

# 基于自吸收量化的激光诱导等离子体表征方法\*

赵法刚<sup>1)</sup> 张宇<sup>1)</sup> 张雷<sup>1)2)†</sup> 尹王保<sup>1)2)‡</sup> 董磊<sup>1)2)</sup> 马维光<sup>1)2)</sup>  
肖连团<sup>1)2)</sup> 贾锁堂<sup>1)2)</sup>

1)(山西大学物理电子工程学院, 激光光谱研究所, 太原 030006)

2)(山西大学, 极端光学协同创新中心, 太原 030006)

(2018年3月2日收到; 2018年5月24日收到修改稿)

为了表征激光诱导等离子体的定量特征参数, 提出了一种谱线自吸收量化的方法, 通过获得分析元素谱线的半高全宽来量化谱线自吸收程度, 进而得到等离子体的特征参数, 包括电子温度、元素含量比以及辐射物质的绝对数密度. 与传统激光诱导击穿光谱定量分析方法相比, 新方法由于计算过程与谱线强度弱相关, 所以分析结果基本不受自吸收效应的影响, 同时也无需额外的光谱效率校准. 基于铝锂合金的实验结果表明, 该方法能够实现精确的相对定量分析和等离子体的特性诊断.

**关键词:** 激光诱导击穿光谱, 自吸收量化, 定量分析, 等离子体

**PACS:** 52.38.Mf, 42.62.Fi, 52.50.Jm

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180374

## 1 引言

激光诱导击穿光谱 (laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) 是近些年新兴的一种原子发射光谱分析技术, 它使用高能脉冲激光轰击待分析样品, 产生等离子体, 通过采集其辐射光谱得到定性的元素组成和定量的相对丰度信息. LIBS 具有快速、多元素同时检测、无需样品制备等优点, 已广泛应用于工业分析、环境监测、生物医学等领域<sup>[1-10]</sup>. 实际上, 激光诱导等离子体温度的空间分布往往是不均匀的. 等离子体核中心高温区域发射的光子, 在经过等离子体的外围低温区时可能会被处于低能级的原子重新吸收, 这个现象叫做自吸收效应. 在定量分析中, 谱线发生自吸收现象会导致其强度的降低和半高全宽的增加<sup>[11,12]</sup>, 同时产生一些定标结果饱和效应, 从而影响最终 LIBS 的定量分析结果. 目前已经有大量的工作研究自

吸收效应的产生机理, 并试图寻找有效的方法来消除其影响, 提高定量分析精度. 例如, Bulajic 等<sup>[11]</sup>提出了一种自吸收效应模型, 将传统的自由定标法 (CF-LIBS) 扩展到了光学厚等离子体的条件下, 使得测量精度提高了一个数量级; St-Onge 等<sup>[13]</sup>研究了钠的共振和非共振谱线的两种典型响应曲线, 讨论了自吸收程度、谱线的选择、测量探测灵敏度和动态含量范围之间的关系; EI Sherbini 等<sup>[14]</sup>提出了一种通过谱线宽度计算发射谱线自吸收系数的方法, 提高了 LIBS 定量分析的精度; Sun 和 Yu<sup>[15]</sup>通过选择弱自吸收的谱线作为内部参考线来校正铝线的自吸收, 得到精确的等离子体温度; Li 等<sup>[16]</sup>发展了一种激光辅助激发 LIBS 技术, 通过额外的 OPO (optical parametric oscillator) 激光器使等离子体中基态原子达到激发态, 从而避免了严重的自吸收效应.

与传统的观念不同, 本文提出了一种新的基于

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0304203)、长江学者和创新团队发展计划 (批准号: IRT13076)、国家自然科学基金重点项目 (批准号: 11434007)、国家自然科学基金 (批准号: 61475093, 61775125)、山西省科技重大专项 (批准号: MD2016-01) 和山西大学本科科研训练计划项目资助课题.

† 通信作者. E-mail: k1226@sxu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: ywb65@sxu.edu.cn

自吸收量化的激光诱导等离子体表征方法, 该方法利用自吸收谱线中与强度弱相关的信息, 对激光诱导等离子体的定量特征参数进行表征, 得到电子温度、不同元素含量比和辐射物质的绝对数密度, 并通过实验分析来验证该方法的可行性.

