

УДК 535.016

С.М. ПЕРШИН, В.Н. ЛЕДНЕВ, А.Ф. БУНКИН

**ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ СПЛАВОВ:
ФИЗИКА СЕЛЕКТИВНОГО ИСПАРЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ****Ключевые слова:** лазерная абляция, лазерная плазма, селективное испарение, количественный анализ состава**Keywords:** laser ablation, laser plasma, selective evaporation, quantitative analysis**1. Введение**

С момента своего появления лазеры нашли широкое применение в различных областях, в которых используется низкотемпературная плазма: анализ химического состава мишени [1], напыление тонких пленок [2], лазерная микрообработка [3], генерация ультракоротких импульсов с использованием лазерной плазмы [4]. Применение лазерного испарения для напыления тонких пленок позволило получать образцы покрытий заданного состава. Однако при лазерной абляции образцов сложного состава (например сверхпроводников) соотношение компонентов в напыляемом покрытии отличается от соотношения компонентов в исходном образце [2, 5, 6]. В другом важном приложении лазерная абляция применяется для пробоотбора и последующего определения состава лазерной плазмы или ее продуктов. При проведении корректного элементного анализа образца необходимо, чтобы при лазерном пробоотборе не происходило селективного испарения компонентов образца, т.е. составы лазерной плазмы и образца были одинаковыми. Как правило, для уменьшения влияния этого явления в методах анализа с применением лазерного пробоотбора (спектроскопия лазерно-индуцированной плазмы, атомная эмиссионная спектроскопия индуктивно-связанной плазмы (ИСП) с лазерным пробоотбором, масс-спектроскопия ИСП с лазерным пробоотбором) используют эталонные образцы для калибровки прибора. Однако при сильном проявлении эффекта селективного испарения не удается провести анализ с использованием градуировочного графика [7].

В последнее десятилетие широкое распространение получил безэталонный вариант метода спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы [8]. Этот метод, предложенный группой Palleschi [9–11], позволяет проводить анализ без использования эталонных образцов. Следует отметить, что метод безэталонного анализа применим только в случае выполнения ряда условий: 1) плазма оптически тонкая; 2) существует локальное термодинамическое равновесие в определенный момент времени; 3) состав плазмы соответствует составу твердого образца, т.е. стехиометрия сохраняется. Первое условие можно проверить экспериментально для выбранных линий в спектре или выбрать такие условия (линия в спектре, время наблюдения), в которых оно реализуется. Второе условие также можно проверить, и, как правило, в лазерной плазме спустя 1–2 мкс устанавливается локальное термодинамическое равновесие [1, 12]. Проверку сохранения стехиометрии при лазерной абляции авторы [1, 12] не проводили, считая, что нарушения стехиометрии не реализуется. В ряде случаев это условие верно (образцы, в которых компоненты близки по химическим свойствам и содержание основного компонента более 90%; в частности, это относится к сталям черной металлургии), однако для ряда образцов (бронзы, цветные сплавы, керамики) это условие, как правило, не выполняется [6]. При анализе образцов газов, для которых известно, что стехиометрия при оптическом пробое не изменяется [13], метод безэталонного анализа давал правильные результаты [8]. Проблем не возникало и для тех образцов [14, 15], для которых лазерная плазма образуется конгруэнтно, т.е. не проявляется селективного испарения. Однако в случае образцов бронз, для которых характерно наличие селективного испарения [5], результаты анализа не соответствовали известному составу [16].

Таким образом, исследование процессов нарушения конгруэнтности при лазерной абляции представляет фундаментальный и практический интерес.

Нарушение стехиометрии при лазерной абляции было выявлено и подтверждено ранее различными методами: атомно-эмиссионная спектроскопия плазмы и продуктов лазерной плазмы в ИСП [17–21]; масс-спектроскопия лазерной плазмы и ее продуктов в ИСП [22, 23]; определение состава осаждаемых пленок [24]. Было обнаружено [24], что при лазерной абляции состав осажденного материала лазерного факела отличается от состава исходного образца. При этом было установлено влияние энергии лазерного импульса, длины волны и длительности лазерного импульса [21, 25–27]. Было показано, что селективное испарение становится тем меньше, чем больше плотность энергии, короче длина волны и меньше длительность импульса. Так, стехиометрия сохраняется при лазерном испарении бронз короткими импульсами (пико- и фемтосекундными), а также при высокой плотности мощности лазера УФ-диапазона [25].

Впервые модель, описывающая нарушение стехиометрии при лазерном испарении с использованием наносекундных импульсов, была предложена в работе [28], где на примере образцов бронзы различного состава было показано, что использование предлагаемой модели улучшает точность результатов анализа. Целью данной работы является проверка универсальности подхода,

развитого в работах [29, 30], и его обобщения на примере анализа других типов сплавов.

2. Механизм нарушения конгруэнтного испарения

При лазерном воздействии на твердое тело происходит плавление, испарение и оптический пробой паров, что приводит к образованию лазерной плазмы. В работе [13] было показано, что при оптическом пробое в молекулярных многоатомных газах (CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , CF_4) при увеличении числа атомов фтора в молекуле газа и концентрации газа интенсивность соответствующей линии линейно возрастает. Отсюда можно заключить, что нарушение стехиометрии при абляции конденсированных сред следует ожидать до развития оптического пробоя. Таким образом, нарушение стехиометрии при лазерной абляции твердых тел происходит на стадиях плавления и испарения.

Экспериментально установлено, что селективность испарения при лазерной абляции наиболее сильно проявляется для образцов, компоненты которых имеют различные теплофизические параметры (температуру и теплоту плавления и испарения). Селективности испарения элементов следует ожидать также при анализе неомогенного образца, содержащего примеси в виде вкраплений зерен других компонентов, теплофизические параметры которых существенно отличаются (например вкрапления свинца в бронзах на границах доменов, состоящих из меди, цинка и олова). Концентрация паров будет больше для того элемента, у которого меньше температуры и энергии плавления и испарения. Для чистых металлов это подтверждается увеличением испаряемой массы при одинаковых условиях энерговклада в мишень [31].

Селективное испарение может поддерживаться и доминировать за счет увеличения времени пребывания расплава при постоянной температуре, например при температуре фазового перехода перегретый жидкий металл–диэлектрик, которая всегда выше температуры кипения металла. Возможность такого состояния в перегретом жидком металле была предсказана Л.Д. Ландау и Я.Б. Зельдовичем [32]. Авторами было показано, что металлы допускают перегрев расплава выше температуры кипения металла и достижение перехода металл–диэлектрик из-за высоких значений коэффициента поверхностного натяжения. Это явление, которое проявлялось в виде скачка электропроводности ртути при ее термическом нагревании, было обнаружено в [33, 34].

Важно отметить, что такой переход был обнаружен А.М. Прохоровым, Ф.В. Бункиным и др. [35] при лазерно-индуцированном пробое на поверхности металла. В работе было показано, что при лазерном нагреве переход металл–диэлектрик сопровождается новым явлением — распространением волны просветления в расплаве с одновременным уменьшением коэффициента поглощения лазерного излучения. В данном режиме процесс кипения не развивается и часть импульса, прошедшая через расплав, тратится на плавление металла. Это должно способствовать увеличению времени существования расплава, что и обеспечивает селективное испарение. Напротив, при абляции конденсированных сред короткими импульсами селективное испарение не успевает проявиться.

