

# 预烧蚀双脉冲激光诱导 Fe 等离子体发射光谱的实验研究

王 琦 梁云仙 陈兴龙 王静鸽 杨 阳 倪志波 董凤忠

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

**摘要** 采用预烧蚀双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)技术对 Fe 元素的发射光谱开展实验研究。通过比较单脉冲(SP)和双脉冲(DP)激发的等离子体光谱,发现采用预烧蚀 DP 烧蚀样品可以提高光谱信号的强度;以预烧蚀 DP-LIBS 信号的增强程度为对象,研究光谱增强程度随两束激光脉冲间隔在 $-102\sim 0\ \mu\text{s}$ 的变化,发现两脉冲间隔为 $-9\ \mu\text{s}$ 时,Fe 原子谱线的增强程度最大,信号增强了 6.5 倍。谱线半峰全宽(FWHM)的变化反映了电子密度的变化,实验研究并分析了谱线 FWHM 随两脉冲间隔和采集延时的变化。对增强程度随延时的变化进行研究,发现两脉冲间隔不同,增强程度随采集延时的变化也不同。

**关键词** 光谱学;预烧蚀;双脉冲;激光诱导击穿;等离子体光谱;信号增强

中图分类号 O536 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.1215001

## Experimental Investigation on Pre-Ablation Dual-Pulse Laser-Induced Fe Plasmas

Wang Qi Liang Yunxian Chen Xinglong Wang Jingge

Yang Yang Ni Zhibo Dong Fengzhong

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

**Abstract** Pre-ablation double-pulse (DP) is applied to induce Fe plasmas, and the emission spectrum is investigated. Spectra intensities are compared using single-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (SP-LIBS) and pre-ablation double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (DP-LIBS). The signal intensity is enhanced largely by pre-ablation DP-LIBS excitation compared to SP-LIBS. Signal enhancement acts as object of study. The influence of the delay between the two laser pulses ( $-102\sim 0\ \mu\text{s}$ ) is investigated, and enhancement reaches maximum at  $-9\ \mu\text{s}$ , and 6.5 times enhanced signal is observed in atomic line. Electron density is reflected by spectral line of full width at half maximum (FWHM). FWHM is studied with the delay between the two laser pulses and the gate delay time. A correlation between the increases in emission lines intensities and the gate delay time is established in pre-ablation DP approach. Difference of the delay between the two laser pulses, intensity enhancement versus the gate delay time is different.

**Key words** spectroscopy; pre-ablation; double-pulse; laser-induced breakdown; plasma spectra; signal enhancement

**OCIS codes** 300.6365; 300.6210; 300.2140

## 1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种有应用价值

的成分检测技术,能够实现实时、快速在线检测,无需对样品预处理,可同时测量多种元素等优点,能够

收稿日期: 2011-08-02; 收到修改稿日期: 2011-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(11075184)资助课题。

作者简介: 王 琦(1983—),男,博士研究生,主要从事激光诱导击穿光谱在冶金行业应用方面的研究。

E-mail: wangqi1983@126.com

导师简介: 董凤忠(1966—),男,研究员,博士生导师,主要从事光纤传感、高灵敏气体在线检测和光机电一体化新技术用于工业过程控制、环境监测和节能减排减灾等方面的研究。E-mail: fzdong@aiofm.ac.cn(通信联系人)

对各种气体、液体和固体同时进行分析。随着激光器和光谱仪性能等的迅速提升,LIBS技术已被广泛应用于工业检测<sup>[1~3]</sup>、环境污染检测<sup>[4]</sup>、考古分析<sup>[5,6]</sup>、空间开发研究<sup>[7]</sup>及农业卫生检测<sup>[8,9]</sup>等领域。

