

样品温度对激光诱导等离子体辐射强度的影响

陈金忠,王 敬,李 旭*,滕 枫

(河北大学 物理科学与技术学院 河北省光电信息材料重点实验室,河北 保定 071002)

摘 要: 增强激光诱导等离子体的发射光谱强度,对于精确测量微弱光谱信号,改进待测材料中低含量元素的探测灵敏度意义重大。首先对金属样品加热升温,并且在一定温度时利用波长为 1 064 nm 的 Nd:YAG 纳秒脉冲激光烧蚀样品,激发产生等离子体,测量了不同样品温度条件下等离子体的发射光谱强度和信噪比。结果表明,采用的激光能量为 200 mJ 时,随着样品温度的升高,等离子体辐射会逐渐增强,并且在温度为 150 °C 时达到最大。计算表明,样品中分析元素 Mo、Cr、Ni 和 Mn 在温度为 150 °C 时的光谱线强度比室温条件下的分别提高了 54.56%, 72.43%, 70.29% 和 54.01%, 光谱信噪比分别增大了 37.44%, 40.74%, 38.6% 和 37.06%。实验还通过观察等离子体的照片,测量等离子体的温度、电子密度和样品蒸发量,讨论了激光诱导金属等离子体辐射增强的原因。可见,升高样品温度是改善激光等离子体光谱质量的一种有效手段。

关键词: 激光诱导等离子体; 样品温度; 光谱强度; 信噪比; 标钢样品

中图分类号: O433.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)11-3223-06

Effect of sample temperature on laser-induced plasma radiation intensities

Chen Jinzhong, Wang Jing, Li Xu, Teng Feng

(Hebei Key Lab of Optic-electronic Information and Materials, College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: Improving the intensity of laser-induced plasma emission spectrum is of great significance for enhancing the measuring accuracy of weak spectral signal and improving the detection sensitivity of low content elements in analysis material. The metal sample was heated in the first and ablated by the Nd:YAG nanosecond pulse laser with the wavelength of 1 064 nm in the air under the certain temperature. The plasma was produced. Then the line intensity and signal-to-noise ratio of spectrum were measured under the different sample temperature. The results show that, with the increase of sample temperature under the condition of laser energy for 200 mJ, plasma radiation increases and reaches the maximum at the sample temperature of 150 °C. Calculations show that the spectral line intensities of Mo, Cr, Ni and Mn increases by 54.56%, 72.43%, 70.29% and 54.01% respectively, and the spectral signal-to-noise ratios increases by 37.44%, 40.74%, 38.6% and 37.06% respectively compared with that of the room temperature. By observing the plasma images and measuring the temperature of the plasma, electron density and the sample

收稿日期:2015-05-13; 修订日期:2015-06-15

基金项目:国家自然科学基金(61205180);河北省自然科学基金(A2006000951);中西部提升综合实力计划项目

作者简介:陈金忠(1954-),男,教授,硕士生导师,主要从事激光等离子体光谱技术方面的研究。Email: chenjinzhongcn@126.com

*通讯作者:李旭(1978-),男,副教授,主要从事发光材料的制备及性能方面的研究。Email:lixcn@sina.com

evaporation, the cause of the radiation enhancement of laser-induced metal plasma was discussed. Visibly, the rise of the sample temperature is a effective method for enhancing the quality of the laser spectrum.

Key words: laser-induced plasma; sample temperature; spectral intensity; signal-to-noise ratio; standard steel sample

0 引言

激光诱导击穿光谱 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) 技术通过采集原子发射光谱来检测物质的化学成分, 由于其样品预处理简单、仪器操作方便、分析速度快等明显优势, 已被应用于各种类型样品的成分分析^[1-2]。纤维光学的应用为 LIBS 进行远程和实时在线分析创造了条件^[3-4]。目前, LIBS 技术被广泛应用于土壤成分检测、环境治理、考古学、海洋科学以及生物医学^[5-6]等诸多领域的科学研究和物质成分检测。在空间研究方面, 人们已经把 LIBS 仪器用航天器送入太空, 原位探测火星上的元素成分^[7]。为了缩小仪器体积, 使得 LIBS 技术更加适合外星物质的探测, Pavlov 等^[8]模拟高真空环境条件, 使用输出能量仅为 1 mJ 激光激发产生等离子体, 便可获得足够用的光谱信噪比。

