

文章编号: 1001-4322(2009)05-0689-05

激光诱导 Ca 等离子体温度的实验研究*

李 捷¹, 陆继东¹, 林兆祥², 谢承利¹, 常 亮², 杨立飞¹

(1. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 中南民族大学 激光光谱实验室, 武汉 430074)

摘 要: 等离子体温度是激光诱导击穿光谱测量中一个重要的因素。采用 Nd:YAG 脉冲激光器作为光源击穿样品形成等离子体,其发射光谱由中阶梯光栅光谱仪和 ICCD 进行分光 and 光电转换。通过实验得出了 300~450 nm 波段的光谱图,定性分析出了 Ca II 315.9, 317.9, 393.4, 396.9 nm 和 Ca I 422.7 nm 等发射谱线。根据激光诱导击穿光谱定量公式,等离子体温度的变化对谱线强度有影响。先假设实验中等离子体处于局部热平衡状态,选用 Ca 的 4 条一价离子谱线,根据 Boltzmann 斜线法计算出了等离子体温度,并得到了等离子体温度与 Ca 质量分数的关系。随着 Ca 质量分数的增加,等离子体温度也相应增加。但当 Ca 质量分数小于 0.50% 时等离子体温度增加的幅度较小,而质量分数大于 0.50% 时等离子体温度的上升幅度相对较大。最后经过验证,实验中等离子体处于局部热平衡状态的假设成立。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 等离子体; 温度; Boltzmann 斜线法; 局部热平衡

中图分类号: O657.3 **文献标志码:** A

激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)^[1-4]是一种新型的物质元素分析技术,具有高灵敏度和多元素同时、快速测量等优点。在利用激光诱导击穿光谱进行测量时,等离子体温度是与等离子体特性以及其发射谱线强度密切相关的重要因素,国内外很多学者对此进行了深入的研究。Milan 等^[5]对在大环境下的硅样品进行了研究,并计算出了等离子体温度随延迟时间的变化规律。Stavropoulos 等^[6]分别用 ns 和 ps 量级的 Nd:YAG 激光器对金属样品中的 Al, Mg, Fe 及 Si 等元素进行了研究,得出了等离子体温度与激光能量、延迟时间的关系,并进行了比较。满宝元等^[7]对 Ti 原子进行研究,分析了等离子体温度随时间的变化关系。唐晓闫等^[8]对激光诱导 Al 等离子体的温度的演化特性进行了研究,并分析了采用不同的背景气体的影响。

根据 LIBS 光谱定量分析理论公式,发射谱线强度与元素质量分数、等离子体温度有关,而等离子体温度是否与元素质量分数有关,对定量分析是否存在影响,值得进行研究。本文利用激光诱导击穿 Ca 产生的等离子体发射光谱,根据 Boltzmann 斜线法计算了等离子体温度,主要研究了等离子体温度与元素质量分数的关系。

1 实验介绍

1.1 实验装置

激光诱导击穿光谱实验系统如图 1 所示,包括激光器、光谱仪、增强型电荷耦合器件(ICCD)、DG535 数字延迟/脉冲信号发生器、衰减片、反射镜、聚焦透镜、样品池、旋转平台、收光器、光纤、计算机等。激发光源为 Nd:YAG 脉冲激光器,工作波长为 1 064 nm,脉宽为 10 ns,频率 10 Hz。激光光束先经过衰减片衰减到 13 mJ,由反射镜反射后经透镜(焦距 195 mm)聚焦在样品表面上,样品聚焦点处功率密度约 10^{10} W/cm² 量级。样品固定在电动旋转平台上并随其一起转动,避免激光作用在样品的同一点上。激光与样品作用后产

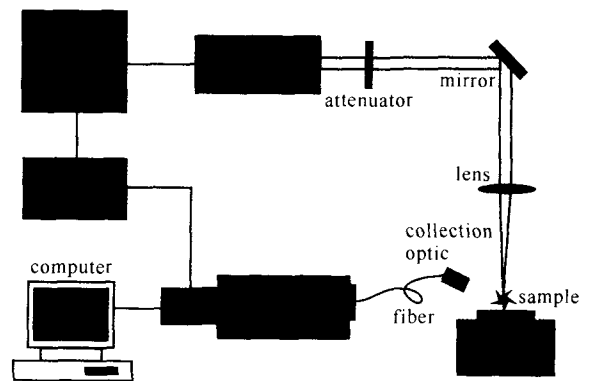


Fig. 1 Schematic diagram of the LIBS experimental setup

图 1 LIBS 实验装置简图

* 收稿日期:2008-07-14; 修订日期:2009-02-08

基金项目:国家自然科学基金项目(50576029,50846041)

作者简介:李 捷(1982—),男,博士研究生,主要从事激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用研究; jeff_lee@foxmail.com.