Образование плазмы при оптическом пробое сопровождается ее быстрым расширением (во время действия лазерного импульса) во всех направлениях, в том числе и в сторону картера, что приводит к выплескиванию расплава из кратера [36]. Таким образом, изменения состава поверхностного слоя в кратере не происходит из-за селективного испарения и застывания расплава с измененным составом, и следующий лазерный импульс взаимодействует с поверхностью начального состава.

Заметим, что за время действия наносекундных импульсов на поверхность их энергия рассеивается на глубину не более ~ 1 мкм [3]. Как правило, диаметр пучка в перетяжке имеет значительно большие размеры (>50 мкм), что позволяет рассматривать модель в приближении плоского слоя. Тогда пренебрегая потерей энергии за счет теплопроводности, запишем уравнение теплового баланса для чистого материала:

$$n^g = \frac{E_0 A}{c_{\text{solid}}(T_{\text{melt}} - T_{\text{room}}) + \Delta H_{\text{melt}} + c_{\text{liquid}}(T_{\text{evap}} - T_{\text{melt}}) + \Delta H_{\text{evap}} + c_{\text{gas}}(T - T_{\text{evap}})}, \quad (1)$$

где n^g — количество вещества испаренного материала (моль); E_0 — энергия импульса (Дж); A — коэффициент эффективности поглощения лазерного излучения веществом; c_{solid} , c_{liquid} , c_{gas} — удельные теплоемкости вещества в твердом, жидком и газообразном состоянии соответственно (Дж/моль·К); T_{melt} — температура плавления (К); T_{room} — температура образца до воздействия лазера (К); ΔH_{melt} — энтальпия плавления (Дж/моль); T_{evap} — температура испарения (К); ΔH_{evap} — энтальпия испарения (Дж/моль); T — температура, при которой произошел оптический пробой паров (К).

При лазерной абляции испарение материала мишени начинается при достижении температуры плавления T_{melt} и заканчивается при оптическом пробое. В соответствии с этим (1) имеет вид

$$n^g = \frac{E_0 A}{c_{\text{solid}}(T_{\text{melt}} - T_{\text{room}}) + \Delta H_{\text{melt}} + c_{\text{liquid}}(T_{\text{evap}} - T_{\text{melt}}) + \Delta H_{\text{evap}} + c_{\text{gas}}(T - T_{\text{evap}})} \frac{T}{T_{\text{melt}}}. \quad (2)$$

Введенный параметр T/T_{melt} пропорционален времени испарения металла. Металл с более низкой температурой плавления и энергией парообразования начнет испаряться на ранних стадиях нагрева сплава. Температура, при которой происходит оптический пробой, зависит от свойств образца, внешних факторов (энергия ионизации, давление газа и т.д.) и свойств лазерного излучения (длина волны, величина плотности мощности, длительность импульса).

Для сплава с различными компонентами (1) принимает вид

$$n^g = \frac{n_i^s}{n} \frac{E_0 A}{c_{\text{solid}}(T_{\text{melt}} - T_{\text{room}}) + \Delta H_{\text{melt}} + c_{\text{liquid}}(T_{\text{evap}} - T_{\text{melt}}) + \Delta H_{\text{evap}} + c_{\text{gas}}(T - T_{\text{evap}})} \frac{T}{T_{\text{melt}}}, \quad (3)$$

где n_i^s — количество вещества в твердой фазе (моль), $n = \sum_i n_i$.

Величина $(n_i^s/n)E_0A$ соответствует той части энергии лазерного импульса, которая пошла на испарение i -го компонента. Для случая чистого металла $n_i^s = n$ и выражение (3) преобразуется в выражение (1).

Введем следующее обозначение для части выражения (3), в котором все термодинамические параметры относятся к i -му компоненту и обозначим его как работа выхода, W_i [Дж·К/моль]:

$$W_i = \left[c_{i\text{solid}} (T_{i\text{melt}} - T_{\text{room}}) + \Delta H_{i\text{melt}} + c_{i\text{liquid}} (T_{i\text{evap}} - T_{i\text{melt}}) + \Delta H_{i\text{evap}} \right] T_{i\text{melt}}. \quad (4)$$

Следовательно, количество вещества перед оптическим пробоем в парах над поверхностью можно записать как

$$n^g = \frac{C_i m E_0 A}{M_i n W_i}, \quad (5)$$

где C_i — концентрация (масс.%), $\sum C_i = 1$.

Согласно предложенному механизму, соотношение компонентов i, j, h в плазме будет записано с учетом W_i :

$$n_i^s : n_j^s : n_h^s = \frac{C_i}{M_i W_i} : \frac{C_j}{M_j W_j} : \frac{C_h}{M_h W_h}. \quad (6)$$

Таким образом, соотношение компонентов в плазме отличается от соотношения компонентов в образце на величину работы выхода W_i . В случае многокомпонентных образцов, для которых наблюдается нарушение стехиометрии при лазерном испарении, можно ожидать, что корректировка спектров на работу выхода W_i должна приводить к совпадению результатов анализа образца безэталонным методом с табличными данными.

3. Результаты и обсуждение

При лазерном испарении для определения нарушения или сохранения стехиометрии с помощью спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы применяют два подхода, которые будут обсуждаться ниже. Если выполняются условия оптически тонкой плазмы и локального термодинамического равновесия, можно записать выражение для интенсивности спектральной линии [37]:

$$I_i^{pk} = A_i^{pk} g_p h \nu_i^{pk} n_i \frac{\exp(-E_i^p/kT)}{Z_i}, \quad (7)$$

где I_i^{pk} — интенсивность линии p - k перехода для i -компонента, A_i^{pk} — коэффициент Эйнштейна (с^{-1}), g_p — статистический вес p -уровня, h — постоянная Планка, ν_i^{pk} — частота p - k перехода (с^{-1}), n_i — количество вещества i -компонента в плазме (моль), Z_i — сумма по состояниям частицы при температуре T , E_i^p — энергия p -уровня (эВ), k — постоянная Больцмана, T — температура (К).

В первом подходе находят отношение количества вещества для разных элементов (n_i, n_j, n_k):

$$n_i : n_j : n_h = \frac{I_i^{pk} Z_i \alpha_i}{A_i^{pk} g_p \nu_i^{pk} \exp\left(-\frac{E_i^p}{kT}\right)} : \frac{I_j^{qw} Z_j \alpha_j}{A_j^{qw} g_q \nu_j^{qw} \exp\left(-\frac{E_j^q}{kT}\right)} : \frac{I_h^{rc} Z_h \alpha_h}{A_h^{rc} g_h \nu_h^{rc} \exp\left(-\frac{E_h^r}{kT}\right)}, \quad (8)$$

где $A_i^{qw}, g_q, \nu_j^{qw}, Z_j, E_j^q$ — спектральные постоянные для q - p перехода j -го компонента; $A_h^{rc}, g_h, \nu_h^{rc}, Z_h, E_h^r$ — спектральные постоянные для r - c перехода h -го компонента.

Если селективное испарение отсутствует и состав плазмы соответствует составу образца, то рассчитанное соотношение будет совпадать с известным соотношением компонентов в образце.

