

样品温度对纳秒激光诱导 Cu 等离子体特征参数的影响

王莉, 傅院霞, 徐丽, 官昊, 荣长春

蚌埠学院理学院, 安徽 蚌埠 233030

摘要 为了研究样品温度对激光诱导击穿 Cu 等离子体特征参数的影响, 以黄铜为研究对象, 在优化的实验条件下采用波长为 532 nm 的 Nd: YAG 纳秒脉冲激光诱导激发不同温度下的块状黄铜, 测量了 Cu 等离子体的特征谱线强度和信噪比; 同时在局部热平衡条件下利用 Boltzmann 斜线法和 Stark 展宽法分析计算了不同的样品温度条件下等离子体电子温度和电子密度。实验结果表明, 在激光功率为 60 mW 时, 随着样品温度的升高, Cu 的特征谱线强度和信噪比逐渐增加, 样品温度为 130 °C 时达到最大值, 然后趋于饱和。计算表明, 黄铜样品中 Cu 元素 Cu I 329.05 nm, Cu I 427.51 nm, Cu I 458.71 nm, Cu I 510.55 nm, Cu I 515.32 nm, Cu I 521.82 nm, Cu I 529.25 nm, Cu I 578.21 nm 八条谱线在 130 °C 的相对强度相较于室温(18 °C)下分别提高了 11.55 倍、4.53 倍、4.72 倍、3.31 倍、4.47 倍、4.60 倍、4.25 倍、4.55 倍, 光谱信噪比分别增大了 1.35 倍、2.29 倍、1.76 倍、2.50 倍、2.45 倍、2.28 倍、2.50 倍、2.53 倍。分析认为, 升高样品温度会增大样品的烧蚀质量, 相对于温度较低状态增加了等离子体中样品粒子浓度, 进而提高等离子体发射光谱强度。所以, 适当升高样品温度能够提高谱线强度和信噪比, 从而增强 LIBS 技术检测分析光谱微弱信号的测量精度, 改善痕量元素的检测灵敏度。同时研究了改变样品温度时等离子体电子温度和电子密度的变化趋势。计算表明, 当样品温度从室温上升到 130 °C 的过程中, 等离子体的电子温度由 4 723 K 上升到 7 121 K 时基本不再变化。这种变化规律与发射谱线强度和信噪比变化趋势一致。分析认为, 这主要是由于在升高样品温度的初始阶段, 激光烧蚀量增大, 等离子体内能增大, 从而导致等离子体电子温度升高。当激光烧蚀样品的量达到一定值后不再变化, 激光能量被激发溅射出来的样品蒸发物以及尘粒的吸收、散射和反射, 导致激光能量密度降低, 电子温度趋于饱和, 达到某种动态平衡。选用一条 Cu 原子谱线(324.75 nm)的 Stark 展宽系数计算激光等离子体的电子密度, 同时研究改变样品温度时等离子体电子密度的变化趋势, 计算表明在样品温度为 130 °C 时, Cu I 324.75 nm 对应的等离子体电子密度相较于室温(18 °C)条件下增大了 $1.74 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。该变化趋势与电子温度的变化趋势一致。适当升高样品温度使得电子密度增大, 从而提高电子和原子的碰撞几率, 激发更多的原子, 这是增强光谱谱线强度的原因之一。由此可见, 升高样品温度是一种便捷的提高 LIBS 检测灵敏度的有效手段。

关键词 激光诱导击穿光谱; 电子密度; 电子温度; 信噪比; 光谱强度

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)04-1247-05

引言

激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种灵敏度高、而且能够快速对物质的成分和含量进行检测分析的技术手段。相较于传统的光谱测量技术, LIBS 无需对样品进行预处理就可以实现对多种元素在线快速测量分析。LIBS 凭借自身独特的优势受到国内外学

者的高度重视, 目前其主要应用于环境检测^[1-4]、金属材料分析^[5-8]、食品检测^[9-12]、生物医学^[13-15]等领域。虽然该技术已被广泛用在各大领域, 但是目前 LIBS 在分析检测低含量元素时面临提高检测灵敏度的挑战。