然而, LIBS 技术的光谱检测灵敏度较差, 仍然不能满足低含量元素分析的需要, 这是阻碍其进一步广泛应用的热点问题。为此, 人们已经提出了飞秒激光技术、激光双脉冲技术和空间约束等离子体的手段, 均取得了较好的效果。Banerjee 等^[9]利用输出波长为 800 nm 的飞秒激光烧蚀样品, 通过监控不同烧蚀深度的等离子体辐射情况, 发现样品表面形成的等离子体辐射信号强度要远高于较深地方的, 证明飞秒 LIBS 技术适合于表面污染物的高灵敏度检测。Jiang 等^[10]使用双激光脉冲作用标钢样品, 一个脉冲(200 mJ/15 ns)用于烧蚀样品产生等离子体, 另一脉冲(665 mJ/6 ns)对等离子体再加热, 明显提高了激光光谱的信号强度和质量。Chen 等^[11]利用平面反射镜挡板在空间上约束激光等离子体, 通过检测, 光谱线的强度和信噪比得到大幅度增强, 降低了元素分析检出限。

对待测样品进行加热来提高激光等离子体辐射强度是一种简便易行的方法。Eschlböck-Fuchs 等^[12]采用对固体样品升高温度的手段, 通过高速摄影研

究了激光等离子体羽的体积和亮度随样品温度增加的情况, 并采用无校准方法半定量检测了样品中氧化物成分。但是该工作没有研究光谱信噪比随样品温度的变化, 也没有详细解释升高样品温度使等离子体辐射增强的原因。文中以标钢样品为靶, 通过加热样品, 测量了不同样品温度条件下激光等离子体发射光谱的强度和信噪比, 并拍摄等离子体照片, 测量了等离子体参数, 讨论了激光光谱增强的机理。

1 实验

1.1 实验装置

图 1 给出了实验装置, SQ-II 型 Nd: YAG 激光器(激光波长 1 064 nm, 脉冲宽度 10 ns, 能量范围 0~700 mJ)输出的激光束由一个石英透镜($f=100\text{mm}$)在样品表面上聚焦, 形成等离子体。样品被放置在 ET-200 型恒温加热台上进行升温, 并保持指定的样品温度。经过光纤把等离子体光辐射耦合至 WP-2L 型光谱仪, 其中采用了刻线 1 200 lp/mm、闪耀波长 300 nm 的光栅, 光谱仪有 0.45 nm/mm 的色散率和 200~800 nm 的光谱区。采集光谱在微机控制下由光电直读光谱系统完成, 用相关软件做数据处理。试验样品温度通过一个数显热电偶(Thermocouple)来监控。

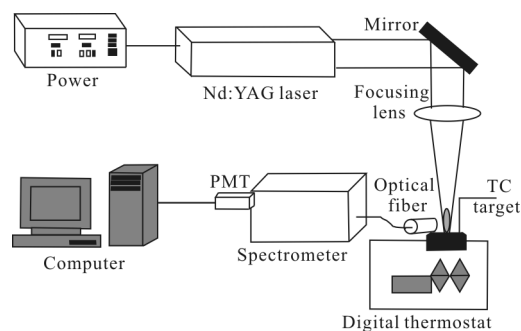


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of LIBS experimental setup

1.2 实验样品及操作方法

实验选用高度为 16 mm, 直径为 25 mm 的圆柱形国家标准钢样(26-3)作为激发样品。将标钢样品

放置在恒温加热台上,在常压下,激光束在样品表面定点击打,所产生的等离子体发光在 21 s 内完成单次采谱。实验中用 200 mJ 的激光能量和 10 Hz 的脉冲重复率,由焦距为 $f=100$ mm 的石英透镜把激光聚焦于样品上,其焦点在样品表面以下的 6 mm 位置。该实验中没有考虑光谱信号探测延迟,有利于 LIBS 手段的推广普及。实验测量数据是五次的平均值。