Во втором подходе используется метод безэталонового анализа [9, 11]. Для определения нарушения соотношения компонентов при лазерном испарении рассчитывают состав плазмы с учетом спектральных характеристик переходов. Сравнив рассчитанный состав лазерной плазмы и известный состав образца, можно определить наличие или отсутствие селективного испарения.

Метод безэталонового анализа требует значительной экспериментальной и вычислительной работы по сравнению с первым подходом, поскольку необходимо регистрировать линии каждого из компонентов, входящих в состав образца. Однако в результате повышается точность определения состава плазмы и увеличивается достоверность результатов сохранения или нарушения стехиометрии при лазерном испарении твердых образцов.

4. Методика расчета состава

Для выполнения условия оптически тонкой плазмы можно выбрать линии, нижний уровень которых не является основным, чтобы доля атомов с этим уровнем была небольшой по сравнению с общим числом частиц. Также можно использовать корректировку самопоглощения по профилю линии [38] или по соотношению интенсивности линий с различными энергиями нижнего уровня [12]. Проверку наличия локального термодинамического равновесия строго выполнить сложно, и на практике поступают следующим образом. По методу Больцмана [39] рассчитывают электронные температуры для частиц разного сорта (атомов и ионов различных элементов). При совпадении температуры для разных частиц выполняется локальное термодинамическое равновесие.

В методе безэталонового анализа используется выражение, аналогичное (7):

$$I_i^{pk} = A_i^{pk} g_p F h \nu_i^{pk} n_i \frac{\exp\left(-E_i^p/kT\right)}{Z_i}, \quad (9)$$

где F — экспериментальная постоянная (зависит от схемы эксперимента, эффективности сбора излучения плазмы и т.д.), которая определяется в данном методе во время процедуры расчета.

Для образца многокомпонентного состава выразим количество вещества через концентрацию и испаренную массу вещества (m_{sample}): $n_i = C_i(m_{\text{sample}}/M_i)$, где M_i — молярная масса (г/моль), C_i — концентрация (%). Подставив это выражения в (9) и введя новую постоянную F' ($F' = Fhm_{\text{sample}}$), получим

$$\ln\left(\frac{I_i^{pk}}{A_i^{pk} g_p v_i^{pk}}\right) = \ln\left(F' \frac{C_i}{Z_i M_i}\right) - \frac{E_i^p}{kT}. \quad (10)$$

По наклону прямой в координатах $\ln(I_i^{pk}/A_i^{pk} g_p v_i^{pk})$ и E_i^p можно рассчитать электронную температуру. Для повышения точности определения температуры рекомендуется использовать несколько линий одного атома. Затем аналогичным образом определяются температуры для всех частиц. Следует сказать, что данный метод позволяет провести проверку необходимого условия локального термодинамического равновесия: при равновесии электронные температуры для разных частиц должны быть равны. Для каждой прямой определяется величина свободного члена $b_i = \ln[F'(C_i/Z_i M_i)]$. Далее рассчитывается значение экспериментальной постоянной F' из условия материального баланса

$$\sum_i C_i = \frac{1}{F'} \sum_i [Z_i M_i \exp(b_i)] = 1. \quad (11)$$

Затем можно определить содержание каждого из компонентов:

$$C_i = \frac{1}{F'} Z_i M_i \exp(b_i). \quad (12)$$

Для расчета состава согласно данному методу необходимо регистрировать две линии для каждого элемента, для того чтобы рассчитать температуру. Следует отметить, что, поскольку температура плазмы достаточно высока (до 20000 К), а энергия ионизации атомов разных элементов различна, следует учитывать долю ионов в плазме. Для определения соотношения атомов и ионов применяется уравнение Саха [40]

$$\frac{N_e n^s}{n^{s-1}} = \frac{2Z^s(T)}{Z^{s-1}(T)} \left(2\pi \frac{mkT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_\infty^{s-1} - \Delta E_\infty^{s-1}}{kT}\right), \quad (13)$$

где N_e — электронная плотность ($1/\text{см}^3$), n^s — количество вещества частиц в s -ионизированном состоянии (моль), n^{s-1} — количество вещества частиц в $s-1$ -ионизированном состоянии (моль), m — масса электрона, E_∞^{s-1} — энергия ионизации частицы в $s-1$ -ионизированном состоянии для изолированной системы (эВ), ΔE_∞^{s-1} — поправка для энергии ионизации, описывающая взаимодействие ионов с плазмой (эВ). Значение электронной плотности определяет

ся по штарковскому уширению атомных линий [40]. Затем, зная температуру, можно рассчитать соотношение атомов и ионов и определить состав плазмы.

Сравнивая состав лазерной плазмы с известным содержанием образца, можно судить о степени нарушения конгруэнтного испарения. Если имеются заметные расхождения, то расчет повторяют с учетом селективного испарения. Для этого в (7) введем работу выхода:

$$I_i^{pk} = A_i^{pk} g_p F h \nu_i^{pk} \frac{C_i}{M_i W_i} \frac{\exp(-E_i^p / kT)}{Z_i}. \quad (14)$$

Более точные результаты анализа при использовании коэффициентов коррекции указывают на справедливость применения предлагаемой модели селективного испарения.

5. Экспериментальное обоснование модели

Экспериментальное обоснование предложенной модели проводилось для трех различных типов сплавов: бронзы, сплавы на основе алюминия и сплавы на основе железа.

5.1. Бронзы

Для лазерной абляции мишени из бронзы использовался импульсный твердотельный лазер Nd:АИГ ($\lambda = 1064$ нм, 8 нс, $E = 200$ мДж/имп, 1 Гц). Лазерное излучение фокусировали при помощи линзы ($f = 150$ мм) по нормали к поверхности образца. Расстояние между линзой и поверхностью образца составляло 149 мм, а перетяжка располагалась на глубине 1 мм за поверхностью образца. Диаметр пятна фокусировки определялся по размеру кратера на поверхности образца от одного импульса, что обеспечивало среднюю плотность энергии 300 Дж/см². Система управления лазером обеспечивала возможность генерации двух импульсов с задержкой 45 мкс за одну вспышку лампы [41]. Изображение лазерной плазмы в масштабе 1:1 проектировалось с помощью кварцевой линзы ($f = 85$ мм) на входную щель спектрографа. Спектрограф (Jobin Yvon TRIAX 5500) был оборудован детектором на основе ПЗС-матрицы с усилителем яркости (Andor iStar). Спектральное разрешение всей системы составляло 0.1 нм, временное 10 нс. Для проверки выполнения предположения о локальном термодинамическом равновесии проводилось наблюдение небольшой локальной области плазмы. Для этого регистрировался спектр небольшого центрального участка плазмы (0.1×1 мм). Время регистрации составляло 2 мкс, задержка относительного лазерного импульса 1.5 мкс. Состав образцов бронз представлен в табл. 1а.

На рис. 1 представлен обзорный спектр лазерной плазмы образца бронзы в одноимпульсном и двухимпульсном режимах. Как видно на рисунке, при использовании двухимпульсного режима интенсивность линий возрастает более чем в 10 раз. Ранее [42] нам удалось впервые, насколько нам известно, обнаружить этот эффект нелинейного увеличения интенсивности линий в плазме. Объяснение этого явления было предложено в нашей работе [43]. В расчетах

Таблица 1. Состав образцов бронз (а), алюминиевых сплавов (б), нержавеющей стали (в) (% масс.)