## 2 基本理论

假设等离子体是均匀的, 并且在采集时间内处于局部热平衡态, 则自吸收系数可以定义为<sup>[14,17]</sup>

$$SA = \frac{I(\lambda_0)}{I_0(\lambda_0)} = \frac{1 - e^{-k(\lambda_0)l}}{k(\lambda_0)l}, \quad (1)$$

其中  $I(\lambda_0)$  是两个原子或离子上下能级跃迁辐射谱线强度的最大值,  $I_0(\lambda_0)$  是无自吸收时谱线强度的预期值,  $k(\lambda_0)$  是吸收系数 ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $l$  是等离子体吸收路径长度 ( $\text{cm}$ ),  $k(\lambda_0)l$  为光学深度,  $SA$  为自吸收系数.

$SA$  与辐射谱线半高全宽间的关系为<sup>[14]</sup>

$$SA = \left( \frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_0} \right)^{1/\alpha} = \left( \frac{\Delta\lambda}{2w_S n_e} \right)^{1/\alpha}, \quad (2)$$

其中,  $\alpha = -0.54$ ,  $\Delta\lambda_0$  是谱线在不存在自吸收时的半宽 ( $\text{\AA}$ ),  $\Delta\lambda$  是谱线实验测量的半宽 ( $\text{\AA}$ ),  $w_S$  是斯塔克展宽参数,  $n_e$  是等离子体内的电子密度 ( $\text{cm}^{-3}$ ), 它可以通过  $H_\alpha$  线的斯塔克展宽来获得<sup>[18]</sup>.

由 (2) 式获得自吸收系数  $SA$  后, 可以由 (1) 式数值求解得到光学深度  $k(\lambda_0)l$ , 则辐射物质处于下能级  $i$  的面密度  $n_i l$  可表示为

$$(n_i l)_{17} = \frac{mc^2}{2e^2} \frac{\Delta\lambda_0}{f\lambda_0^2} k(\lambda_0)l = 1770 \frac{\Delta\lambda_0}{f\lambda_0^2} k(\lambda_0)l, \quad (3)$$

其中,  $(n_i l)_{17}$  表示以  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  为单位,  $n_i$  是辐射物质处于下能级  $i$  的粒子数密度,  $m$  和  $e$  分别是电子的质量 ( $\text{g}$ ) 和电荷量 ( $\text{C}$ ),  $f$  是跃迁的振子强度,  $\lambda_0$  为辐射谱线的中心波长 ( $\text{\AA}$ ).

通过改写 Saha-Eggert 方程, 可得到修正的萨哈-玻尔兹曼平面法用来计算电子温度  $T$ :

$$\ln \frac{n_i^I l}{g_i^I} = -\frac{E_i^I}{k_B T} + \ln \left( \frac{N^I l}{Z^I(T)} \right), \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} & \left[ \ln \left( \frac{n_i^{II} l}{g_i^{II}} \right) - \ln \left( \frac{2(2\pi m k_B T)^{3/2}}{n_e h^3} \right) \right] \\ &= -\frac{(E_i^{II} + E_{\text{ion}})}{k_B T} + \ln \left( \frac{N^{II} l}{Z^{II}(T)} \right), \quad (4b) \end{aligned}$$

其中, (4a) 式适用于原子谱线, (4b) 式适用于离子谱线, 上标 I 和 II 分别表示原子和一价离子,  $g$  为简

并度,  $E$  为能级能量 ( $\text{eV}$ ),  $E_{\text{ion}}$  为元素粒子的第一电离能 ( $\text{eV}$ ),  $k_B$  为玻尔兹曼常数 ( $\text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  为电子温度 ( $\text{K}$ ),  $N$  为原子或离子态物质的总的数密度,  $Z$  为配分函数. 以上参数均可由 NIST 原子光谱数据库查得. 以  $E_i$  为横轴、 $\ln(n_i l / g_i)$  为纵轴可得到修正的萨哈-玻尔兹曼平面, 由其斜率可求得等离子体的电子温度.

基于玻尔兹曼分布定律, 可求得辐射物质的总面密度为

$$Nl = \frac{Z}{g_i \cdot \exp(-E_i/k_B T)} n_i l. \quad (5)$$

在此基础上, 如果已知等离子体的吸收路径长度  $l$ , 则可得到辐射物质的绝对数密度  $N$ . 考虑到不同电离态的辐射物质总和, 可以得到分析元素的总面密度, 如果考虑不同元素的原子质量, 就可以得到不同元素之间的相对含量比.