2 结果与讨论

2.1 激光等离子体羽的变化

激光诱导等离子体羽的形状和大小的改变,能够在一定程度上说明实验条件变化对等离子体辐射特性的影响。文中工作改变样品温度的等离子体照片用佳能 500D 型数码相机在暗室条件下拍摄,见图 2,物像比例是 1:1.4。

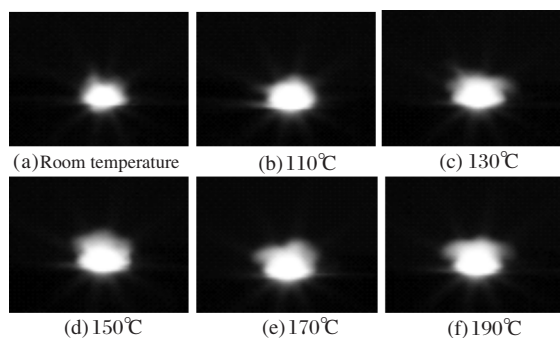


图 2 不同样品温度条件下的等离子体照片

Fig.2 Plasma photos under different sample temperatures

通过观察图 2 中的等离子体像可知,随着标钢样品温度的上升,等离子体的体积在逐渐变大,表明激光烧蚀靶材的量在增大,意味着等离子体羽中有更多的样品原子,这是增大等离子体光信号强度的有利条件。当样品温度超过 150 °C 以后,等离子体的体积基本不再变化。当等离子体体积随着样品温度升高而增大,也标志着等离子体参数发生改变,通过测量等离子体参数可以了解激光诱导等离子体的物理状态。

2.2 光谱强度及信噪比

光谱强度和信噪比是衡量激光等离子体发射光谱质量的重要指标,它基本上决定了 LIBS 技术对物质成分的检测能力。为了定量地描述在不同样品温度条件下等离子体光谱的变化情况,实验选择了标钢样品元素谱线 Mo I 379.8 nm (能级 4d55s-4d55p

的跃迁)、Cr I 425.435 nm (能级 3d54s-3d54p 的跃迁)、Ni I 361.939 nm(能级 3d94s-3d94p 的跃迁)、Mn I 403.307 nm(能级 3d54s2-3d54s4p 的跃迁)作为分析谱线,通过测量等离子体发射光谱,图 3 给出了样品温度分别在室温、110 °C、130 °C、150 °C、170 °C 和 190 °C 条件下测得的光谱强度和信噪比的变化曲线。

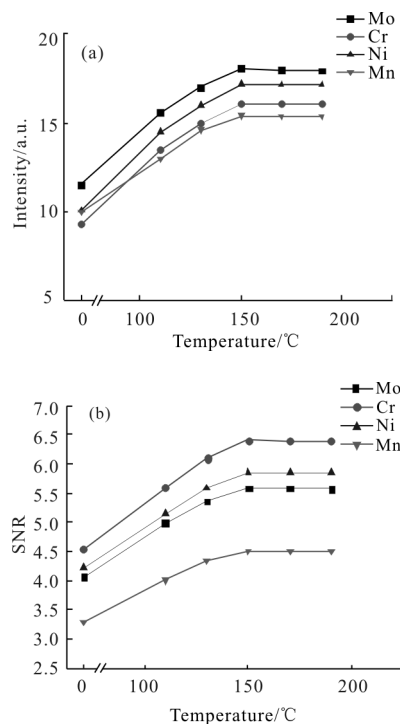


图 3 不同样品温度条件下的光谱强度和信噪比

Fig.3 Spectral intensity and SNR under different sample temperatures

由图 3 看出,等离子体的光谱线强度(见图 3(a))和信噪比(见图 3(b))随着样品温度的升高而逐渐增大,在样品温度为 150 °C 时达到最大值,然后趋于饱和,这种变化规律与对激光等离子体像的定性分析结果是一致的。计算表明,当样品温度为 150 °C 时,元素 Mo、Cr、Ni 和 Mn 的谱线强度比室温样品条件下的分别提高了 54.56%、72.43%、70.29% 和 54.01%,光谱信噪比分别增大了 37.44%、40.74%、38.6% 和 37.06%。可见,升高样品温度能够获得增强的等离子体原子发射光谱,有利于增加微弱光谱信号的测量精度;增大光谱信噪比则意味着改善了痕量元素的检出限,提高了光谱检测灵敏度,这是提高 LIBS 技术的分析性能的重要条件。