通信作者:陆继东,教授,博导, jdllu@mail.hust.edu.cn.

生等离子体,其发射光谱信号经收光器收集后,由光纤传导进入中阶梯光栅光谱仪。光谱仪的光谱范围为 200~900 nm,分辨率 $\lambda/\Delta\lambda = 4\,000$ 。光谱仪的出口安装 ICCD 探测器,其光谱范围 185~850 nm,像素 $1\,024\text{ pixel}\times 1\,024\text{ pixel}$ 。实验前先利用标准汞灯的发射谱线对光谱仪进行波长定标,然后采用氙灯和卤素灯对其进行光强定标。ICCD 的参数设置为曝光时间 20 s、增益 100(范围 0~255),单次采集且采用芯片积分(Integrate on chip)功能。ICCD 出口信号由数据线传输到计算机中记录存储,然后利用软件进行处理分析。采用数字延迟/脉冲信号发生器 DG535 同步控制信号采集。

1.2 样品简介

样品基底为石墨,向其中加入化学试剂 CaCO_3 ,以配成含不同质量分数 Ca 元素的样品,见表 1。每个混合物经过碾磨和摇匀之后,由压片机在 10 t 压力进行压片,时间为 3 min。片状样品直径 13 mm,厚度 2 mm。

2 实验结果

2.1 光谱图

选用延迟时间为 $0.5\ \mu\text{s}$ 、采样门宽 $1.0\ \mu\text{s}$,得出 5.0% 质量分数的 Ca 样品的 300~450 nm 波段范围内的光谱图,如图 2 所示。根据光谱图以及原子光谱标准与技术数据库 NIST(National Institute for Standards and Technology)^[9],可以定性分析出 Ca 元素的发射谱线。其中谱线强度大、干扰小的 Ca 元素的谱线包括 315.9, 317.9, 393.4, 396.9 和 422.7 nm 等。

2.2 等离子体温度

当激光等离子体处于局部热平衡状态,且认为该激光等离子体是一个光学薄等离子体时,激光等离子体内原子的成分能真实反应分析对象的成分,谱线强度可用式(1)来计算^[10],即

$$I_{ki} = FC_s A_{ki} \frac{g_k \exp(-E_k/k_B T)}{U_s(T)} \quad (1)$$

式中: k 和 i 分别为特征波长对应的电子跃迁的高、低能级, I_{ki} 为测量的谱线强度; C_s 为该发射线所对应元素的质量分数; F 为实验参数; A_{ki} 为 k 能级向 i 能级的跃迁几率; E_k 为高能级能量; g_k 为高能级简并度; k_B 为波尔兹曼常数; T 为等离子体温度; $U_s(T)$ 为配分函数,谱线确定则该参数仅与等离子体温度 T 有关。光谱学参数 E_k , g_k 和 A_{ki} 可以从 NIST 上查得,一旦选定了谱线,这几个参数均为固定值。因而谱线强度 I_{ki} 仅由实验参数 F 、元素含量 C_s 和等离子体温度 T 决定。

LIBS 技术定量分析的基础是能够保证谱线强度 I_{ki} 和元素质量分数 C_s 存在一个固定关系,因此需要对实验参数 F 和等离子体温度 T 进行考察。在 LIBS 实验中,通常实验状态和参数条件等保持固定,即保证实验参数 F 不变。由此可见,等离子体温度 T 则是一个至关重要的因素,其直接影响 LIBS 定量分析,因而有必要进行研究。

先假设激光等离子体处于局部热平衡状态,元素中性原子和离子的布居数由 Boltzmann 定律描述。在此情况下,能级间产生跃迁发射谱线的强度可以用以计算等离子体温度,即常用的 Boltzmann 斜线法。等离子体温度根据式(2)来计算^[6]

$$\ln(I_{ki}\lambda_{ki}/g_k A_{ki}) = -E_k/kT + \ln[N(T)/U(T)] \quad (2)$$

式中: λ_{ki} 为能级跃迁时发射光的波长; $N(T)$ 为总粒子数密度,与等离子体温度有关。

选用同一元素的几条谱线,以它们的上能级 E_k 为横坐标,以 $\ln(I_{ki}\lambda_{ki}/g_k A_{ki})$ 为纵坐标,即得出一个 Boltzmann 斜线图,通过曲线的斜率就能计算出等离子体温度,但是这必须建立在 $-1/kT$ 和 $\ln[(N(T)/U(T))]$ 是