为了进一步提高 LIBS 的检测灵敏度和精确度, 陈金忠等^[16]在 LIBS 实验中加入了平面反射镜装置约束等离子体来增强发射光谱强度, 结果表明加入平面反射镜后元素 Cr 和 Pb 的含量测定相对标准偏差有所降低, 灵敏度也得到了提

收稿日期: 2018-03-12, 修订日期: 2018-07-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(11604003), 光电材料科学与技术安徽省重点实验室项目(OMST201703), 蚌埠学院自然科学基金重点项目(2017ZR11zd)资助

作者简介: 王莉, 女, 1987年生, 蚌埠学院理学院讲师 e-mail: wangli8710@163.com

高。王莉等^[17]采用双脉冲激光诱导等离子体技术检测 AlCl_3 水溶液中的 Al 元素的检测限, 实验结果表明 DP-LIBS 的检测限较于 SP-LIBS 检测限提高了一倍。Banerjee 等^[18] 利用飞秒激光烧蚀样品时发现样品表面形成的等离子体强度大于样品内部的等离子体强度, 说明了飞秒激光诱导击穿光谱技术适用于检测样品表面的污染物。

目前有研究表明, 对待测样品加热能够增强激光诱导等离子体光谱线的强度和信噪比, 降低元素检测限^[19-22], 但是较少同时研究在加热待测样品的过程中等离子体的光谱强度和信噪比以及等离子体的电子温度和电子密度。本工作以黄铜为研究对象, 优化实验参数后, 研究了样品温度对激光诱导等离子体的光谱强度和信噪比的影响, 同时分析了样品温度变化对等离子体的电子温度和电子密度的影响, 讨论了激光诱导等离子体光谱增强的机理。

1 实验部分

1.1 仪器及参数

自建的 LIBS 装置如图 1 所示。其基本组成包括激光器、光谱仪、增强型电荷耦合器件(intensified charge coupled device, ICCD)、耦合光纤, 计算机采集与保存系统。激光为 Nd:YAG 调 Q 脉冲激光二倍频 532 nm 输出, 单脉冲最大输出 120 mJ, 脉冲宽度 8 ns, 重复频率 10 Hz。样品被放置在 JF-956A 型恒温加热板平台进行加热, 可以根据需要调节温度, 同时利用红外温度采集器监控样品温度。脉冲激光(Spectra-Physics, LAB170-10)经过焦距为 25 cm 透镜垂直聚焦在样品上, 产生的 LIBS 信号被与样品表面成 45° 角、焦距为 15 cm 的凹面镜收集并耦合到光纤探头, 再由光纤传输到光谱仪(波长范围: 200~950 nm, 光栅常数为 $1\ 200\ \text{l}\cdot\text{mm}^{-1}$, 焦距为 195 mm, 分辨率 0.023 nm)。信号经光谱仪分光后由 ICCD(Princeton, PIMAX1024)把光信号转变成电信号传输到计算机上, 最后由计算机完成信号的处理。

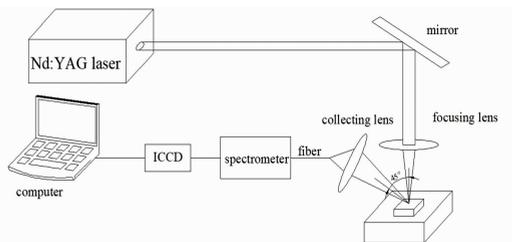


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 LIBS experimental setup

2 结果与讨论

2.1 特征谱线强度和信噪比随样品温度的变化

影响 LIBS 技术灵敏度的两个重要参数是光谱强度和信噪比, 它们是描述等离子体特性的重要指标。实验中激光脉冲能量密度 60 mW, ICCD 门宽 500 ns, ICCD 门延迟 1 000 ns, 待测样品温度为 30°C 时获得光谱图如图 2 所示。该实验条件下改变样品温度, 获得了波长为 300~700 nm 的等离子

