比相差约50倍,因此可以不考虑仪器展宽对其线型的影响。 H_{β} 线Stark展宽引起的谱线加宽呈Lorentz线型,谱线的Lorentz拟合图如图3(a)所示。由拟合结果可得,在当前实验条件下 H_{β} 线的Stark展宽为5.112 nm。根据式(3)计算得到当前实验条件下平均电子密度为 $1.1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。

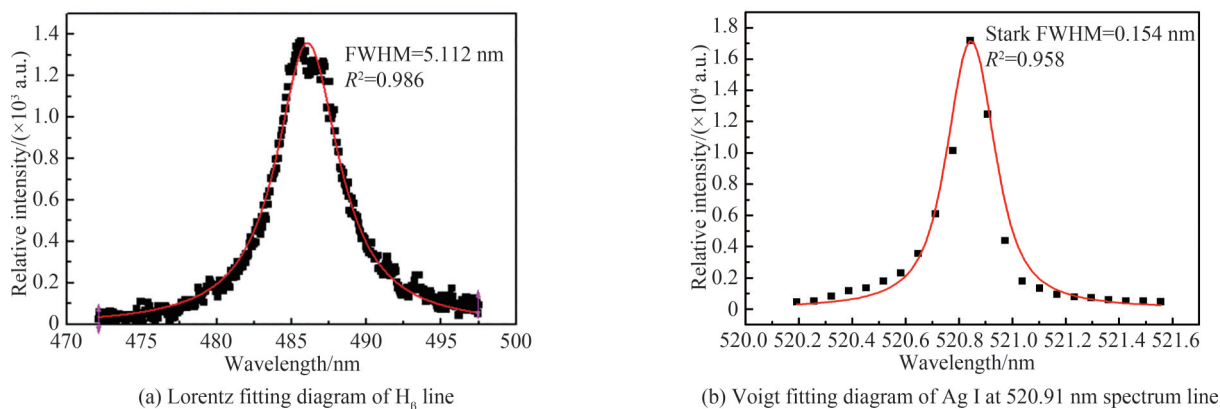


图3 谱线拟合图
Fig.3 Fitting diagram of spectrum line

对于Ag I 520.91 nm谱线,根据实验测得的结果可以看出谱线宽度较窄,因此不能忽略仪器展宽的作用。实验中观察到的Ag原子谱线线型是Stark展宽和仪器展宽共同作用的结果,其中仪器展宽通过测量低压汞灯在200~550 nm范围内的光谱并用高斯函数拟合相关发射谱线,可认为是Gauss线型。因此实验中观察到的Ag原子谱线线型应为Lorentz线型和Gauss线型卷积构成的Voigt线型。图3(b)是Ag I 520.91 nm谱线的Voigt拟合图。在拟合中通过设定Gauss展宽为仪器展宽0.11 nm,采用Voigt函数进行拟合,即可确定出谱线的Stark展宽。在当前实验条件下,Ag I 520.91 nm谱线的Stark展宽为0.154 nm。

3.3 放电参数对等离子体电子密度的影响

为了研究放电参数对等离子体电子密度的影响,实验测量了 H_{β} 线Stark展宽所确定的等离子体平均电子密度随不同放电参数的变化。图4给出了不同放电电压下等离子体平均电子密度随放电电容的变化关

系。由图4可以看出,在SD-LIBS中,随着放电电容的增加,注入等离子体中的总能量也相应增加,等离子体中粒子的碰撞效应加剧,从而有助于产生更多的离子,SD-LIBS中等离子体平均电子密度也相应呈现出增加的趋势。采用较低的放电电容时,放电电压的变化对等离子体平均电子密度的影响较小,而随着储能电容的增加,放电电压的改变也将带来等离子体平均电子密度的明显变化。这主要因为在低储能电容时,电容器的储能效果有限,即使增加放电电压,火花放电中的峰值放电电流增加的也有限,每个放电周期注入到激光等离子体中的电能变化不明显,因此对等离子体平均电子密度的影响也有限。

