

Ж

У

Р

Ш

А

Л

# ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

2

МАРТ-АПРЕЛЬ

2000

ТОМ 67

## МЕХАНИЗМЫ УШИРЕНИЯ ЭМИССИОННЫХ ЛИНИЙ ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЫ, ГЕНЕРИРУЕМОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ МИШЕНЕЙ

О. А. Букин<sup>а\*</sup>, И. В. Базаров<sup>б</sup>, Н. В. Бодин<sup>б</sup>, А. А. Ильин<sup>б</sup>,  
В. И. Царев<sup>б</sup>, А. Ю. Майор<sup>а</sup>, Е. Н. Большакова<sup>а</sup>

УДК 551.46.07

<sup>а</sup> Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, Россия,  
690041, Владивосток, ул. Балтийская, 43; e-mail: wave@online.vladivostok.ru<sup>б</sup> Дальневосточный государственный университет, Россия

(Поступила 15 января 1999)

В работе приведены экспериментальные результаты исследования основных механизмов, вызывающих уширение эмиссионных линий лазерной плазмы, генерируемой на поверхности твердых мишеней в газовой атмосфере. Обсуждается вклад штарковского и резонансного механизмов уширения эмиссионных линий для резонансного дублета  $Al\ I\ 3s^2 3p^2 P_{3/2,1/2} \rightarrow 3s^2 4s^2 S_{1/2}$  и триплета  $Mg\ I\ 3s3p^3 P_{2,1,2}^0 \rightarrow 3s4s^3 S_1$ . По величине резонансного уширения линий проведена оценка концентраций нейтральных атомов  $Al$  в лазерной плазме.

**Ключевые слова:** эмиссионный спектр, лазерная плазма, резонансное уширение, эффект Штарка, лазерная искровая спектроскопия.

В последнее время большое число экспериментальных исследований посвящено разработке метода лазерной искровой спектроскопии (ЛИС) (laser-induced breakdown spectroscopy — LIBS), применяемого для проведения элементного анализа вещества [1—4]. Использование метода ЛИС для определения содержания примесей некоторых тяжелых металлов имеет предел обнаружения (ПО) последних вплоть до  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  %, причем основными достоинствами этого метода являются его оперативность и возможность проведения элементного анализа *in situ* [5, 6]. Регистрация эмиссионных спектров лазерной плазмы (ЛП) проводится в условиях нормальной атмосферы без предварительной подготовки мишеней. При возбуждении ЛП на поверхности мишени, расположенной в газовой атмосфере, в эмиссионном спектре ЛП возникает ряд особенностей по сравнению с ЛП, получаемой в условиях вакуума. Так, в [7] было зарегистрировано аномальное самообращение эмиссионных линий (ЭЛ), а в [8,9] наблюдался штарковский сдвиг ЭЛ ЛП от  $Al$ -мишени, расположенной в газовой атмосфере. Кроме того, при переходе от вакуума к атмосфере наблюдается резкое увеличение интенсивности ЭЛ [7, 8].

Чувствительность метода ЛИС определяется контрастом ЭЛ на фоне непрерывного излучения ЛП и зависит от многих факторов. Значительного снижения ПО можно добиться путем проведения пространственно-временной селекции (ПВС) ЭЛ регистрируемых элементов. Временную селекцию обычно проводят путем регистрации ЭЛ измеряемых элементов с некоторой задержкой относительно лазерного импульса (ЛИ), вызывающего оптический пробой (как правило, эта задержка составляет 100 нс). За это время происходит высвечивание непрерывного спектра ЛП, тогда как ЭЛ только начинают формироваться (см., например, [10, 11]). Пространственная селекция состоит в том, что регистрация проводится в тех зонах плазменного факела (ПФ), где вклад непрерывного спектра в регистрируемый сигнал минимальный. Эти области расположены над горячей зоной ЛП, однако оптимальная высота регистрации участка ПФ зависит от выбора ЭЛ регистрируемого элемента и степени его ионизации [12, 13].

