

УДК 535.33; 533.9; 543.423.1

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В АБЛЯЦИОННОЙ ПЛАЗМЕ С ПОМОЩЬЮ ДВУХИМПУЛЬСНОГО СПЕКТРОМЕТРА ЛАЭМС

Ермалицкая К.Ф.¹, Воропай Е.С.¹, Тарасов Д.С.²

¹Белорусский государственный университет

²НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко»

Минск, Республика Беларусь

Аннотация. С помощью разработанного на кафедре лазерной физики и спектроскопии БГУ двухимпульсного лазерного спектрометра ЛАЭМС исследовано изменение механизма заселения возбужденных уровней при переходе от одноимпульсной к двухимпульсной лазерной абляции металлов и сплавов, приводящем к предпочтительному возбуждению других уровней, изменению в распределении заселенностей возбужденных состояний, как из-за возможного изменения температуры абляционной плазмы T и заселенности основного состояния N_0 .

Ключевые слова: лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия, лазерная абляция.

SPECTRAL LINES EXCITATION MECHANISMS IN ABLATIVE PLASMA STUDY USING DOUBLE PULSE LASER SPECTROMETER LAEMS

Ermalitskaia K.¹, Voropay E.¹, Tarasov D.²

¹Belarussian State University

²A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of BSU

Minsk, Belarus

Abstract. Using double-pulse laser spectrometer LAEMS (developed by the Department of Laser Physics and Spectroscopy of BSU), the change of the mechanism of population of excited levels during the transition from single-pulse to two-pulse laser ablation of metals and alloys, leading to the preferable excitation of other levels, a change in the distribution of the populations of excited states due to a possible change in the temperature T of the ablation plasma and the population of the ground state N_0 was investigated.

Key words: Laser induced breakdown spectroscopy, laser ablation.

Адрес для переписки: Ермалицкая К.Ф., пр. Независимости, 70, комн. 144, г. Минск 220113, Республика Беларусь, e-mail: ermалitskaia@gmail.com

Введение. Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия является одним из наиболее распространенных методов элементного анализа металлических образцов. Переход от одноимпульсной к двухимпульсной лазерной абляции за счет дополнительного возбуждения плазмы позволяет значительно повысить аналитический сигнал без существенного изменения деструкции поверхности. Однако в большинстве случаев в аналитических методиках, как при одноимпульсной, так и при двухимпульсной абляции используются одни и те же спектральные, т.е. предполагается, что при дополнительном возбуждении вторым импульсом первичной плазмы, заселение возбужденных уровней идет по той же схеме, как и при одноимпульсной абляции.

Целью данной работы было исследовать влияние двухимпульсного лазерного возбуждения абляционной плазмы металлов на изменение относительных интенсивностей спектральных линий элементов, вызванное изменением температуры парогазового облака и перераспределением заселенностей возбужденных уровней, как атомных, так и ионных.

Лазерный спектрометр ЛАЭМС.

Исследования проводились на лазерном двухимпульсном атомно-эмиссионном спектрометре

ЛАЭМС (производства кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ) [1]. Основные параметры ЛАЭМС:

- Источник возбуждения плазмы – двухимпульсный Nd:YAG-лазер с диодной накачкой, с частотой повторения импульсов $f_{\text{л}} = 10$ Гц и длиной волны $\lambda = 1064$ нм.

- Длительность импульсов $t_{\text{л}} \approx 10$ нс.

- Межимпульсный интервал $\Delta t = 0-100$ мкс (шаг 1 мкс).

- Диапазон анализируемых длин волн $\Delta \lambda = 260-760$ нм.

- Энергия лазерного импульса $E_{\text{имп}} = 10-100$ мДж.

Специализированное программное обеспечение спектрометра ЛАЭМС позволяет задавать следующие параметры:

- Режим одиночных (временной сдвиг между импульсами 0 мкс, т.е. оба импульса воздействуют на поверхность образца одновременно) и сдвоенных лазерных импульсов (временной интервал между импульсами может изменяться в пределах от 1 до 100 мкс с шагом 1 мкс). Следует отметить что при использовании ЛАЭМС переход от одиночных к сдвоенным лазерным импульсам происходит без изменения суммарной энергии и мощности излучения.

– Количество импульсов в точку, при этом можно дополнительно задавать количество импульсов преобжига – импульсов, которые воздействуют на поверхность перед основными, но спектр от них не регистрируется. Использование импульсов преобжига необходимо при исследовании образцов, поверхность которых покрыта видимыми загрязнениями, окислами, ржавчиной, патиной.

– Энергию сдвоенных лазерных импульсов и частоту их следования.