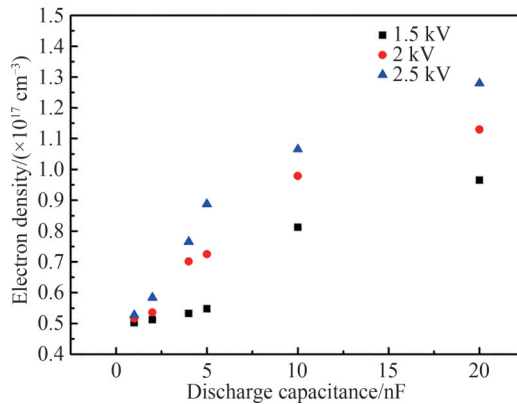


图4 SD-LIBS中不同放电电压下电子密度与放电电容关系

Fig.4 Plot of electron density in SD-LIBS versus discharge capacitance under different discharge voltages

3.4 等离子体电子密度校正曲线

在SD-LIBS中,采用纯银针作为放电电极,以磷酸二氢钾为样品,通过改变放电条件,可以同时观测到Ag I谱线和 H_{β} 线Stark展宽的变化。对于非类氢谱线的Stark展宽,忽略离子碰撞对谱线的展宽作用时,根据式(2),等离子体电子密度与Ag I谱线的Stark展宽应满足线性关系。而对于 H_{β} 线的Stark展宽则可以根据式(3)计算出电子密度。因此,Ag I谱线的Stark展宽与 H_{β} 线确定的电子密度具有一定的相关性。图5显示了在不同放电电容和放电电压条件下Ag I 520.91 nm谱线Stark展宽与 H_{β} 线确定的等离子体电子密度之间的相互关系曲线,图中误差棒是相同实验条件下10次重复测量的标准偏差。可以看出,Ag I 520.91 nm谱线Stark展宽与 H_{β} 线计算所得的等离子体平均电子密度呈明显的线性关系,线性拟合度为0.982。因此,虽然Ag I 520.91 nm谱线没有确定的Stark展宽参数,无法直接通过Ag I 520.91 nm谱线的Stark展宽来计算等离子体电子密度,但是根据实验测得的校正曲线,可以利用Ag I谱线的Stark展宽间接获得等离子体电子密度的相关信息。由于该等离子体电子密度是通过 H_{β} 线展宽计算得到,其测量结果具有较好的可靠性。

值得说明的是,该方法提供了一种SD-LIBS技术中测量不含氢样品的电子密度的新思路。在SD-LIBS中通过检测火花放电烧蚀纯银放电针时辐射的Ag I 520.91 nm谱线,以Ag I 520.91 nm谱线作为指向,

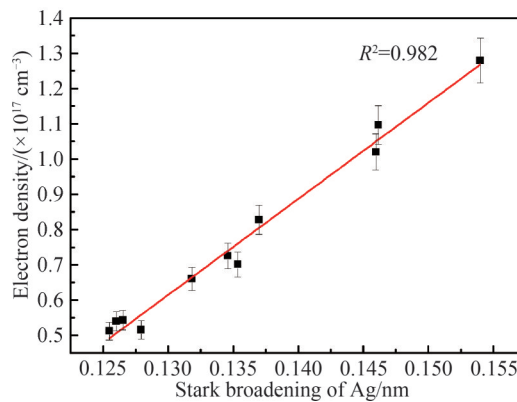


图5 Ag I 520.91 nm Stark展宽与等离子体电子密度的关系

Fig. 5 Relation between the Stark broadening of Ag I line at 520.91 nm and the plasma electron density

根据该谱线的 Stark 展宽利用校正曲线即可间接测定等离子体电子密度。该方法将有助于火花放电辅助增强 LIBS 技术中等离子体参数的准确确定,相同的思路也可以用于 LIBS 中等离子体电子密度的准确确定。

4 结论

本文提出了一种基于 Ag I 520.91 nm 谱线 Stark 展宽确定等离子体电子密度的方法。在 SD-LIBS 中,在不同放电条件下测得了 Ag I 原子谱线和 H_{β} 线,并分别对其进行 Voigt 拟合和 Lorentz 拟合,从而获得二者的 Stark 展宽,并测定了 Ag I 520.91 nm 谱线 Stark 展宽和由 H_{β} 线计算获得的等离子体平均电子密度的线性校正曲线。研究表明,Ag I 520.91 nm 谱线 Stark 展宽和由 H_{β} 线计算确定的等离子体平均电子密度有很好的线性相关性。因此在 SD-LIBS 技术中对不含氢样品进行检测时可以通过采用纯银针作为放电电极,根据银原子谱线的 Stark 展宽间接测量等离子体电子密度。该方法将有助于 SD-LIBS 技术中等离子体参数的准确确定,对进一步拓展其应用领域具有较好的科学意义。