Образец	Cu	Pb	Sn	Zn
B30	77.55	10.0	9.80	0.99
B4	83.7	2.54	11.10	1.38
LPb	88.14	0.79	9.78	0.47
HPb	82.47	5.55	5.29	5.86
CSM	90.12	1.8	7.9	0

Образец	Al	Li	Mg
1	93.0	1.5	6.5
2	91.77	1.98	6.3
3	93.3	0.37	6.1

Образец	Si	Mn	Cr	Ni	Fe
1	0.46	0.74	12.35	12.55	73.9
2	0.57	0.791	25.39	20.05	53.2
3	0.21	0.89	14.14	5.66	79.1

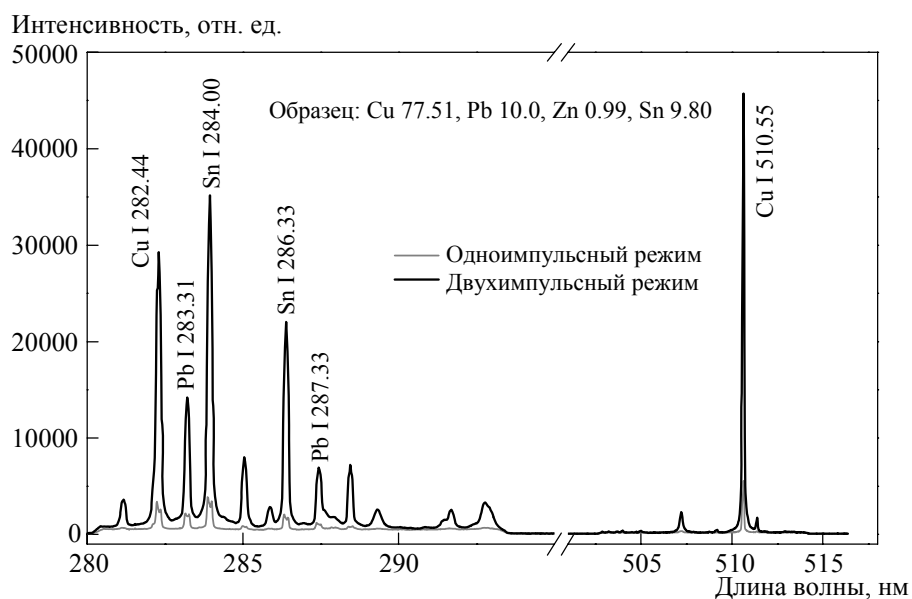


Рис. 1. Спектр лазерной плазмы образца бронзы (экспозиция 2 мкс, задержка 1.5 мкс)

контур линии аппроксимировался гауссовым профилем по крыльям линии. Затем по восстановленному контуру линии определялась ее интенсивность. Электронная температура лазерной плазмы определялась по соотношению интенсивностей линий меди. Электронная плотность определялась по штарковскому уширению линий меди. Спектральные характеристики линий, по

Таблица 2. Работа выхода W_i для бронзы (а), алюминиевых сплавов (б), стальных сплавов (в)

а							
Элемент	c_{solid} , Дж/моль·К	T_{melt} , К	ΔH_{melt} , кДж/моль	c_{fluid} , Дж/моль·К	ΔH_{evap} , кДж/моль	$W_i \cdot 10^{-6}$, Дж/моль·К	W_i/W_{base} (Cu)
Cu	24.5	1357.62	13.05	32.84	300.3	66.2	1.00
Pb	27.1	600.46	4.79	38.0	117.7	6.28	0.09
Sn	26.5	504.93	7.03	24.89	285.8	7.54	0.11
Zn	25.3	692.53	7.32	31.38	115.3	9.75	0.15
б							
Al	24.2	933.5	10.71	31.75	294	2.84	1.00
Mg	24.8	923	8.48	34.31	128	1.26	0.45
Li	24.8	453	3.0	34.30	147	0.68	0.23
в							
Fe	25.1	1811	13.81	46.01	340	8.20	1.00
Cr	23.3	2180	21	39.3	339.5	9.48	1.16
Ni	26.07	1728	17.48	38.9	377.5	8.46	1.03
C	8.5	3773	104.6	8.23	716	32.49	3.96
Si	19.8	1687	50.2	27.2	359	8.22	1.00
Mn	26.32	1519	12.91	46.01	221	8.63	0.55

которым проводили расчет, представлены в приложении (табл. п1). На основании этих данных был рассчитан состав лазерной плазмы по безэталонному методу, с учетом и без учета работы выхода W_i (табл. 2а).

На рис. 2 представлены результаты расчета состава бронзы по безэталонному методу лазерно-индуцированной спектроскопии без учета нарушения стехиометрии и с учетом работы выхода. Как видно, состав плазмы (без учета работы выхода) отличается от состава образца: для цинка и свинца результаты не верны, концентрации отличаются более чем в 3 раза. Следовательно, нарушается соотношение между компонентами при лазерном испарении. Использование работы выхода (см. соотношение (4)) на основании модели се-

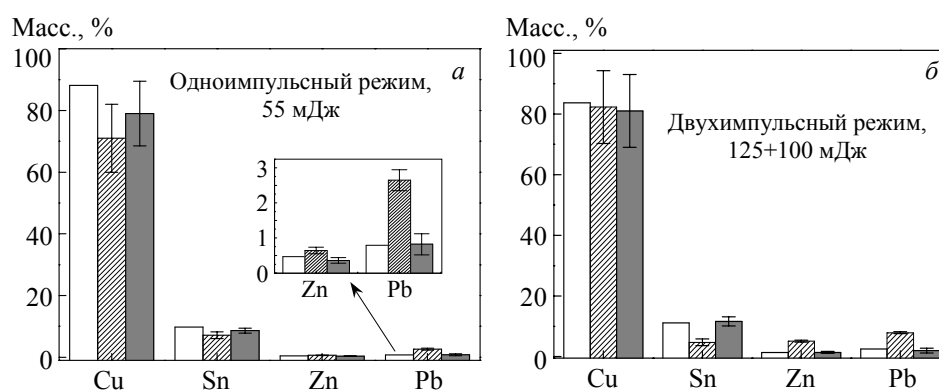


Рис. 2. Сравнение со стандартом (белый фон) результатов определения состава образцов без коррекции (штриховка) и после коррекции (серый фон) на селективное испарение в одноимпульсном (а) и двухимпульсном (б) режимах

лективного испарения позволяет учесть нарушение стехиометрии и получить правильные результаты состава образца. Значительное улучшение соответствия стехиометрии состава плазмы и образцов дает основание утверждать, что предлагаемая модель отражает фундаментальные процессы взаимодействия лазерного излучения с многокомпонентными сплавами. Применение двухимпульсного режима лазерного испарения [41] также приводит к нарушению стехиометрии. Следует отметить, что модель селективного испарения позволяет получить правильный результат и в этом случае, что свидетельствует об универсальности предлагаемого подхода.

