

腔体约束材料对激光诱导击穿 Cu 等离子体光谱的影响

孙 冉, 郝晓剑*, 杨彦伟, 任 龙

中北大学电子测试技术重点实验室, 山西 太原 030051

摘 要 激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种物质成分分析技术,它利用脉冲激光聚焦在样品表面,当激光烧蚀样品时产生等离子体,光谱仪收集等离子体辐射的光谱,计算机进行元素分析。它具有操作简便快速,检测元素全面等优点。传统 LIBS 存在检测灵敏度低,谱线背景噪声高等缺点,将 LIBS 技术与腔体约束结合起来可以增强光谱强度,同时信噪比和等离子体温度等一些参数也会有效提高。使用 PLA 和铝两种材料的圆柱形约束腔固定在黄铜样品表面,直径分别为 5 和 6 mm,高度分别为 1, 2, 3, 4 和 5 mm。利用光谱仪采集了 Cu I 510.55 nm, Cu I 515.32 nm 和 Cu I 521.82 nm 三条 Cu 等离子体谱线,并对其进行了分析研究。实验结果表明相比于未加腔体约束,光谱强度在每种腔体约束下都得到了增强。针对 Cu I 515.32 nm 谱线,研究了它在各个约束腔下的增强因子和信噪比。随着圆柱形约束腔高度的增加,增强因子呈现先增大后减小的趋势,在高度为 4 mm 时达到最大。同一高度、不同直径的约束腔,直径为 5 mm 时比 6 mm 时要大。而对于同一高度、同一直径的腔体来说,铝材料腔体约束下都比 PLA 材料的大。在当前实验条件下,高度 4 mm、直径 5 mm 的铝材料的约束腔增强效果最明显,增强因子达到最大值 28.29。信噪比与增强因子变化趋势一致,也在高度 4 mm、直径 5 mm 的铝材料的约束腔下达到最大值 44.03,是没有腔体约束时的 13.89 倍。此外,计算了等离子体温度,PLA 材料的约束腔对等离子体温度影响较小,而在铝约束腔下等离子体温度增加明显,5 μ s 时在与没有约束腔时相差达到最大值 467.35 K。腔体约束装置简单,与 LIBS 系统组合方便,并且增强光谱效果明显,具有广阔的应用前景。本文研究了 LIBS 系统结合不同材料的腔体约束对激光诱导击穿 Cu 等离子体光谱的影响,对腔体材料的选取有一定的参考价值。

关键词 激光诱导击穿光谱;腔体约束;腔体材料;信噪比;等离子体温度

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)12-3801-05

引 言

激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术是一种可以对物质中所含元素进行定性和定量分析的技术,它利用脉冲激光烧蚀样品表面产生等离子体,光谱仪收集等离子体辐射的光谱,计算机进行元素分析。该技术样品制备简便,检测的元素全面,应用范围广泛。可用于检测农业中的化肥、农药,环境中的土壤、水体,食品行业里的抹茶、烟叶,甚至可用于航天领域的火星探测。传统 LIBS 存在检测灵敏度低,谱线背景噪声高等缺点,因此很多方法被提出增强光谱强度,提高 LIBS 系统灵敏度,例如多脉冲激励^[1],提高样品温度^[2],降低环境压强^[3],腔

体约束增强^[4]等。

腔体约束是最简单且有效的一种光谱增强方法,它无需对 LIBS 系统进行改动,只要在样品表面固定腔体就可稳定的约束等离子体羽,提高光谱强度。Ahmed^[5]等研究了半球形腔对激光诱导 Cu 等离子体的影响,发现在 2.5 μ s 时增强因子达到最大值,等离子体温度和电子密度也在有腔体约束时大幅提高。Wang^[6]等研究了不同形状的柱状腔对激光诱导 Cu 等离子体的影响,采用圆形,方形,三角形和双侧空腔限制等离子体,发现在圆柱腔约束下,发射强度最强,等离子体温度最高。Shao^[7]等研究了不同高度的圆柱形约束腔对激光诱导 Si 等离子体的影响,发现在高度为 6 mm 的圆柱形腔处,增强因子具有最大值,并且 LIBS 信号的可重复性最好。目前对腔体约束的研究主要在腔体形状、高度、直径方

