

04;07

## Коррекция спектра лазерной плазмы для количественного анализа сплавов

© С.М. Першин, F. Colao

Научный центр волновых исследований Института общей физики  
им. А.М. Прохорова РАН, Москва

E-mail: pershin@orc.ru

Научный центр ENEA, Энрико Ферми 45, 00044, Фраскати, Рим, Италия  
ENEA-Center, Via Enrico Fermi 45, 00044, Frascati, Roma, Italy

Поступило в Редакцию 30 марта 2005 г.

Предложен и обоснован новый подход к количественному анализу элементного состава сплавов по спектру излучения лазерной плазмы. Коррекция спектра плазмы на его основе с учетом эффекта просветления расплава Прохорова-Бункина обеспечила хорошее соответствие интенсивности аналитических линий элементов Cu 511, Zn 472, Sn 286 и Pb 406 стехиометрии состава на примере анализа пяти образцов бронзы в разных режимах возбуждения и регистрации спектра.

Предметом настоящего сообщения является обоснование коррекции спектра лазерной плазмы для прямого количественного анализа состава бронзы с учетом распространения волны просветления Прохорова-Бункина [1] в расплаве. Выбор бронзы обусловлен возможностью определения возраста археологических образцов по концентрации свинца [2], измеряемой без отбора пробы и контакта с ними.

Известно, что с момента появления лазеров, способных возбуждать плазму на поверхности образцов, спектр ее свечения использовался для качественного и количественного анализа их элементного состава [3,4]. В 1987 г. впервые [5], насколько нам известно, нам удалось существенно улучшить чувствительность качественного анализа, повысив более чем на порядок контраст спектральных линий излучения плазмы. Скачок предела обнаружения был достигнут в режиме двухимпульсного возбуждения плазмы, который независимо от нас был также реализован и представлен в этом же году к патентованию в Японии [6]. Идея этого подхода оказалась весьма плодотворной и его модификация успешно

продолжается [7], что позволило достичь рекордной (несколько ppm) чувствительности обнаружения примесей [8].

Несмотря на этот прогресс, прямой количественный анализ твердотельных образцов без использования эталонов сравнения [9] затруднен из-за нарушения соответствия стехиометрии состава отношению интенсивностей линий элементов в спектре излучения плазмы. Тем не менее было установлено, что в спектре плазмы имеются аналитические линии элементов, отношение интенсивности которых пропорционально изменению их относительной концентрации, несмотря на отличие схем измерения и лучевой нагрузки на образец [2,4,8–10]. Этот факт указывает на хорошую воспроизводимость физических процессов на последовательных стадиях формирования спектра плазмы: нагрев–плавление–испарение–оптический пробой паров [3,4]. Известно также, что интенсивность спектральных линий при пробе многоатомных молекулярных газов в поле лазерных импульсов изменяется пропорционально стехиометрии состава газа и линейно возрастает с увеличением концентрации [11].

На основании этих данных можно заключить, что при оптическом пробое паров, образованных над поверхностью расплава, интенсивность аналитических линий элементов в спектре плазмы должна соответствовать их относительной концентрации или стехиометрии состава паров.

Отсюда следует, что наблюдаемое несоответствие стехиометрии состава металла отношению интенсивностей линий в спектре плазмы [2,7–10], скорее всего, возникает до оптического пробоя паров, т.е. на стадиях нагрева–плавления–испарения многокомпонентного сплава. Здесь существуют несколько факторов, действие которых способствует формированию селективности испарения элементов. Можно ожидать заметную селективность испарения элементов при нагреве сплава, содержащего примеси в виде зерен на поверхности металла, если теплофизические коэффициенты компонент существенно отличаются. Тогда концентрация паров элементов с меньшими значениями температуры и латентной теплоты плавления, а также теплоты испарения будет выше. В чистых металлах это предположение подтверждается увеличением массы расплава при лазерной абляции металлов с меньшей температурой плавления [12].

