FM - Analiza materiałowa metodą spektroskopii plazmy indukowanej laserem (technika LIBS)

Materiały przeznaczone dla studentów kierunków:
Fizyka oraz *Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia*
w Instytucie Fizyki UJ

rok akademicki 2014/2015

prowadzący: dr hab. Krzysztof Dzierżęga (krzysztof.dzierzega@uj.edu.pl)
mgr Tomasz Pięta (tomasz.pieta@uj.edu.pl)

1. Cel ćwiczenia

Ćwiczenie jest eksperymentem dotyczącym analizy składu chemicznego materiałów z wykorzystaniem spektroskopii plazmy indukowanej laserem. Wiązka lasera zogniskowana na badanej próbce materiału powoduje jego ablację, a w dalszej kolejności podgrzewanie i jonizację powstałych par i ostatecznie generację plazmy. Tak wytworzona plazma jest źródłem silnego promieniowania ciągłego i dyskretnego, charakterystycznego dla atomów występujących w danej próbce. Promieniowanie emitowane przez plazmę jest rejestrowane poprzez światłowód za pomocą spektrometru z zamontowaną, w jego płaszczyźnie ogniskowej, kamerą ze wzmacniaczem obrazu CCD (ang. *charge-coupled-device*). Analiza zarejestrowanego widma promieniowania pozwala na analizę składu chemicznego badanej próbki.
Podstawowym celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z fizycznymi i doświadczalnymi podstawami techniki spektroskopii indukowanej promieniowaniem laserowym (LIBS – ang. *laser induced breakdown spectroscopy*) oraz przeprowadzenie analizy składu chemicznego kilku wybranych próbek.

Słowa kluczowe: plazma, częstość plazmowa, promień Debye'a, lokalna równowaga termodynamiczna, spektroskopia plazmy indukowanej laserem (ang. *laser induced plasma spectroscopy*), ablacja, przebicie elektryczne, promieniowanie hamowania (ang. *bremsstrahlung radiation*), rekombinacja, promieniowanie dyskretne.

2. Aparatura i materiały

Laser Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm, czas trwania impulsu $\Delta\tau \approx 10$ ns) o energii impulsu około 100 mJ, spektrometr siatkowy, kamera CCD ze wzmacniaczem

obrazu (najkrótsze okno pomiarowe $t_b = 10$ ns), lampa spektralna Hg-Ar, lampa kalibracyjna deuterowo-halogenowa, stolik obrotowy, układ optyczny do ogniskowania wiązki lasera na badanej próbce, układ optyczny wprowadzający światło plazmy do światłowodu spektrometru oraz komputer wraz z systemem akwizycji danych (program WinSpec).

3. Problemy do przestudiowania

- Plazma i jej podstawowe parametry - stopień jonizacji, częstość plazmowa, promień Debye'a [1].
- Procesy promieniste zachodzące w plazmie [1].
- Oddziaływanie promieniowania laserowego z materią - ablacja, przebicie elektryczne, efekt tunelowy, jonizacja wielofotonowa [2].
- Zastanowić się nad sposobem ogniskowania (przed, czy na próbce) wiązki lasera i ewentualnym wpływem ogniskowania na generowane widma plazmy.
- Budowa i działanie lasera Nd:YAG [2].
- Budowa, działanie i podstawowe parametry spektrometru.

Niniejsza instrukcja nie jest wystarczającym źródłem informacji dla pełnego zrozumienia i przeprowadzenia ćwiczenia.

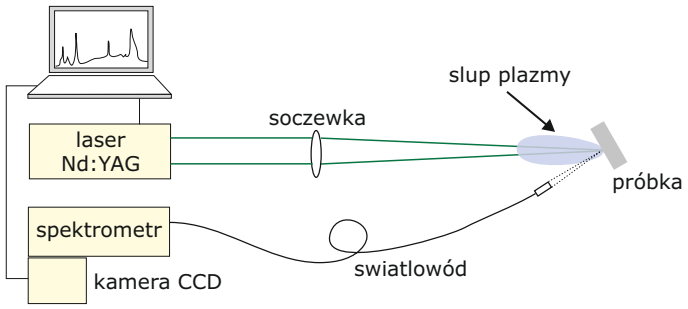
4. Zasady BHP

Ponieważ w ćwiczeniu wykorzystywane jest silne promieniowanie laserowe, źródła wysokiego napięcia oraz niezwykle delikatne elementy optyczne, wobec tego od studenta wymaga się stosowania do poniższych zasad.