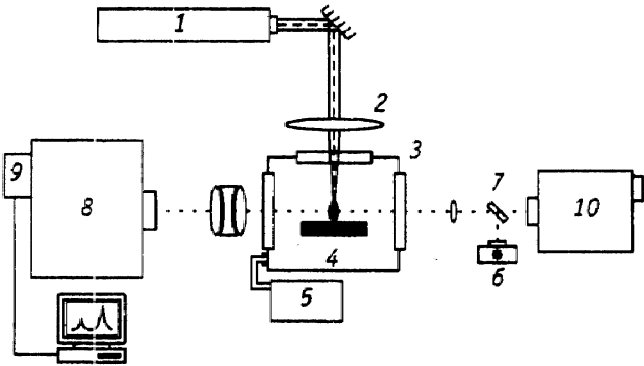
Кроме ПВС, при регистрации ЭЛ исследуемых элементов для повышения величины контраста применяется метод многоимпульсного возбуждения ПФ. В этом случае мишень облучается либо последовательностью гигантских импульсов, либо импульсом модулированной добротности на фоне импульса свободной генерации [14].

Для того чтобы максимально реализовать чувствительность метода ЛИС, необходимо соответствующим образом выбрать ЭЛ исследуемого элемента для регистрации. Обычно выбирается наиболее интенсивная ЭЛ, проявляющаяся в спектре при искровом возбуждении. В большинстве случаев наиболее интенсивными ЭЛ в тех спектральных участках, которые доступны для регистрации обычными методами, являются резонансные линии. Как отмечалось выше, при размещении мишени в газовой атмосфере интенсивность ЭЛ возрастает. Возрастает и контраст ЭЛ, несмотря на то что наблюдается рост интенсивности непрерывного спектра. Однако наряду с возрастанием интенсивности линий в нормальной атмосфере происходит и возрастание полуширины ЭЛ [7, 8]. В связи с этим вопрос о величинах полуширин ЭЛ, выбранных для регистрации, и механизмах взаимодействия частиц в плазме, приводящих к уширению линий, является важным с точки зрения исследования условий, при которых можно реализовать максимальную чувствительность метода ЛИС.

В данной работе экспериментально исследованы механизмы уширения ЭЛ ЛП, генерируемой на твердых мишенях, расположенных в газовой атмосфере. Основное внимание уделено объяснению уширения спектральных линий резонансных переходов. Для создания ЛП использовали типичный для ЛИС твердотельный импульсный Nd:YAG-лазер. Приведены экспериментальные значения уширения ЭЛ некоторых атомных и ионных переходов в плазме, полученные при разных режимах работы лазера и различных давлениях газовой атмосферы.

На рис. 1 приведена схема используемой установки. Излучение импульсного Nd:YAG-лазера ( $\lambda_{\text{изл}} = 1.064$  мкм) фокусировалось ( $f_{\text{л}} = 70$  мм) на поверхность мишени, расположенной в откачиваемой кювете, что позволяло исследовать эмиссионный спектр ЛП, генерируемой как в условиях атмосферы, так и в условиях вакуума. Для регистрации спектра по каждому ЛИ использовали двойной монохроматор МДР-6 с дифракционными решетками (1200 штр/мм, обратная линейная дисперсия 13 Å/мм), снабженный фотодиодной линейкой, представляющей собой 1024 фоточувствительных элемента размером  $20 \times 50$  мкм каждый. Спектры обрабатывались с помощью ЭВМ. Использовали также спектрограф типа СТЭ-1 с решеткой 300 штр/мм, позволявший регистрировать широкую область спектра (400—700 нм). Для получения спектров на фотопленке требовалось накопление по нескольким десяткам импульсов.

Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — Nd:YAG-лазер и оптический однокаскадный усилитель; 2 — линза для фокусировки лазерного излучения на мишень; 3 — откачиваемая кювета; 4 — мишень; 5 — вакуумный насос; 6 — ртутная лампа низкого давления ДРШ-1; 7 — полупрозрачное зеркало; 8 — двойной монохроматор МДР-6; 9 — фотодиодная линейка; 10 — спектрограф СТЭ-1



Были реализованы разные режимы работы лазера. ЛИ представлял собой гигантский 20-нс импульс с энергией до 0.6 Дж. Диаметр пятна фокусировки лазерного излучения составлял  $\sim 0.4$  мм (размер кратера), что позволяло получать плотности мощности излучения на поверхности мишени  $\sim 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>. Использовали также режим работы лазера, при котором импульс состоял из нескольких гигантских импульсов на фоне свободной генерации (этот режим возбуждения ЛП также позволяет увеличить контраст ЭЛ на фоне сплошного спектра [14]).