Известно, что различия в давлении насыщающих паров могут также влиять на селективность испарения элементов [1,2]. Однако величина этого влияния может быть незначительной, поскольку, как

показано в работе [13], давление пара при лазерной абляции может быть в несколько раз меньше значения, рассчитанного из уравнения Клаузиуса–Клайперона, которым обычно пользуются [1,2]. Так, при абляции поверхности никеля импульсами эксимерного KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) лазера измеренное значение давления (600 bar) было в 3 раза меньше расчетного даже вблизи критической температуры 7810 K [13].

Другим механизмом, который поддерживает селективность испарения элементов сплава при его многократном облучении импульсами лазера, может быть процесс сегрегации, проявляющийся при остывании расплава в виде формирования отдельных зерен составных компонент [14]. В нашем случае такие зерна будут испаряться независимо по мере нагрева кратера очередным импульсом лазера.

Существенное влияние на селективность испарения элементов из расплава может оказывать увеличение времени поддержания расплава при температуре  $T_{md}$  фазового перехода „перегретый жидкий металл–диэлектрик“, которая всегда выше температуры кипения  $T_b$ . Это состояние было предсказано Ландау [15] и подтверждено Кикоиным [16] при нагревании ртути. Важно, что такой переход был обнаружен А.М. Прохоровым [1] также и при лазерно-индуцированном пробое на поверхности металла. Более того, было установлено, что при лазерном нагреве, в отличие от термического [16], переход металл–диэлектрик сопровождается новым, специфическим явлением — распространением волны просветления в расплаве без поглощения излучения лазера. В таком режиме взаимодействия, несмотря на перегрев жидкого металла до температуры  $T_{md}$ , процесс кипения не развивается и часть лазерного импульса, прошедшая через расплав, уходит на нагрев твердого металла и поддержание селективного испарения до момента оптического пробоя [1]. Этот механизм позволил объяснить аномальное уменьшение коэффициента отражения поверхности металла до некоторой константы за время действия лазерного импульса, наблюдавшееся экспериментально [17,18].

Заметим, что недостижимость кипения в кратере при наличии волны просветления Прохорова–Бункина [1] является ключевым фактором, поддерживающим селективность поверхностного испарения. Покомпонентное испарение всегда имеет место для растворов, состав которых не соответствует азеотропной точке в соответствии с четвертым законом Коновалова [19]. Выброс всего расплава из кратера при лазерной абляции [20] обеспечивает стехиометрию расплава в поле следующего

лазерного импульса, идентичную составу твердой фазы. Тогда уравнение теплового баланса [1] для чистого металла можно записать в виде

$$V = Q[\rho c(T_m - T_0) + \lambda_m + \lambda_v]^{-1}, \quad (1)$$

где  $V$  — испаренный объем,  $Q$  — поглощенная часть энергии импульса лазера,  $\rho$  и  $c$  — плотность и теплоемкость материала,  $T_m$  и  $\lambda_m$  — температура и теплота плавления,  $\lambda_v$  — теплота испарения,  $T_0$  — начальная температура, учет которой дает несущественную поправку и ей можно пренебречь, поскольку величина первого слагаемого в уравнении (1) много меньше последнего. Например, для Pb величины этих слагаемых равны 444 и 9737 J · cm<sup>-3</sup> соответственно, когда  $T_0$  равна комнатной. Для сплава с концентрацией компонент  $C_i$  уравнение (1) изменится незначительно:

$$V_i \approx C_i Q(\rho c T_m + \lambda_m + \lambda_v)_i^{-1} (T/T_{mi}). \quad (2)$$

Здесь феноменологически введен безразмерный множитель  $(T/T_{mi})$ , отражающий длительность интервала активного испарения каждого компонента сплава от момента достижения температуры расплава элемента  $T_{mi}$  до температуры  $T$ , когда селективность испарения прерывается, например, при оптическом пробое.