表 1 样品中 Ca 元素质量分数
Table 1 Ca concentrations in samples

sample	mass fraction/%
1	0.01
2	0.05
3	0.10
4	0.50
5	1.00
6	2.00
7	5.00

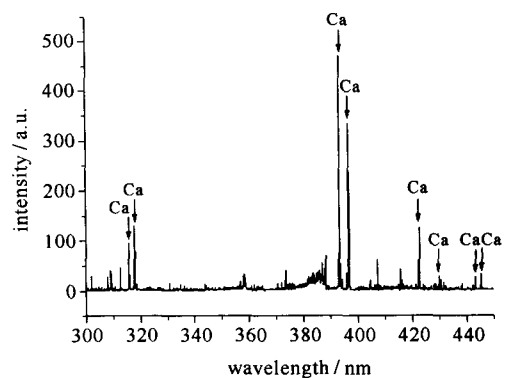


Fig. 2 Emission spectrum of sample in the 300~450 nm region at delay time of $0.5\ \mu\text{s}$ and gate width of $1.0\ \mu\text{s}$

图 2 激光诱导击穿样品 300~450 nm 波段的光谱图,延时 $0.5\ \mu\text{s}$,门宽 $1.0\ \mu\text{s}$

常数的条件下。如果这几条谱线属于同一个电离级次,如都是原子或一价离子谱线,此时总粒子数密度 $N(T)$ 和配分函数 $U(T)$ 相同,因而 $-1/kT$ 和 $\ln[(N(T)/U(T))]$ 都是常数,可以用式(2)计算等离子体温度。反之,若几条谱线不是同一电离级次,选用的谱线既有原子谱线又有离子谱线,其配分函数 $U(T)$ 不相等,并且 E_k 不是在同一标准下的激发能量值,如一价离子和原子激发能之间相差一个电离能,就不能用式(2)来计算等离子体温度。

2.3 等离子体温度与 Ca 元素质量分数的关系

选用了 Ca 元素的 4 条一价离子发射谱线 Ca II 315.9,317.9,393.4 和 396.9 nm,以计算等离子体温度。选用谱线的参数如表 2 所示。

表 2 选用 Ca 元素谱线的波长、跃迁几率、上下级激发能量及简并度

Table 2 Wavelength, transition probability, excitation energy and statistical weight of the high and low level of Ca spectral lines

	λ/nm	$p_i/(10^8 \cdot \text{s}^{-1})$	E_{ek}/eV	E_{ei}/eV	g_i	g_k
Ca II	315.9	3.1	7.047 168	3.123 349	4	2
Ca II	317.9	3.6	7.049 550	3.150 984	6	4
Ca II	393.4	1.47	3.150 984	0	4	2
Ca II	396.9	1.4	3.123 349	0	2	2

在延迟时间 $0.5 \mu\text{s}$,门宽 $1.0 \mu\text{s}$ 的实验条件下,利用这 4 条 Ca 离子发射谱线得到质量分数 0.05% 的 Ca 样品的 Boltzmann 斜线如图 3 所示。

为了考察等离子体温度与 Ca 质量分数的关系,在本实验中分别选用了 4 个延迟时间(分别为 $0.2, 0.5, 1.0$ 及 $2.0 \mu\text{s}$),而门宽固定为 $1.0 \mu\text{s}$ 。通过 Boltzmann 斜线法计算等离子体温度,得出了质量分数为 $0.01\%, 0.05\%, 0.10\%, 0.50\%, 1.0\%, 2.0\%$ 和 5.0% Ca 样品的等离子体温度的变化曲线,如图 4 所示。

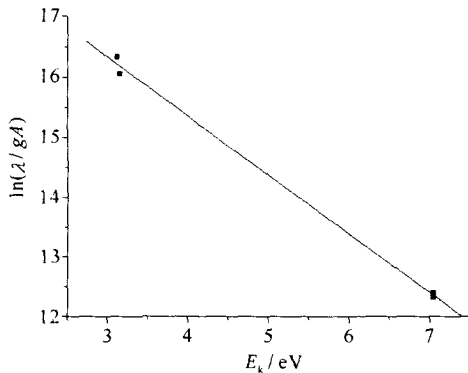


Fig. 3 Boltzmann plot from Ca II lines at delay time of $0.5 \mu\text{s}$ and gate width of $1.0 \mu\text{s}$

