

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2020.02.004

# 样品温度对激光诱导黄铜等离子体辐射特性的影响

王莉<sup>1,2</sup>, 周彧<sup>1,2</sup>, 宫昊<sup>1</sup>, 傅院霞<sup>1</sup>, 徐丽<sup>1</sup>

(1 蚌埠学院理学院, 安徽 蚌埠 233030;

2 光电材料科学与技术安徽省重点实验室, 安徽 芜湖 241000)

**摘要:** 为了研究样品温度变化对激光诱导铜等离子体特征参数的影响, 利用单脉冲激光诱导加热台上的样品形成等离子体, 改变样品温度获得相应的黄铜等离子体发射光谱。分析了样品温度变化时特征谱线强度的变化, 并在局部热平衡 (Local thermodynamic equilibrium, LTE) 条件下, 利用 Boltzman 方程和 Stark 展宽计算并获得不同样品温度条件下等离子体电子温度和电子密度随时间的演化规律, 同时讨论了激光诱导金属等离子体光谱增强的原因。实验结果表明, 延迟时间相同时, 样品温度越高, 谱线强度越强, 电子温度和电子密度越大。由此可见, 适当升高样品温度可以提高谱线强度。

**关键词:** 激光诱导击穿光谱; 样品温度; 电子温度; 电子密度; ICCD 门延迟

中图分类号: O433; O562

文献标识码: A

文章编号: 1673-6141(2020)02-0110-07

## Effect of Sample Temperature on Radiation Characteristics of Laser-Induced Cu Plasma

WANG Li<sup>1,2</sup>, ZHOU Yu<sup>1</sup>, GONG Hao<sup>1</sup>, FU Yuanxia<sup>1</sup>, XU Li<sup>1</sup>

(1 Faculty of Science, Bengbu College, Bengbu 233030, China;

2 Anhui Province Key Laboratory of Optoelectronic Materials Science and Technology, Wuhu 241000, China)

**Abstract:** In order to study the effect of sample temperature on the characteristic parameters of laser-induced copper plasma, Cu sample on heating stage was excited by a single pulse laser to form plasma, and the corresponding plasma emission spectra of brass were obtained by changing the sample temperature. The intensity change of the characteristic spectral line corresponding to the change of sample temperature was analyzed, and the evolution rule of electron temperature and electron density with time at different sample temperatures are obtained by using Boltzmann equation and Stark broadening under the assumption of local thermodynamic equilibrium (LTE). At the same time, the cause of the radiation enhancement of laser-induced metal plasma was also discussed. The results showed that, given the same delay time, the higher the sample temperature is, the stronger the spectral intensity is, and the higher the electron temperature and electron

**基金项目:** Supported by National Natural Science Foundations of China (国家自然科学基金, 11604003); Anhui Province Key Laboratory of Optoelectronic Materials Science and Technology (光电材料科学与技术安徽省重点实验室项目, OMST201703)

**作者简介:** 王莉 (1987 -), 女, 安徽亳州人, 硕士研究生, 讲师, 主要从事激光光谱分析及其应用。

**E-mail:** wangli8710@163.com.cn

**收稿日期:** 2019-05-09; **修改日期:** 2019-05-17

density are. It is indicated that the resulting spectral intensity can be increased by increasing the sample temperature appropriately.

**Key words:** laser-induced breakdown spectroscopy; sample temperature; electron temperature; electron density; ICCD gate delay

## 1 引 言

激光诱导击穿光谱 (Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) 技术由于具有适用范围广, 样品预处理简单, 可实现多元素的远程在线测控等优点, 被广泛用于各种类型样品的成分分析<sup>[1-5]</sup>。虽然 LIBS 技术凭借其独特的优势受到光谱工作者的青睐, 但是目前 LIBS 技术存在低含量元素光谱检测的灵敏度不够, 定量分析的准确度和精密度有待提高等问题。研究人员通常采用改变各种实验条件的方法提高 LIBS 技术的检测灵敏度, 如孙成琪等人<sup>[6]</sup>采用双谱线法计算低压热喷涂等离子体射流的电子温度, 研究低压热喷涂等离子体射流中电子温度和电子密度随弧电流和探测距离的变化情况。郑培超等人<sup>[7]</sup>采用 ICCD 相机对激光诱导铝合金等离子体进行快速成像, 分析等离子体的结构和随时间演化的特性。杨大鹏等人<sup>[8]</sup>研究了飞秒激光成丝诱导铜击穿光谱, 利用光发射光谱对产生的铜等离子体光谱强度沿着丝长度进行了测量。

