

·激光技术·

激光诱导Cu等离子体发射光谱分析

桑涛^{1,2}, 郝晓剑^{1,2}

(1. 中北大学 电子测试技术国家重点实验室, 太原 030051; 2. 中北大学 仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 太原 030051)

摘要: 利用Nd:YAG脉冲激光器, 在空气环境下作用于金属材料Cu, 分别获得了119.1、154.6、201.7、256.2 mJ·Pulse⁻¹四种不同能量下的等离子体特征谱线, 选取CuI 510.5 nm和521.8 nm两条谱线作为研究对象, 分析了谱线强度与能量变化之间的关系, 发现其展宽线型分别为Lorenz线型和Gauss线型。结果表明, 对于Cu等离子体发射光谱, 不同波段所对应谱线的展宽机制不同, 随着激光能量的增大, 谱线的强度逐渐增大, 谱线的半宽高也随着激光能量的增加有所增大。

关键词: 等离子体发射光谱; 特征谱线; 谱线展宽

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2015)-06-0014-04

Emission Spectrum Analysis of Copper Plasma Induced by Laser

SANG Tao^{1,2}, HAO Xiao-jian^{1,2}

(1. National Key Laboratory for Electronic Measurement Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Key Laboratory of Instrumentation Science & Dynamic Measurement of Ministry of Education, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: By using of Nd:YAG pulse laser, spectral lines of copper are experimentally studied in air atmosphere. The plasma characteristic spectral line of copper is obtained by 119.1, 154.6, 201.7 and 256.2 mJ·Pulse⁻¹ energy. CuI 510.5 nm and 521.8 nm are selected as the research object. The relationship between spectral line intensity and laser energy is analyzed and it is found that the broadening line is Lorenz and Gauss respectively. The results show that different bands correspond to different spectral broadening mechanism for Cu plasma emission spectrum and with the increasement of laser energy, the spectral line intensity is increased gradually, and the full width at half maximum (FWHM) of the spectral lines also increased.

Key words: plasma emission spectrum; characteristic line; spectral line broadening

随着激光技术的发展, 激光诱导产生的等离子体长期以来都是研究激光与物质相互作用的重要课题, 并且是一些重要技术的应用基础^[1-3]。激光与物质的相互作用是一系列的非线性过程, 与许多因素密切相关, 相互作用的结果不仅依赖于激光的参数, 而且与物质的光电特性密不可分^[4-5]。文中通过改变激光的能量对Cu等离子体发射光谱的展宽机制进行了研究。

1 等离子体发射光谱的展宽机制

根据波尔(Bohr)频率条件和能级的不连续性, 电子在原子能级之间的跃迁产生的电磁辐射, 谱线的能量应该是单一的。事实上, 谱线并非单一频率, 而是具有一定的频率范围, 即谱线具有一定的宽度。谱线的轮廓是指谱线的强度按频率的分布值, 习惯上把谱线强度峰值的一半处的宽度, 即半

宽度(FWHM),称为谱线宽度。谱线的宽度与原子结构及光源的温度、场强有关,对于理解原子光谱分析中谱线之间关系的机理是必要的。

谱线线型是研究等离子体的一种重要信息源,就激光诱导等离子体原子发射谱线而言,主要有Lorenz线型和Gauss线型。而谱线展宽是多种物理过程共同作用的结果,最重要的两种展宽机制为Stark展宽和Doppler展宽。

在光学中,由于发光原子相对于检测仪器运动而产生的一种光波频移现象称为Doppler效应。对光源中处于无规则运动状态的大量同类原子的辐射而言,向各个方向以不同速度运动,即使每个原子发射的光的频率相同,检测器接收的光波之间的频率也会有一定差异,从而引起谱线展宽,即多普勒展宽。当发光原子相对于探测器飞来时,则光波频率高于中心频率,即发生兰移;当发光原子相对于探测器远离时,则光波频率低于中心频率,即发生红移。在热平衡下,气体分子的速度分布服从Maxwell分布,通过计算得到Doppler展宽为:

$$\Delta\lambda_D = \lambda_0 \sqrt{\frac{8 \ln 2 k_B T}{m c^2}} \quad (1)$$

其中, T 是绝对温度(单位是K); m 是辐射原子的质量(单位是kg); k_B 是 Boltzman 常数(单位是 JK^{-1})。为了计算方便,常用原子量 M 代替质量 m , 由 $M = N_A m$, N_A 是 Avogadro 常数(单位是 mol^{-1})。这样,展宽可以简化成如下公式