5.2. Алюминиевые сплавы

Для проверки возможного селективного испарения для образцов сплавов на основе алюминия и также для проверки универсальности предлагаемой модели было проведено изучение ряда алюминиевых сплавов, которые имеют большое практическое значение в промышленности.

В эксперименте использовался импульсный твердотельный лазер Nd:АИГ ($\lambda = 1064$ нм, 10 нс, $E = 1.5$ мДж/имп, 1 Гц). Диаметр пятна фокусировки составлял 30 мкм. Для сбора излучения плазмы использовалась схема обратного рассеяния. Для регистрации спектров применялся спектрограф, оборудованный детектором на основе ПЗС-матрицы с усилителем яркости. Для улучшения воспроизводимости результатов каждый спектр регистрировался накоплением по 50 импульсам. В табл. 2б показан состав алюминиевых образцов.

На рис. 3 представлен спектр лазерной плазмы в диапазоне от 250 до 790 нм. Спектр регистрировался при экспозиции 0.3 мкс, задержка относи-

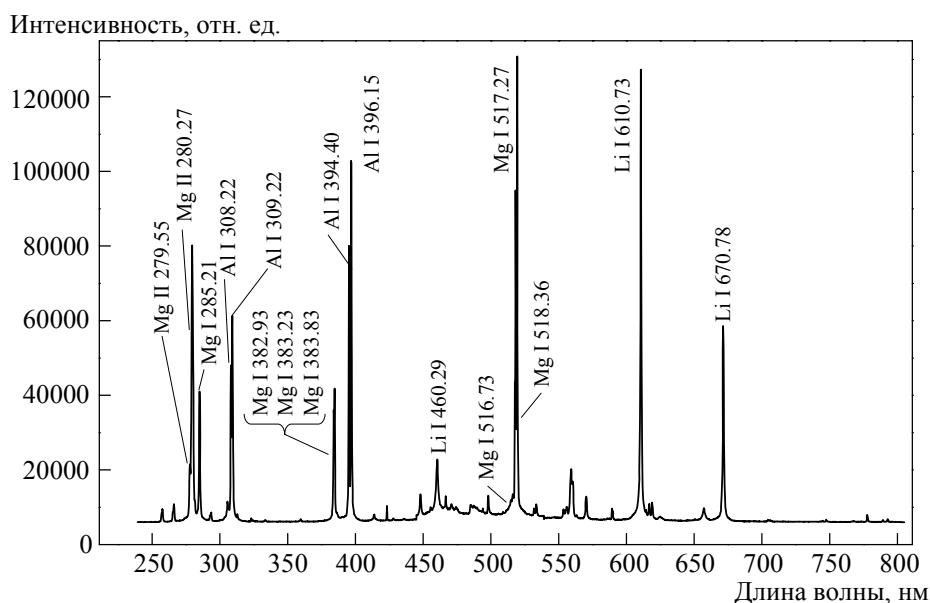


Рис. 3. Спектр лазерной плазмы алюминиевого сплава (экспозиция 5 мкс, задержка 0.5 мкс)

Таблица 3. Состав образцов алюминиевого сплава (масс.%), рассчитанный по безэталонному методу с учетом и без учета работы выхода W_i

Номер образец		Al	Li	Mg
1	Таб. данные	93.0	1.5	6.5
	Расчет без W_i	91.8±1.2	3.0±0.5	9.2±0.6
	Расчет с W_i	93.5±1.2	1.4±0.5	5.1±0.6
2	Таб. данные	91.77	1.98	6.3
	Расчет без W_i	75.0±1.2	5.9±0.5	9.1±0.6
	Расчет с W_i	91.8±1.2	2.3±0.5	5.9±0.6
3	Таб. данные	93.3	0.37	6.1
	Расчет без W_i	89.9±1.2	1.2±0.5	8.9±0.6
	Расчет с W_i	92.7±1.2	0.4±0.5	6.9±0.6

тельно лазерного импульса 0.5 мкс. Расчет проводился по наиболее сильным линиям, которые, вероятно, испытывали самопоглощение. Для корректировки самопоглощения проводилось сравнение интенсивности линий с разной энергией нижнего уровня, при этом в качестве линии с отсутствием самопоглощения выбирались линии с энергией нижнего уровня более 4 эВ. Электронные температуры рассчитывались по линиям алюминия и магния в разные моменты времени развития лазерной плазмы. Оказалось, что температуры совпали при задержке 0.5 мкс и более, что свидетельствует о выполнении локального термодинамического равновесия.

Для разных образцов проводился расчет элементного состава с учетом и без учета работы выхода. Результаты измерений представлены в табл. 3. Как следует из табл. 3, для всех рассмотренных алюминиевых сплавов наибольшее отклонение измеряемой температуры от табличной величины наблюдается для лития. Использование предлагаемой модели улучшает результаты количественного анализа алюминиевого сплава для всех основных компонентов, что говорит о правильности описания процессов при лазерном испарении многокомпонентного образца.

5.3. Нержавеющие стали

Известно, что нержавеющие стали содержат большое количество добавок элементов, свойства которых сходны со свойствами железа, и, следовательно, значения работы выхода сравнимы (см. табл. 2). Поэтому для таких сплавов не следует ожидать нарушения стехиометрии при лазерной абляции. Нами были выбраны несколько образцов нержавеющих сталей, на примере которых была проведена еще одна проверка универсальности модели селективного испарения.

Экспериментальные условия регистрации спектров были сходны условиями в предыдущих работах ($\lambda = 1064$ нм, 8 нс, $E = 6$ мДж/имп, 1 Гц). Схема фокусировки была аналогична случаю лазерного испарения образцов бронз. Диаметр пятна фокусировки определялся по размеру кратера на поверхности

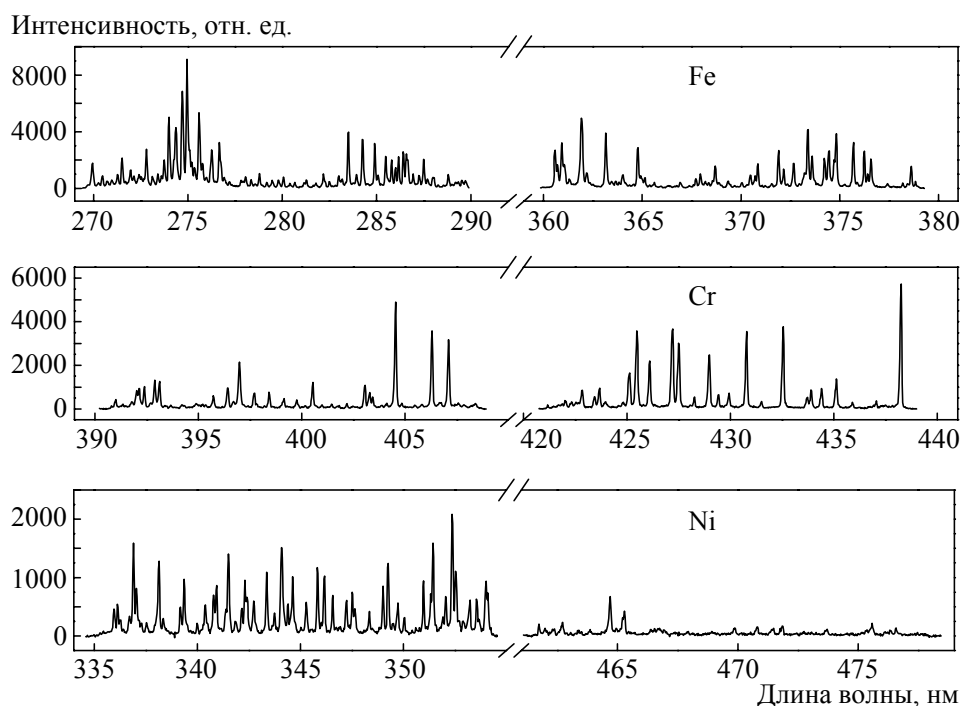


Рис. 4. Спектр лазерной плазмы образца стали (экспозиция 5 мкс, задержка регистрации относительно лазерного импульса 2 мкс)