已有研究表明, 加热待测样品能够提高激光等离子体的辐射强度<sup>[9-13]</sup>, 陈金忠等人<sup>[10]</sup>发现升高样品温度可以提高激光诱导土壤等离子体的谱线强度, 金属元素的检测灵敏度也有所提高; 林晓梅等人<sup>[12]</sup>发现随着样品温度的升高, 等离子体的谱线强度, 电子温度, 等离子体羽形态, 电子密度都增大至饱和状态; Eschlbock-Fuchs 等人<sup>[13]</sup>对固态样品进行加热, 用高速摄影机记录了升高样品温度等离子体羽的亮度和体积增加的情况。但这些研究大都针对样品变化对等离子体强度和信噪比的影响, 对样品温度变化过程中等离子体的电子温度, 电子密度等特征参数的研究较少。本文在波长 200~700 nm 范围内对不同样品温度下 (20 °C、60 °C 和 100 °C) 的激光诱导 Cu 等离子体的时间演化发射光谱进行测量, 获得了谱线强度随 ICCD 门延迟的变化关系, 同时利用 Boltzmann 斜线法和 Stark 展宽法, 计算了不同样品温度下电子温度和电子密度并获得其随 ICCD 门延迟的变化规律。

## 2 实验装置

实验装置示意图如图 1 所示。实验中以波长 532 nm, 脉宽 8 ns, 重复频率 10 Hz 的 Nd:YAG 激光器 (Spectra-Physics, LAB170-10) 作为光源, 使用石英聚焦透镜 (焦距 15 cm) 将激光束垂直聚焦到普通黄铜样品表面上。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

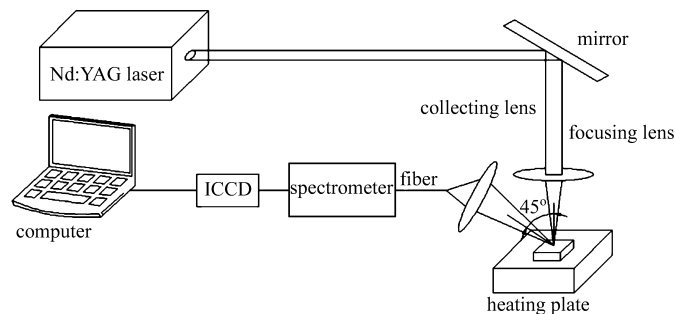


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

度采集器监控样品温度。为避免激光重复打击靶面上的同一点造成实验误差,实验中将黄铜固定在旋转台上。烧蚀靶面产生的 LIBS 信号由与靶面成  $45^\circ$  夹角处的凹面镜进行收集,并经过光纤传输到光谱仪 (ME5000,光栅刻线为  $1200 \text{ l/mm}$ ,分辨率  $0.023 \text{ nm}$ ) 上,分光后的等离子体发射光谱经过 ICCD 传输到计算机上,由相应的光谱软件进行分析。ICCD 与激光器同步,由脉冲延时发生器 DG535 控制, DG535 由 Q 开关触发。

### 3 实验结果及分析

图 2 是样品温度为  $20^\circ\text{C}$ , ICCD 门延迟为  $1200 \text{ ns}$ , 门宽为  $800 \text{ ns}$ , 激光脉冲能量为  $60 \text{ mJ}$  时, 波长  $315\sim 580 \text{ nm}$  范围内的激光诱导黄铜等离子体光谱。光谱特性是在连续谱上叠加着很多分立的特征谱线。电子-离子的复合辐射以及热电子的韧致辐射形成了连续谱,处于激发态的离子和原子的跃迁产生分立的特征谱线。经辨认,在  $315\sim 580 \text{ nm}$  范围的特征谱线有 Cu( $324.75$ 、 $465.11$ 、 $515.32$ 、 $521.82$ 、 $578.21 \text{ nm}$ ), Zn( $330.29$ 、 $334.50$ 、 $468.01$ 、 $472.22$ 、 $481.01 \text{ nm}$ ) 等。参考原子光谱标准与技术数据 NIST 的谱线信息,经过分析和选择,最后选择 Cu( $324.75$ 、 $465.11$ 、 $510.55$ 、 $515.32$ 、 $521.82$ 、 $578.21 \text{ nm}$ ) 六条谱线作为研究对象。