- Uruchamianie lasera może się odbywać wyłącznie za zgodą i przy obecności prowadzącego ćwiczenie.
- Nie wolno patrzeć wprost w wiązkę laserową, gdyż może to doprowadzić do trwałej utraty wzroku.
- Nie wolno dotykać wyjść zasilaczy wysokiego napięcie, grozi to porażeniem prądem.
- Nie wolno dotykać elementów optycznych (soczewki, lusterka,itp.), gdyż może to spowodować ich zniszczenie.

5. Spektroskopia plazmy indukowanej laserem

Spektroskopia plazmy indukowanej laserem (ang. LIBS - *laser-induced breakdown spectroscopy*) jest jedną z metod atomowej spektroskopii emisyjnej, w której jako źródła wzbudzenia używa się lasera impulsowego.
Kiedy silna wiązka laserowa jest zogniskowana na powierzchni próbki, niewielka ilość materiału ulega ablacji (podgrzaniu i odparowaniu), a w następstwie dalszej absorpcji promieniowania laserowego powstałe pary są dalej podgrzewane i ostatecznie ulegają jonizacji tworząc plazmę. Powstała plazma jest źródłem silnego promieniowania, którego widmo zawiera m.in. linie spektralne odpowiadające pierwiastkom odparowanym z powierzchni próbki. Na podstawie analizy spektralnej emitowanego widma można otrzymać jakościową i ilościową informację o składzie chemicznym próbki.
Typowe gęstości mocy laserów używanych w metodzie LIBS i konieczne do tego, aby nastąpiła ablacja materiału a następnie powstała plazma zawarte są w granicach $0.5 - 5$ GW/cm^2. Podstawowymi zaletami techniki LIBS



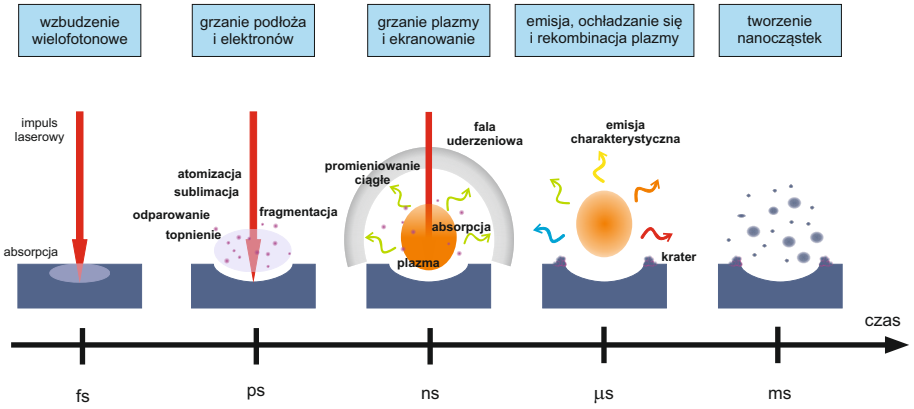
Rysunek 1. Schemat aparaturowy prostego układu doświadczalnego do spektroskopii plazmy indukowanej laserem.

są prosty układ eksperymentalny, duża czułość (pojedyncze ppm), małodestrukcyjny charakter, a także to, że badane próbki nie wymagają wstępnego przygotowania. Ponadto, stosując światłowody w celu doprowadzenia wiązki światła laserowego do próbki oraz światła emitowanego przez wytworzoną plazmę do spektrometru, metoda LIBS może być zdalną techniką analityczną. Schematyczny układ doświadczalny używany w spektroskopii plazmy indukowanej laserem jest przedstawiony na rysunku 1.

Mimo, że LIBS wydaje się metodą stosunkowo prostą do zastosowania, to jednak procesy fizyko-chemiczne, zachodzące w fazach inicjacji, formowania się i zaniku plazmy są niezwykle złożone i zależą od szeregu parametrów takich jak: długość fali lasera, czas trwania i energia impulsu laserowego, przewodność termiczna i własności optyczne próbki czy wreszcie od ciśnienia i rodzaju gazu otaczającego próbkę.