– Программное обеспечение позволяет перемещать предметный столик с закрепленным образцом в двух плоскостях (вверх-вниз, влево-вправо). Режим «микроскоп» в совокупности со светодиодной подсветкой и прицельным лазером позволяет точно определить метод воздействия лазерного излучения на образец, что является необходимым при исследовании готовых промышленных изделий, предметов искусства и артефактов, ювелирных изделий, образцов, размеры которых не превышают нескольких мм.

Оптическая схема спектрометра ЛАЭМС приведена рис. 1.



Рисунок 1 – Оптическая схема спектрометра ЛАЭМС

Исследование механизмов возбуждения атомных и ионных спектральных спектральных линий при одноимпульсной и двухимпульсной лазерной абляции металлов.

Объектами исследования являлись образцы чистых металлов – меди, цинка, свинца и алюминия. Для каждого из образцов с помощью спектрометра ЛАЭМС были зарегистрированы их атомно-эмиссионные спектры как при одноимпульсной абляции, так при двухимпульсном воздействии (временной сдвиг между сдвоенными импульсами изменялся от 1 до 15 мкс с шагом 1 мкс). В каждом случае с помощью формулы Орнштейна рассчитывалась температура абляционной плазмы и по соотношению относительной интенсивности атомных и ионных линий оценивалась электронная плотность.

Для меди было обнаружено, что переход от одиночных лазерных импульсов к сдвоенным, при фиксированной суммарной энергии мощности приводит к росту аналитического сигнала:

– Для атомной линии 510 нм в 20,6 раз (от 0 до 2 мкс), от 2 до 8 мкс плавное увеличение ин-

тенсивности на 23,5 %. Далее от 10 до 14 мкс происходит плавное уменьшение интенсивности.

– Для ионной линии 490 нм в 14,5 раз (от 0 до 2 мкс), от 2 до 6 мкс увеличение интенсивности на 75 %. Далее от 8 до 14 мкс происходит плавное уменьшение интенсивности.

Атомная линия 510 нм соответствует переходу между уровнями с энергией 11202–30783 см⁻¹, конфигурации 3d⁹4s² (терм ²D) в 3d¹⁰4p (терм ²P⁰); ионная линия 490 нм соответствует переходу между уровнями с энергией 115586 – 135931 см⁻¹, конфигурации 3d⁹(²D_{5/2})4d (терм ²[9/2]) в 3d⁹(²D_{5/2})4f (терм ²[11/2]⁰). Таким образом, переход от одноимпульсного к двухимпульсному режиму не только приводит к росту аналитического сигнала, но и сильно влияет на процесс возбуждения атомов (многократно возрастает роль возбуждения по схеме 3d⁹4s² → 3d⁹(²D_{5/2})4d → 3d¹⁰4p), значительно увеличивает количество ионов, следовательно, электронов в плазме. Следует отметить, что при двухимпульсном воздействии, возбуждение уровней по схеме 3d⁹4s² → 3d⁹(²D_{5/2})4d → 3d¹⁰4p и 3d⁹4s² → 3d¹⁰4p, являются конкурирующими процессами, на что указывают сопоставимые значения относительной интенсивности.

Переход от одноимпульсной ($\Delta t = 0$ мкс) к двухимпульсной ($\Delta t = 2$ мкс) лазерной абляции ведет к увеличению температуры в образце меди с 7446 К до 7755 К (на 14,4 %), от 2 до 6 мкс происходит увеличение температуры на 10,1 %. После 6 мкс происходит плавное снижение температуры, в следствии того, что плазма становится менее плотной и дополнительное возбуждение вторым импульсом не происходит.

Аналогичные зависимости были получены и для остальных металлов – цинка, свинца и алюминия, что указывает.

Выводы. Переход от одноимпульсной к двухимпульсной лазерной абляции при неизменной суммарной энергии и мощности лазерного излучения, приводит не только к многократному увеличению относительной интенсивности спектральных линий металлов, но и дополнительному прогреву плазмы и росту электронной концентрации. Однако в большинстве случаев рост аналитического сигнала невозможно оценить по увеличению относительной интенсивности только одной спектральной линии, т.к. из-за дополнительного возбуждения и нагрева абляционной плазмы происходит изменение механизма заселения возбужденных уровней, и вырастает роль переходов на более высокорасположенные уровни и существенными становятся ионные линии.

Литература

1. Лазерный атомно-эмиссионный спектрометр с ахроматической оптической системой / Е. С. Воронин [и др.] // ЖПС. – 2021. – Т. 88, № 3. – С. 486–492.