体光谱图如图 3 所示。从图 3 可以看出, 随着样品温度的升高, Cu 的特征谱线强度逐渐增加然后趋于饱和。

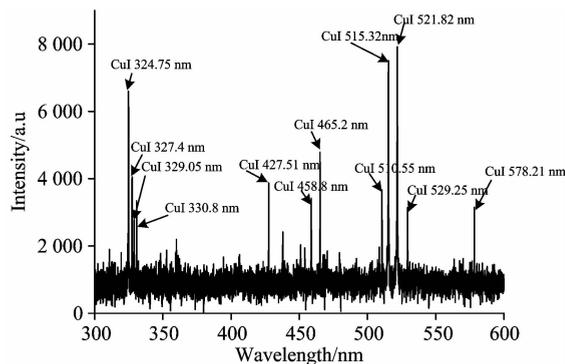


图 2 样品温度为 30°C 的激光诱导 Cu 等离子体光谱

Fig. 2 Emission spectra of Cu plasma at 30°C

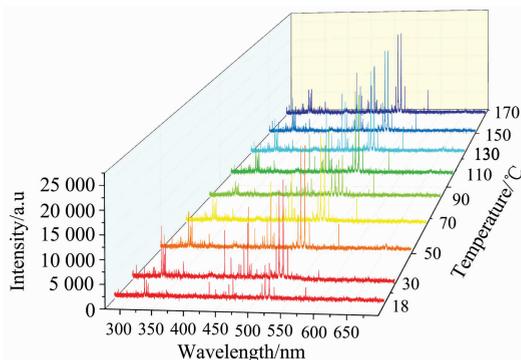


图 3 不同样品温度条件下激光诱导 Cu 等离子体光谱

Fig. 3 Emission spectra of Cu plasma under different sample temperatures

定量分析了样品分别在室温(18°C), 30°C , 50°C , 70°C , 90°C , 110°C , 130°C , 150°C 和 170°C 条件下, 黄铜样品中 Cu 元素 Cu I 329.05 nm, Cu I 427.51 nm, Cu I 458.71 nm, Cu I 510.55 nm, Cu I 515.32 nm, Cu I 521.82 nm, Cu I 529.25 nm, Cu I 578.21 nm 八条谱线的相对强度和信噪比受样品温度变化的影响, 结果如图 4 所示。

分析图 4 可知, 在样品温度从常温上升到 170°C 的过程中, 等离子体的谱线强度和信噪比先逐渐增大, 样品温度达到 130°C 时达到最大值, 然后趋于饱和。计算表明, 谱线强度比室温样品条件下的分别提高了 11.55 倍、4.53 倍、4.72 倍、3.31 倍、4.47 倍、4.60 倍、4.25 倍、4.55 倍, 光谱信噪比分别增大了 1.35 倍、2.29 倍、1.76 倍、2.5 倍、2.45 倍、2.28 倍、2.5 倍。分析认为, 升高样品温度会增大样品的烧蚀质量^[19], 相对温度较低状态增加了等离子体中样品粒子浓度, 进而提高等离子体发射光谱强度。由此可见, 适当升高样品温度能够提高谱线强度和信噪比, 从而增强 LIBS 技术检测分析光谱微弱信号的测量精度, 改善痕量元素的检测灵敏度。

2.2 激光诱导 Cu 等离子体电子温度随样品温度升高的演化特性

假设不考虑等离子体的自吸收效应, 同时激光等离子体

在演化的过程中满足局部热平衡(LET)条件,通过测量等离子体中八条元素谱线的相对强度,利用 Boltzmann 斜线法求解电子温度^[23],公式为

$$\ln\left(\frac{I_{ab}\lambda_{ab}}{g_a A_{ab}}\right) = -\frac{E_a}{k_B T_e} + \ln\frac{N(T)}{U(T)} \quad (1)$$