Исследовались эмиссионные спектры ЛП, генерируемой на поверхности мишеней. Кювета с мишенью располагалась на специальном столике, обеспечивающем микроподачу в горизонтальной плоскости, что позволяло возбуждать лазерную искру каждый раз в новом месте на поверхности мишени. Для выявления истинных значений уширений спектральных линий необходимо проводить учет инструментального контура. Полуширина аппаратной функции была оценена в разных областях спектра по линиям Hg, а также с помощью He—Ne-лазера и составила 0.3 Å.

На рис. 2 приведены схема уровней и типичные спектры переходов Al I  $3s^2 3p^2 P^0_{3/2,1/2} \rightarrow 3s^2 4s^2 S_{1/2}$  (3961.52 и 3944.01 Å) при разных условиях генерации ПФ. При этом геометрия оптической схемы экспериментальной установки оставалась одной и той же, изменялись лишь параметры ЛИ и окружающей газовой атмосферы. Для ЛП, возбуждаемой в вакууме ( $\sim 0.1$  Торр), приведен спектр, полученный в результате усреднения по 3 выстрелам. На рис. 2, в пунктиром изображена аппроксимация спектра лоренцевским контуром. Видно, что профиль линии, за исключением центров самообращенных линий в случае рис. 2, в, является лоренцевским. Это указывает на тот факт, что преобладающим механизмом уширения резонансных линий в ЛП, генерируемой в условиях нормальной атмосферы, является уширение давлением. При генерации плазмы ЛИ, состоящим из нескольких пиков на фоне свободной генерации, наблюдался значительный рост (более чем в 3 раза) полуширины резонансных линий Al по сравнению со спектральными линиями ЛП, генерируемой одним гигантским ЛИ. Кроме того, наблюдалось самообращение ЭЛ в результате увеличения оптической толщины плазмы.

Можно выделить два основных механизма уширения давлением — штарковское и резонансное (ван-дер-ваальсовское уширение для спектральных линий Al в данном случае много меньше резонансного [8]). Оба

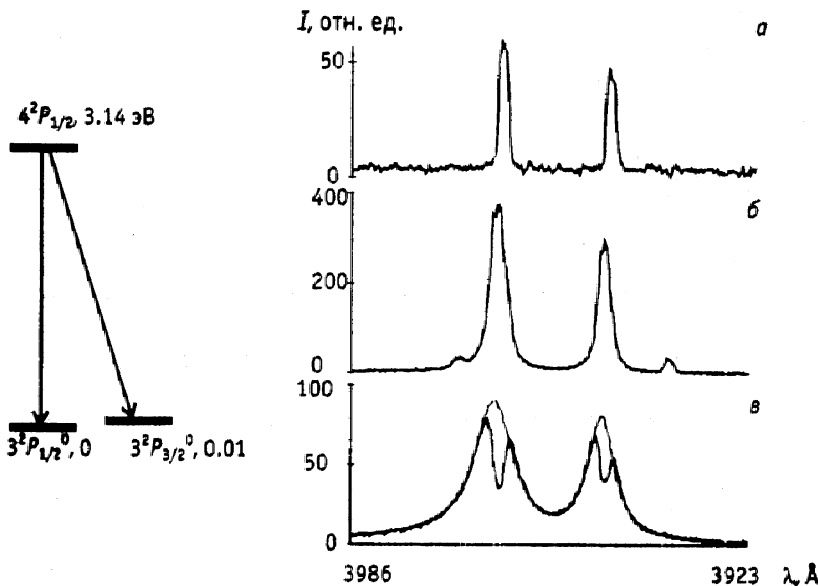
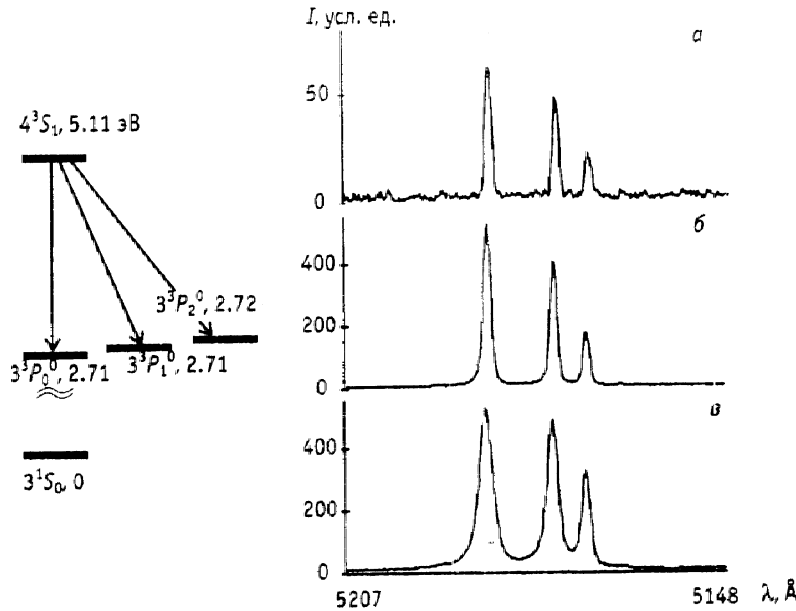