为了研究升高样品温度对激光诱导等离子体发射光谱增强的原因,下面的实验将进行等离子体参

数的测量。

3 等离子体参数测量

激光诱导等离子体的基本特性通常用电子温度、电子密度来描述,这不仅反映标钢物质受激发程度,还决定着等离子体的物理状态。该实验采用光谱学方法测量了不同样品温度条件下等离子体的这两个参数。

3.1 电子温度

测量电子温度 T_e 时,首先假设激光激发钢样品所产生的等离子体是满足局部热平衡(LTE)条件^[13],然后测量出等离子体光谱中几条元素谱线的相对强度,采用较为常用的斜率法来求解电子温度,公式如下^[14]:

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

式中: I 、 λ 、 g 、 f 分别表示谱线相对强度、谱线波长、两跃迁能级中的上能级统计权重、振子强度; E_p 和 T_e 分别表示激发能和电子温度; C 为常数。如果是同一元素产生的几条不同波长的谱线,则绘制出 $\lg(I\lambda^3/(gf))$ 与 E_p 的二维图形有直线关系,其斜率是 $-0.625 E_p/T_e$ 。实验用标钢中含有 Ni 元素,5 条 Ni 原子发射谱线被选用,表 1 列出了相关的参数^[15]。电子温度随样品温度的变化曲线在图 4 中给出。

表 1 Ni 原子发射谱线

Tab.1 Emission lines of Ni atom

λ/nm	E_p/cm^{-1}	$\lg(gf)$
349.295 6	29 500.674	-0.27
341.476 5	29 480.989	-0.06
228.708 4	58 705.95	-0.06
227.021 3	53 365.17	0.081
226.445 7	54 262.63	-0.056

从图 4 可知,随着样品温度的上升,等离子体的温度也逐渐升高,当样品温度升至 150 °C 以后,激光等离子体的温度基本不再变化。电子温度的这种变化趋势与前边求得的光谱线强度和信噪比随样品温度的变化规律相吻合。计算可知,当样品温度为 150 °C 时,等离子体温度比室温样品条件下上升了 790.12 K。温度升高使得烧蚀进入等离子体中的样品微粒以及

液态物质被更多地气化和激发,这有利于提高样品物质的原子化效率和发光原子的激发利用率,增强等离子体的辐射强度。

分析认为,在初始阶段随着样品温度的上升,金属样品上方的空气分子(N_g)减少,由扩张动力学可知,等离子体羽的球面膨胀波半径为 $R_{\text{stop}} \propto N_g^{-1/3}$ ^[12],所以等离子体羽的体积逐渐增大。但是当激光烧蚀样品的量达到一定值以后,激光脉冲的后沿能量被激发喷射出来的样品物质尤其是尘粒的反射、散射和吸收所消耗,使得激光能量密度降低^[12]。所以当样品温度升至 150 °C 以后,激光等离子体羽体积不再增加,电子温度也不再上升,而是达到了某种动态平衡。

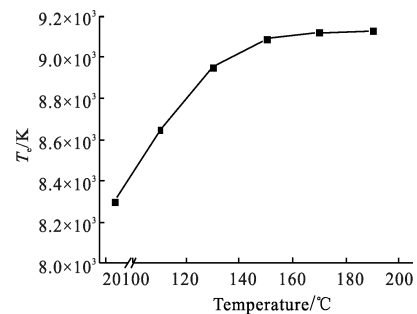


图 4 不同样品温度条件下的电子温度

Fig.4 Electron temperature under different sample temperatures

3.2 电子密度

谱线宽度与等离子体中电子密度 N_e 成函数关系,因此可以测量原子或者一次离子所发射的谱线的 Stark 展宽来计算出电子密度,公式为^[16-17]:

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

式中: $\lambda_{1/2}$ 为谱线宽度(full width half maximum,FWHM), ω 为电子碰撞参数。实验中用元素谱线 Cr I 425.435 nm 测量得出激光等离子体的电子密度,绘制的随样品温度的变化曲线如图 5 所示。