收稿日期: 2019-09-19, 修订日期: 2020-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(61473267), 山西省回国留学人员科研资助项目(2017-098), 量子光学与光量子器件国家重点实验室开放课题(KF201907), 山西省“1331 工程”重点学科建设计划经费资助

作者简介: 孙 冉, 1995 年生, 中北大学电子测试技术重点实验室硕士研究生 e-mail: sunrannuc@163.com

* 通讯联系人 e-mail: 1065722324@qq.com

面, 尚未有人研究过约束腔材料的不同对激光诱导击穿光谱的影响。

本文通过 LIBS 系统结合不同材料的圆柱形约束腔, 对 Cu 进行激光诱导, 分析了 Cu 等离子体光谱在未加约束以及两种材料约束腔下增强因子、信噪比、等离子体温度的变化。

1 实验部分

带有腔体约束的 LIBS 系统如图 1 所示。实验使用的仪器为美国 TSI 公司的 ChemReveal 台式激光诱导击穿光谱仪, 该仪器将光谱仪、激光器、样品仓集成于一体, 可以快

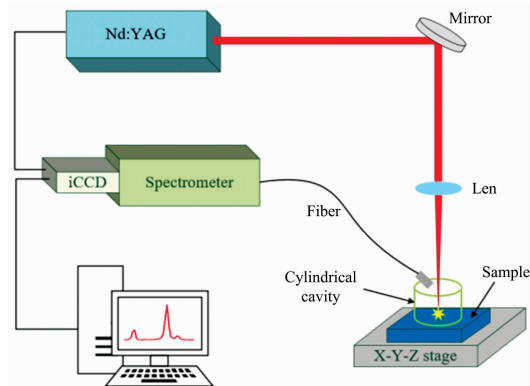


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set up

速准确地对样品进行元素分析。仪器配置的激光器为 Nd : YAG 激光器, 激光波长 1 064 nm, 脉冲能量最大可达 200 mJ; 光谱仪采用 Echelle 中阶梯 iCCD 高分辨率光谱仪, 可探测的波长范围为 200~900 nm, 分辨率延迟时间 500 ns~1 ms 可调。使用的圆柱形约束腔为铝材料和 PLA 材料两种, 直径分别为 5 和 6 mm, 高度分别为 1, 2, 3, 4 和 5 mm。实验中所使用的样品为纯度 99% 的黄铜, 将约束腔紧贴于样品表面, 聚焦的激光束处于约束腔圆心, 样品被放置在由计算机可控制的 XYZ 三维样品台上。最终将采集到的光谱数据交由计算机软件处理。

2 结果与讨论

2.1 光谱强度

设置激光器能量为 30 mJ, 激光重复频率为 5 Hz, 聚焦后光斑尺寸大小为 200 μm , 光谱仪延迟时间为 1 μs , 对黄铜样品进行击穿。铜等离子体谱线范围为 509~523 nm, 在此范围内观察到的三条原子光谱线是 Cu I 510.55 nm, Cu I 515.32 nm 和 Cu I 521.82 nm。如图 2 所示为光谱强度随腔体高度的变化趋势, 高度为 0 表示未加任何约束下的光谱。图 2(a) 和 (b) 为在铝材料的约束腔下采集到的光谱, (a) 为直径 5 mm 的腔, (b) 为直径 6 mm 的腔; 图 2(c) 和 (d) 为在 PLA 材料的约束腔下采集到的光谱, (c) 为直径 5 mm 的腔, (d) 为直径 6 mm 的腔。可以看到相比于未加腔体约束, 在每种约束腔下的光谱强度都得到了增强, 这是由于空间约束效应起到了作用。在腔体约束的实验中, 激光诱导产生的等离子体以激光中心线呈半球型向外膨胀, 与此同时, 初始爆炸