Рис. 2. Схема уровней и спектр переходов Al I  $3s^2 3p^2 P^0_{3/2,1/2} \rightarrow 3s^2 4s^2 S_{1/2}$  ( $\lambda = 3962$  и  $3944$  Å) в ЛП при возбуждении ПФ ЛИ без вклада свободной генерации в условиях вакуума (а) и нормального атмосферного давления (б) и при возбуждении ЛИ из нескольких пиков на фоне свободной генерации в условиях нормальной атмосферы (в)

механизма уширения приводят к лоренцевскому контуру линии, а в случае штарк-эффекта ЭЛ оказывается еще и смещенной, как правило, в красную область [15]. Штарковское смещение ЭЛ Al, возникающее в результате воздействия ударной волны на ЛП, хорошо заметно на рис. 2, в; центры линий поглощения и излучения не совпадают из-за штарковского смещения. В результате этого провал в контуре ЭЛ, вызванный эффектом самопоглощения, не является симметричным [16].



Для выяснения характера уширения резонансных линий Al I был изучен триплет Mg, который содержится в алюминиевой мишени (сплав типа АМГ) в концентрации ~5%. На рис. 3 приведены схема уровней и спектры переходов Mg I  $3s3p^3P_{0,1,2}^0 - 3s4s^3S_1$  (5167.32, 5172.68 и 5183.60 Å), полученные при тех же условиях, что и соответствующие спектры рис. 2. Как и в случае рис. 2, а, приведенный на рис. 3, а спектр получен накоплением по трем ЛИ.

Рис. 3. Схема уровней и спектр Mg I  $3s3p^3P_{0,1,2}^0 - 3s4s^3S_1$  ( $\lambda = 5167$  Å,  $\lambda = 5173$  и  $5184$  Å) в ЛП; а, б и в получены так же, как и на рис. 2

Измерялись полуширина и интенсивность менее яркой компоненты дублета Al (3944 Å), поскольку в этом случае самопоглощение меньше, чем для более яркой компоненты дублета [17], и ЭЛ Mg с  $\lambda = 5167$  Å. В табл. 1 представлены значения полуширин  $\Delta\lambda_{1/2}$  этих ЭЛ с учетом аппаратного уширения, а также их интегральные интенсивности  $I$  для следующих случаев (в условиях вакуума и нормального атмосферного давления): 1 и 2 — плазма возбуждалась одиночным гигантским ЛИ, 3 и 4 — плазма возбуждалась ЛИ, состоящим из нескольких пиков на фоне свободной генерации. В случае 4, когда резонансные линии Al испытывают самообращение, интегральная интенсивность считалась по восстановленному контуру Лоренца (см. рис. 2, в). Приведенные данные получены усреднением по 10 ЛИ.