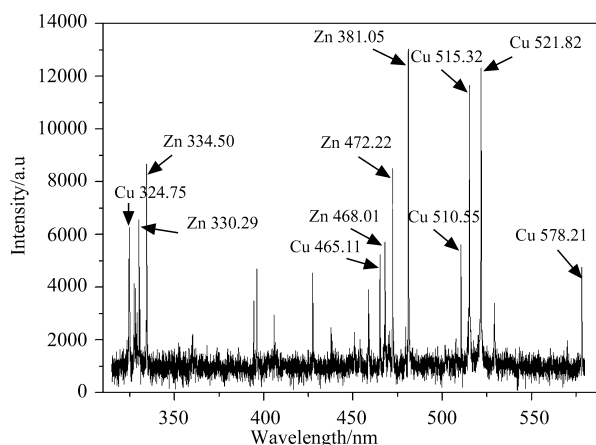


图 2 样品温度为  $20^\circ\text{C}$ , ICCD 门延迟为  $1200 \text{ ns}$  下的发射光谱

Fig.2 Emission spectrum at sample temperature of  $20^\circ\text{C}$  and ICCD gate delay of  $1200 \text{ ns}$

#### 3.1 特征谱线强度随 ICCD 门延迟的演化特性

实验中通过改变 ICCD 门延迟获得不同样品温度下原子谱线相对强度,结果如图 3 所示。图 3 是不同样品温度 ( $20^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$ ) 下,谱线 Cu I( $324.75 \text{ nm}$ ) 的相对光谱强度随 ICCD 门延迟的演化关系。实验表明,激光入射到样品表面的初始时刻会产生大量的粒子(激发态的原子,自由电子,离子),在  $1200 \text{ ns}$  内,这些粒子向外膨胀,导致光强迅速下降。继续增加 ICCD 门延迟,由于等离子体中电子与离子的碰撞开始占据主要地位同时释放能量<sup>[14]</sup>,所以当 ICCD 门延迟超过  $1200 \text{ ns}$  后,光谱信号强度的衰减速度随着 ICCD 门延迟的增加开始缓慢下降。在相同的 ICCD 门延迟条件下,样品温度越高,谱线强度越大。产生这种现象是由于样品温度越高,样品被烧蚀的量增加<sup>[10,12]</sup>,更多的待测物被激发,进而提高元素谱线的相对强度。

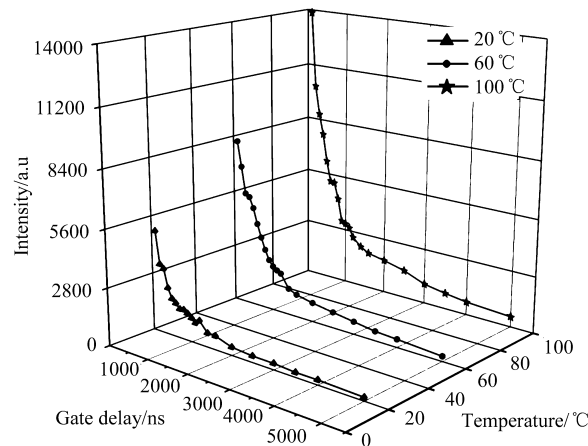


图 3 不同样品温度下, Cu 原子谱线 324.75 nm 的相对强度随 ICCD 门延迟的变化

Fig.3 Relative intensity of Cu atomic line 324.75 nm varies with ICCD gate delay at different sample temperatures