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2)$$

可见,温度愈高,元素原子量愈小,谱线波长愈长时,Doppler展宽愈显著。计算表明,Doppler线型函数属于Gauss线型^[6]。

其线型为

$$f(\lambda) = \frac{c^2}{v_0} \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\lambda^2} e^{-\frac{m c^2}{2 k T v_0^2} \left(\frac{c}{\lambda} - v_0 \right)^2} \quad (3)$$

其中, m 为粒子质量; T 为温度; c 为真空中光速; k 为 Boltzman 常数。

在激光诱导等离子体中,每个发射原子都要受到周围离子或电子的电场作用。这种相互作用力将对发射原子产生干扰,不仅使谱线轮廓变宽,而且还会使谱线中心移动,这种展宽称为Stark展宽。Stark展宽产生的半高全宽和谱线中心移动(以 m 为单位)分别是

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2 \times 10^{-22} \omega n_e [1 + 5.53 \times 10^{-6} n_e^{1/4} \alpha \times (1 - 0.006 8 n_e^{1/6} T^{-1/2})] \quad (4)$$

$$\Delta\lambda_{\text{shift}} = 10^{-22} \omega n_e \left[\frac{d}{\omega} + 6.32 \times 10^{-6} n_e^{1/4} \alpha \times (1 - 0.006 8 n_e^{1/6} T^{-1/2}) \right] \quad (5)$$

其中, $n_e(m^{-3})$ 是等离子体中的电子密度; $\omega(m)$ 是电子碰撞参数; d/ω 是线移与宽度的比值,是离子增宽参数。

其线型为

$$f(\lambda) = A_0 + \frac{A}{\pi} \frac{\Delta\lambda_{1/2}}{(\Delta\lambda_{1/2})^2 + (\lambda - \lambda_0 + \Delta\lambda_{\text{shift}})^2} \quad (6)$$

其中, $\Delta\lambda_{\text{shift}}$ 为电子碰撞所带来的位移; $\Delta\lambda_{1/2}$ 为谱线的半高全宽; A_0 为连续谱的强度; A 为谱线的强度; λ_0 为未碰撞过的原子谱线的中心波长。Stark效应的线型函数是Lorenz线型。

2 实验装置

实验中所建立的实验装置如图1所示。

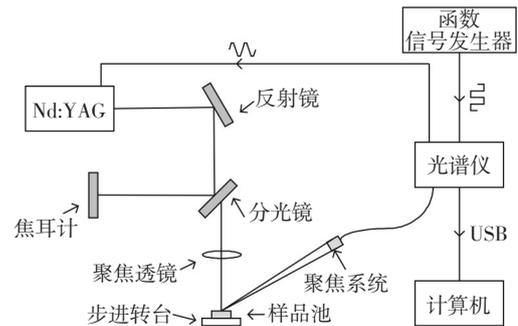


图1 原子发射双谱线测温系统结构框图

其中,激光器为Nd:YAG(neodymium-doped yttrium aluminium garnet)激光器,是一种固体激光器,可产生脉冲或连续式的激光,发射的激光波长为1064 nm;函数信号发生器产生的10 Hz的TTL方波信号用来触发双通道型光谱仪(AvaSpec-2048FT),光谱仪则把每个方波的上升沿作为该次测量的计时起点,并回应一个同频率的、脉宽为10 μs 的窄脉冲信号来触发Nd:YAG激光器;激光器出射的激光经过镀铝反射镜反射后其方向由水平改为竖直,再经过焦距为100 mm的凸透镜聚焦后入射到样品表面,在聚焦部位激发形成等离子体;与水平方向成45°的微型聚焦系统将等离子体的部分辐射光汇聚至全硅光纤内并传至光谱仪中;光谱仪进行

分光后投射到阵列 CCD 上, CCD 按预设的延迟时间及积分时间对光谱进行探测, 所测光谱数据通过 USB 线传送至计算机进行处理。其中, 在激光出射光路中的反射镜和聚焦透镜间放置了分光镜和焦耳计以便实时监测激光脉冲能量; 盛装样品的、内径为 40 mm 的铝制样品池置于由步进电机驱动的转台上。实验中设置光谱仪的延迟时间为 200 ns, 积分时间为 20 ms, 实验样品为标准 Cu 样品。