## 3 实验系统及结果

本 LIBS 实验装置采用 Nd:YAG 脉冲激光 (In-nolas, SL-100) 为光源, 波长  $1064 \text{ nm}$ , 重复频率  $10 \text{ Hz}$ , 能量  $10 \text{ mJ}$ , 光谱仪为中阶梯光栅光谱仪 (Lasertechnik Berlin GmbH LTB, ARYELLE Butterfly), 光谱分辨率为  $0.03 \text{ nm}$ , 配备 ICCD (Andor, iStar DH334T) 采集等离子体辐射光谱, ICCD 的门宽和延时均设置为  $1 \mu\text{s}$ , 光谱平均 120 次以提高信噪比.

实验所用分析样品为铝锂合金, 成分为: Al 94.6%, Mg 1.8%, Li 0.8%, Cu 2.59%, Mn 0.21%, 其中 Al 为基质元素. 选定 Al 和 Mg 为分析元素, 求取相应等离子体的电子温度、绝对数密度以及含量比等. 通常认为 LIBS 激发金属样品所获等离子体都满足局部热平衡条件<sup>[19,20]</sup>, 因此, 我们认为这个结论也适用于本实验, 并且忽略了等离子体中的二价离子.

选取自吸收较大的 Al I  $308.21 \text{ nm}$ , Al II  $281.62 \text{ nm}$ , Mg I  $285.21 \text{ nm}$  和 Mg II  $280.27 \text{ nm}$  四条谱线作为待分析谱线, 实验中典型的光谱图见图 1. 利用本文所述方法求得各谱线的自吸收系数、光学深度、面密度及总面密度, 所得结果列于表 1 中. 其中, 所绘修正的萨哈-玻尔兹曼平面法见图 2. 可以看出, 用 Mg 和 Al 元素求得的等离子体电子温度分别为  $0.96 \text{ eV}$  和  $0.97 \text{ eV}$ , 具有很好的一致性.

表1 辐射谱线的光谱参数和特征参数

Table 1. Spectroscopic parameters of the spectral lines and characteristics of the species.

Species	Wavelength $\lambda$ /nm	Half-width Stark parameter $\omega/\text{\AA}$	SA	KI	$n_{il}/\text{cm}^{-2}$	$Nl/\text{cm}^{-2}$	$N/\text{cm}^{-3}$
Al I	308.21	$2.81 \times 10^{-2}$	0.2930	3.28	$2.74 \times 10^{14}$	$1.10 \times 10^{15}$	$5.01 \times 10^{15}$
Al II	281.62	$4.29 \times 10^{-3}$	0.3540	2.62	$4.71 \times 10^{13}$	$3.64 \times 10^{16}$	$1.65 \times 10^{17}$
Mg I	285.21	$4.13 \times 10^{-3}$	0.1560	6.41	$8.54 \times 10^{12}$	$1.79 \times 10^{13}$	$8.11 \times 10^{13}$
Mg II	280.27	$7.92 \times 10^{-4}$	0.0023	434.8	$6.83 \times 10^{14}$	$7.03 \times 10^{14}$	$3.20 \times 10^{15}$

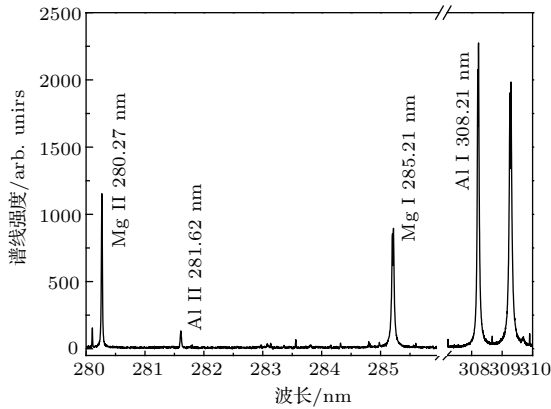


图1 铝锂合金激光诱导等离子体的典型光谱

Fig. 1. Typical spectrum of laser-induced plasma of the aluminum-lithium alloy.

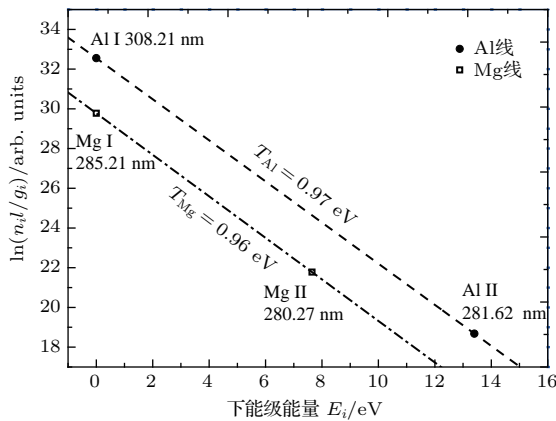


图2 铝锂合金样品中镁和铝元素的修正萨哈-玻尔兹曼平面图

Fig. 2. The modified Saha-Boltzmann plots for Al and Mg species of the aluminum-lithium alloy.