参考文献

- [1] GUO Lianbo, ZHANG Deng, SUN Lanxiang, et al. Development in the application of laser-induced breakdown spectroscopy in recent years: a review[J]. *Frontiers of Physics*, 2021, 16(2): 22500.
- [2] ZHANG Dacheng, FENG Zhongqi, WEI Kuan, et al. Remote laser-induced breakdown spectroscopy and its application (invited)[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(10): 1030001.
张大成, 冯中琦, 魏宽, 等. 远程激光诱导击穿光谱技术与应用(特邀)[J]. *光子学报*, 2021, 50(10): 1030001.
- [3] BOTTO A, CAMPANELLA B, LEGNAIOLI S, et al. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy in cultural heritage and archaeology: a critical review[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(1): 81-103.
- [4] LI Kexue, ZHOU Weidong, SHEN Qinmen, et al. Laser ablation assisted spark induced breakdown spectroscopy on soil samples[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(6): 1475-1481.
- [5] JIANG Min, MA Mingjun, YANG Meng, et al. Highly sensitive and stable analysis of trace arsenic(III) and mercury(II) in water by low-pulse-energy (15 mJ) laser-induced breakdown spectroscopy assisted by active controllable spark discharge and electrochemical enrichment[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 305: 127486.
- [6] WANG Qiuyun, CHEN Anmin, CHEN Yutong, et al. Highly sensitive analysis of trace Pb in aqueous solution using electro-deposition and spark discharge assisted laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36: 1889-1894.
- [7] GRUNBERGER S, ESCHLBOCK-FUCHS S, HOFSTADLER J, et al. Analysis of minor elements in steel and chemical imaging of micro-patterned polymer by laser ablation-spark discharge-optical emission spectroscopy and laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, 169: 105884.
- [8] CRISTOFORETTI G, DE GIACOMO A, DELL'AGLIO et al. Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the McWhirter criterion [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(1): 86-95.
- [9] TOGNONI E, CRISTOFORETTI G, LEGNAIOLI S, et al. A numerical study of expected accuracy and precision in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62: 1287-1302.
- [10] GRIEM H R. *Plasma spectroscopy*[M]. New York: McGraw Hill 1964.
- [11] KANG Juan, CHEN Yuqi, LI Runhua. Calibration-free elemental analysis combined with high repetition rate laser ablation spark-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 161: 105711.
- [12] LI Qingxue, CHEN Anmin, ZHANG Dan, et al. Time-resolved electron temperature and density of spark discharge assisted femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Optik*, 2021, 225: 165812.
- [13] PARIGGER C G, SWAFFORD L D, SURMICK D M, et al. Hydrogen alpha self-absorption effects in laser-induced air plasma[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, 548: 012043.
- [14] MIJATOVICA Z, DJUROVICA S, GAVANSKIA L, et al. Plasma density determination by using hydrogen Balmer H_{α} spectral line with improved accuracy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, 166: 105821.
- [15] PARDINI L, LEGNAIOLI S, LORENZETTI G, et al. On the determination of plasma electron number density from Stark broadened hydrogen Balmer series lines in laser-induced breakdown spectroscopy experiments[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 88: 98-103.
- [16] SAMEK O, BEDDOWS D C S, KAISER J, et al. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to in situ analysis of liquid samples[J]. *Optical Engineering*, 2000, 39(8): 2248-2262.
- [17] LO K M, CHEUNG N H. ArF laser-induced plasma spectroscopy for part-per-Billion analysis of metal ions in aqueous solutions[J]. *Applied Spectroscopy*, 2002, 56(6): 682-688.

- [18] STETZLER Julian, TANG Shijun, CHINI R C. Plasma temperature and electron density determination using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in Earth's and Mars's atmospheres[J]. *Atoms*, 2020, 8(3): 50.
- [19] GIGOSOS M A, GONZALEZ M A, CARDENOSO V. Computer simulated Balmer-alpha-beta and-gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2003, 58: 1489-1504.