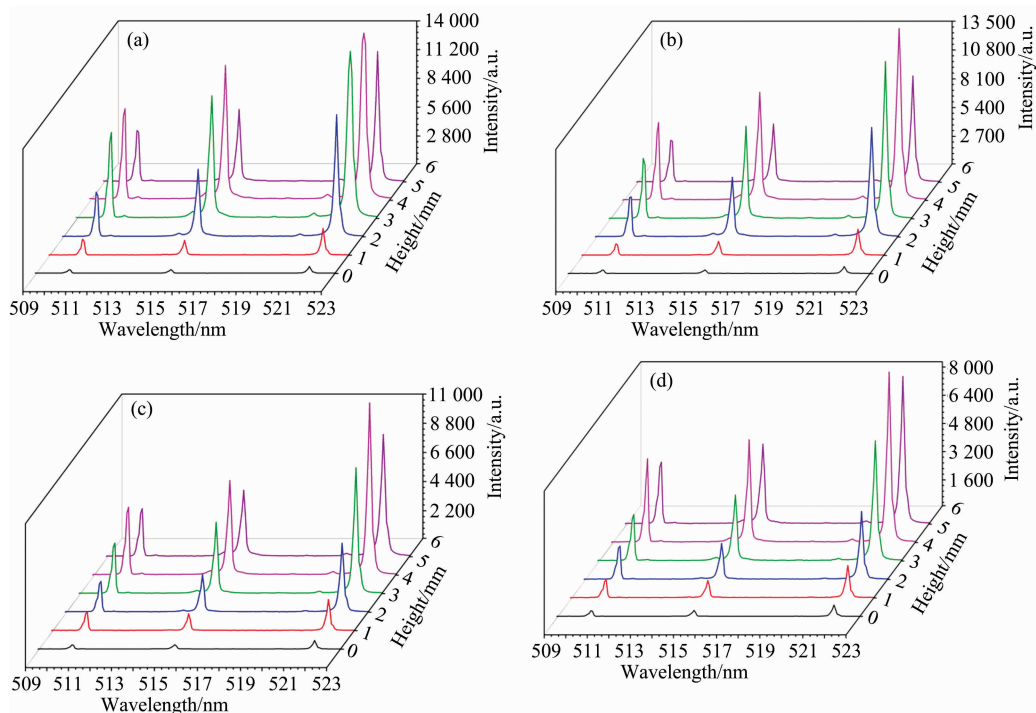


图 2 Cu 光谱强度随腔体高度的变化趋势

Fig. 2 Trend of Cu spectral intensity with cavity height

压力产生强烈的冲击波,冲击波扩散速度比等离子体的膨胀速度高得多,因此当冲击波在膨胀时碰到腔体的壁时,它会反射回等离子体中心区域,对正在膨胀的等离子体进行压缩,将他们约束为较小的尺寸。这样会使等离子体中高速运动的粒子碰撞几率增加,产生更多处于激发态的粒子,最终导致光谱强度增强。观察图 2 的结果会发现不同的约束腔材料、高度、直径下,获得的光谱强度大小也有不同,这表明腔体的材料、尺寸对于谱线强度有重要影响。

2.2 增强因子

本文所述的增强因子是指某种腔体约束下光谱强度与没有约束下光谱强度的比值。在上述实验条件不变的情况下,对黄铜样品在每种腔体约束下击打五次,取 Cu I 515.32 nm 谱线强度的算术平均值进行计算,结果如图 3、图 4 所示。

可以看到随着圆柱形约束腔高度的增加,增强因子呈现先增大后减小的趋势,在高度为 4 mm 时达到最大。这是由于当约束腔高度增加时,由腔体限制的等离子体羽的高度增加,更能有效地反射冲击波并压缩等离子体羽,但是如果腔体高度过大,腔壁会遮挡一部分等离子体辐射的光,收集的等离子体发射光谱减少,因此在高度 5 mm 的约束腔下采集到的光谱强度比 4 mm 时要小。同一高度、不同直径的约束腔,增强因子都在直径为 5 mm 时比 6 mm 时要大。这是由于直径 6 mm 时腔壁与等离子体的中心距离比 5 mm 大,冲击波遇到腔壁反射回中心的时间变长,冲击波的强度也逐渐变弱,因而对等离子体的压缩作用也减弱,这使得增强效应减小,王秋云^[4]等的研究也提到了此原因。而对于同一高度、同一直径的腔体来说,铝材料腔体约束下的增强因子都比 PLA 材料的大。这可能是由于两种材料回跳硬度的不同,铝材料相对于 PLA 材料硬度较高,所以对等离子体冲击波的反射能力较强,因此冲击波可以更快地反射回中心,在强度较高时对等离子体进行压缩,这使得光谱仪采集到的光谱强度更高。可以看出在当前实验条件下,高度 4 mm、直径 5 mm 的铝材料的圆柱形约束腔增强效果最明显,增强因子达到最大值 28.29。