### 3.2 等离子体的电子温度随 ICCD 门延迟的演化特性

假设激光入射靶材产生的等离子体满足局部热平衡条件, 谱线的半高全宽和电子密度之间的关系满足式 (1)<sup>[15]</sup>

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

式中  $\Delta\lambda_{1/2}$  为谱线的半高全宽,  $\omega$  为电子碰撞参数。

通过测量 Cu 原子的发射谱线的相对强度, 同时根据表 1 中给出的 Cu 元素的光谱参数, 利用玻尔兹曼斜线法计算并获得不同样品温度下电子温度随 ICCD 门延迟的演化规律。

表 1 Cu 元素的光谱参数<sup>[16]</sup>

Table 1 Parameters of Cu spectra lines<sup>[16]</sup>

Species	Wavelength(nm)	Upper level energy(cm <sup>-1</sup> )	Excitation Energy(ev)	g <sub>K</sub>	AK(10 <sup>7</sup> s <sup>-1</sup> )
Cu I	324.75	30783	3.87	4	13.95
Cu I	465.11	62403	7.74	8	3.0
Cu I	510.55	30812	3.87	4	0.2
Cu I	515.32	49935	8.67	4	6.0
Cu I	521.82	49942	6.20	6	7.5
Cu I	578.21	30535	3.78	2	0.165

样品温度分别为 20 °C, 60 °C 和 100 °C 时, 计算 ICCD 门延迟在 100~5000 ns 范围内变化时 Cu 等离子体的电子温度的演化特性, 结果如图 4 所示。从中可以看出, 等离子体电子温度随着 ICCD 门延迟的增加整体呈下降的趋势。在等离子体形成的初始阶段, 在沿垂直于靶表面方向上, 由于等离子体热运动的能量对外做功, 内能骤减, 膨胀空间变大, 温度迅速下降。100 °C 的样品温度下的电子温度相较于其他两种样品温度下的电子温度下降较快。当样品温度为 100 °C, ICCD 门延迟在 100~1200 ns 内变化时, 电子温度随时间快速下降, 电子温度由 22402 K 下降到 14360 K。当延迟时间超过 1200 ns 后, 随着延迟时间的增加, 三种样品温度下的电子温度下降至一个较低的温度后, 温度变化趋于缓慢。在相同的 ICCD 门延迟

条件下, 样品温度越高, 等离子体的电子温度越高。对于这种实验现象, 分析原因是由于温度升高后, 激光烧蚀量增大<sup>[10,12]</sup>, 等离子体的空间温度随之升高, 进而导致等离子体的电子温度升高。

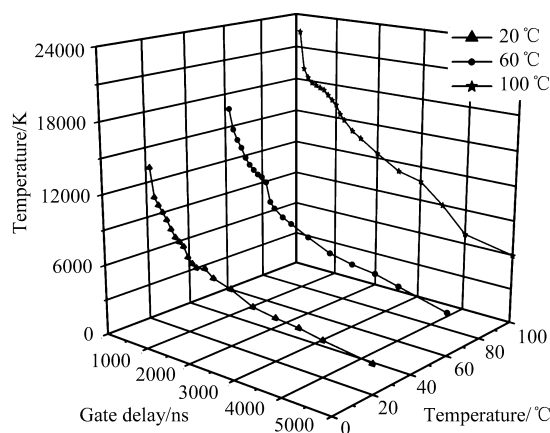


图 4 不同样品温度下, 电子温度随 ICCD 门延迟的变化规律

Fig.4 The variation of electron temperature with ICCD gate delay at different sample temperatures

### 3.3 等离子体的电子密度随 ICCD 门延迟的演化特性

以 Cu 原子特征谱线 324.75 nm 为研究对象, 利用该谱线的 Stark 展宽计算并获得了不同样品温度条件下等离子体的电子密度随 ICCD 门延迟的变化规律, 结果如图 5 所示。由图可知, 产生激光等离子体的初始阶段, 等离子体的温度较高, 压强很大, 密度也大。实验结果显示: 相同的 ICCD 门延迟条件下, 样品温度越高, 等离子体的电子密度越大。随着时间的推移延迟, 由于电子 - 离子的复合使得电子温度急剧下降, 当样品温度为 100 °C, ICCD 门延迟为 1200 ns 时, 电子密度由初始时刻的  $11.67 \times 10^{17} \text{ cm}^{-1}$  下降到  $3.79 \times 10^{17} \text{ cm}^{-1}$ , 这一变化趋势与谱线相对强度、电子温度变化趋势相吻合。当延迟时间超过 1200 ns 后, 电子密度下降速度缓慢。