虽然 LIBS 技术具有很多的优点,但是相对于其他成熟传统的分析技术,例如 X 射线荧光光谱分析(XRFA)和电感耦合等离子体-原子发射光谱分析技术(ICP-AES),LIBS 技术进行定量分析仍具有很大的限制,这主要是由于 LIBS 相对差的灵敏度和重复性造成的。为了提高 LIBS 技术分析的灵敏度,国内外开展了大量的研究工作,发现采用两束激光对样品分析可大大降低分析元素的检测限,增强发射信号,提高测量精度<sup>[10]</sup>。双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)分析分为共线结构和垂直结构,共线结构<sup>[11,12]</sup>采用的两束激光脉冲是共线的,通过同一个聚焦系统把激光能量聚焦到样品的同一点,但两束激光脉冲激发样品的时间有一定的间隔。垂直结构可以分为两种情况:预烧蚀和再加热,预烧蚀<sup>[13~15]</sup>和再加热<sup>[15,16]</sup> DP-LIBS 采用的两束激光,一束平行于样品,一束垂直于样品,但是两种结构采用的两束激光的脉冲先后不同。

国外对共线 DP-LIBS 分析研究较多,但是对于垂直结构的研究相对较少。本文主要开展预烧蚀 DP-LIBS 的信号增强的实验研究。研究了脉冲间隔对 DP-LIBS 光谱信号增强程度的影响以及在不同的脉冲间隔下,DP-LIBS 信号相对于单脉冲 LIBS (SP-LIBS)信号的增强程度随采集延时的变化。为了研究双脉冲(DP)对电子密度的影响,最后开展了对光谱的半峰全宽(FWHM)随两脉冲间隔和采集延时变化的研究。

## 2 实验系统

DP-LIBS 实验系统主要包括两台 Big sky 公司生产的调 Q Nd:YAG 激光器和安道尔公司生产的中阶梯光栅光谱仪(ME5000),实验结构如图 1 所示。两台 Nd:YAG 激光器的工作波长都为 1064 nm,单脉冲(SP)输出能量为 0~50 mJ 可调,脉冲宽度为 6.4 ns 和 7.1 ns,工作频率 0.1~20 Hz 可调。光谱仪的分辨率是  $\Delta\rho=5000$ ,光谱响应范围是 220~900 nm,光谱仪安装了 ICCD 探测器(Istar,DH734),像素为 1024 pixel×1024 pixel。采用美国 Stanford research systems 公司生产的 DG645 数字延时脉冲发生器来控制两束激光脉冲

的时间间隔以及触发中阶梯光栅光谱仪,控制激光脉冲和光谱仪之间的延时时间。

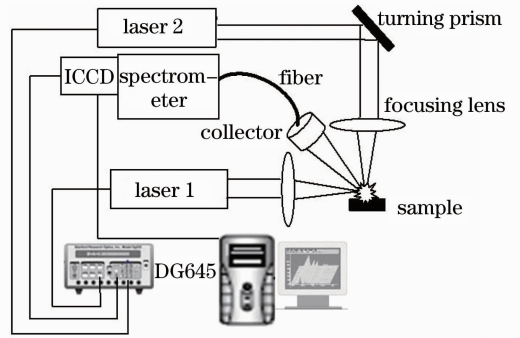


图 1 预烧蚀 DP-LIBS 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic setup of pre-ablation DP-LIBS experiment system

SP-LIBS 采用激光器的能量为 40 mJ,DP-LIBS 实验采用的两台激光器的能量都为 40 mJ,第一束激光平行于样品的表面通过焦距为 70 mm 的凸透镜聚焦,焦点位于样品表面上 1 mm 左右,第二束激光采用焦距为 70 mm 的凸透镜聚焦,焦点位于样品表面下 3 mm 处。光谱信号采集器的收集角度与两束激光都成 45°。钢样被放置到可转动的工作平台上,通过转动平台使激光对样品的不同点进行烧蚀,既保证采集到的光谱能够代表整个样品的含量,同时避免激光连续对样品同一点烧蚀。