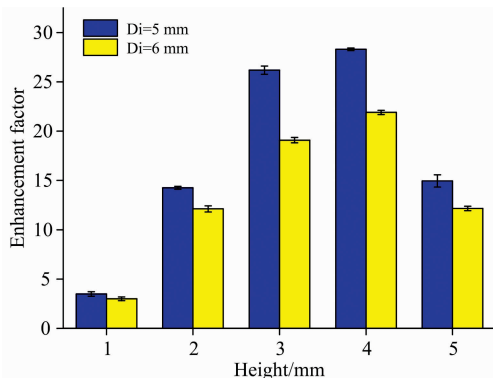


图 3 不同直径的铝约束腔下增强因子随高度的变化趋势
Fig. 3 Trend of the enhancement factor with height under different aluminum cavities

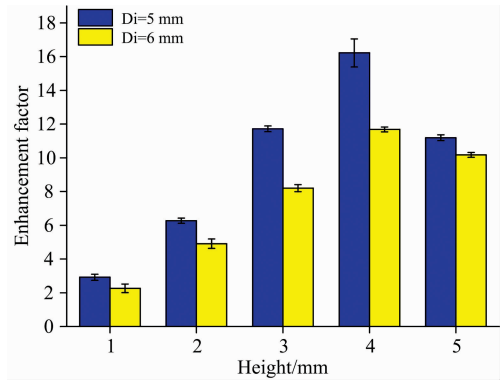


图 4 不同直径的 PLA 约束腔下增强因子随高度的变化趋势
Fig. 4 Trend of the enhancement factor with height under different PLA cavities

2.3 信噪比

信噪比(signal-to-noise ratio, SNR)常被用来评估 LIBS 方法的探测灵敏度。在本文中,选取 Cu I 515.32 nm 发射谱线计算信噪比,结果如图 5、图 6 所示。可以看到在每种直径的圆柱形约束腔下,随着腔体高度的增加,信噪比呈现先增大后减小的趋势,与增强因子变化趋势一致,并且在高

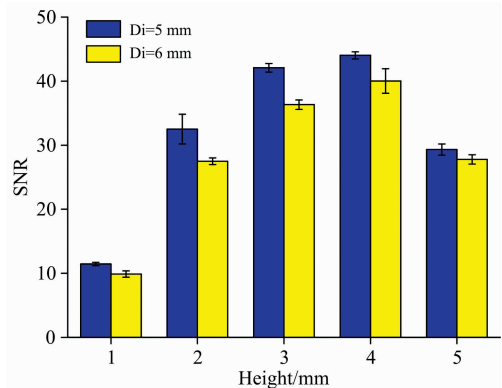


图 5 不同直径的铝约束腔下信噪比随高度的变化趋势
Fig. 5 Trend of signal-to-noise ratio with height under different aluminum cavities

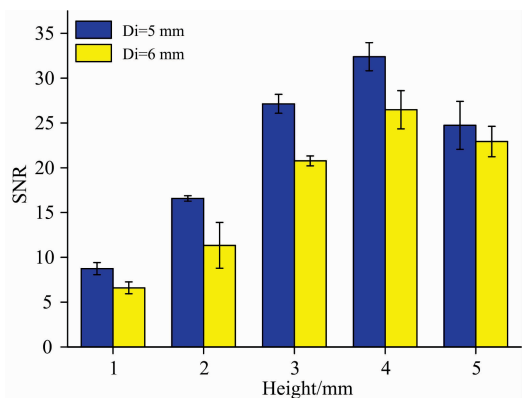


图 6 不同直径的 PLA 约束腔下信噪比随高度的变化趋势
Fig. 6 Trend of signal-to-noise ratio with height under different PLA cavities

度为 4 mm 时达到最大。在没有腔体约束时, 经计算信噪比为 3.17, 在高度 4 mm、直径 5 mm 的铝材料的圆柱形约束腔下信噪比达到最大值 44.03, 是没有腔体约束时的 13.89 倍。