由空间分辨光谱扫描方法<sup>[19]</sup>我们得到实验中等离子体的吸收路径长度 $l$ 为2.2 mm, 根据求得的辐射物质总的面密度可以得到辐射物质的绝对数密度 $N$ (见表1). 考虑到原子质量, 可以得到元素Mg和Al的相对含量比 $w_{\text{Mg}}/w_{\text{Al}}$ 为0.0171, 与样品标称值0.0169基本一致.

由以上计算可知, 基于自吸收量化的激光诱导

等离子体表征方法可以准确简便地得到等离子体的定量特征参数, 结果基本不受自吸收效应的影响, 并且由于计算与谱线强度弱相关, 因此可以省略光谱效率校正环节, 从而有效延长LIBS在线检测设备的校正周期.

## 4 结 论

本文提出了一种基于自吸收量化的激光诱导等离子体表征方法, 直接可由辐射谱线半宽计算出等离子体光学深度、电子温度、元素含量比、辐射物质绝对数密度等. 基于铝锂合金的LIBS实验结果表明, 等离子体的平均电子温度为0.965 eV, 元素相对含量比 $w_{\text{Mg}}/w_{\text{Al}}$ 为0.0171, 与样品标称计算值0.0169基本一致. 该基于自吸收量化的激光诱导等离子体表征新方法的优点是分析结果基本不受自吸收效应的影响, 且无需校正光谱效率, 对于LIBS定量分析具有重要意义.

## 参考文献

- [1] Aryal K, Khatri H, Collins R W, Marsillac S 2012 *Int. J. Photo Energ.* **2012** 7863
- [2] Wang Z, Li L Z, West L, Li Z, Ni W D 2012 *Spectrochim. Acta B* **68** 58
- [3] Wang Z, Yuan T B, Lui S L, Hou Z Y, Li X W, Li Z, Ni W D 2012 *Front. Phys.* **7** 708
- [4] Yao S C, Lu J D, Chen K, Pan S H, Li J Y, Dong M R 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 3103
- [5] Hai R, Farid N, Zhao D Y, Zhang L, Liu J H, Ding H B, Wu J, Luo G N 2013 *Spectrochim. Acta B* **87** 147
- [6] Du C, Gao X, Shao Y, Song X Y, Zhao Z M, Hao Z Q, Lin J Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 045202 (in Chinese) [杜闯, 高勋, 邵妍, 宋晓伟, 赵振明, 郝作强, 林景全 2013 物理学报 **62** 045202]
- [7] Chen T B, Yao M Y, Liu M H, Lin Y Z, Li W B, Zheng M L, Zhou H M 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 104213 (in Chinese)

- Chinese) [陈添兵, 姚明印, 刘木华, 林永增, 黎文兵, 郑美兰, 周华茂 2014 物理学报 **63** 104213]
- [8] Sun D X, Su M G, Dong C Z, Wang X L, Zhang D C, Ma X W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4571 (in Chinese) [孙对兄, 苏茂根, 董晨钟, 王向丽, 张大成, 马新文 2010 物理学报 **59** 4571]
- [9] Liu Y F, Ding Y J, Peng Z M, Huang Y, Du Y J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 205205 (in Chinese) [刘玉峰, 丁艳军, 彭志敏, 黄宇, 杜艳君 2014 物理学报 **63** 205205]
- [10] Yang W B, Zhou J N, Li B C, Xing T W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 095201 (in Chinese) [杨文斌, 周江宁, 李斌成, 邢廷文 2017 物理学报 **66** 095201]
- [11] Bulajic D, Corsi M, Cristoforetti G, Legnaioli S, Palleschi V, Salvetti A, Tognoni E 2002 *Spectrochim. Acta B* **57** 339
- [12] Amamou H, Bois A, Ferhat B, Redon R, Rossetto B, Matheron P 2002 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **75** 747
- [13] St-Onge L, Kwong E, Sabsabi M, Vadas E B 2004 *J. Pharm. Biomed. Anal.* **36** 277
- [14] El Sherbini A M, El Sherbini T M, Hegazy H, Cristoforetti G, Legnaioli S, Palleschi V, Pardini L, Salvetti A, Tognoni E 2005 *Spectrochim. Acta B* **60** 1573
- [15] Sun L, Yu H 2009 *Talanta*. **79** 388
- [16] Li J M, Guo L B, Li C M, Zhao N, Yang X Y, Hao Z Q, Li X Y, Zeng X Y, Lu Y F 2015 *Opt. Lett.* **40** 5224
- [17] Lochte-Holtgreven W 1995 *Plasma Diagnostics* (New York: AIP Press American Institute of Physics)
- [18] Kepple P, Griem H R 1968 *Phys. Rev.* **173** 317
- [19] Cristoforetti G, Lorenzetti G, Legnaioli S, Palleschi V 2010 *Spectrochim. Acta Part B* **65** 787
- [20] Cristoforetti G, de Giacomo A, Dell'Aglio M, Legnaioli S, Tognoni E, Palleschi V, Omenetto N 2010 *Spectrochim. Acta B* **65** 86