## 3 结果分析

DP-LIBS 采用两束脉冲激光,其中第一束激光通过聚焦透镜把激光能量聚焦到样品表面,击穿样品表面的空气,改变样品表面的环境以及对样品表面也有一定的加热,但是没有激发出等离子体。延时一段时间,第二束激光通过聚焦透镜把激光能量聚焦到样品表面以下,对样品烧蚀并激发等离子体,发射原子谱线。由于设定以第二束烧蚀样品的激光脉冲时间作为参考,所以两束激光脉冲延时的时间是负值,采集光谱的延时也是以第二束激光作为参考。

### 3.1 SP 和预烧蚀 DP 激发光谱信号强度对比

SP 和 DP 烧蚀钢样发射等离子体的谱线对比如图 2 所示。实验采用两束激光的脉冲间隔为  $-8 \mu\text{s}$ ,采集延时为  $2 \mu\text{s}$ ,采集门宽为  $1 \mu\text{s}$ 。图 2 是 400~430 nm 波段的谱图。DP 相对于 SP 激发的光谱强度有了很大的提高。尤其对一些非常弱的谱线增强程度更明显。如图中钢样的微量元素 Mn 和 Cr 的谱线:Mn I:403.07 nm,Cr II: 425.43 nm 和

427.48 nm, SP-LIBS 激发出来的信号非常微弱,但是采用 DP-LIBS 光谱强度得到了很大的增强。采用 DP-LIBS 可以提高微量元素检测的能力,能够更加全面地检测样品中元素的谱线,有利于对样品进行定性和定量分析。DP-LIBS 相对于 SP-LIBS 光谱强度有了很大的提高,这是由于第一束激光的影响,改变了样品表面的环境,有利于第二束激光对样品的烧蚀,从而增大了样品的烧蚀量和等离子体体积,光谱信号的强度得到了很大的增强。

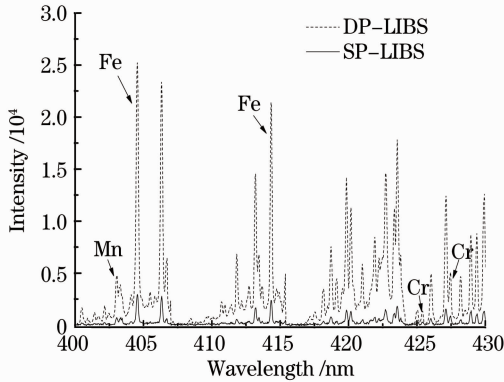


图 2 SP 和预烧蚀 DP 激发钢样的光谱图

Fig. 2 Emission spectra of steel under SP-LIBS and DP-LIBS excitation

### 3.2 两束激光脉冲间隔对光谱信号的影响

在 DP-LIBS 实验中,两束激光的脉冲间隔  $\Delta t$  是研究 DP-LIBS 重要参数。研究  $-102 \sim -0.5 \mu s$  的光谱图,采集延时时间为 0.6, 0.8 和 1.0  $\mu s$ ,每次采集累加 20 幅光谱图。DP-LIBS 信号的增强程度随  $\Delta t$  变化如图 3 所示。图 3 采用原子线 FeI:495.73 nm 作为分析对象,可以发现对于不同的采集延时,谱线的增强程度随  $\Delta t$  具有相同的变化趋势,只是增强程度有所不同。从  $-9.0 \sim -0.5 \mu s$  谱线增强程度迅速线性增加,从  $-16 \sim -10 \mu s$  谱线增强程度快速减小,从  $-30 \sim -16 \mu s$  信号增强程度有所增加,在  $-30 \mu s$  左右出现了一个微小的峰,然后增强程度随两脉冲间隔缓慢减小,直到第一束激光的影响完全消失,此时 DP 产生的信号和 SP 产生的信号相同。在不同的采集延时下,谱线增强最大值都出现在  $\Delta t$  为  $-9 \mu s$ ,增强程度为 6.5 倍左右。相对于采集延时为 0.6  $\mu s$  和 0.8  $\mu s$ ,采集延时为 1  $\mu s$  时,谱线的增强程度最大。