3 实验结果及分析

实验时, 设置激光的能量分别为 119.1、154.6、201.7、256.2 $mJ \cdot Pulse^{-1}$, 对 Cu 样品进行冲击, 每次测试 100 组数据, 步进转台的转速为 10 Hz。实验结束后, 其光谱图如图 2 所示。

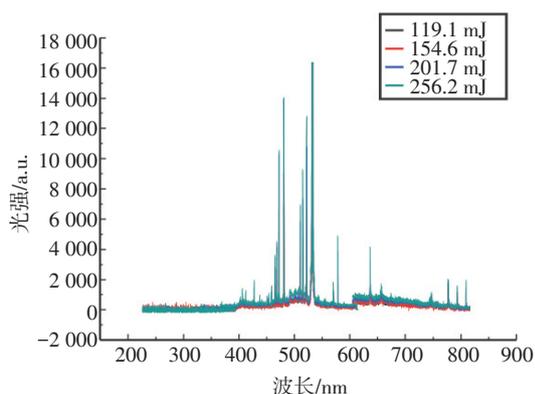


图2 不同激光能量下 Cu 原子发射光谱

由图 2 可见, 在 500 nm 左右, 有几条强度比较大的分立谱线, Cu I 521.8、515.3、510.5 nm 三条光谱如图 3 所示。

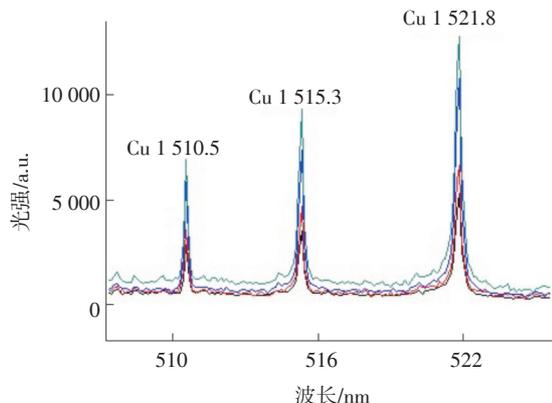
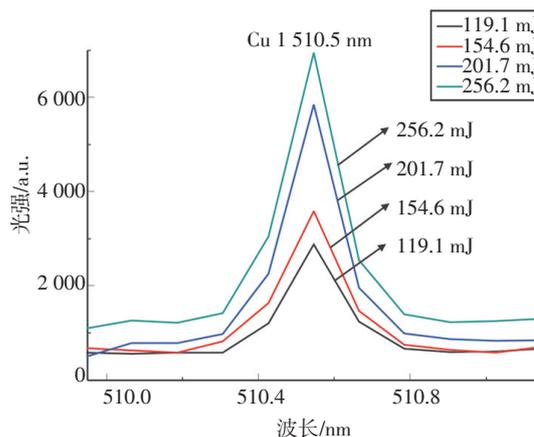
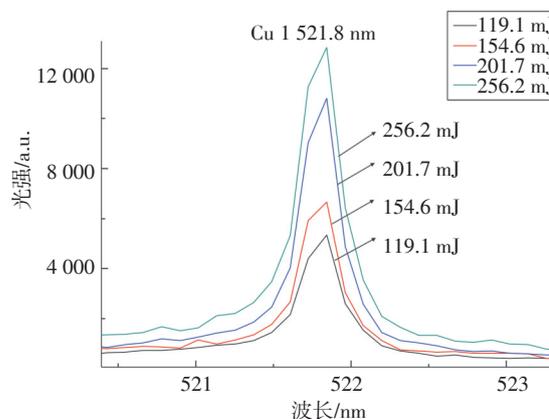


图3 Cu I 521.8、515.3、510.5 nm 三条光谱图

选取 Cu I 510.5 nm、521.8 nm 处的特征谱线作为研究对象, 图 4a 和图 4b 分别为其对应不同激光能量的光谱分布曲线。图 4a 是不同激光能量在 Cu I 510.5 nm 左右 0.5 nm 范围内所对应的激光光谱图, 波峰对应的能量值就是其强度。图 4b 为对应 Cu I 521.8 nm 左右 1 nm 范围内的光谱图。从图中可以看出, 图 4a 近似符合 Lorentz 线型, 图 4b 近似符合 Gauss 线型。由于 Cu I 521.8 nm 处对应的的光谱强度最高, 则在该波段处铜原子跃迁几率最大, 发射出光子最强, 在激光冲击等离子体产生的高温条件下, 此处的展宽为 Stark 展宽, 所以, 呈 Lorentz 线型。对于 Cu I 510.5 nm 处, 由于该处电子跃迁能级活性较差, 所以得到的光谱强度比较弱, 该处 Doppler 展宽占主要方面, 因此, 该处呈现 Lorentz 线型。