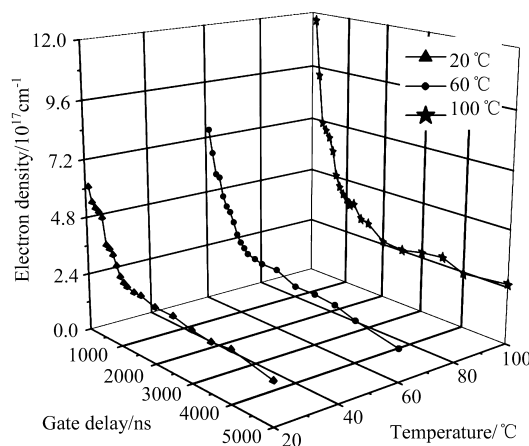


图 5 不同样品温度下, 电子密度随 ICCD 门延迟的变化趋势

Fig.5 Trend of electron density with ICCD gate delay at different sample temperatures

## 4 局部热平衡条件

本实验在分析等离子体的电子温度和电子密度时是以等离子体满足 LTE 条件下进行的, 而 LTE 成立

的条件是<sup>[17]</sup>

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

式中  $T_e$  是电子温度,  $\Delta E$  是上下能级差。本实验中电子温度最大值是 22402 K, 谱线最大的能级差是 4.9 eV, 根据 (2) 式计算电子密度的最小值为  $2.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 而实验最小的电子密度是  $1.36 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  数量级, 远大于 McWhirter 判据的极限值, 证实本实验满足 LTE 条件。

## 5 结 论

本实验用波长 532 nm, 激光能量为 60 mJ 的单脉冲激光器激发不同样品温度 (20 °C, 60 °C, 100 °C) 条件下的黄铜样品, 产生等离子体光谱。以 CuI(324.75、465.11、510.55、515.32、521.82、578.21 nm)6 条谱线为研究对象, 计算了不同样品温度下, 谱线相对强度, 电子温度和电子密度随 ICCD 门延迟的变化规律。实验结果表明, 在相同的 ICCD 门延迟条件下, 样品温度越高, 样品的谱线强度越强, 电子温度和电子密度有类似的变化规律。分析原因是由于温度升高后, 激光烧蚀量增大, 等离子体的空间温度随之升高, 进而导致等离子体的电子温度升高。样品温度为 100 °C, ICCD 门延迟在 100~1200 ns 变化时, 电子温度随时间快速下降, 由 22402 K 下降到 14360 K, 电子密度由  $11.67 \times 10^{17} \text{ cm}^{-1}$  下降到  $3.79 \times 10^{17} \text{ cm}^{-1}$ 。随着 ICCD 门延迟的增加, 它们变化缓慢。本实验结果对提高 LIBS 技术的检测灵敏度和精确度提供理论参考。

## 参考文献:

- [1] Yu Chunzi, Yu Weijia, Yang Chao, et al. Optimization of experimental parameters of LIBS of heavy metal elements in liquid matrix [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2017, **34**(01): 95-100 (in Chinese).  
禹纯子, 俞卫佳, 杨超, 等. 液相基质中重金属元素激光诱导击穿光谱实验参数的优化 [J]. *原子与分子物理学报*, 2017, **34**(01): 95-100.
- [2] Zhou Weidong, Liu Yanjie, Huang Jisong. Effects of parameters on spectrum characteristics of laser induced soil plasma [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2016, **11**(05): 361-366 (in Chinese).  
周卫东, 刘燕杰, 黄基松. 工作参数对激光诱导土壤等离子体光谱特性的影响 [J]. *大气与环境光学学报*, 2016, **11**(05): 361-366.
- [3] Anderson D E, Ehlmann B L, Fornio, et al. Characterization of LIBS emission lines for the identification of chlorides, carbonates, and sulfates in salt/basalt mixtures for the application to MSL Chem Cam data [J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2017, **122**(4): 744-770.
- [4] Wang Jingge, Li Xinzhong, Li Hehe, et al. Influence of background deduction and intensity correction on spectral parameters of laser induced plasma [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, **38**(01): 276-280 (in Chinese).  
王静鸽, 李新忠, 李贺贺, 等. 背景扣除和强度校正对激光诱导等离子体光谱参数的影响 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, **38**(01): 276-280.
- [5] Fu Lei, Wang Siqi, Xin Jing, et al. Research of optical breakdown induced by nanosecond laser in water and gold nanosphere solutions [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, **45**(02): 314-322 (in Chinese).  
付磊, 王思琪, 辛静, 等. 纳秒激光在水和金纳米球溶液中的光致击穿研究 [J]. *中国激光*, 2018, **45**(02): 314-322.