不同原子线的增强程度随  $\Delta t$  变化如图 4 所示,选取了 Fe 元素的 4 个不同原子谱线 (495.73, 492.05, 489.14 和 438.35 nm) 来研究,4 条谱线的增

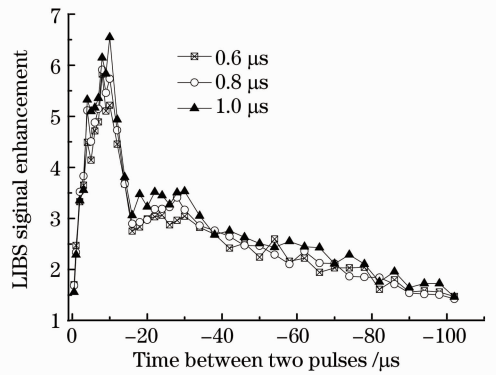


图 3 预烧蚀 DP 产生的发射谱线增强程度随  $\Delta t$  的变化

Fig. 3 Increases in intensity of spectral line versus  $\Delta t$  for double excitation

强程度随具有相同的变化趋势,谱线增强程度最大值都出现在两激光脉冲间隔为  $-9 \mu s$ ,然后缓慢减少,直到第一个激光脉冲的影响消失。由于上能级是影响预烧蚀 DP-LIBS 的另一个重要因素,所以谱线的上能级越高,谱线强度增加的程度越大<sup>[14]</sup>。在 Fe 的 4 条谱线 495.73, 492.05, 489.14 和 438.35 nm 的上能级分别为 5.35, 5.35, 5.39 和 4.31 eV。由图 4 可见,两脉冲间隔在  $-102.0 \sim -0.5 \mu s$  之间原子线 FeI: 489.14 nm 的谱线增强程度最大, FeI: 438.35 nm 的增强程度最小, FeI: 495.73 nm 和 FeI: 492.05 nm 谱线的上能级相同 (5.35 eV), 两条谱线的增强程度相差不多。

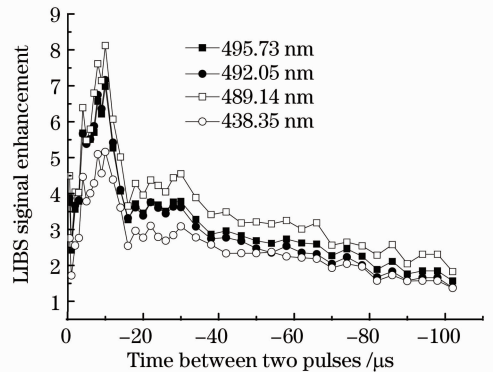


图 4 DP 激发的 4 条谱线的增强程度随  $\Delta t$  的变化  
Fig. 4 LIBS emission enhancement versus  $\Delta t$  using pre-ablation double excitation for four lines

### 3.3 增强程度随采集延时的变化

DP-LIBS 光谱强度随采集延时的变化如图 5 所示,采集延时从 0.6  $\sim$  2.2  $\mu s$ ,每幅图累加 30 次,门宽为 1  $\mu s$ ,脉冲间隔的变化从 0  $\sim$   $-50 \mu s$ ,选取钢样中的 FeI: 489.12 nm 为研究对象,对于不同  $\Delta t$ ,信号强度随采集延时的变化是不同的,  $\Delta t$  越小,信

号强度随采集延时的衰减速率越慢。这是由于第一束激光对样品表面气体烧蚀,改变样品表面气体环境所致。

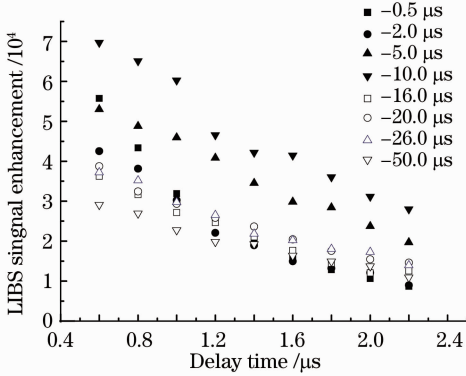


图 5 在不同两脉冲间隔下,信号强度随采集延时的变化  
Fig. 5 Signal intensity versus the gate delay time at different delays between the two pulses