Таблица 1. Значения полуширин и интенсивностей ЭЛ ЛП

ЭЛ	$\Delta\lambda_{1/2}$ , Å				$I$ , усл.ед.			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Al I (3944 Å)	0.8	1.4	1.0	5.1	160	5900	110	3200
Mg I (5167 Å)	0.5	0.8	0.5	1.0	60	2600	100	4700

Из табл. 1 видно, что в отличие от ЭЛ Al ЭЛ Mg не испытывает существенного уширения при генерации ЛП гигантским импульсом на фоне свободной генерации. Согласно теоретическим расчетам, ЭЛ рассматриваемого триплета Mg претерпевают штарковское уширение и сдвиг в красную область при прочих равных условиях в ~1.6—2.1 раза больше, чем ЭЛ резонансного перехода Al [18, 15]. Однако в эксперименте мы наблюдаем другое соотношение величин уширений ЭЛ, что свидетельствует о том, что полуширина формируется как за счет резонансного механизма (для Al в большей степени), так и за счет штарковского уширения. Это особенно заметно в случае генерации ЛП гигантскими импульсами на фоне свободной генерации в условиях нормальной атмосферы. Вклад резонансного механизма уширения в полуширину ЭЛ Al становится определяющим за счет значительного увеличения концентрации нейтральных атомов Al в области ПФ, которое вызвано действием на мишень составляющей ЛИ в режиме свободной генерации.

Действительно, величина штарковского уширения и сдвига должна быть одинакова для всех компонент рассматриваемых переходов (силы осцилляторов для обеих компонент резонансного перехода Al  $f_{12} = 0.12$ , а для компонент триплета Mg  $f_{12} = 0.14$  [19]). В случае же резонансного механизма полуширины соответствующих компонент будут находиться в соотношении  $(g_1')^{3/2} : (g_2')^{3/2} = 2.8:1$  для дублета Al ( $g_1', g_2'$  — статистические веса нижних уровней резонансного перехода Al), поскольку величина полуширины ЭЛ, испытывающей резонансное уширение, определяется выражением [17]

$$\Delta\omega_{1/2} = 1.92\pi \sqrt{\frac{g_1}{g_2}} \frac{e^2 f_{12} N}{m_e \omega}, \quad \text{с}^{-1}, \quad (1)$$

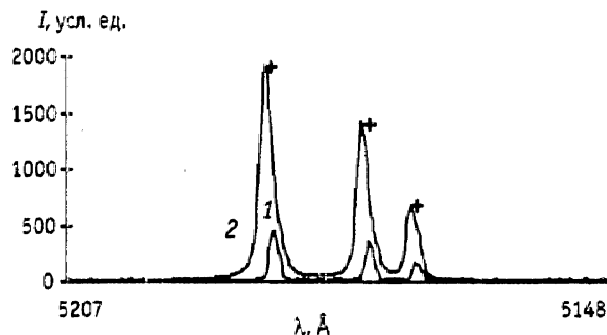
где  $N$  — концентрации атомов в нижнем состоянии;  $g_1, g_2$  — статистические веса нижнего и верхнего уровней

соответственно;  $f_{12}$  — сила осциллятора;  $\omega$  — частота перехода;  $m_e, e$  — масса и заряд электрона. Полученные экспериментально значения отношения полуширин дублета Al  $\Delta\lambda'_{1/2}/\Delta\lambda''_{1/2}$  оказались равными ~1 и 2 при возбуждении ЛП одним гигантским импульсом и несколькими гигантскими импульсами на фоне свободной генерации соответственно. Следовательно, основной вклад в наблюдаемое уширение резонансного перехода Al вносит уширение нейтральными частицами в случае, представленном на рис. 2, в. Для случая рис. 2, б уширение в основном определяется штарковским взаимодействием.

Следует также отметить, что интенсивность ЭЛ триплета Mg относительно дублета Al  $I_{Mg}/I_{Al}$  возрастает в случае возбуждения плазмы ЛП с большой долей свободной генерации по отношению к ЛП, генерируемой импульсом без вклада свободной генерации, в 2.5 и 3.5 раза для условий вакуума и нормальной атмосферы соответственно. Это может быть объяснено значительным увеличением коэффициента поглощения для ЭЛ дублета Al в случае возбуждения ЛП импульсом с вкладом свободной генерации, что находится в согласии с предположением о резонансном механизме уширения дублета, поскольку коэффициент поглощения и резонансное уширение пропорциональны концентрации атомов Al в основном состоянии  $N$ .