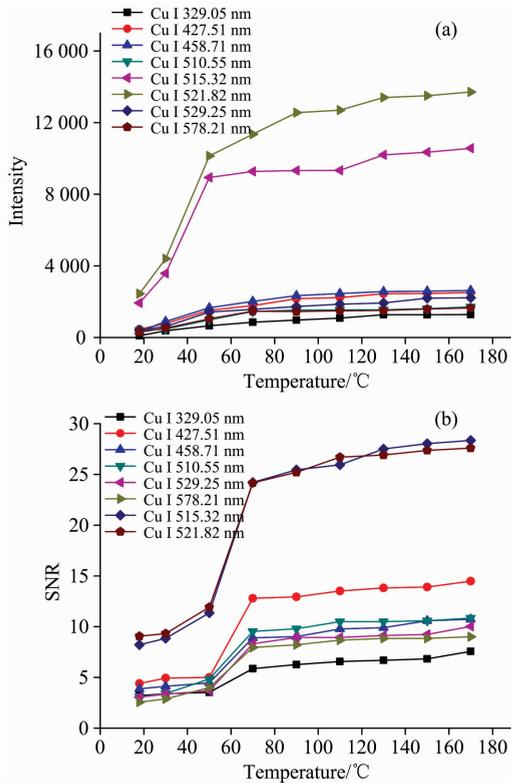


图 4 样品温度对光谱强度和信噪比的影响

Fig. 4 Influence of sample temperatures on spectral intensity and SNR

式(1)中, a 和 b 分别表示特征谱线对应的电子跃迁的上能级和下能级, λ_{ab} 和 A_{ab} 分别是 a 能级向 b 能级的跃迁波长, 跃迁几率, g 是 a 能级的权重因子, I 是所测得的发射谱线的相对强度, E_a 为 a 能级激发能量, k_B 为玻尔兹曼常数。本实验中选用谱线均为一价离子产生, $\ln\frac{N(T)}{U(T)}$ 是常数。若以 E_a 为横坐标, $\ln\left(\frac{I_{ab}\lambda_{ab}}{g_a A_{ab}}\right)$ 为纵坐标, 然后表 1 中 Cu 元素的不同原子态谱线进行一阶线性拟合, 可以得到拟合斜率 $\frac{1}{k_B T_e}$, 进而可以得到等离子体电子温度 T_e 。在实验中, 我们选用了 Cu 原子的八条谱线来测定电子温度。表 1 列出了这八条谱线的相关参数。

不同样品温度下等离子体电子温度的变化趋势如图 5 所示。由图 5 可知, 升高样品温度时等离子体电子温度也逐渐升高, 当样品温度从 18 °C 升到 130 °C 的过程中, 等离子体的电子温度由 4 723 K 上升到 7 121 K 后基本不再变化。这种变化规律与前面求得的发射谱线强度和信噪比变化趋势一致。分析认为, 这主要是由于在升高样品温度的初始阶段, 激光烧蚀量^[19]增大, 等离子体内能增大, 从而导致等离子体

电子温度升高。当激光烧蚀样品的量达到一定值后不再变化, 激光能量被激发溅射出来的样品蒸发物以及尘粒的吸收、散射和反射, 导致激光能量密度降低, 电子温度趋于饱和, 达到某种动态平衡^[25]。

表 1 Boltzmann 斜线中选用的 Cu I 谱线的物理参数^[24]

Table 1 Physical parameters for Cu I transitions used to generate Boltzmann plot^[24]

Species	Wavelength /nm	Excitation energy /cm ⁻¹	g_K	A_K /(10^7 s ⁻¹)
Cu I	329.05	71 290	10	40
Cu I	427.51	62 403	6	3.45
Cu I	458.70	62 948	8	3.2
Cu I	510.55	30 812	4	0.2
Cu I	515.32	49 935	2	6
Cu I	521.82	49 942	4	7.5
Cu I	529.25	62 403	8	1.09
Cu I	578.21	30 570	2	0.89