相对于第一束激光产生的光谱信号,DP-LIBS 产生的光谱信号增强程度随采集延时变化如图 6 所示,信号的增强程度对于不同的  $\Delta t$  有不同的变化趋势,对于  $\Delta t$  为 0, -0.5 和 -2  $\mu\text{s}$  时,信号的增强程度随采集延时是逐渐减小的;当  $\Delta t$  为 -5, -10 和 -16  $\mu\text{s}$  时,增强程度随延时是先增大然后减少。对于  $\Delta t$  为 -20, -26 和 -50  $\mu\text{s}$  时,增强程度随采集延时变化小,基本保持不变。这可能是由于第一束激光对样品表面的影响:在两脉冲间隔大的时候,第一束激光在样品表面形成一个稀薄气体的环境<sup>[12]</sup>,第二束激光产生的等离子体在这样的环境中扩散快,等离子体衰减也比较快。当两脉冲间隔变小时,第一束激光对样品表面气体的影响变小,等离子体的演化过程和 SP 的演化过程相同。所以当脉冲间隔变小时,增强程度随采集延时变化较小。

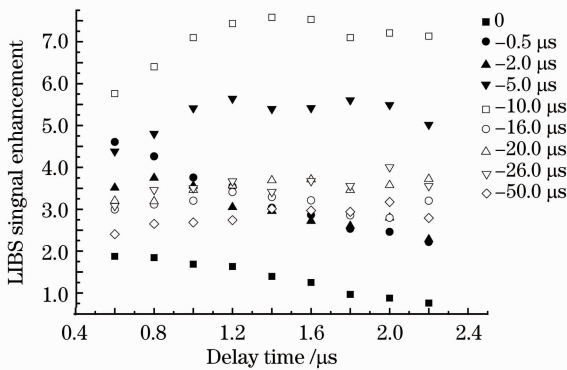


图 6 在不同的脉冲间隔下,信号的增强程度随采集延时变化

Fig. 6 LIBS signal enhancement versus the gate delay time at different delays between the two pulses

### 3.4 光谱的 FWHM 随两脉冲间隔和采集延时的变化

激光诱导样品产生的电子密度和谱线的 FWHM 关系为<sup>[17]</sup>

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega \frac{N_e}{10^{16}}, \quad (1)$$

式中  $\Delta\lambda_{1/2}$  为谱线的 FWHM,  $N_e$  为电子密度,  $\omega$  为电子碰撞参数,它与电子温度有关,是电子温度的慢变化函数。所以在温度变化不大的情况下,谱线的 FWHM 几乎随电子密度线性变化。所以可以通过谱线 FWHM 的变化来反映电子密度的变化。

谱线 FWHM 随  $\Delta t$  变化如图 7 所示,  $\Delta t$  的变化从 -102 ~ -0.5  $\mu\text{s}$ , 对采集延时为 0.8  $\mu\text{s}$  和 1.0  $\mu\text{s}$  的谱线 FWHM 进行分析,在  $\Delta t$  从 0 ~ -60  $\mu\text{s}$ , 谱线的 FWHM 随  $\Delta t$  减小而下降,当  $\Delta t$  小于 -60  $\mu\text{s}$ , 谱线的 FWHM 随两脉冲间隔无明显的变化。这反映了电子密度随  $\Delta t$  的变化趋势。从整个的过程来看,采集延时为 1.0  $\mu\text{s}$  时谱线的 FWHM 大于 0.8  $\mu\text{s}$ 。由于第一束激光的影响,在  $\Delta t$  从 0 ~ -60  $\mu\text{s}$ , 电子密度迅速减小,但是随着两脉冲间隔进一步的减小,当  $\Delta t$  小于 -60  $\mu\text{s}$  样品表面的环境逐渐与周围气体相同时,在其他条件不变的情况下,激光烧蚀样品产生的电子密度也基本相同。