- [6] Sun Chengqi, Gao Yang, Yang Deming, *et al.* Spectroscopic method for measuring electron temperature and electron density of thermal spray plasma [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, **52**(04): 235-241 (in Chinese).  
孙成琪, 高 阳, 杨德明, 等. 光谱法测量低压热喷涂等离子体的电子温度和电子密度 [J]. *激光与光电子学进展*, 2015, **52**(04): 235-241.
- [7] Zheng Peichao, Liu Hongdi, Wang Jinmei, *et al.* Study on time evolution process of laser-induced aluminum alloy plasma [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, **41**(10): 260-266 (in Chinese).  
郑培超, 刘红弟, 王金梅, 等. 激光诱导铝合金等离子体的时间演化过程研究 [J]. *中国激光*, 2014, **41**(10): 260-266.
- [8] Yang Dapeng, Li Suyu, Jiang Yuanfei, *et al.* Temperature and electron density in femtosecond filament-induced Cu plasma [J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, **66**(11): 242-248 (in Chinese).  
杨大鹏, 李苏宇, 姜远飞, 等. 飞秒激光成丝诱导 Cu 等离子体的温度和电子密度 [J]. *物理学报*, 2017, **66**(11): 242-248.
- [9] Liu Yang. *The Effect of Sample Temperature on the Expansion Dynamics of Laser Induced Plasma* [D], Changchun: Doctoral Dissertation of Jilin University, 2017 (in Chinese).  
刘 杨. 样品温度对激光诱导等离子体膨胀动力学的影响 [D]. 长春: 吉林大学博士论文, 2017.
- [10] Chen Jinzhong, Wang Jing, Song Guangju, *et al.* The effect of sample temperature on the laser-induced plasma radiation characteristics [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, **44**(05): 52-56 (in Chinese).  
陈金忠, 王 敬, 宋广聚, 等. 样品温度对激光诱导土壤等离子体辐射特性的影响 [J]. *光子学报*, 2015, **44**(05): 52-56.
- [11] Darbani S M R, Ghezelbash M, *et al.* Temperature effect on the optical emission intensity in laser induced breakdown spectroscopy of super alloys [J]. *Journal of the European Optical Society-Rapid publications*, 2016, **9**(22):14058.
- [12] Lin Xiaomei, Zhong Lei, Lin Jingjun. The effect of sample temperature on the characteristic parameters of double pulse laser induced Al plasma [J]. *Advances in Laser and Optoelectronics*, 2018, **55**(02): 269-276 (in Chinese).  
林晓梅, 钟 磊, 林京君. 样品温度对双脉冲激光诱导 Al 等离子体特征参数的影响 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, **55**(02): 26-276.
- [13] Echlbock-Fuchs 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 Atomic Spectroscopy*, 2013, **87**(9): 36-42.
- [14] Xu He, Yuan Ping. The temporal evolution study of laser induced air plasma spectra [J], *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2014, **31**(03): 447-453 (in Chinese).  
许 鹤, 袁 萍. 激光诱导空气等离子体光谱时间演化特性的研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2014, **31**(03): 447-453.
- [15] Griem H R. *Plasma Spectroscopy* [M]. New York: McGraw-Hill, 1964: 483-521.
- [16] Nation Institute of Standards and Technology. Atomic spectra database[DB/OL]. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.
- [17] McWhiite R W P. *Plasma Diagnostic Techniques* [M]. New York: Academic Press, 1965: 201.