Оценка по формуле (1) для резонансного уширения ~4 Å дает концентрацию нейтральных атомов Al в основном состоянии  $N \approx 1.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . При увеличении энергии ЛИ до 0.5 Дж без существенного вклада в импульс фона свободной генерации мы наблюдали красный сдвиг одной и той же величины для компонент триплета Mg ЛП, генерируемой в условиях нормальной атмосферы, на 0.6 Å относительно ЭЛ ЛП, возбуждаемой ЛИ с теми же характеристиками в условиях вакуума. Это свидетельствует о том, что спектральные линии претерпевают штарковский сдвиг (зарегистрированный ранее только для линий алюминия [7]). На рис. 4 представлен спектр триплета Mg, полученного при генерации ЛП в условиях нормальной атмосферы.

Рис. 4. Штарковский сдвиг ЭЛ Mg I  $3s3p^3P_{0,1,2} \rightarrow 3s4s^3S_1$  в ЛП, генерируемой при нормальном атмосферном давлении; 1 — спектр, полученный в результате накопления по 10 ЛИ для ЛП, генерируемой в условиях вакуума ЛИ с теми же характеристиками, что и для спектра, полученного в условиях нормального атмосферного давления (2); "+" — положение центров соответствующих ЭЛ в случае вакуума



Приведенные выше результаты экспериментальных исследований демонстрируют различие в механизмах уширения спектральных линий в ЛП в случае резонансных и нерезонансных переходов и для разных условий возбуждения ЛП. При возбуждении ЛП в нормальной атмосфере можно указать последовательность механизмов, формирующих ширину резонансного дублета Al. При возбуждении одиночным гигантским импульсом в большей степени проявляет себя механизм штарковского уширения. Если в возбуждающем ЛИ присутствует значительная доля свободной генерации (плазма становится оптически толстой, и наблюдается эффект самопоглощения линий), то ширина линии определяется в основном резонансным уширением. Для нерезонансных переходов (например, для триплета Mg) штарковский механизм уширения является определяющим для всего диапазона параметров ЛП, полученных в настоящей работе.

- [1] Л. Т. Сухов. Лазерный спектральный анализ, Новосибирск (1990)
- [2] L. J. Radziemski, D. A. Cremers. In: "Laser-induced Plasma and Applications", Dekker, New York and Basel (1989)
- [3] W. E. Ernst, D. F. Farson, D. J. Sames. Appl. Spectr., 50, N 3 (1996) 306—309
- [4] H. Kurniawan, S. Nakajima, J. E. Batubara. Appl. Spectr., 49, N 8 (1995) 1067—1072
- [5] A. V. Pakhomov, W. Nichols, J. Borysow. Appl. Spectr., 50, N 7 (1996) 880—884
- [6] K. Y. Yamamoto, D. A. Cremers, M. J. Ferris et al. Appl. Spectr., 50, N 2 (1996) 222—233
- [7] О. А. Букин, Е. Н. Большакова, Э. А. Свириденков и др. Письма в ЖТФ, 23 (1997) 31—32
- [8] О. А. Букин, И. В. Базаров, Н. С. Бодин и др. Квант. электрон., 25, № 8 (1998) 705—708
- [9] M. Sabsabi, P. Cielo. Appl. Spectr., 49, N 4 (1995) 499—506
- [10] K. J. Grant, G. L. Paul, J. A. O'Neill. Appl. Spectr., 44 (1990) 1711—1722
- [11] C. W. Ng, W. F. Ho, N. H. Cheung. Appl. Spectr., 51, N 7 (1997) 976—983
- [12] B. C. Castle, K. Visser, B. W. Smith et al. Appl. Spectr., 51, N 7 (1997) 1017—1024
- [13] Y. I. Lee, K. Song, H. K. Cha et al. Appl. Spectr., 51, N 7 (1997) 959—964
- [14] О. А. Букин, Ю. А. Зинин, А. Н. Павлов и др. Опт. атм. и океана, 5 (1992) 1213—1216
- [15] Г. Грим. Спектроскопия плазмы, Москва (1969)
- [16] О. А. Букин, Э. А. Свириденков, Н. В. Сушилов и др. Квант. электрон., 24 (1997) 725—726
- [17] Н. Г. Преображенский. Спектроскопия оптически плотной плазмы, Новосибирск (1971)
- [18] Л. А. Вайнштейн, И. И. Собельман, Е. А. Юнов. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий, Москва (1979)
- [19] Г. А. Кабасов, В. В. Елисеев. Спектроскопические таблицы для низкотемпературной плазмы, Москва (1973)