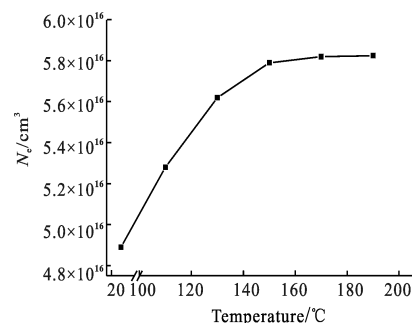


图 5 不同样品温度条件下的电子密度

Fig.5 Electron density under different sample temperatures

由图 5 可知,对于室温样品,激光诱导等离子体的电子密度比较低,随着样品温度的上升,该密度逐渐增大,并且在样品温度为 150 °C 时达到最大值,然后基本不再变化。该密度的这一变化趋势与电子温度的一致。计算表明,当样品温度上升到 150 °C 时,与室温条件比较,求得的该密度增大了 $0.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。在等离子体羽中存在较高的电子密度,电子容易和样品原子产生碰撞,这使更多的原子被激发,是激光等离子体的辐射强度增强的原因之一。

4 样品烧蚀量

样品温度升高有利于激光对样品物质的烧蚀。为了定量地描述激光单脉冲所蒸发的样品量,采用 210 个激光单脉冲烧蚀样品,并通过电子天平称量样品被烧蚀前后的质量,其差值除以激光脉冲总数,便得到激光单脉冲的样品蒸发量,如表 2 所示。

表 2 样品烧蚀质量

Tab.2 Ablation mass of sample

Temperature/°C	Total amount of evaporation/mg	Signal pulse amount of evaporation/ 10^{-3} mg
Room temperature	0.42	2.0
110	0.49	2.3
130	0.57	2.7
150	0.66	3.1
170	0.69	3.3
190	0.71	3.4

由表 2 可以看出,在初始阶段随着样品温度的上升,激光单脉冲对样品物质的蒸发速度较快,这是因为相对于室温而言,降低了样品的熔点;另外,升高样品温度会加速样品表面的氧化,减少了对激光能量的反射率。增加靶烧蚀量意味着等离子体中样品原子浓度上升,发光原子数目增多,有利于增强发射光谱强度。在样品温度升至 150 °C 以后,由于激光作用于样品所激发溅射出来的物质对激光能量的反射、散射和吸收的影响显现出来,致使到达样品表面的激光能量逐渐减少,对样品的蒸发速度缓慢下来,尽管继续加热样品。所以,样品烧蚀量随样品温度的这种变化趋势与前边的理论分析是一致的。

5 局部热平衡

在测量电子温度时,笔者曾假设了激光激发标钢等离子体是局部热平衡(LTE)体系。为证明这一点,一般用 McWhirter 标准来衡量,即借助已测得的电子温度、电子密度,由下面公式可算出建立 LTE 需要的最小电子密度^[18]:

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} \Delta E^3 T_e^{1/2} \quad (3)$$

式中: $\Delta E(\text{eV})$ 代表 Ni 原子的 5 条谱线(如表 1 所示)中最大的谱线跃迁能级差,查出为 3.3 eV。之前已经测出,样品温度分别为室温、110 °C、130 °C、150 °C、170 °C 和 190 °C 时,电子温度分别为 $8.31 \times 10^3 \text{ K}$ 、 $8.65 \times 10^3 \text{ K}$ 、 $8.95 \times 10^3 \text{ K}$ 、 $9.09 \times 10^3 \text{ K}$ 、 $9.12 \times 10^3 \text{ K}$ 和 $9.13 \times 10^3 \text{ K}$,代入公式(3)后,计算出电子密度为 $5.24 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $5.35 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $5.44 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $5.48 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $5.49 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 和 $5.50 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,而测量的标钢等离子体中是 $4.89 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $5.28 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $5.62 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $5.79 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $5.82 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 和 $5.83 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,这比建立 LTE 要求的 N_e 高出一个量级。可见,激光激发标钢形成的等离子体是符合 LTE 条件的。