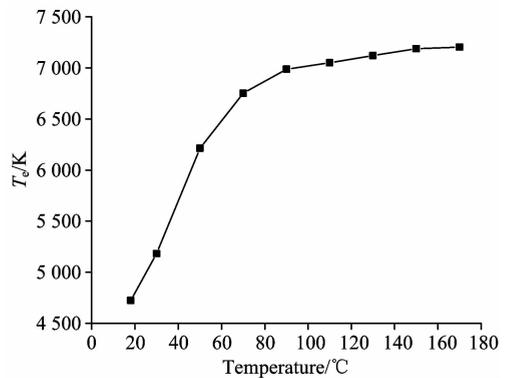


图 5 样品温度对电子温度的影响

Fig. 5 Influence of sample temperatures on electron temperatures

2.3 激光诱导 Cu 等离子体电子密度的温度演化特性

表征等离子体特征的另外一个参数是电子密度, 谱线产生的 Stark 展宽与等离子体中电子密度有关, 可以通过测量谱线的 Stark 展宽求解等离子体的电子密度, 公式为^[26]

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

式中: $\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}$ 为特征谱线的半高全宽(full width half maximum, FWHM), ω 为 Stark 展宽系数。根据该式, 实验中可从一条 Cu 原子谱线(324.75 nm)的 Stark 展宽系数计算激光等离子体的电子密度, 同时研究改变样品温度时等离子体电子密度的变化趋势如图 6 所示。由图可知, 随着样品温度的升高, 等离子体电子密度逐渐增大然后趋于饱和。该变化趋势与前面分析的电子温度一致。相对于室温条件, 样品温度上升到 130 °C 时, 等离子体电子密度增大了 1.74×10^{17} cm⁻³。适当升高样品温度使得电子密度增大, 从而提高电子和原子的碰撞几率, 激发更多的原子, 这是增强光谱谱线强度的原因之一。

2.4 局部热力学平衡(LTE)

通过光谱法对等离子体电子温度和电子密度进行计算

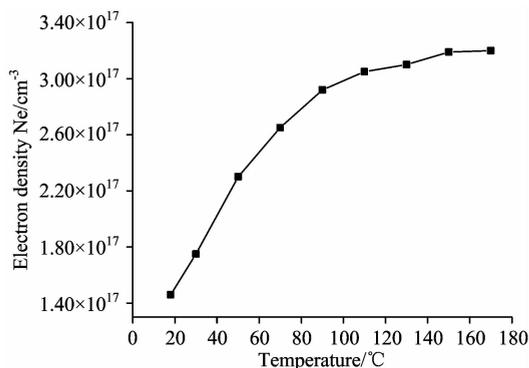


图 6 样品温度对电子密度的影响

Fig. 6 Influence of sample temperatures on electron density

时, 我们曾假设等离子体在演化的过程中满足局部热平衡条件。按照 McWhirter 的标准^[27], 建立局部热平衡需要的最小电子密度

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

式(3)中, N_e 为电子密度, T_e 是电子温度, ΔE 原子谱线的最大上下能级差。利用 McWhirter 标准判断所得的不同样本温度下等离子体密度最小值均在 10^{15} cm^{-3} 数量级, 而实验用 Stark 展宽所测得的电子密度在 10^{17} cm^{-3} 数量级, 远大于 McWhirter 判据的极限值, 因此整个实验过程处于局部热平衡状态。

3 结 论

在优化的实验条件下适当改变待测样品的温度能够改善光谱质量, 提高谱线强度和信噪比, 从而加强 LIBS 技术对微弱信号的探测能力; 同时还能够提高等离子体的电子温度、电子密度, 增强对痕量元素的检测分析能力。LIBS 技术在各大领域都有着广泛的应用, 升高样品温度作为一种便捷的提高 LIBS 检测灵敏度的有效手段, 将会进一步促进 LIBS 技术的发展。