图 3 延时 $0.5 \mu\text{s}$ 、门宽 $1.0 \mu\text{s}$ 下 Ca II 的 Boltzmann 斜线图

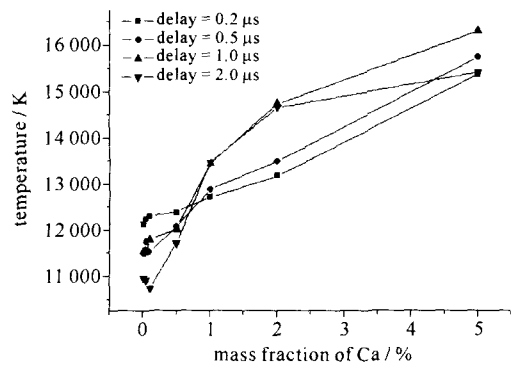


Fig. 4 Plasma temperature as a function of mass fraction of Ca

图 4 等离子体温度与 Ca 质量分数的变化关系

对图 4 进行分析可以得出:①等离子体温度的变化范围基本在 $10\,500 \sim 16\,000 \text{ K}$ 之间。②Ca 质量分数与等离子体温度之间存在关联。在 4 个不同延迟时间下,随着 Ca 质量分数的增加,等离子体温度均呈现增大的趋势。在 Ca 质量分数小于 0.50% 时,随着质量分数的增加,等离子体温度上升幅度较小。在 Ca 质量分数大于 0.50% 时,等离子体温度上升幅度相对较大。③延迟时间对等离子体温度存在影响。在 Ca 质量分数小于 0.50% 时,延时为 $0.2 \mu\text{s}$ 等离子体温度就已经达到最大值,其后随延时的增加呈衰减的趋势;而在 Ca 质量分数大于 1.0% 时,当延时从 $0.2 \mu\text{s}$ 增加到 $1.0 \mu\text{s}$,等离子体温度增大,并在延时 $1.0 \mu\text{s}$ 时达到最大值,其后等离子体温度衰减。这说明 Ca 质量分数小,等离子体温度较早达到最大值。④Ca 质量分数小,等离子体温度低且很短时间内达到最大值,这表明等离子体化程度低。

谱线强度 I_k 则与质量分数 C_s 和等离子体温度 T 这两个变量有关,而等离子体温度又与 Ca 质量分数有关系。在 Ca 质量分数小于 0.50% 时,由于随质量分数增加等离子体温度上升较小,因而对 LIBS 方法定标影响相对较小。而 Ca 质量分数大于 0.50% 时,等离子体温度对 LIBS 方法的影响则相对较大。以延时为 $1.0 \mu\text{s}$ 的实验结果为例,Ca 质量分数为 0.50% 时等离子体温度为 $12\,014 \text{ K}$,质量分数为 5.0% 时等离子体温度为 $16\,294 \text{ K}$,在此范围内质量分数增加到 10 倍。经过计算,Ca 315.9 nm 的 $\exp(-E_k/k_B T)/U_s(T)$ 值在质量分数 0.50% 和 5.0% 时分别为 $0.001\,042$ 和 $0.004\,451$,增大了 3 倍。因而在此质量分数范围内等离子体温度的

变化,会增加 LIBS 方法定标的复杂性和降低测量准确度。国外学者 Basstiotis 等^[11]采用与分析元素谱线上能级能量值相近谱线作为内标谱线,并采用内标法以降低等离子体温度对 LIBS 定标的影响。

等离子体温度这个参数是在假定等离子体处于局部热平衡状态的条件下降得出的,需要对该假设进行验证。在局部热平衡状态下,电子密度必须要足够大,通常采用式(3)进行验证^[5]

$$N_e/\text{cm}^{-3} \geq 1.6 \times 10^{12} (T/\text{K})^{1/2} [\Delta E/\text{eV}]^3 \quad (3)$$

式中: ΔE 代表在求取等离子体温度中选用谱线的最大的上下能级能量差。

以延迟时间为 $0.5 \mu\text{s}$ 、采样门宽 $1.0 \mu\text{s}$ 、质量分数 5.0% 的 Ca 样品的实验结果为例,其等离子体温度为 $11\,473 \text{ K}$,谱线 393.4 nm 半峰全宽约 0.12 nm ,根据 $\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega N_e/10^{16}$ ^[5] 以及查找电子碰撞参数 ω ^[11],并通过计算可以得出电子密度为 $2.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。在其它延时和质量分数下由各 Ca 元素谱线计算出来的电子密度也均为 10^{18} cm^{-3} 数量级。

在本实验, ΔE 最大的是谱线 Ca 315.9 nm ,其值为 $3.923\,819 \text{ eV}$ 。通过计算出的等离子体温度可得,式(3)右边值为 10^{16} cm^{-3} 数量级,比式子左边电子密度值要小 2 个数量级。因此之前的假设成立,可以认为在整个实验中等离子体均是处于局部热平衡状态。