Пренебрегая эффектом насыщения [13], предположим, что интенсивность аналитических линий  $I_i$  компонент сплава в плазме пропорциональна количеству пара или объему  $V_i$  испаренного вещества. Тогда, решая систему уравнений (3)–(4), можно вычислить значения интенсивностей для восстановления стехиометрии состава и оценки концентрации компонент в сплаве:

$$C_i \approx \text{constant } I_i(\rho c T_m + \lambda_m + \lambda_v)_i T_{mi}, \quad (3)$$

$$\sum C_i = 1. \quad (4)$$

Во многих случаях, когда в составе сплава есть доминирующий компонент с высокой концентрацией 80–90%, например, бронза HPb [2] с номинальным составом Cu:82.47, Sn:5.29, Zn:5.86, Pb:5.55 (wt.%), удобнее использовать коэффициент коррекции интенсивности  $K_i$  относительно содержания меди:

$$C_{ir} = C_{Cu}(I_i/I_{Cu})K_i. \quad (5)$$

Из (3) и (5) следует, что коэффициент коррекции  $K_i$  вычисляется из табличных данных теплофизических параметров известных компонент сплава:

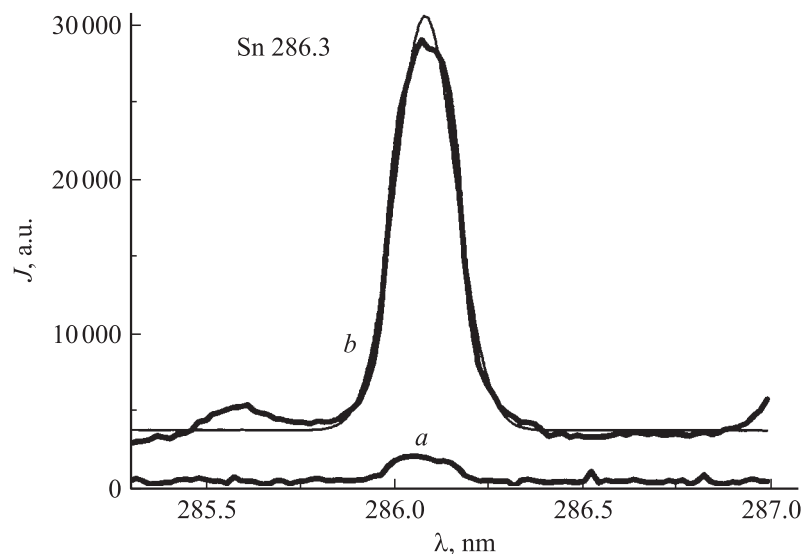
$$K_i = [(\rho c T_m + \lambda_m + \lambda_v) T_m]_i / [(\rho c T_m + \lambda_m + \lambda_v) T_m]_{Cu}. \quad (6)$$

При этом концентрация доминирующего элемента в сплаве должна быть известна априори или предварительно проведена оценка ее величины. Расчет коэффициентов коррекции интенсивности (6) для образцов типичной четырехкомпонентной бронзы Cu:Sn:Zn:Pb дает значения 1:0.114:0.156:0.097 соответственно. Физически это отношение отражает отличие работы выхода элементов сплава и времени их возможного активного испарения.

В эксперименте использовался импульсный (8 ns) Nd:YAG лазер, работающий на основной длине волны 1064 nm, излучение которого фокусировалось линзой ( $F = 155$  mm) на горизонтальную поверхность образца. Энергия излучения в импульсе составляла 200 mJ, что соответствовало интенсивности пучка на поверхности  $\sim 35$  GW  $\cdot$  cm $^{-2}$  и плотности энергии около  $\sim 300$  J  $\cdot$  cm $^{-2}$ . Лазер мог работать в режиме генерации двух импульсов за одну вспышку с такими же параметрами, разделенных интервалом 45  $\mu$ s. Частота повторения вспышек лазера составляла 10 Hz.

Излучение факела плазмы собиралось кварцевой линзой ( $F = 85$  mm) под углом 90° к оси факела и проецировалось на входную щель спектрографа с увеличением 1:1. При этом ось факела ориентировалась параллельно щели спектрографа, размер которой составлял 30  $\mu$ m и обеспечивал спектральное разрешение 0.5 cm $^{-1}$  (0.014 nm) на элемент CCD матрицы со стробируемым усилителем яркости перед ней.