образца от одного импульса. Его размер составлял 120 мкм, что обеспечивало среднюю плотность энергии 12.5 Дж/см². Изображение лазерной плазмы в масштабе 1:1 проектировалось на входную щель спектрографа с помощью кварцевой линзы. Излучение плазмы регистрировалось с площади размером 50×300 мкм. Каждый спектр был получен накоплением по 50 лазерным импульсам. Состав образцов представлен в табл. 1в.

На рис. 4 представлен обзорный спектр лазерной плазмы образца стали.

Для проверки нарушения стехиометрии использовались линии, которые отвечают условию оптически тонкой плазмы и наличию локального термодинамического равновесия. Были выбраны (см. табл. п1) атомные линии основных элементов Fe, Ni и Cr, которые не были резонансными и имели энергию нижнего уровня перехода более 0.1 эВ. Для оценки самопоглощения сравнивались интенсивности линий в спектре одного и того же элемента с разными энергиями нижнего уровня. На основании уравнения (7) рассчитывалось количество вещества в данной области плазмы в фиксированный момент времени. Тогда по отношению интенсивностей линий для разных переходов с учетом их спектральных характеристик можно судить о наличии самопоглощения. В качестве линии с отсутствием самопоглощения выбиралась линия с энергией нижнего уровня 6 эВ. В результате были выбраны линии, для которых самопоглощение отсутствует. Спектральные характеристики линий в спектре лазерной плазмы приведены в Приложении. Выполнение условия локального термодинамического равновесия проверялось сравнением значений электронной

Таблица 4. Состав образцов стали (масс.%), рассчитанный без и с учетом работы выхода W_i

Образец		Fe	Cr	Ni	Si	Mn
1	Таб. данные	73.9	12.35	12.55	0.46	0.74
	Расчет без W_i	71.95±6.1	12.76±5.22	14.19±6.0	0.50±0.39	0.60±0.50
	Расчет с W_i	70.38±6.1	13.74±5.22	14.85±6.0	0.50±0.39	0.51±0.50
2	Таб. данные	53.1	25.39	20.05	0.57	0.791
	Расчет без W_i	55.45±9.1	22.96±5.9	20.09±8.1	0.80±0.39	0.70±0.50
	Расчет с W_i	53.76±9.1	25.59±5.9	19.45±8.1	0.80±0.39	0.37±0.50
3	Таб. данные	79.09	14.14	5.66	0.23	0.89
	Расчет без W_i	79.5±4.3	12.76±2.9	6.59±3.1	0.22±0.10	0.90±0.30
	Расчет с W_i	78.1±4.3	15.01±2.9	6.18±3.1	0.22±0.10	0.50±0.30

температуры плазмы для атомов разных элементов. При задержке стробирующего импульса больше 2 мкс было обнаружено, что наблюдается равенство температур для разных частиц. Это свидетельствует о вероятной реализации локального термодинамического равновесия.

Оценка нарушения стехиометрии при лазерном испарении проводилась сразу после установления локального термодинамического равновесия (экспозиция 2 мкс, задержка относительно лазерного импульса 2 мкс).

Результаты расчета степени нарушения стехиометрии при лазерной абляции представлены в табл. 4. Было установлено, что степень нарушения стехиометрии для элементов основы образца мала и проявляется в слабой степени лишь для хрома. Из табл. 4 следует, что степень нарушения стехиометрии уменьшается при увеличении концентрации железа в образце. Затем была проведена коррекция интенсивности линий на работу выхода, как было описано выше. Рассчитанная работа выхода для всех компонентов образца представлена в табл. 2. Учет работы выхода при определении состава образца, не изменяет результаты расчета состава с точностью до погрешности. Следовательно, предлагаемая модель применима и в случае образцов со слабовыраженной тенденцией нарушения стехиометрии и позволяет проводить количественный анализ состава образца без использования эталонов сравнения.

6. Выводы

В работе установлено, что нарушение конгруэнтного испарения при лазерном воздействии на сплавы обусловлено различием теплофизических параметров компонентов образца. Экспериментально обосновано, что нарушение соотношения компонентов происходит на стадии плавления–испарения. Для описания явления селективного испарения при лазерной абляции предложен метод, позволяющий учесть нарушение соотношения компонентов при образовании плазмы. На основе предложенного подхода рассчитаны коэффициенты коррекции интенсивности линий в спектре.

Предложенная нами модель селективного испарения описывает наблюдаемое нарушение конгруэнтного испарения для образцов бронзы при действии

лазерного импульса наносекундной длительности. Показано, что цинк и свинец испаряются в большем количестве (~3 раза) по сравнению с другими компонентами. Коррекция интенсивностей линий в спектре плазмы в соответствии с моделью селективного испарения позволяет провести количественный анализ состава образца даже за один лазерный импульс. Существенно, что коэффициенты коррекции одинаково применимы для спектров как в случае одноимпульсного, так и двухимпульсного режима лазерной абляции образцов бронз.

Селективное испарение в случае лазерной абляции алюминиевых сплавов было менее выражено по сравнению с бронзами. Использование предложенной модели позволило описать процесс селективного испарения. В результате состав был определен более точно.

При лазерном испарении образцов нержавеющей стали было обнаружено незначительное нарушение конгруэнтного испарения. Этот результат согласуется с предлагаемой моделью, т.к. температуры и теплоты плавления и испарения для компонентов присадок и железа сравнимы по величине.

Совокупность полученных результатов позволяет заключить, что предложенная модель расширяет наши представления о физике фундаментальных процессов взаимодействия лазерных импульсов с конденсированными средами, а также дает новые возможности разработки и применения лазерных технологий в прикладных направлениях.

Несомненно, что развитый в работе метод количественного анализа состава образцов по свечению лазерной плазмы наиболее перспективен в режиме дистанционного бесконтактного анализа, например для входного и выходного контроля состава металла в производственном цикле. В отличие от подхода с использованием стандартов, для безэталонового метода возможен анализ априори неизвестного образца. Эта особенность имеет большое значение в связи с предстоящим полетом на Марс экспедиций НАСА (старт в 2011 г.) и Европейского космического агентства (старт в 2016 г.), в которых планируется исследовать состав поверхности с помощью приборов ChemCam [44] и EChO Mars [45]. Использование предложенного безэталонного метода, несомненно, является перспективным при экспрессном анализе для идентификации возраста бронзовых находок (по содержанию свинца) или исследовании геологических образцов [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 09-02-01173-а и 11-02-01202-а.