6 结束语

适当改变待测样品的参数可以提高激光诱导等离子体的辐射强度。实验证明,升高样品温度能够影响激光等离子体的温度、电子密度和激光对样品的蒸发量;在优化条件下可以显著提高等离子体的发射光谱强度和信噪比,增强 LIBS 技术对物质成分的检测能力。LIBS 技术在科研和生产中有着很大的应用潜力,升高样品温度作为一种便捷的手段,将会促进 LIBS 技术的广泛应用。

参考文献:

- [1] Miliolok A, Palleschi V, Schechter I. Laser-induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications [M]. New York: Cambridge University Press, 2006.
- [2] Cremers D A, Radziemski L J. Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy [M]. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [3] Davies C M, Telle H H, Montgomery D J, et al. Quantitative-

- analysis using remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Spectrochim Acta Part B*, 1995, 50: 1059–1075.
- [4] Cremers D A, Barefield J E, Koskelo A C. Remote elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiberoptic cable [J]. *Appl Spectrosc*, 1995, 49: 857–860.
- [5] Elsayed K, Iman H, Harfoosh A, et al. Design and construction of Q-switched Nd:YAG laser system for LIBS measurements [J]. *Optics and Laser Technology*, 2012, 44 (1): 130–135.
- [6] Haider A F, Khah Z H. Determination of Ca content of coral skeleton by analyte additive method using the LIBS technique [J]. *Optics & Laser Technology*, 2012, 44 (6): 1654–1659.
- [7] Liu Jia, Gao Xun, Duan Huahua, et al. Latest development of laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser Journal*, 2012, 33(1): 7–10. (in Chinese)
刘佳, 高勋, 段花花, 等. 激光诱导击穿光谱技术研究的新进展[J]. *激光杂志*, 2012, 33(1): 7–10.
- [8] Pavlov S G, Schroder S, Rauschenbach I, et al. Low-energy laser induced breakdown spectroscopy for in-situ space missions to solar system bodies without atmospheres [J]. *Planetary and Space Science*, 2012, 71: 57–63
- [9] Banerjee S P, Fedosejevs R. Single shot depth sensitivity using femtosecond Laser Induced Breakdown Spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2014, 92: 34–41.
- [10] Jiang X, Hayden P, Laasch R, et al. Inter-pulse delay optimization in dual-pulse laser induced breakdown vacuum ultraviolet spectroscopy of a steel sample in ambient gases at low pressure [J]. *Spectrochim Acta Part B*, 2013, 86: 66–74.
- [11] Chen J Z, Bai J N, Song G J, et al. Enhancement effects of flat-mirror reflection on plasma radiation [J]. *Applied Optics*, 2013, 52: 6295–6299.
- [12] Eschlböck-Fuchsa S, Haslinger M J, Hinterreiter A, et al. Influence of sample temperature on the expansion dynamics and the optical emission of laser-induced plasma [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2013, 87: 36–42.
- [13] Pandhija S, Rai N K, Rai A K. Contaminant concentration in environmental samples using LIBS and CF-LIBS [J]. *Applied Physics Section B: Lasers and Optics*, 2010, 98(1): 231–241.
- [14] Chen J Z, Bai J N, Song G J, et al. Enhancement effects of flat-mirror reflection on plasma radiation [J]. *Applied Optics*, 2013, 52: 6295–6299.
- [15] NIST Atomic Spectra Database [DB/OL]. [2014-05-06]. <http://physics.nist.gov> Kurucz output Atomic Spectral Line database from R L Kurucz's CD-ROM 23.
- [16] Shaikh N M, Hafeez S, Kalyar M A, et al. Spectroscopic characterization of laser ablation brass plasma [J]. *Appl Phys*, 2008, 104(10): 103–108.
- [17] Zhao Xiaoxia, Luo Wenfeng, Wang Hongying, et al. Quantitative analysis of the element iron in aluminum alloy using LIBS [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44 (1): 96–101. (in Chinese)
赵小侠, 罗文峰, 王红英, 等. 基于 LIBS 技术铝合金中铁元素的定量分析[J]. *红外与激光工程*, 2015, 44(1): 96–101.
- [18] Aragon C, Agulera J A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, 63(9): 893–916.