2.4 等离子体温度

等离子体温度是描述等离子体性质的一个重要参数, 温度越高表明激发能力越强。根据 LTE 条件, 采用 Boltzmann 斜率法计算等离子体温度。根据 saha-Boltzmann 方程可以推出

$$\ln \frac{\lambda_{mn} I_{mn}}{g_m A_{mn}} = -\frac{E_m}{kT} + \ln \frac{hcN^s}{U^s(T)} \quad (1)$$

其中 m 和 n 分别是跃迁的上下能级, λ_{mn} 表示特征谱线的波长, I_{mn} 表示谱线强度, A_{mn} 是跃迁几率, g_m 为上能级的统计权重, E_m 是上能级的能量, k 为玻尔兹曼常数, T 为等离子体温度, h 是普朗克常数, c 为真空中的光速, N^s 是电子数密度, $U^s(T)$ 为配分函数。以 $\ln \frac{\lambda_{mn} I_{mn}}{g_m A_{mn}}$ 为纵坐标, E_m 为横坐标作图, 拟合出一条斜率为 $-\frac{1}{kT}$ 的直线, 即可求出等离子体

温度 T 。本文计算了没有腔体约束和分别在两种材料的最优尺寸(高度 4 mm、直径 5 mm)腔体下 Cu 的等离子体温度。用于计算的 Cu 等离子体光谱参数如表 1 所示, 数据来自 NIST 数据库。

表 1 Cu 等离子体光谱参数

Table 1 Spectral parameters of Cu plasma

λ/nm	g_m	$A_{mn}/10^6 \text{ s}^{-1}$	E_m/eV
510.55	4	2.00	3.82
515.32	4	60.00	6.19
521.82	6	75.00	6.19
578.21	2	1.65	3.79

延迟时间为 0.5~5 μs 时 Cu 等离子体温度变化如图 7 所示。可以看到在三种情况下等离子体温度变化趋势一致, 都是先上升后下降, 在 1 μs 处达到最大值。而不论在哪个延迟时间下, 有铝材料的约束腔时等离子体温度最高, PLA 材料的次之, 没有约束腔时等离子体温度最低。并且在铝材料约束腔下等离子体温度与没有约束腔时相差很大, 在 5 μs 时相差达到最大值 467.35 K, 而 PLA 材料的约束腔等离子体温度与

没有约束腔时相差不大。因此也可以看出铝材料的圆柱形约束腔(高度 4 mm、直径 5 mm)为最优腔体, 与之前得出的结论一致。

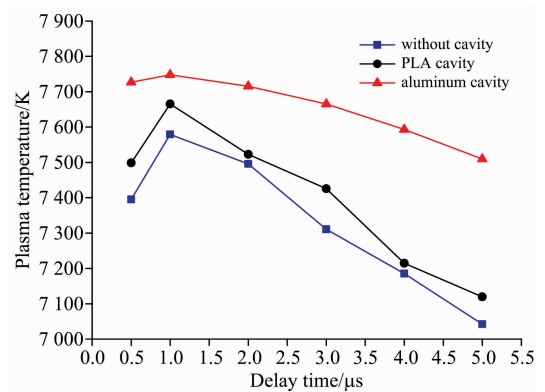


图 7 等离子体温度随延迟时间的演化趋势

Fig. 7 Plasma temperature evolution with delay time

对于等离子体密度, 采用 Stark 展宽法计算, 得到三种情况下相应延迟时间内的 N_e 范围为 $4.52 \times 10^{15} \sim 5.60 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。根据 McWhirter 准则判断实验结果是否满足 LTE 条件, 见式(2)

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

本实验中等离子体温度的最大值为 7748.10 K, 代入式(2)计算得到满足要求的等离子体密度最小值为 $2.93 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 小于实验中采用 Stark 展宽法计算得到的最小值, 因此实验结果满足 LTE 条件。

3 结论

研究了 LIBS 技术结合不同材料的腔体约束下 Cu 等离子体光谱各个参数的变化。在外加铝材料和 PLA 材料约束腔时, 光谱强度都得到了有效增强, 但在高度 4 mm、直径 5 mm 的铝约束腔下增强效果最明显, 增强因子最高可达 28.29, 信噪比达到 44.03。此外, 计算了等离子体温度, PLA 材料的约束腔对等离子体温度影响较小, 而在铝约束腔下等离子体温度增加明显, 5 μs 时在与没有约束腔时相差达到最大值 467.35 K。