# Laser-induced plasma characterization using self-absorption quantification method\*

Zhao Fa-Gang<sup>1)</sup> Zhang Yu<sup>1)</sup> Zhang Lei<sup>1)2)†</sup> Yin Wang-Bao<sup>1)2)‡</sup> Dong Lei<sup>1)2)</sup>  
 Ma Wei-Guang<sup>1)2)</sup> Xiao Lian-Tuan<sup>1)2)</sup> Jia Suo-Tang<sup>1)2)</sup>

1) (College of Physics And Electronic Engineering, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

2) (Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

( Received 2 March 2018; revised manuscript received 24 May 2018 )

## Abstract

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a well-known analytical technique based on the atomic emission spectroscopy. The elemental composition and relative abundance information can be obtained by analyzing the plasma radiation generated by focusing high-energy pulsed laser on the sample. It has a wide range of applications due to its many advantages, such as minimal-to-no sample preparation, broad applicability, and in-situ capability. But in LIBS, the self-absorption effect of the emitted line can reduce the spectral line intensity, and then affect the precision and accuracy of LIBS quantitative analysis. So there are many methods and researches to reduce or eliminate the adverse effects of self-absorption on spectral lines. In this paper, a self-absorption quantification analysis method is proposed to characterize the laser-induced plasma quantitative parameters. This self-absorption quantification analysis method, which utilizes the intensity independent information in the self-absorbed spectral lines, is proposed to characterize the induced plasma and perform quantitative measurements. The plasma characteristics including electron temperature, elemental concentration ratio, and absolute species number density can be derived directly through quantifying the self-absorption degree of the analytical spectral lines. Compared with the traditional laser-induced breakdown spectroscopy, the new method is weakly related to the spectral intensity: neither the analysis results are affected by the self-absorption effects, nor the additional spectral efficiency calibration is required. The LIBS spectrum of an aluminum-lithium alloy (nominal weight compositions are Al 94.6%, Mg 1.8%, Li 0.8%, Cu 2.59%, and Mn 0.21%) is used to calculate the spatially-averaged electron temperature and the concentration ratio between Mg and Al, and the species number densities is obtained by using the proposed self-absorption quantification method. The results of experiment on aluminum-lithium alloy show that the mean electron temperatures obtained by the modified Saha-Boltzmann plots determined by Mg and Al are 0.96 eV and 0.97 eV, respectively. The weight ratio  $w_{\text{Mg}}/w_{\text{Al}}$  in the plasma is calculated to be 0.0171, which is approximately coincident with the nominal value of 0.0169. The absolute singly ionized number density of matrix element Al is  $1.65 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , which is comparable to the electron density calculated from the  $\text{H}_\alpha$  line broadening ( $1.72 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Evidently, the free electrons present in the plasma are mainly contributed by the singly ionized matrix element Al. These experimental results of aluminum-lithium alloy validate that the proposed method is qualified to realize accurate absolute quantitative measurements and fast diagnose the plasma characteristics, which verifies the practicability, advantages, and precision of this method. This self-absorption quantification method is of great significance for quantitative LIBS analysis, especially the CF-LIBS analysis.

**Keywords:** laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), self-absorption quantification, quantitative analysis, plasma

**PACS:** 52.38.Mf, 42.62.Fi, 52.50.Jm

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180374

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2017YFA0304203), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT13076), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61475093, 61775125), the Science and Technology Major Projects of Shanxi Province, China (Grant No. MD2016-01), and the Program of Undergraduate Scientific Research Training of Shanxi University, China.

† Corresponding author. E-mail: [k1226@sxu.edu.cn](mailto:k1226@sxu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [ywb65@sxu.edu.cn](mailto:ywb65@sxu.edu.cn)