ABSTRACT

Model of non-stoichiometry laser ablation was proposed and experimentally verified for multicomponent alloys. Disproportion between compositions of a laser plasma plume and a bulk sample was explained by selective evaporation of components during melting–evaporation stage. According proposed model different components need various energies for their evaporation. Proposed model allowed us to determine the correction coefficient for spectra and to determine accurately an ele-

mental composition of bronze samples while it was not possible to obtain truthful results without correction. Different regimes of sampling (single and double pulse) were used for laser ablation of bronzes and in both cases selective evaporation was successfully corrected with proposed model. Aluminum alloys and high-alloy steel samples were used for model validation. Selective evaporation for laser ablation of aluminum alloys was observed to the less extent compared to brass samples. For high-alloy steel samples selective evaporation was absent. Proposed model of selective evaporation and correction procedure for laser plasma spectra allows one to analyze complex samples by calibration free laser induced breakdown spectroscopy without the use of certified materials.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Cremers D.A., Radziemski L.J.* Handbook of Laser Induced Spectroscopy. N.Y.: Wiley, 2006, 300 p.
2. Pulsed Laser Deposition of Thin Films. Eds. by *Chrisey D.B., Hubler G.K.* N.Y.: Wiley, 1994, 650 p.
3. *Прохоров А.М., Конов В.И., Урсу И., Михэилеску И.Н.* Взаимодействие лазерного излучения с металлами. М.: Наука, 1988, 538 с.
4. *Goulielmakis E., Schultze M., Hofstetter M., Yakovlev V.S., Gagnon J., Uiberacker M., Aquila A.L., Gullikson E.M., Attwood D.T., Kienberger R., Krausz F., Kleineberg U.* Single-cycle nonlinear optics // *Science*. 2008. Vol. 320. P. 1614–1617.
5. *Кузяков Ю.Я., Леднев В.Н., Алов Н.В., Волков И.О., Зоров Н.Б., Воронина Р.Д.* Синтез пленок нитрида углерода методом лазерной абляции в двухимпульсном режиме // *Вестник Моск. Унив. Химия*. 2007. Т. 48. С. 134.
6. *Nouvellon C., Chaleard C., Lacour J.L., Mauchien P.* Stoichiometry study of laser produced plasma by optical emission spectroscopy // *Appl. Surf. Sci.* 1999. Vol. 138–139. P. 306–310.
7. *Colao F., Fantoni R., Lazic V., Caneve L., Giardini A., Spizzichino V.* LIBS as a diagnostic tool during the laser cleaning of copper based alloys: Experimental results // *J. Anal. At. Spectr.* 2004. Vol. 19. P. 502–504.
8. *Ciussi A., Corsi M., Palleschi V., Rastelli S., Salvetti A., Tognoni E.* New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 1999. Vol. 53, N 8. P. 960–964.
9. *Tognoni E., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V.* Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: State of the art // *Spectrochim. Acta B*. 2010. Vol. 64, N 1. P. 1–14.
10. *Ciucci A., Palleschi V., Rastelli S., Salvetti A., Singh D.P., Tognoni E.* CF-LIBS: A new approach to LIPS spectra analysis // *Laser Part. Beams*. 1999. Vol. 17. P. 793–797.
11. *El Sherbini A.M., El Sherbini Th.M., Hegazy H., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Pardini L., Salvetti A., Tognoni E.* Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements // *Spectrochim. Acta B*. 2005. Vol. 60, N 12. P. 1573–1579.
12. *Hahn D., Omenetto N.* Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), Part I: Review of basic diagnostics and plasma–particle interactions: Still–Challenging issues within the analytical plasma community // *Appl. Spectrosc.* 2010. Vol. 64. P. 335A–366A.
13. *Dudragne L., Adam Ph., Amouroux J.* Time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy: application for qualitative and quantitative detection of fluorine, chlorine, sulfur, and carbon in air // *Appl. Spectrosc.* 1998. Vol. 52, N 10. P. 1321–1327.

14. *Bulajic D., Corsi M., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E.* A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy // *Spectrochim. Acta B.* 2002. Vol. 57. P. 339–353.
15. *Corsi M., Cristoforetti G., Hidalgo M., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E., Vallebon C.* Double pulse calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: A new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils // *Appl. Geochem.* 2006. Vol. 21. P. 748–755.
16. *Fornarini L., Colao F., Fantoni R., Lazic V., Spizzichino V.* Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy: a theoretical and experimental approach // *Spectrochim. Acta B.* 2005. Vol. 60. P. 1186–1201.
17. *Chan W.T., Russo R.E.* Optical emission spectroscopy studies of the influence of laser ablated mass on dry inductively coupled plasma conditions // *Spectrochim. Acta B.* 1991. Vol. 46. P. 1471–1486.
18. *Borisov O.V., Mao X.L., Russo R.E.* Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 2000. Vol. 55. P. 1693–1704.
19. *Popov A.M., Labutin T.A., Zorov N.B.* Application of Laser-Induced Breakdown Spectrometry for analysis of environmental and industrial materials // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2009. Vol. 50. P. 453–467.
20. *Mao X., Chan W.T., Russo R.E.* Influence of sample surface condition on chemical analysis using laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 1997. Vol. 51. P. 1047–1054.
21. *Russo R.E., Mao X.L., Chan W.T., Bryant M.F., Kinard W.F.* Laser ablation sampling with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the analysis of prototypical glasses // *J. Anal. At. Spectrom.* 1995. Vol. 10. P. 295–301.
22. *Guillong M., Gunther D.* Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. Vol. 17. P. 831–837.
23. *Figg D., Kahr M.S.* Elemental fractionation of glass using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *Appl. Spectrosc.* 1997. Vol. 51. P. 1185–1192.
24. *Baldwin J.M.* Q-switched laser sampling of copper-zinc alloys // *Appl. Spectrosc.* 1970. Vol. 24. P. 429–435.
25. *Russo R.E., Mao X.L., Liu C., Gonzalez J.* Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. Vol. 19. P. 1084–1089.
26. *Liu C., Mao X.L., Mao S.S., Zeng X., Greif R., Russo R.E.* Nanosecond and femtosecond laser ablation of brass: particulate and ICPMS measurements // *Anal. Chem.* 2004. Vol. 76. P. 379–383.
27. *Russo R.E., Mao X., Gonzalez J.J., Mao S.S.* Femtosecond laser ablation ICP-MS // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. Vol. 17. P. 1072–1075.
28. *Pershin S.M., Colao F.* Laser plasma emission spectrum corrected for the quantitative analysis of alloys // *Tech. Phys. Lett.* 2005. Vol. 31, N 9. P. 741–745.
29. *Lednev V.N., Pershin S.M.* Plasma stoichiometry correction method in laser-induced breakdown spectroscopy // *Laser Phys.* 2008. Vol. 18. P. 1–5.
30. *Pershin S.M., Colao F., Spizzichino V.* Quantitative analysis of bronze samples by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a new approach, model, and experiment // *Laser Phys.* 2006. Vol. 16, N 3. P. 455–467.
31. *Geertsen C., Briand A., Chartier F., Lacour J.-L., Mauchien P., Sjoström S., Mermet J.-M.* Comparison between infrared and ultraviolet laser ablation at atmospheric pressure—implications for solid sampling inductively coupled plasma spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. Vol. 9. P. 17–22.