References

- [1] HUANG Jian, LU Jing-qi, YANG Huan, et al(黄 剑, 卢景琦, 杨 欢, 等). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展), 2019, 56(19): 193002.
- [2] Wang Qiuyun, Chen Anmin, Qi Hongxia, et al. Optics and Laser Technology, 2020, 121: 105773.
- [3] NING Ri-bo, LI Chuan-xiang, LI Qian, et al(宁日波, 李传祥, 李 倩, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(11): 3546.
- [4] WANG Qiu-yun, CHEN An-min, LI Su-yu, et al(王秋云, 陈安民, 李苏宇, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2018, 47(8): 54.
- [5] Ahmed R, Akthar M, Jabbar A, et al. IEEE Transactions on Plasma Science, 2019, 47(3): 1616.
- [6] Wang Qiuyun, Chen Anmin, Zhang Dan, et al. Physics of Plasmas, 2018, 25(7): 073301.
- [7] Shao Junfeng, Wang Tingfeng, Guo Jin, et al. Plasma Science & Technology, 2017, 19(2): 025506.

Effect of Cavity Confinement Materials on Laser-Induced Breakdown Cu Plasma Spectroscopy

SUN Ran, HAO Xiao-jian^{*}, YANG Yan-wei, REN Long

Science and Technology on Electronic Test and Measurement Laboratory, North University of China, Taiyuan 030051, China

Abstract Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is a material composition analysis technology. It uses a pulsed laser to focus on the surface of the sample. When the laser ablates the sample, the plasma is generated. The spectrometer collects the spectrum, and the computer performs the elemental analysis. It has the advantages of simple and rapid operation and comprehensive detection elements. Traditional LIBS has the disadvantages of low detection sensitivity and high spectral background noise. Combining LIBS technology with cavity confinement can enhance spectral intensity, while some parameters such as signal-to-noise ratio (SNR) and plasma temperature are also effectively improved. In this paper, the cylindrical cavity of PLA and aluminum were fixed on the surface of the brass sample, with diameters of 5 mm and 6 mm. And each diameter corresponded to five different heights: 1, 2, 3, 4, and 5 mm, respectively. Three Cu plasma lines of Cu I 510.55 nm, Cu I 515.32 nm and Cu I 521.82 nm were collected by the spectrometer and then were analyzed. The experimental results show that the spectral intensity is enhanced under each cavity confinement compared to without cavity. For the Cu 515.32 nm spectral line, the enhancement factor and signal-to-noise ratio under each cavity were studied. With the increase of the height of the cylindrical cavity, the enhancement factor firstly increases and then decreases, it reaches the maximum at the height of 4 mm. For a cavity of the same height and different diameter, it is larger at 5 mm than 6 mm in diameter. For a cavity of the same height and diameter, it is larger at the cavity of the aluminum material than PLA material. Under the current experimental conditions, when the height is 4 mm, and the diameter is 5 mm, the cavity of the aluminum material has the most obvious enhancement effect, the maximum enhancement factor is 28.29. The signal-to-noise ratio is consistent with the trend of the enhancement factor and reaches a maximum of 44.03 under the cavity of the aluminum material with a height of 4 mm and a diameter of 5 mm, which is 13.89 times compared to without cavity. In addition, the plasma temperature was calculated. The PLA cavity has little effect on the plasma temperature, while the plasma temperature increases obviously under the aluminum cavity, and excess value reaches a maximum of 467.35 K at 5 μ s compared to without cavity. The cavity confinement device is simple and is convenient to combine with the LIBS system, and the enhanced spectral effect is obvious, so it has broad application prospects. This paper studied the influence of LIBS combined with cavity confinement of different materials on the spectrum of laser-induced breakdown Cu plasma, which has certain reference value for the selection of cavity materials.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy; Cavity confinement; Cavity material; Signal-to-noise ratio; Plasma temperature

(Received Sep. 19, 2019; accepted Feb. 22, 2020)

* Corresponding author