(a) Cu I 510.5 nm 谱线图



(b) Cu I 521.8 nm 谱线图

图4 Cu I 510.5、521.8 nm 谱线图

4 结 论

阐述了等离子体发射光谱的展宽机制,利用Nd:YAG脉冲激光器烧蚀纯铜样品,并且改变激光能量,获得不同能量下的特征谱线。通过用线型公式对Cu I 521.8 nm的原子光谱和Cu I 510.5 nm的原子光谱的线型分析发现,对于铜原子,不同波段对应谱线的展宽机制不同,并且随着激光能量的增加,谱线的强度和半宽高逐渐增大,但谱线峰值处的波长没有变化。

参考文献

- [1] 余英亮,陆继东,张娟,等. 激光感生击穿光谱及研究现状[J]. 激光技术, 2004, 28(1): 103-107.
- [2] 满宝元,王公堂,刘爱华,等. 不同气压背景下激光烧蚀Al靶产生等离子体特性分析[J]. 光谱学与光谱分析, 1998 (18): 411-415.
- [3] 宋一中,李尊营,朱瑞富,等. 低真空时激光诱导Al等离子体辐射分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2001 (21): 290-293.
- [4] 宋光乐,宋一中. 激光诱导Al等离子体辐射空间分布[J]. 光谱学与光谱分析, 2003 (23): 22-24.
- [5] Rusak D A, Castle B C, Smith B W, et al. Recent trends and the future of laser-induced plasma spectroscopy[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 1998, 17(8-9): 453-461.
- [6] 李静,林长贺,李胜利. 激光等离子体光谱测量影响因素分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2005 (25): 1905-1907.
- [7] Kearton B, Mattley Y. Laser-induced breakdown spectroscopy: Sparking new applications[J]. Nature Photonics, 2008(2): 537-540.
- [8] 赵书瑞,陈金忠,魏艳红,等. 高能激光诱导铝等离子体的发射光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2003 (23): 560-562.
- [9] 李静,张鉴秋,孟祥儒. 激光烧蚀硬铝产生等离子体温度和力学效应测量[J]. 强激光与粒子束, 2007 (19): 249-252.
- [10] Aguilera J A. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions: Comparison of local and spatially integrated measurements[J]. Spectrochim Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2004, 59(12): 1861-1876.
- [11] 袁冬青,周明,刘长隆,等. 激光感生击穿光谱技术(LIBS)的原理及影响因素[J]. 光谱学与光谱分析, 2008 (28): 2019-2023.
- [12] Aragon C, Aguilera J A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy[J]. Spectrochim Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008, 63(9): 893-916.
- [13] 尹增谦,武臣,王永杰,等. 光谱线型函数的四种形式及其变换关系[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(5): 1189-1193.
- [14] Shaikh N M, Rashid B, Hafeez S, et al. Diagnostic of cadmium plasma produced by laser ablation[J]. J. Appl. Phys, 2006 (100): 073102-1-073102-8.
- [15] 林丽云,王声波,郭大浩,等. 激光引发等离子体光谱法的研究进展与应用前景[J]. 激光与光电子学进展, 2004 (41): 19-24.
- [16] 李澜,陈冠英,张树东,等. 激光能量对激光诱导Cu等离子体辐射强度、电子温度的影响[J]. 原子与分子物理学报, 2003 (20): 343-346.

声 明

近期发现有假冒《光电技术应用》期刊的投稿代理机构非法进行投稿代理,对此,《光电技术应用》编辑部正式声明,本刊自成立以来没有设立任何投稿代理机构且尚未开通在线投稿,一直使用的、唯一的投稿邮箱为nl0e@vip.163.com,编辑部电话:0416-2835782。请作者按此邮箱投稿,如有疑问请直接通过电话或邮件与编辑部联系咨询。

特此声明。

《光电技术应用》编辑部