32. Зельдович Я.Б., Ландау Л.Д. О соотношении между жидким и газообразным состоянием у металлов // ЖЭТФ. 1944. Т. 14. С. 32.
33. Xu X., Song K. Interface kinetics during pulsed laser ablation // Appl. Phys. A. 1999. Vol. 69. P. S869–S873.
34. Кукион И.К., Сенченков А.П. Электропроводность и уравнение состояния ртути в области температур 0–2000 и области давлений 200–5000 атмосфер // Физ. Мет. Металловед. 1967. Т. 24. С. 843 – 858.
35. Prohorov A.M., Batanov V.A., Bunkin F.V., Fedorov V.B. Metal evaporation under powerful optical radiation // IEEE J. Quantum Electron. 1973. Vol. 9, N 5. P. 503–510.
36. Fishburn J.M., Withford M.J., Coutts D.W., Piper J.A. Method for determination of the volume of material ejected as molten droplets during visible nanosecond ablation // Appl. Opt. 2004. Vol. 43. P. 6473–6476.
37. Aguilera J.A., Aragon C., Cristoforetti G., Tognoni E. Application of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy to radially // Spectrochim. Acta B. 2009. Vol. 64. P. 685–689.
38. Bulajic D., Corsi M., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E. A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy // Spectrochim. Acta B. 2002. Vol. 57. P. 339–353.
39. Aragon C., Aguilera J.A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: a review of experiments and methods // Spectrochim. Acta B. 2008. Vol. 63. P. 893–916.
40. Griem H.R. Plasma Spectroscopy. London: McGraw-Hill, 1964, 581 p.
41. Colao F., Lazic V., Fantoni R., Pershin S. A comparison of single and dual pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum samples // Spectrochim. Acta B. 2002. Vol. 57. P. 1167–1179.
42. Арумов Г., Бухаров А., Каменская О., Котьянин С., Кривошеков В., Ляш А., Нехаенко В., Першин С. Влияние режима облучения на поверхности на спектр свечения лазерной плазмы // Письма в ЖТФ. 1987. Т.13, № 14. С. 870–871.
43. Першин С.М. Физический механизм подавления свечения атмосферных газов в плазме при двухимпульсном облучении поверхности // Квантовая электроника. 1989. Т. 16. С. 2518–2520.
44. Salle B., Lacour J.-L., Mauchien P., Fichet P., Maurice S., Manhes G. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated Martian atmosphere // Spectrochim. Acta B. 2006. Vol. 61. P. 301–313.
45. ESA's homepage for the AURORA ExoMars mission: www.esa.int/SPECIALS/Aurora/SEM1NVZKQAD_0.html

Приложение

Таблица п1. Спектральные постоянные атомных и ионных линий в спектрах образцов бронз (а), алюминиевых сплавов (б), нержавеющей сталей (в)

а					
Элемент	Длина волны, нм	A_{ki}	E_i , эВ	E_k , эВ	g_k
1	2	3	4	5	6
Cu I	510.55	1.95×10^7	1.39	3.82	1
	511.19	1.05×10^7	5.57	7.99	2
	515.32	1.03×10^7	3.79	6.19	20
	521.82	1.22×10^8	3.82	6.19	4

1	2	3	4	5	6	
Sn I	257.16	4.77×10^7	1.07	5.89	5	
	259.44	3.36×10^7	1.07	5.85	5	
	266.12	1.61×10^7	0.21	4.87	3	
	286.33	5.40×10^7	0.23	4.33	3	
Zn I	256.78	4.08×10^6	4.08	8.91	5	
	267.05	1.60×10^6	4.01	8.65	1	
	472.21			6.65		
Pb I	363.96	3.20×10^7	0.97	4.38	3	
	367.15	1.11×10^8	2.66	6.04	5	
	368.35	1.70×10^8	0.97	4.33	3	
	373.99	8.30×10^8	2.66	5.98	1	
	405.78	8.90×10^7	1.39	4.37	7	
<i>б</i>						
Al I	308.215	6.30×10^7	0.0	4.02	4	
	309.271	7.40×10^7	0.01	4.02	4	
	394.401	4.93×10^7	0.0	3.14	2	
	396.152	9.80×10^7	0.01	3.14	2	
Li I	460.301	2.30×10^7	1.84	4.54	6	
	610.354	5.97×10^7	1.84	3.87	6	
Mg I	285.213	4.91×10^8	0.0	4.34	3	
	383.230	6.74×10^7	2.71	5.94	3	
	383.829	1.61×10^8	2.71	5.94	5	
	517.268	3.37×10^7	2.71	5.10	3	
	518.360	5.61×10^7	2.72	5.10	3	
Mg II	279.551	2.60×10^8	0.0	4.43	4	
	279.802	4.79×10^8	4.43	8.86	6	
<i>в</i>						
Cr I	396.368	1.30×10^8	2.54	5.67	15	
	396.974	1.20×10^8	2.54	5.67	13	
	398.390	1.05×10^8	2.54	5.65	9	
	399.110	1.07×10^8	2.54	5.65	7	
	433.755	5.48×10^6	0.96	3.83	5	
	433.943	6.92×10^6	0.98	3.83	7	
	434.450	1.10×10^7	1.00	3.85	9	
	435.174	1.20×10^7	1.03	3.88	11	
	435.962	5.40×10^6	0.98	3.83	5	
	437.126	4.10×10^6	1.00	3.84	7	
	Fe I	370.556	3.22×10^6	0.052	3.39	7
		370.925	1.56×10^7	0.91	4.25	7
		371.994	1.62×10^7	0	3.33	11
372.762		2.25×10^7	0.96	4.28	5	
373.486		9.02×10^7	0.85	4.17	11	
373.713		1.41×10^7	0.052	3.36	9	
374.556		1.15×10^7	0.087	3.39	7	
374.589		7.33×10^6	0.12	3.43	3	

1	2	3	4	5	6
	374.826	9.15×10^6	0.11	3.41	5
	382.782	1.05×10^8	1.55	4.79	5
	376.554	9.8×10^7	3.23	6.52	15
Fe II	272.754	8.5×10^7	1.04	5.58	4
	273.073	2.5×10^7	1.07	5.61	4
	273.954	1.9×10^8	0.98	5.51	8
	274.638	1.9×10^8	1.07	5.58	6
	276.181	1.1×10^7	1.09	5.58	4
Mn I	279.482	3.7×10^8	0.0	4.43	8
279.48	279.827	3.6×10^8	0.0	4.43	6
	280.108	3.7×10^8	0.0	4.42	4
Ni I	344.625	4.4×10^7	0.11	3.71	5
344.62	345.289	9.8×10^6	0.10	3.69	7
	345.846	6.1×10^7	0.21	3.79	5
	347.254	1.2×10^7	0.11	3.68	7
	349.295	9.8×10^7	0.10	3.65	3
	351.034	1.2×10^8	0.21	3.74	1
	471.441	4.6×10^7	3.38	6.01	11
Si I	288.158	1.89×10^8	0.78	5.08	3
288.16					