Generacja plazmy impulsem laserowym zachodzi w dwóch etapach. Pierwszy etap to pojawienie się w obszarze zogniskowanej wiązki laserowej swo-

bodnych elektronów, a drugi to lawinowe powielanie ich liczby i towarzysząca temu produkcja jonów (patrz rysunek 2). Elektrony pojawiające się w



Rysunek 2. Schematyczny przebieg procesu ablacji laserowej.

obszarze wiązki laserowej mogą być wynikiem procesów jonizacji promieniowaniem kosmicznym, termoemisji z podgrzanej powierzchni próbki lub jonizacji wielofotonowej odparowanego materiału próbki. Dwa ostatnie procesy zachodzą pod wpływem pierwszych fotonów impulsu laserowego. W drugim etapie prowadzącym do powstania plazmy, wraz ze wzrostem natężenia światła w trakcie impulsu laserowego, liczba elektronów jest powielana w sposób lawinowy. Następuje to zasadniczo w drodze jonizacji wielofotonowej

$$\mathrm{M} + mh\nu \longrightarrow \mathrm{M}^+ + \mathrm{e}^-, \tag{1}$$

gdzie m jest liczbą fotonów oraz jonizacji w zderzeniach wysokoenergetycznych elektronów z odparowanymi cząstkami próbki

$$\mathrm{e}^- + \mathrm{M} \longrightarrow 2\mathrm{e}^- + \mathrm{M}^+. \tag{2}$$

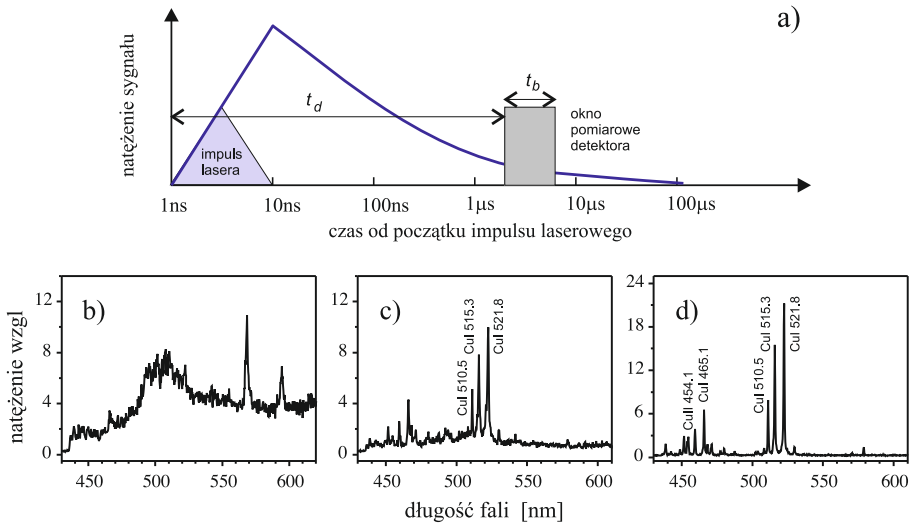
Energię potrzebną w procesach jonizacji elektrony czerpią z pola fali świetlnej. Po pierwsze, elektrony są przyspieszane w polu elektrycznym fali świetlnej w czasie pomiędzy zderzeniami. Po drugie, w trakcie zderzeń trójciałowych z jonami

$$\mathrm{e}^-(E_i) + h\nu + \mathrm{M}^+ \longrightarrow \mathrm{e}^-(E_k) + \mathrm{M}^+ \qquad E_k > E_i, \tag{3}$$

elektrony przejmują energię fotonów. Proces ten jest procesem odwrotnym do procesu promieniowania hamowania (*ang. inverse bremsstrahlung process*). Wraz ze wzrostem liczby jonów w trakcie impulsu laserowego wzrasta także liczba zderzeń trójciałowych elektron-foton-jon, a w konsekwencji wzrasta prawdopodobieństwo dalszego powielania elektronów. Proces powielania zachodzi przez cały czas trwania impulsu i prowadzi do jonizacji ośrodka i powstania plazmy. Po zakończeniu impulsu laserowego (zwykle

trwającego około 10 ns) plazma zanika w czasie od około jednej do kilku mikrosekund. Czas życia plazmy zależy między innymi od ciśnienia panującego w danym ośrodku. Im mniejsze ciśnienie, tym krótszy czas życia plazmy, ponieważ mniejsza jest liczba procesów pułapkowania zaabsorbowanej energii lasera przez cząstki stanowiące plazmę.

Obrazem procesów zachodzących w generowanej plazmie są rejestrowane



Rysunek 3. Widma promieniowania plazmy wytworzonej impulsem drugiej harmonicznej lasera Nd:YAG ($\lambda = 532$ nm, $\Delta\tau = 6$ ns) o energii 15 mJ i zoogniskowanym na powierzchni płytki mosiężnej. a) sekwencja czasowa prowadzonych rejestracji, b) widmo promieniowania ciągłego rejestrowane po czasie $t_d = 100$ ns, c) widmo promieniowania ciągłego i dyskretnego zarejestrowane po czasie $t_d = 200$ ns i d) widmo promieniowania dyskretnego zarejestrowane po czasie $t_d = 800$ ns. Czas rejestracji wszystkich widm wynosił $t_b = 50$ ns.

widma promieniowania tejże plazmy. W pierwszym okresie czasu, do około kilkuset nanosekund (patrz rysunki 3b,c), widmo to charakteryzuje się dużym natężeniem promieniowania ciągłego. Na tego typu promieniowanie składają się promieniowanie hamowania oraz promieniowanie emitowane w trakcie procesów rekombinacji elektron-jon. Na tle promieniowania ciągłego występują również wąskie linie pochodzące od jonów. Natomiast widmo rejestrowane po czasie mikrosekund po impulsie laserowym (patrz rysunki 3c,d) zdominowane jest widmem dyskretnym pochodzącym od atomów i molekul, które to atomy i molekuły powstają odpowiednio w procesach rekombinacji elektron-jon i atom-jon.

Ewolucję czasową widma plazmy indukowanej impulsem lasera Nd:YAG ($\lambda =$ 1064 nm), zoogniskowanym na próbkach aluminium i mosiądzu przedstawiają załączone do instrukcji (wersja elektroniczna) filmy [?]. Na załączonych filmach oś odciętych to dlugość fali w zakresie 400-650 nm, a oś rzędnych to odległość od powierzchni próbki. Kolejne klatki filmu rejestrowane były w odstępach czasowych równych 100 ns, a czas integracji t_b wynosił 50 ns.

Widmo rejestrowane na pierwszej klatce zdominowane jest impulsem laserowym stanowiącym duże zaburzenie dla pozostałej jego części. Zwrócić uwagę na ewolucję promieniowania tła plazmy.

5.1. Podstawy podstaw fizyki plazmy

Plazma, określana czwartym stanem materii, to przewodzący gaz złożony z atomów, jonów i elektronów swobodnych, obojętny jako całość, w którym oddziaływania pomiędzy cząstkami naładowanymi zdominowane są dalekozasięgowymi oddziaływaniami elektromagnetycznymi. Plazma jest opisywana za pomocą różnorodnych parametrów, wśród których *stopień jonizacji* (stosunek liczby elektronów do liczby pozostałych cząstek) odgrywa rolę podstawową. Słabo zjonizowana plazma to taka w której stopień jonizacji wynosi mniej niż 10%. Z kolei, w plazmie silnie zjonizowanej występują atomy pozbawione wielu swoich elektronów, co prowadzi do dużej wartości stopnia jonizacji. Plazma indukowana laserem należy zwykle do kategorii plazmy słabo zjonizowanej.

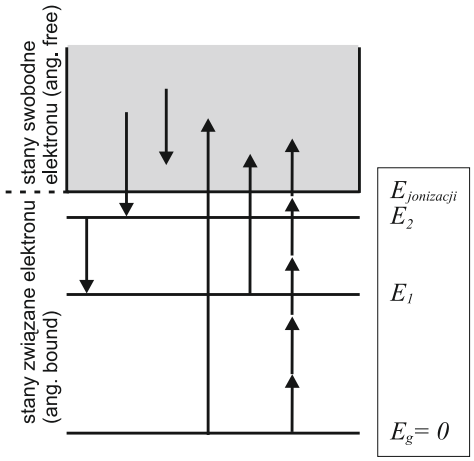
Procesy radiacyjne zachodzące w plazmie

Typowe procesy radiacyjne mające miejsce w plazmie są schematycznie przedstawione na rysunku 4. Zasadniczo, promieniowanie jest emitowane wskutek 1) przejść elektronów pomiędzy stanami niezwiązanymi (ang. *free-free*), 2) przejść między stanem niezwiązanym a związanym (ang. *free-bound*) oraz 3) przejść pomiędzy stanami związanymi (ang. *bound-bound*) atomów, jonów i molekuł. Przejścia „free-free" mają miejsce w trakcie oddziaływania elektronu z polem kulombowskim innych cząstek naładowanych, a promieniowanie wówczas emitowane przez elektron zwane jest promieniowaniem hamowania (ang. *bremsstrahlung*). Z kolei przejścia typu „free-bound" towarzyszą procesom rekombinacji elektron-jon. Wynikiem procesów „free-free" i „free-bound" jest promieniowanie ciągłe, a przejść „bound-bound" widmo dyskretne. Jeżeli energia E jest podana w dżulach, to częstotliwość, liczba falowa i długość fali danego przejścia są podane odpowiednio jako:

$$\nu = \Delta E/h \quad \sigma = \nu/c \quad \lambda = 1/\sigma, \tag{4}$$

gdzie ΔE jest różnicą energii pomiędzy poziomami danego przejścia. Poziomy energetyczne są zwyczajowo podawane w jednostkach liczby falowej tj. 1/cm, a dla stanu podstawowego przyjmuje się energię równą zero. W takim przypadku liczba falowa przejścia jest bezpośrednio wyznaczona jako różnica energii poziomów energetycznych.
Celem metody LIBS jest wytworzenie plazmy cienkiej optycznie[1], która jest w stanie lokalnej równowagi termodynamicznej (LRT) i której skład jest identyczny jak badanej próbki. Jeśli podane powyżej warunki są spełnione to wówczas relacje omawiane w dalszej części instrukcji łączą natężenia obserwowanych linii spektralnych ze względnymi koncentracjami pierwiastków

[1] czyli taka, gdzie nie występuje zjawisko reabsorpcji



Rysunek 4. Typowe procesy radiacyjne w atomach lub jonach. Od lewej do prawej: przejścia bound-bound; free-bound; free-free; jonizacja ze stanu podstawowego; jonizacja ze stanu wzbudzonego; jonizacja wielofotonowa.

wchodzących w skład próbki. Zwykle warunki te są jedynie częściowo spełnione.

Temperatura i równowaga termodynamiczna w plazmie

Opis plazmy polega na opisie własności zbioru atomów, jonów, molekuł i elektronów, a nie na opisie własności pojedynczych cząstek. Jeżeli plazma jest w stanie równowagi termodynamicznej wówczas jej własności takie jak: względne obsadzenie poziomów energetycznych czy rozkłady prędkości poszczególnych rodzajów cząstek można opisać używając pojęcia temperatury plazmy. W standardowym opisie termodynamicznym *równowaga termodynamiczna* jest zdefiniowana jako stan układu, w którym entropia przyjmuje wartość maksymalną. Makroskopowe parametry takie jak ciśnienie, temperatura, skład chemiczny, są stałe w całym układzie, a wszystkie zależności statystyczne wywodzą się ze wspomnianej zasady maksimum entropii. Z zasady tej wynika także *zasada równowag szczegółowych* mówiąca, że każdy proces zachodzący w układzie musi być zrównoważony przez proces do niego odwrotny. W stanie *całkowitej równowagi termodynamicznej* (CRT) z zasady maksimum entropii wynika, że:

- prędkości wszystkich rodzajów cząstek są opisane rozkładem Maxwella,
- rozkład cząstek danego rodzaju, np. atomów lub jonów, na poszczególne poziomy energetyczne jest określony rozkładem Boltzmanna,
- koncentracje poszczególnych składników reakcji chemicznych związane są prawem Guldberga-Waagego,
- koncentracje cząstek w kolejnych stanach jonizacyjnych określa prawo Sahy-Eggerta,

- gęstość spektralna promieniowania jest określona prawem Plancka,
- temperatury występujące w powyższych prawach są identyczne.

Stan CRT nigdy nie może być zrealizowany w rzeczywistych plazmach. Jeśli układ jest w stanie CRT, to nie może emitować na zewnątrz promieniowania, gdyż procesy emisji fotonów są całkowicie zrównoważone przez procesy ich absorpcji. W konsekwencji, prawo Plancka nie jest spełnione, o czym świadczy na przykład występowanie linii spektralnych w widmie. Stan CRT jest więc pewną abstrakcją ale jednocześnie punktem odniesienia dla rzeczywistych układów. Bardzo często używanym przybliżeniem stanu CRT jest stan *lokalnej równowagi termodynamicznej* (LRT), w którym wszystkie powyższe prawa są spełnione za wyjątkiem prawa Plancka.
Stan LRT jest stanem w którym decydującą rolę w ekwipartycji energii, w ramach całej objętości plazmy i na poszczególne rodzaje cząstek, odgrywają procesy zderzeniowe. Im więcej zderzeń tym łatwiej osiągnąć stan LRT. Należy również dodać, że równowaga termodynamiczna zachodzi znacznie szybciej w ramach podukładów złożonych odpowiednio z cząstek ciężkich (atomy, jony, molekuły) i lekkich (elektrony) niż pomiędzy nimi. Powodem tego jest fakt, że ilość energii przekazywanej w trakcie zderzenia jest tym większa im mniejsza jest różnica mas cząstek uczestniczących w zderzeniu. Z tego wynika możliwość występowania w plazmie kilku temperatur, różnych dla różnych rodzajów cząstek.

Jeśli w eksperymencie ustalono, że indukowana plazma jest w stanie LRT to rozkład kilku wielkości, w tym prędkości elektronów oraz obsadzenie poszczególnych poziomów energetycznych i kolejnych stanów jonizacyjnych zależą od jednej wielkości, temperatury T. Funkcja rozkładu prędkości opisywana jest wówczas funkcją Maxwella:

$$f_M(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right), \tag{5}$$

gdzie m jest masą cząstki, a v jej prędkością. Względne obsadzenia poziomów energetycznych poszczególnych rodzajów cząstek są opisane rozkładem Boltzmanna:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{Z} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \tag{6}$$

w stosunku do obsadzenia N_0 stanu podstawowego lub

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right) \tag{7}$$

dla obsadzeń względnych, gdzie $N_{i,j}$ są obsadzeniami poziomów o energii $E_{i,j}$, $g_{i,j}$ są wagami statystycznymi tych poziomów, a Z jest funkcją podziału.
Względne gęstości cząstek N_z w kolejnych stanach jonizacyjnych z są zadane równaniem Sahy-Eggerta:

$$\frac{N_z}{N_{z-1}} n_e = 2\frac{g_z}{g_{z-1}} \left(\frac{m_e kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \tag{8}$$

gdzie ΔE jest energią jonizacji jonu o krotności $z-1$.
Natężenie linii spektralnej w warunkach plazmy optycznie cienkiej, pozostającej w stanie LRT wynosi

$$I = \frac{h\nu AN}{4\pi} = \frac{hcN_0gA}{4\pi\lambda Z}\ \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \tag{9}$$

I podaje się w W/sr, $\nu(\lambda)$ jest częstotliwością (długością fali) przejścia, a A jest prawdopodobieństwem przejścia elektronowego (współczynnikiem A Einsteina). Stosunek natężeń dwóch linii tego samego atomu/jonu wynosi z kolei

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\lambda_1\, g_2A_2}{\lambda_2\, g_1A_1}\ \exp\left(-\frac{E_2-E_1}{kT}\right). \tag{10}$$

Wybierając linie dla których wartości g, A i E są znane i mierząc ich względne natężenie można wyznaczyć temperaturę plazmy T.

6. Analiza ilościowa motodą LIBS

Analiza ilościowa metodą LIBS bazuje na równaniu (9). W celu wyznaczenia względnej koncentracji danego pierwiastka N_{0j} rejestruje się natężęnie jednej z jego linii emisyjnych. Następnie na podstawie znajomości temperatury (wyznaczonej oddzielnie) wyznacza się koncentrację N_{0j}. Aby wyniki otrzymane tą metoda były wiarygodne, muszą być spełnione następujące warunki:

1. skład plazmy jest odzwierciedleniem niezaburzonego składu próbki,
2. plazma znajduje się w stanie lokalnej równowagi termodynamicznej (LRT) w badanej chwili czasu i badanym obszarze,
3. plazma jest przestrzennie jednorodna,
4. badane linie emisyjne są optycznie cienkie.

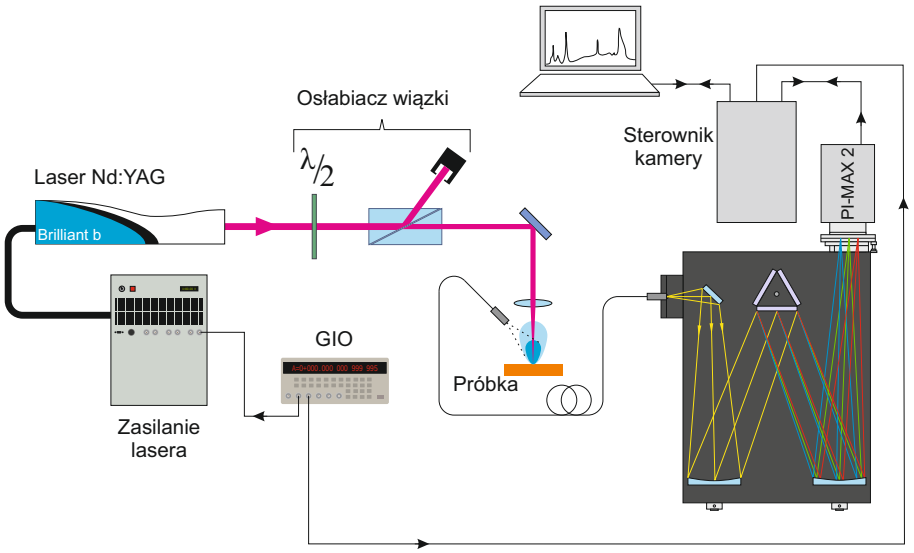
Metodyka ilościowej anlizy składu próbek techniką LIBS jest szczegółowo wyjaśniona w artykule [3].

7. Przebieg ćwiczenia

Schemat układu eksperymentalnego został przedstawiony na rysunku 5.

W celu przeprowadzenia ćwiczenia należy

1. Uruchomić laser Nd:YAG.
2. Zamocować badaną próbkę na stoliku obrotowym.
3. Zmieżyć energię impulsu lasera na próbce w zależności od ustawienia płytki półfalowej w układzie osłabiacza wiązki.



Rysunek 5. Schemat układu eksperymentalnego, PI-MAX 2 – kamera CCD ze wzmacniaczem obrazu (ICCD), GIO – generator impulsów opóźnionych, służący do synchronizacji impulsów laserowych i kamery ICCD, $\lambda/2$ – płtyka półfalowa.

4. Zogniskować wiązkę lasera na powierzchni (ewentualnie około 1 mm wewnątrz) badanej próbki zmieniając położenie soczewki ogniskującej.

5. Wprowadziće światło plazmy do światłowodu przed szczeliną spektrometru.

6. Włączyć i ustawić tryb pracy kamery ICCD.

7. Zamontować światłowod przed szczeliną spektrometru.

8. Zarejestrować widma emisyjne dla różnych opóźnień.

Wszelkie rejestracje sygnałów optycznych odbywają się w obecności prowadzącego ćwiczenie.

Podziękowania

Autor niniejszej instrukcji pragnie podziękować firmie LOT:Oriel Gmbh za wypożyczenie kamery ICCD:Andor, którą wykonane zostały rejestracje czasowej ewolucji widma plazmy indukowanej laserem.

Literatura

[1] A.P. Thorne, U.Litzén, S. Johansson, *Spectrophysics: Principles and Appplications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999.

[2] B. Ziętek, *Lasery*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2009.

[3] A. Ciucci, M. Morsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, E. Tognoni, *New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy*, App. Spectrosc. **53**(8), 969-964 (1999).

[4] http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm/, dostęp marzec 2015.