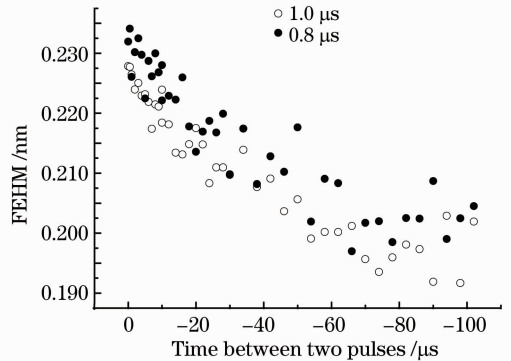


图 7 FWHM 随两激光脉冲间隔变化

Fig. 7 FWHM versus time between two pulses

谱线的 FWHM 随采集延时变化如图 8 所示,采集延时从 0.6 ~ 2.2  $\mu\text{s}$  变化,  $\Delta t$  为 -1, -6, -10, -20, -30 和 -40  $\mu\text{s}$ 。对于不同的采集延时,FWHM 随  $\Delta t$  变化是不同的,对于两脉冲间隔为 -1  $\mu\text{s}$  时,FWHM 随采集延时变化最快,对于  $\Delta t$  为 -40  $\mu\text{s}$  时,在 0.6 ~ 1.2  $\mu\text{s}$  范围,FWHM 随采集延时呈线性减少,但是在采集延时大于 1.2  $\mu\text{s}$  时,FWHM 随采集延时没有明显的变化。从 -40 ~ -1  $\mu\text{s}$ , FWHM 随采集延时变化的衰减速度越来越小。对于  $\Delta t$  从 -30 ~ -1  $\mu\text{s}$  时,由于第一束激光对样品表



面的影响,所以电子密度随延时迅速减小。当脉冲间隔为 $-40\ \mu\text{s}$ 时,第一束激光的影响已经变弱,周围环境的粒子会与第二束激光激发产生的等离子体进行碰撞,从而限制了等离子体的体积,电子密度的衰减速率变小。

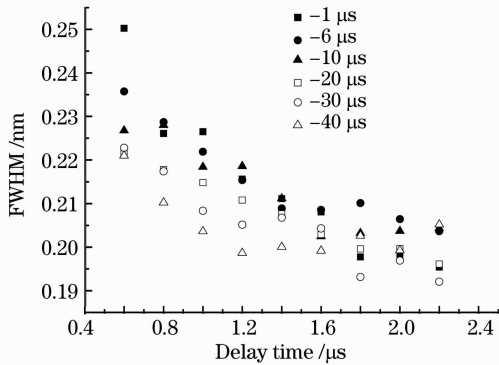


图 8 在不同的两脉冲间隔下,FWHM 随采集延时变化

Fig. 8 FWHM changes with the gate delay time at different  $\Delta t$

## 4 结 论

以钢样为分析研究对象,对预烧蚀 DP-LIBS 分析方法进行了实验研究。相对于 SP,采用 DP 信号得到了很大的提高。研究了增强程度和  $\Delta t$  的关系,发现预烧蚀 DP 产生的原子线的增强程度随  $\Delta t$  减小的变化:先迅速增大然后缓慢减少,谱线增强最大值出现在  $\Delta t$  为 $-9\ \mu\text{s}$ ,在 $-30\ \mu\text{s}$ 左右出现了一个小的峰值。研究了在不同的  $\Delta t$  下,光谱强度和增强程度随采集延时的变化不同。研究了谱线 FWHM 随两脉冲间隔的变化以及在不同的  $\Delta t$  下谱线 FWHM 随采集延时的变化。这些现象都反映了不同的脉冲间隔对等离子体演化的影响。

## 参 考 文 献

- 1 D. L. Death, A. P. Cunningham, L. J. Pollard. Multi-element analysis of iron ore pellets by laser-induced breakdown spectroscopy and principal components regression [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, **63**(7): 763~769
- 2 Lu Yunzhang, