

减压氩气下基体对激光微等离子体电子温度的影响^{*}

郭庆林[†] 周玉龙 张 博 张秋琳 张金平 怀素芳

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2006 年 11 月 20 日收到, 2006 年 11 月 29 日收到修改稿)

以激光微区发射光谱分析仪结合 CCD 光栅光谱仪为装置, 采用二谱线法, 以 Fe I 356.54 nm 和 Fe I 358.12 nm 为分析线, 在减压氩气下, 测量了镁基体、铝基体、硅基体和低碳钢标样 6-0 中的激光微等离子体的电子温度及其空间分布, 给出了相同基体中微等离子体电子温度的空间变化趋势和不同基体中相同空间位置处的电子温度的差异并进行了分析. 利用测量的结果, 以 Cu I 324.75 nm 和 Zn I 334.50 nm 为分析线, 从电子温度角度探索了两分析谱线相对强度的基体效应, 给出了合理的解释.

关键词: 激光微等离子体, 电子温度, 减压氩气, 基体

PACC: 5250J, 5225L, 5250D

1. 引 言

激光微等离子体光谱分析法是研究物体表面微小区域成分结构的有效测量手段, 以激光微区发射光谱分析仪结合 CCD 光栅光谱仪组成微区光谱分析系统, 通过降低气压和采用辅助激发装置获得了良好的谱线品质和再现性, 从而提高了分析的准确度^[1, 2]. 电子温度是描述等离子体特性的基本参量, 国内外学者对不同条件下激光诱导等离子体电子温度及其空间分布和时间特性已经进行了系统研究^[3-7]. 然而当采用辅助激发装置时, 情况又有所不同. 在减压氩气环境下, 由于辅助激发装置的存在, 激光诱导等离子体得到二次激发, 使粒子重新分布从而形成新的等离子体结构, 但该二次激发下的等离子体的电子温度及其在不同基体中的变化和空间分布目前还少有研究. 由于电子温度是决定谱线强度的主要参数, 所以对二次等离子体的电子温度进行研究, 有助于探索光谱分析的基体效应, 有助于提高定量分析准确度. 为此, 本文采用激光微区发射光谱分析系统分别对不同基体中的激光微等离子体的电子温度进行测量并进行了比较分析.

2. 实 验

2.1. 仪器与设备

实验装置由 YJG-II 激光微区分析仪、WGD-8 型组合式多功能光栅光谱仪、CCD 数据采集处理系统组成, 框图如图 1. 其中激光器是 YAG 单脉冲激光器, 输出波长 1.06 μm , 光谱仪 (1200 条/mm), 狭缝宽度 20 μm , CCD 接收单元为 2048, 光谱响应范围为 300—900 nm. 延迟控制电路是根据 CCD 光学多道分析仪特点采用 AT89C2051 单片机设计而成. 依据 YJG-II 型激光微区光谱仪自行设计真空系统, 使其能置于原辅助激发装置位置和载物台上.



图 1 激光微等离子体光谱分析系统

2.2. 实验材料及制备

分别以氧化镁、氧化铝、氧化硅为主要成分, 向其中掺入氧化铁、氧化铜、氧化锌 (各成分含量如表 1), 由于激光微区光谱分析取样量少, 对样品的粒度和均匀性有一定要求, 将称量好的粉末样品在玛瑙钵中充分研磨以使其混合均匀并保证其粒度为 250

^{*} 河北省自然科学基金 (批准号: A2004000127) 资助的课题.

[†] E-mail: qlguo@mail.hbu.edu.cn

目.以饱和蔗糖溶液为黏结剂,用 HGY-15 型压片机(天津乐得分析仪器公司)在 16 MPa 下将粉末压成 2—3 mm 厚的圆片,烘干后备用.4# 样品为低碳钢标样 6-0(山西省太原钢铁公司制),其具体成分见表 2.

表 1 样品的成分及含量

元素	Fe/%	Cu/%	Zn/%	O/%	基体/%
1#	1.40	2.40	2.41	余量	Mg 53.9
2#	2.80	2.40	2.41	余量	Al 48.7
3#	2.80	2.40	2.41	余量	Si 57.1

表 2 4# 样品的成分及含量

元素	C/%	Si/%	Mn/%	Cr/%	Ni/%	Mo/%	V/%	Ti/%	P/%	S/%
4#	0.31	0.74	0.88	0.56	1.70	0.515	0.19	0.42	0.015	0.004

2.3. 实验方法

将各样品的分析表面加工成 2 mm × 4 mm 条状.以高纯氩气为缓冲气体,将其压强固定在 33.2 kPa,流量为 30 ml/min,用 $\phi 6$ 光谱纯石墨棒加工成放电端面直径为 1.5 mm 的辅助电极,选择脉冲氙灯工作电压 850 V,激发电压 1200 V,激光脉冲频率 1 次/5 min.为减少激光能量输出的波动性,采用预激发使激光器处于相对稳定的工作状态.实验过程中,每采集一次光谱清理一次样品并换一对电极,以避免分析记忆的影响.

3. 实验结果

3.1. 基体对分析谱线相对强度的影响

以 Cu I 324.75 nm 和 Zn I 334.50 nm 为分析线,在不同辅助激发高度下获得了光谱范围为 323 nm—336 nm 的发射光谱图,图 2 给出了辅助激发高度为 5 mm 时的光谱图,可见各谱线均无自吸,且有良好的信噪比,若规定 $h = 3$ mm 时硅基体中两条分析线的相对强度分别为 1(铜线相对强度为 1270,锌线为 1004),其他基体中相应的分析线相对强度分别与其相比,结果见表 3(表中数值均为 5 次平均值),发现相同分析谱线的相对强度比值在相同的辅助激发高度下由于基体的不同而不同,说明不同的基体对待测元素存在着基体效应.

3.2. 基体对分析谱线半高全宽和电子密度的影响

本文计算了各个辅助激发高度下不同基体中 Cu I 324.754 nm 和 Zn I 334.502 nm 分析线的谱线线宽,如表 4 所示(表中数值均为 5 次平均值),从表 4 可以看出,在辅助激发高度一定的情况下,谱线线宽按照镁基体、铝基体、硅基体的顺序减小,同一个基体中,线宽又随着辅助激发高度的增大先增大后减小,在 $h = 5$ mm 时达最大值.

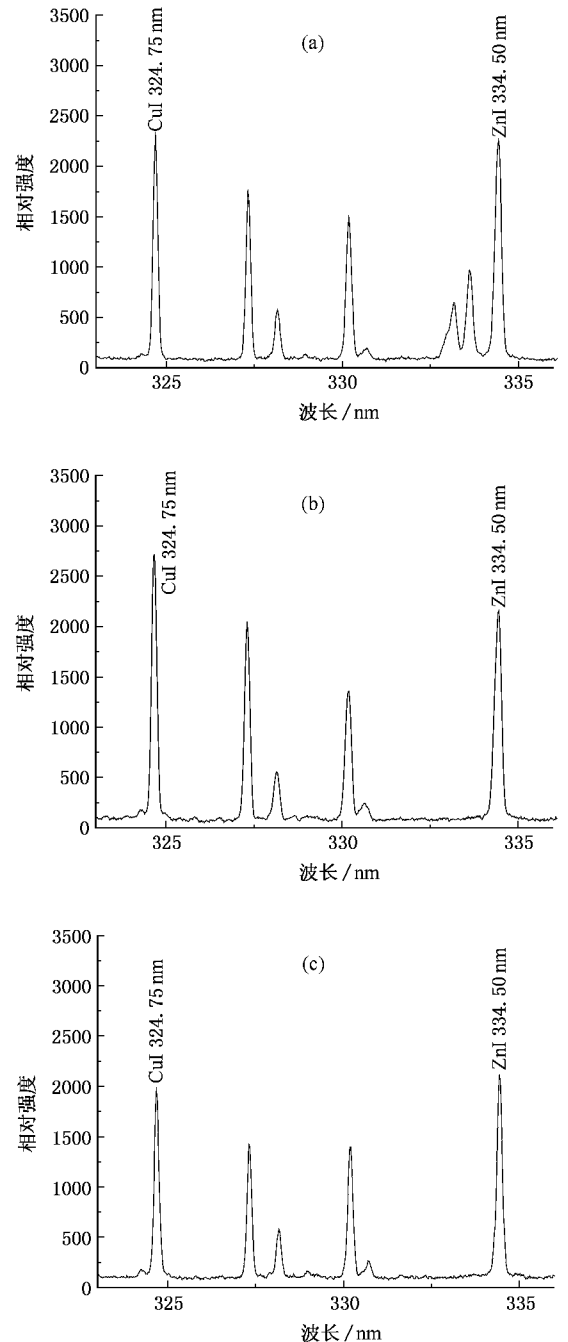


图 2 激发高度为 5 mm 时三种基体的发射光谱图 (a) 镁基体; (b) 铝基体 (c) 硅基体

表 3 各基体中分析线的相对强度比值

激发高度/mm	3		4		5		5.5	
波长/nm	Zn I 334.50	Cu I 324.75	Zn I 334.50	Cu I 324.75	Zn I 334.50	Cu I 324.75	Zn I 334.50	Cu I 324.75
镁基体	1.39	1.93	1.98	2.82	1.71	2.43	2.11	2.89
铝基体	1.32	1.72	1.46	2.42	1.77	2.72	1.24	1.68
硅基体	1.00	1.00	1.04	1.07	1.60	1.95	1.13	1.22

表 4 不同基体中分析线的线宽*(nm)

激发高度/mm	3		4		5		5.5	
波长/nm	Zn I 334.50	Cu I 324.75	Zn I 334.50	Cu I 324.75	Zn I 334.50	Cu I 324.75	Zn I 334.50	Cu I 324.75
镁基体	0.167	0.173	0.176	0.182	0.194	0.195	0.170	0.178
铝基体	0.166	0.165	0.169	0.173	0.171	0.174	0.162	0.160
硅基体	0.145	0.148	0.148	0.155	0.153	0.171	0.140	0.157

* 以上线宽均为表观线宽。

按照 STARK 加宽的理论^[6], 等离子体加宽的孤立谱线的轮廓和位移主要取决于电子对辐射原子或离子的碰撞, 同时离子静电场有较小的影响, 而且该影响使得谱线轮廓的加宽变得不对称. 对于中性原子的孤立谱线, 其谱线加宽主要是由电子碰撞引起的, 离子准静态库仑场引起的加宽只是作为一种修正, 在这种情况下, 其半高全宽为^[8,9]

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2W\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{1/4} \times \left(1 - \frac{3}{4}N_D^{-1/3}\right)W\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right), \quad (1)$$

其中 N_D 为德拜球内的粒子数, N_e 为等离子体中的电子密度(cm^{-3}), 系数 W, A, D 与 N_e 无关, 是温度 T 的慢变函数. 可见, 在忽略离子准静态场加宽的影响下, 谱线半高全宽与电子密度成正比. 由上述分析可知, 在同一实验条件下, 谱线的加宽主要由电子碰撞引起, 谱线宽度近似与等离子体的电子密度成正比, 因此, 谱线宽度的变化能够反映等离子体中电子密度的变化. 图 3 给出了 3 种基体中 Cu I 324.75 nm 谱线线宽随辅助激发高度的变化图, 该图反映了电子密度的变化规律.

3.3. 基体对电子温度的影响

由辅助激发形成的等离子体满足局部热力学平衡, 且实验中 5 次采集到的数据稳定性较好, 故采用二谱线法计算电子温度^[10]. 设两谱线波长分别为 λ_1 和 λ_2 , 其相对强度记为 I_1 和 I_2 , 其相对强度比满足公式

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 f_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1} e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}}, \quad (2)$$

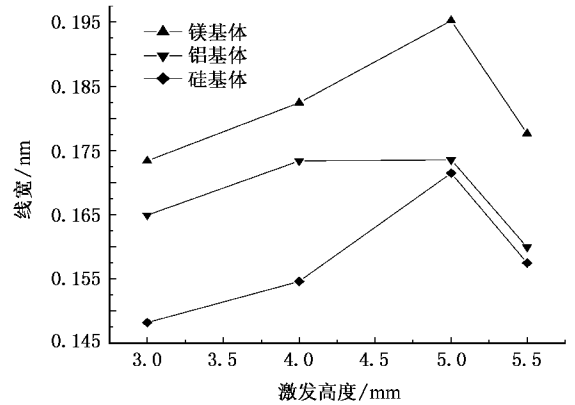


图 3 线宽随激发高度的变化折线图

从而有

$$T = \frac{5040(E_2 - E_1)}{\log \frac{A_1 g_1}{A_2 g_2} - \log \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \log \frac{I_1}{I_2}}, \quad (3)$$

其中 g 表示统计权重, A 表示跃迁概率, E 表示激发电位.

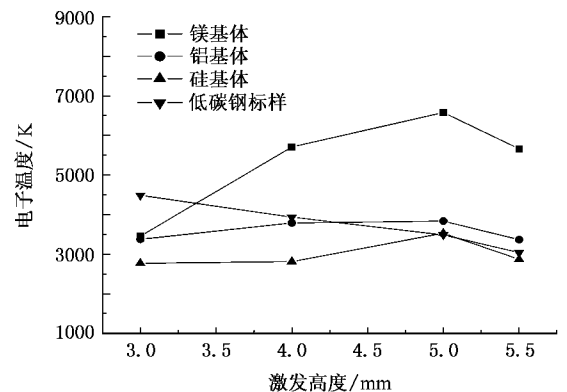


图 4 电子温度随激发高度的变化折线图

实验中以 Fe I 356.54 nm 和 Fe I 358.12 nm 为分析谱线,对 5 次测量的数据取平均并代入(3)式,计算结果如图 4 所示,由该图可知,三种基体电子温度变化规律相同,即随着辅助激发高度的增大先增加后减小,都在激发高度为 5 mm 时达到最大值(镁基体为 6583 K、铝基体为 3836 K、硅基体为 3528 K);在相同辅助激发高度下,镁基体电子温度最高,铝基体次之,硅基体最小。

4. 实验结果分析

激光烧蚀样品表面形成的羽状等离子体高速扩张^[5],当粒子进入加有电压的辅助激发电极间隙时,火花隙导电使粒子再次受到激发,并形成新的等离子体结构。在辅助电极采用相同的电路参数的情况下,在不同高度处辅助电极所释放的能量基本不变,因此二次等离子体的电子温度决定于粒子进入间隙时本身具有的能量,即电子温度,因而电子温度随辅助激发高度的变化反映了激光诱导等离子体电子温度的空间分布。图 4 中镁、铝、硅三种基体的电子温度均随着空间位置的变化先增大后减小的原因,是由于氧化镁(沸点为 3373K)、氧化铝(沸点为 3253K)、氧化硅(沸点为 2863K)为基体的主要成分,且三者的沸点比氧化铜(沸点为 1299K)、氧化铁(沸点为 1838K)、氧化锌(沸点为 2073K)高出近千 K^[11],当激光束打到样品上时存在着激光选择蒸发效应,从而使得低沸点成分先蒸发,高沸点成分蒸发顺序相对落后,此过程导致了激光诱导等离子体中的元素分布是不均匀的,这与文献^[12]的结果相一致。

当辅助激发位置离样品表面较近时($h = 3$ mm),必然是以低沸点成分先到达而获得辅助激发能量,但由于此时等离子体能量较小,所以电子温度较低,随着空间距离增大,开始以高沸点成分形成的等离子体为主得到辅助激发能量,因此电子温度表现为上升,随着空间距离进一步增大,整个等离子体速度开始减慢,到 $h = 5.5$ mm 时,电子温度表现为下降。由上述分析可知,高沸点物质中掺有少量低沸点物质的基体,其电子温度按空间位置先增大后减小,则对于沸点相同或相近的物质组成的基体,电子温度随空间位置单调下降。为进一步证实上述分析,

选择沸点相近的低碳钢标样 6-Q(其成分见表 2),利用相同的方法计算了电子温度的空间分布,其折线图示于图 4 中,实验结果证明了以上的推测是正确的。

镁、铝、硅三种基体样品电子温度存在差异的原因:其一激光微等离子体的形成是一个十分复杂的过程,由于镁氧键键能 < 铝氧键键能 < 硅氧键键能^[13],在解离过程中,镁基体消耗的激光能量最少,从而有较多的能量转化为粒子的动能。其二在电离过程中镁是三者中最活泼的金属元素,在得到相同能量的二次激发下,镁等离子体的电子密度大于铝和硅等离子体(图 3 的实验结果已证实了这一点),大量粒子间的频繁碰撞导致电子温度升高。上述两个因素综合作用使得镁基体电子温度最高。同理,铝基体等离子体电子温度高于硅基体电子温度。

每种元素的每条谱线都存在一个标准温度^[14],所谓标准温度是该谱线相对强度的极大值对应的电子温度。对于原子谱线来说,当温度小于该标准温度时,光谱强度随着电子温度的上升而变强;当电子温度大于该标准温度时,元素电离度变大,原子数减少,其相应的原子光谱强度减弱。在本实验条件下,将表 3 和图 4 结合起来考虑,发现在温度小于 3836 K 时两条谱线的相对强度均随着电子温度的增大而增大,当温度大于 5660 K 时,分析线的相对强度反而下降,说明两条分析线的标准温度均在此温度范围内。由上述分析可知,电子温度是决定谱线强度的主要参量,所以在利用激光微区发射光谱对材料进行成分分析时,应该综合考虑以合理选择辅助激发高度来降低检出限,提高分析精度。

5. 结 论

不同性质材料的激光微等离子体电子温度随空间分布具有不同的变化规律;基体元素的不同电子温度也存在一定的差异且相差的可以很大;不同基体由于电子温度的不同对于相同分析元素的相对谱线强度具有明显的基体效应,并对谱线线宽具有一定影响。本文利用电子温度对基体效应作出了解释,为从电子温度角度研究基体效应提供了实验依据。

- [1] Guo Q L , Wei Y H , Chen J Z , Huai S F , Liang B L 2000 *SPIE* **4221** 158
- [2] Guo Q L , Liang B L , Wei Y H , Chen J Z 2001 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **21** 641 (in Chinese) [郭庆林、梁宝来、魏艳红、陈金忠 2001 光谱学与光谱分析 **21** 641]
- [3] Yang J M , Ding Y N , Chen B , Zheng Z Q , Yang G H , Zhang B H , Wang Y M , Zhang W H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 411 (in Chinese) [杨家敏、丁耀南、陈波、郑志坚、杨国洪、张保汉、王耀梅、张文海 2003 物理学报 **52** 411]
- [4] Chen Z , He W , Pu Y K 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2153 (in Chinese) [陈卓、何威、蒲以康 2005 物理学报 **54** 2153]
- [5] Man B Y 1998 *Appl. Phys. B* **67** 241
- [6] Aguilera J A , Aragon C 1999 *Appl. Phys. A* **69** 691
- [7] Cheng C , Sun W , Tang C S 1988 *Acta. Phys. Sin.* **37** 1150 (in Chinese) [程成、孙威、唐传舜 1988 物理学报 **37** 1150]
- [8] Griem H R 1974 *Spectral Line Broadening by Plasmas* (New York : Academic Press) p34
- [9] Griem H R 1964 *Plasma Spectroscopy* (New York : McGraw-Hill) p56
- [10] Shou M L , Jiang G L 1994 *Atomic Emission Spectral Analysis* (Beijing : Geology Press) p216 [寿曼立、姜桂兰 1994 原子发射光谱分析(北京地质出版社) p216]
- [11] Chen X K , Wei Z C 1989 *Principle of Atomic Emission Spectral Analysis* (Tianjin : Science and Technology Press) p382 (in Chinese) [陈新坤、魏振澄 1989 原子发射光谱分析原理(天津科学技术出版社)第382页]
- [12] Bulatov V , Xu L , Schechter I 1996 *Anal. Chem.* **68** 2966
- [13] Zhang R , Huang B X , He Y Z 1991 *Atomic Spectral Analysis* (Hefei : Chinese Science and Technology University Press) p113 (in Chinese) [张锐、黄碧霞、何友昭 1991 原子光谱分析(合肥:中国科学技术大学出版社)第133页]
- [14] Shou M L , Jiang G L 1994 *Atomic Emission Spectral Analysis* (Beijing : Geology Press) p151 (in Chinese) [寿曼立、姜桂兰 1994 原子发射光谱分析(北京地质出版社)第151页]

Influence of matrices on electron temperature of laser micro-plasma in argon atmosphere at reduced pressure *

Guo Qin-Lin Zhou Yu-Long Zhang Bo Zhang Qiu-Lin Zhang Jin-Ping Huai Su-Fang

(College of Physics Science and Technology , Hebei University , Baoding 071002 , China)

(Received 20 November 2006 ; revised manuscript received 29 November 2006)

Abstract

Laser micro-spectral analysis coupled with CCD spectrometer was used in this experiment. With Fe I 356.54 nm and Fe I 358.12 nm as analysis spectral lines, the micro-plasma temperature and its spatial distribution were investigated in different matrices, namely Mg, Al, Si, and steel alloy 6-0. The electron temperature as a function of location in each matrix and the differences of that at the same location in different matrices were determined and an explanation was given. Finally, with Cu I 324.75 nm and Zn I 394.50 nm as analysis spectral lines, we have successfully used the calculated micro-plasma temperature to discuss the matrix effect.

Keywords : laser micro-plasma, electron temperature, argon atmosphere at reduced pressure, matrix

PACC : 5250J, 5225L, 5250D

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2004000127).