References

- [1] WANG Qing, TAN Juan, WU Jian, et al(王 卿, 谭 娟, 吴 健, 等). Environmental Monitoring in China(中国环境检测), 2015, 31(3): 123.
- [2] ZHOU Wei-dong, LIU Yan-jie, HUANG Ji-song(周卫东, 刘燕杰, 黄基松). Journal of Atmospheric and Environmental Optics(大气与环境光学学报), 2016, 11(5): 361.
- [3] YANG Yu-xiang, KANG Juan, WANG Ya-rui, et al(杨宇翔, 康 娟, 王亚蕊, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2017, 37(11): 368.
- [4] WANG Jin-mei, YAN Hai-ying, ZHENG Pei-chao, et al(王金梅, 颜海英, 郑培超, 等). Infrared and Laser Engineering(红外与激光工程), 2018, 47(12): 74.
- [5] ZHANG Qi-hang, LIU Yu-zhu, ZHU Ruo-song, et al(张启航, 刘玉柱, 祝若松, 等). Advances in Laser and Optoelectronics(激光与光电子学进展), 2018, 55(12): 523.
- [6] DING Yu, XIONG Xiong, ZHAO Xing-qiang(丁 宇, 熊 雄, 赵兴强). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2018, 47(8): 81.
- [7] FU Yuan-xia, XU Li, WANG Li, et al(傅院霞, 徐 丽, 王 莉, 等). Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报), 2018, 35(1): 84.
- [8] XIU Jun-shan, LIU Shi-ming, WANG Kun-kun, et al(修俊山, 刘世明, 王琨琨, 等). China Laser(中国激光), 2018, 45(12): 292.
- [9] WANG Cai-hong, HUANG Lin, CHEN Tian-bing, et al(王彩虹, 黄 林, 陈添兵, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 11(37): 3590.
- [10] WU Yi-qing, LIU Jing, MO Xin-xin, et al(吴宜青, 刘 津, 莫欣欣, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2017, 66(5): 127.
- [11] HE Xiu-wen, HUANG Lin, LIU Mu-hua, et al(何秀文, 黄 林, 刘木华, 等). Applied Laser(应用激光), 2014, 34(1): 72.
- [12] XU Fang-hao, LIU Mu-hua, CHEN Tian-bing, et al(许方豪, 刘木华, 陈添兵, 等). Advances in Laser and Optoelectronics(激光与光电子学进展), 2018, 55(10): 405.
- [13] Singh Vivek K, Kumar Vinay, Sharma Jitendra, et al. Materials Focus, 2014, 3: 169.
- [14] LIU Xiao-na, SHI Xin-yuan, JIA Shuai-yun, et al(刘晓娜, 史新元, 贾帅芸, 等). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 2015, 11(40): 2239.
- [15] RAO Gang-fu, HUANG Lin, LIU Mu-hua, et al(饶刚福, 黄 林, 刘木华, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2018, 46(7): 1122.
- [16] CHEN Jin-zhong, CHEN Zhen-yu, SUN Jiang et al(陈金忠, 陈振玉, 孙 江, 等). Journal of Optoelectronics • Laser(光电子 • 激光), 2013, (9): 1838.
- [17] WANG Li, XU Li, ZHOU Yu, et al(王 莉, 徐 丽, 周 彧, 等). China Laser(中国激光), 2014, 41(4): 0415003.
- [18] Banerjee S P, Fedosejevs R. Spectrochimica Acta Part B, 2014, 92: 34.
- [19] Sangines R, Sobral H, Alvarez-Zauco E. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2012, 2(68): 40.
- [20] Eschboick-Fuchsa S, Haslingera M J, Hinterreiter A, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2013, 87(1): 36.
- [21] ZHAO Xiao-xia, LUO Wen-feng, WANG Hong-ying, et al(赵小侠, 罗文峰, 王红英, 等). Infrared and Laser Engineering(红外与激光

- 工程), 2015, 1(44): 96.
- [22] CHEN Jin-zhong, WANG Jing, SONG Guang-ju, et al(陈金忠, 王 敬, 宋广聚, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2015, 44(5): 52.
- [23] LIN Xiao-mei, ZHONG Lei, LIN Jing-jun(林晓梅, 钟 磊, 林京君). Advances in Laser and Optoelectronics(激光与光电子学进展), 2018, 55(2): 021401.
- [24] Nation Institute of Standards and Technology. Atomic spectra database[DB/OL]. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.
- [25] Eschlböck-Fuchs S, Haslinger M J, Hinterreiter A, et al. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2013, 87(9): 36.
- [26] Griem H R, Plasma spectroscopy. New York: McGraw-Hill, 1964. 139.
- [27] McWhiiter R W P, Huddleston R H. Plasma Diagnostic Techniques. New York: Academic Press, 1965.