Determination of Plasma Electron Density from Stark Broadened Profiles of H β and Ag I Lines in Spark Discharge Assisted Laser-induced Breakdown Spectroscopy

HUANG Qingxin, LI Shanshan, LI Runhua, CHEN Yuqi

(*School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China*)

Abstract: The accurate determination of plasma electron density is of prime importance for the analysis of plasma dynamic process and quantitative analysis in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and Spark Discharge assisted Laser-induced Breakdown Spectroscopy (SD-LIBS). Among the techniques for experimental determination of the electron density in LIBS and SD-LIBS, the most widely used is the purely spectroscopic method based on the measurement of the Stark-broadened profiles of reference lines with known values of their Stark widths. However, it is difficult to get precise line Stark broadening parameters of complex atoms and ions theoretically, this method is mostly used for spectra of simple atoms and ions. In general, the optical thin H β line of hydrogen is preferable for the diagnosis of plasma electron density due to its strong enough profile, the negligible effect of temperature on Stark broadening, and reliable parameters. There are several problems in determination of plasma electron density, such as due to the limitation of the resolution of the spectrometer, it is difficult to measure the Stark broadening of the spectral line, the Stark broadening coefficient of the measured element spectral line is unknown, and sometimes there are no hydrogen spectral lines that can be used. In order to solve these problems, measurement of electron density utilizing the Stark broadened profiles of H β and Ag I lines in SD-LIBS was studied.

The laser pulse was focused on the surface of the sample along the direction perpendicular to the sample surface to ablate the sample and generate the plasma. The inorganic salt powder containing hydrogen was selected as a sample. The potassium dihydrogen phosphate (KH $_2$ PO $_4$) powder was pressed into a pellet under 21.4 MPa of pressure. The sample was mounted on a two-dimensional motion platform to ensure that each laser beam irradiates on the new target surface. Two pure silver needles were selected as the anode and cathode of the spark discharge. The voltage was added to the spark gap through the charged capacitor which was connected to the two electrodes. Once the laser ablated the sample then the laser plasma was generated, spark discharge would happen automatically, and enhanced optical emissions could be observed immediately. The plasma emission was collected by a compact multichannel fiber spectrometer through a light collection system consisted of two quartz lenses under non-gated signal recording mode. The whole experiment was carried out in the atmosphere, and each data point was the average of 10 laser pulses.

Firstly, the emission spectra of the plasma in SP-LIBS and SD-LIBS were discussed. The results show that both H β line and Ag I at 520.91 nm signal intensities are significantly enhanced in SD-LIBS and interference of close lines of other elements with H β profile are less. Secondly, Stark broadened profiles of H β line and Ag I at 520.91 nm were determined. The Stark full width at half maximum was obtained from precise fitting of the measured line shapes to Lorentzian and Voigt shapes. The average electron densities inferred from H β line was $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ under current experimental condition. Thirdly, the effect of discharge capacitance on plasma electron density under different discharge voltages was experimentally studied. The results show that with the increase of discharge capacitance, the energy of injected plasma increase, and more particles are excited from low energy level to high energy level. The average electron density of plasma in SD-LIBS also increases. With the increase of discharge capacitance, the change of

discharge voltage will also bring obvious changes in the average electron density of plasma. Fourthly, the relation between the Stark broadening of Ag I line at 520.91 nm and the calculated electron density from H_{β} line under different discharge parameters was determined. The plasma electron densities obtained from H_{β} line shows strong linear dependence on the Stark broadening of Ag I line at 520.91 nm which is clear from the least square fit of 0.982. Although there is no precise Stark broadening parameter for Ag I 520.91 nm spectral line, it is impossible to calculate the plasma electron density directly through the Stark broadening of Ag I at 520.91 nm in SD-LIBS, the Stark broadening of Ag I spectral line can be used to indirectly determine the plasma electron density according to the correction curve measured experimentally.

In the SD-LIBS technology, the plasma electron density can be measured indirectly by using the pure silver needle as the discharge electrode according to the Stark broadening of the silver atomic spectrum line when detecting the sample without hydrogen. This method will be helpful to accurately determine the plasma parameters in SD-LIBS technology, and has good scientific significance for further expanding its application field.

Key words: Spectroscopy; Laser-induced breakdown spectroscopy; Plasma; Spark discharge; Stark broadening; Electron density

OCIS Codes: 300.6210; 300.6360; 300.6365