3 结 论

选用 Ca 为研究对象,利用 Nd:YAG 激光诱导击穿产生等离子体,对等离子体温度进行了计算,并主要研究了等离子体温度与 Ca 质量分数的关系以及其对 LIBS 方法定标的影响。主要得出以下结论:(1)光谱图中能明显地定性分析出 Ca 元素的发射谱线,其中谱线强度大且干扰小的谱线主要为 $315.9, 317.9, 393.4, 396.9$ 和 422.7 nm 等;(2)随着 Ca 质量分数的增加,等离子体温度增大。在 Ca 质量分数小于 0.50% 时,等离子体温度增加的幅度较小;而当 Ca 质量分数大于 0.50% 时,随质量分数增加等离子体温度上升幅度相对较大,这会增加定标的复杂性。

参 考 文 献:

- [1] Gruber J, Heitz J, Strasser H, et al. Rapid in-situ and analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**(2):685-693.
- [2] Mukherjee D, Rai A, Zachariah M R. Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy for aerosols via internal calibration[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2006, **37**(6):677-698.
- [3] 姚顺春,陆继东,谢承利,等.强度比定标法分析激光诱导击穿碳谱线[J].强激光与粒子束, 2008, **20**(7):1089-1092. (Yao Shunchun, Lu Jidong, Xie Chengli, et al. Quantitative analysis of laser induced carbon plasma by intensity ratio calibration. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, **20**(7):1089-1092)
- [4] 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**(2):249-252. (Li Jing, Zhang Jianqiu, Meng Xiangru. Temperature and mechanics effect measurement of plasma induced by laser ablating hard aluminum. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(2):249-252)
- [5] Milan M, Laserna J J. Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**(3):275-288.
- [6] Stavropoulos P, Palagas C, Angelopoulos G N, et al. Calibration measurements in laser-induced breakdown spectroscopy using nanosecond and picosecond lasers[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2004, **59**(12):1885-1892.
- [7] Man B Y. Particle velocity, electron temperature, and density profiles of pulsed laser-induced plasmas in air at different ambient pressures [J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 1998, **67**(2):241-245.
- [8] 唐晓阳,李春燕,朱光来,等.激光诱导 Al 等离子体中电子密度和温度的实验研究[J].中国激光, 2004, **31**(6):687-692. (Tang Xiaoshuan, Li Chunyan, Zhu Guanglai, et al. Experimental investigation on the electron density and electron temperature of laser-induced Al plasma. *Chinese J Lasers*, 2004, **31**(6):687-692)
- [9] National Institute for Standards and Technology electronic database[DB/OL]. <http://physics.nist.gov/PhysRefData>. [2008-07-14]
- [10] Ciucci A, Corsi M, Palleschi V, et al. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 1999, **53**(8):960-964.
- [11] Bassiotisa I, Diamantopoulou A, Giannoudakos A, et al. Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**(6):671-683.
- [12] Griem H R. Plasma spectroscopy[M]. New York: McGraw Hill, 1964.

Experimental investigation on plasma temperature of Ca by laser-induced breakdown spectroscopy

Li Jie¹, Lu Jidong¹, Lin Zhaoxiang², Xie Chengli¹, Chang Liang², Yang Lifei¹

(1. *State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;*

2. *Laboratory for Laser Spectrum Research, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)*

Abstract: The plasma temperature is an important factor in quantitative analysis by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). The plasmas were generated by a Nd:YAG laser on the surface of sample and detected by an Echelle spectrograph and an Intensified Charge-Coupled Device (ICCD). The spectrum of 300 nm to 450 nm recorded several spectral lines of Ca component such as Ca II 315.9 nm, Ca II 317.9 nm, Ca II 393.4 nm, Ca II 396.9 nm, Ca I 422.7 nm and so on. It is known that the change of plasma temperature has influence on the line intensity from the equation for quantitative LIBS analysis. It was assumed that the plasmas produced in the experiment were in local thermodynamic equilibrium (LTE). The temperature variations were deduced by the four one-ionized Ca spectral lines and the Boltzmann plot, and the relationship between the plasma temperature and the concentration was obtained too. The plasma temperature increased when the concentration increased. When the mass fraction of Ca was lower than 0.50%, the increase velocity of the plasma temperature was small. When the mass fraction of Ca was higher than 0.50%, the increase was large. The hypothesis of local thermal equilibrium conditions of the plasma was confirmed in this experiment.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; plasma; temperature; Boltzmann plot; local thermal equilibrium