The Effect of Sample Temperature on Characteristic Parameters of the Nanosecond Laser-Induced Cu Plasma

WANG Li, FU Yuan-xia, XU Li, GONG Hao, RONG Chang-chun

Faculty of Science, Bengbu College, Bengbu 233030, China

Abstract To investigate the influence of sample temperature on the characteristic parameters of laser-induced Cu plasma, brass was used as the study object. A Nd: YAG nanosecond pulsed laser with 532 nm wavelength was adopted under optimized experimental conditions to excite and to induce the breakdown of massive brass under different sample temperatures, and the characteristic spectral line intensity and signal-to-noise ratio of the Cu plasma were measured. The Boltzmann diagonal line and Stark broadening methods were used to analyze and calculate the electron temperature and electron density of the plasma under different sample temperatures. When the laser power was 60 mw, the characteristic spectral line intensity and signal-to-noise ratio of Cu gradually increased as the sample temperature increased and tended to be saturated after reaching maximum values under 130 °C. The relative intensities of eight spectral lines—Cu I 329.05, Cu I 427.51, Cu I 458.71, Cu I 510.55, Cu I 515.32, Cu I 521.82, Cu I 529.25, and Cu I 578.21 nm—of Cu in the brass sample increased 11.55, 4.53, 4.72, 3.31, 4.47, 4.60, 4.25, and 4.55 times under 130 °C compared with those under room temperature (18 °C), and the spectral signal-to-noise ratios increased 1.35, 2.29, 1.76, 2.50, 2.45, 2.28, 2.50 and 2.53 times respectively. Elevating the sample temperature would increase the ablation mass of the sample and plasma particle concentration compared with those under relatively low temperature and consequently would enhance the plasma emission spectral intensity. Therefore, appropriately elevating the sample temperature could increase the spectral line intensity and signal-to-noise ratio to enhance the measurement accuracy of LIBS technology in detecting and analyzing weak spectral signals and to improve its detection sensitivity for trace elements. The variation tendency of the electron temperature and electron density with the change of sample temperature was investigated. In the calculation, the electron temperature of the plasma was basically unchanged when it was increased from 4 723 to 7 121 K when the sample temperature increased from room temperature to 130 °C. This change law was consistent with the variation tendency of the emission line intensity and signal-to-noise ratio. This condition was mainly due to the increase in the laser ablation quantity and internal energy of the plasma at the initial phase of the sample temperature rise, which increased the electron temperature of the plasma. No additional change in the sample quantity under laser ablation was observed after reaching a certain value, and the laser energy was absorbed, scattered, and reflected by excited and sputtered sample evaporants and dust particles; such process reduced the laser energy density. As a result, the electron temperature tended to be saturated, and several dynamic balances were reached. The Stark broadening coefficient of the 324.75 nm Cu atomic spectral line was selected in this study to calculate the electron density of the plasma. The variation tendency of the plasma electron density with the change of sample temperature was evaluated. The plasma electron density that corresponded to Cu I 324.75 nm when the sample temperature was 130 °C increased by $1.74 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ compared with that under room temperature (18 °C). This variation tendency was consistent with that of electron temperature. Appropriately elevating the sample temperature increased the electron density and the probability for electron and atom collision, which excited many atoms. This process was one of the reasons for the enhancement of spectral line density. Thus, elevating the sample temperature is a convenient and effective means to improve LIBS detection sensitivity.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy; Electron density; Electron temperature; Signal-to-noise ratio; Spectral intensity

(Received Mar. 12, 2018; accepted Jul. 26, 2018)