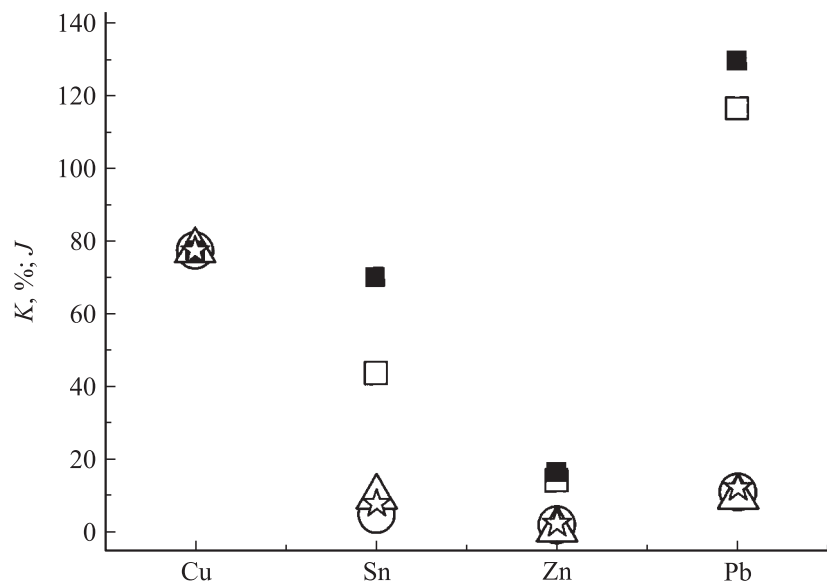
В работе исследовалось пять образцов медного сплава — четырехкомпонентной (Cu, Pb, Sn, Zn) бронзы, которые использовались ранее в работе [2]. Концентрация присадок (Pb, Sn, Zn) варьировалась в области 0–11% массовых процентов при доминирующей (77–90%) концентрации основного элемента. Образцы размещались на расстоянии 153–154 mm от линзы на вращающемся основании с целью уменьшения влияния неоднородности образца и глубины кратера на спектры свечения при их усреднении по 30 импульсам. Для анализа состава были выбраны те же, что и в работе [2], аналитические линии элементов



**Рис. 1.** Контур линии Sn 286.33 nm при возбуждении плазмы на поверхности образца бронзы НРb [2] первым (*a*) и вторым (*b*) импульсом лазера при двухимпульсном воздействии. Тонкая линия — огибающая гауссовой формы.

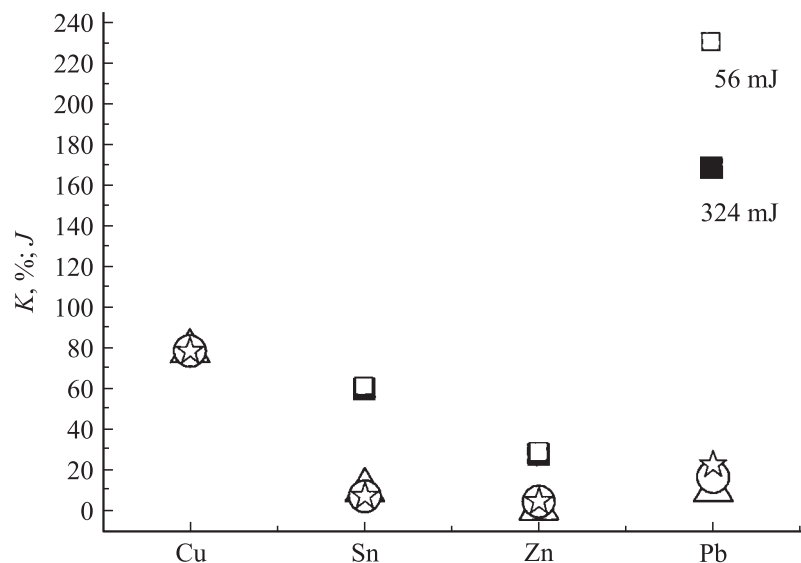
Cu 511, Zn 472, Sn 286 и Pb 406, которые показали линейную зависимость отношения их интенсивностей от взаимной концентрации [2]. Регистрация спектров производилась за время строба длительностью  $2\ \mu\text{s}$ , начало которого задерживалось относительно первого или второго импульса лазера на  $1.5\ \mu\text{s}$ .

На рис. 1 показан фрагмент спектра в области линии Sn 286.33 nm после возбуждения плазмы на поверхности образца бронзы НРb [2] первым (*a*) и вторым (*b*) импульсом лазера при двухимпульсном воздействии. Интенсивность линий измерялась по амплитуде аппроксимирующей гауссовой огибающей (тонкая линия, рис. 1). Это позволяет исключить влияние вклада фонового свечения и скорректировать уменьшение интенсивности при наличии самопоглощения [2]. Заметим, что интенсивность линий после второго импульса возрастает в несколько раз [5,21].



**Рис. 2.** Интенсивности линий свечения плазмы Cu 511, Zn 472, Sn 286 и Pb 406, нормированные на интенсивность линии меди Cu 511, для образца бронзы В30 (Cu:77.55, Sn:9.80, Zn:0.99, Pb:10%), возбуждаемой первым импульсом (светлые квадраты) и вторым (темные квадраты), до коррекции и после (круг и звезда соответственно); треугольник — концентрация элементов в этом образце.

Затем интенсивности линий компонент бронзы, измеренные при облучении всех образцов в одинаковых условиях, нормировались на интенсивность линии меди 511 nm. На рис. 2 приведен пример соотношения интенсивности линий для образца бронзы В30 (Cu:77.55, Sn:9.80, Zn:0.99, Pb:10%) [2] после первого импульса воздействия (светлые квадраты) и второго (темные квадраты). Видно, что, несмотря на почти десятикратное увеличение абсолютной интенсивности линий (рис. 1) при двухимпульсном воздействии, относительные значения интенсивности изменяются существенно меньше. При этом нормированная интенсивность линий и их соотношение, например, после второго импульса: Cu:77.55, Sn:70.2, Zn:16.8, Pb:130.4, значительно



**Рис. 3.** Интенсивности линий свечения плазмы Cu 511, Zn 472, Sn 286 и Pb 406, нормированные на интенсивность линии меди Cu 511, для образца бронзы В30 (Cu:77.55, Sn:9.80, Zn:0.99, Pb:10%), возбуждаемой одним импульсом с энергией 56 мДж (светлые квадраты) и 324 мДж (темные квадраты), до коррекции и после (круг и звезда соответственно); треугольник — концентрация элементов в этом образце.

отличаются от стехиометрии состава бронзы В30: 77.55:9.80:0.99:10% (см. треугольники на рис. 2). Коррекция (см. (6)) интенсивности линий (рис. 2, круг и звезда после первого и второго импульсов соответственно) позволяет существенно улучшить их соответствие стехиометрии состава или концентрации (рис. 2, треугольник).

Затем таким же способом были откорректированы спектры, полученные в квазиоаксиальной схеме регистрации спектра в режиме моноимпульсного возбуждения плазмы с энергией импульсов 56 и 324 мДж и фокусирующей линзой с  $F = 200 \text{ mm}$  [2]. Результаты коррекции представлены на рис. 3. Здесь обозначения те же, что и на рис. 2, квадраты — значения интенсивности до коррекции, круги и звезды — после. Видно, что стехиометрия состава бронзы практически



соответствует интенсивности линий после коррекции. Такая же тенденция наблюдалась при коррекции всех спектров остальных образцов бронзы, полученных в отличающихся условиях возбуждения плазмы и регистрации спектра.

Таким образом, в работе показано, что нарушение стехиометрии состава обусловлено селективным испарением элементов за время до оптического пробоя. Рассчитаны коэффициенты коррекции интенсивности линий плазмы с учетом эффекта „волны просветления“ в жидком металле, обнаруженного Прохоровым–Бункиным для прямого измерения концентрации элементов без использования эталонов сравнения.

Коррекция спектра значительно улучшает соответствие истинной стехиометрии составу отношению интенсивности линий спектра. Для типичного образца бронзы с номинальным составом Cu:77.55, Sn:9.80, Zn:0.99, Pb:10 (wt.%) были получены отношения интенсивности аналитических линий — 77.55:5:2.3:11.34 и 77.55:8:2.6:12.6% для моно- и двухимпульсного режима возбуждения плазмы соответственно. Подобное улучшение было обнаружено при обработке спектров плазмы, полученных ранее с использованием тех же образцов бронзы, но в другой конфигурации регистрации спектра свечения плазмы, возбуждаемой импульсами Nd:YAG лазера с энергией 56 и 324 mJ соответственно [2].

Отклонение измеряемой концентрации элементов от истинной может быть обусловлено не оптимальным подбором длительности и задержки строба регистрации излучения плазмы, а также аналитических линий, которые были взяты из предыдущей работы [2] для сравнения результатов коррекции. Влияние этих факторов и учет спектроскопических параметров (населенность уровня, сила осциллятора, кинетика излучения и др. [2,9]) будет предметом обсуждения в следующей публикации.

Несомненный интерес представляет применение данного подхода к спектру плазмы, возбуждаемой импульсами пико- и фемтосекундной длительности, а также к анализу других сплавов.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 02–03–16046 и гранта ENEA-Center, Frascati, Roma, Italy.

Авторы благодарят Сергея Локштанова за плодотворные дискуссии и Valeria Spizzicchino за помощь в обработке спектров свечения плазмы.

## Список литературы

- [1] Prokhorov A.M., Batanov V.A., Bunkin F.V., Fedorov V.B. // IEEE J. Quantum Electron. 1973. V. 9. P. 503.
- [2] Fornarini L., Colao F., Fantoni R., Lazic V., Spizzichino V. // Appl. Phys. 2005. A80. (in press).
- [3] Brech F., Cross L. // Appl. Spectrosc. 1962. V. 16. P. 59.
- [4] Radziemski L.J. // Spectrochim. Acta B. 2002. V. 57. P. 1109–1113.
- [5] Arumov G.P., Bukharov A.Yu., Pershin S.M. et al. // Sov. Tech. Phys. Lett. 1987. V. 13. P. 362.
- [6] Takaharu K., Hiroya S., Koichi S., Katsusuke M. Japanese Patent JP62–85847, 1987.
- [7] Scaffidi J., Pearman W., Carter J.C., Colston B.W., Angel S.M. // Appl. Opt. 2004. V. 43 (35). P. 6492–6499.
- [8] St-Onge L., Sabsabi M., Cielo P. // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12. P. 997–1004.
- [9] Corsi M., Cristoforetti G., Palleschi V., Solvetti A., Tognoni E. // Eur. Phys. J.D. 2001. V. 13. P. 373–377.
- [10] Lazic V., Fantoni R., Colao F., Santagata A., Marone A., Spizzichino V. // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V. 19. P. 429–436.
- [11] Dudragne L., Adam Ph., Amouroux J. // Appl. Spectrosc. 1998. V. 52. (10). P. 1321–1327.
- [12] Geertsen C., Briand A., Chartier F., Lacour J.-L., Mauchien P., Sjoström S., Mermet J.-M. // J. Anal. At. Spectrom. 1994. V. 9. P. 17.
- [13] Xu X., Song K. // Appl. Phys. 1999. A 69 [Suppl.] S869–873.
- [14] Golovan L.A., Markov B.A., Kashkarov P.K., Timoshenko V.Yu. // Solid State Commun. 1998. V. 108 (10). P. 707–710.
- [15] Зельдович Я.Б., Ландау Л.Д. // ЖЭТФ. 1944. Т. 38. С. 32.
- [16] Кикоин И.К., Сенченков А.П. // Физ. металлов и металловедение. 1967. V. 24. С. 843.
- [17] Bonch-Bruевич A.M., Imas Y.A., Romanov G.S., Libensen M.N., Maltsev L.N. // Sov. Phys.-Tech. Phys. 1968. V. 13. P. 640.
- [18] Zavec T.E., Saifi M.A., Noits M. // Appl. Phys. Lett. 1975. V. 26 (4). P. 165–168.
- [19] Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1.
- [20] Fishburn J.M., Withford M.J., Coutts D.W., Piper J.A. // Appl. Opt. 2004. 43 (35). P. 6473–6476.
- [21] Colao F., Lazic V., Fantoni R., Pershin S. // Spectrochim. Acta. 2002. B 57. P. 1167–1179.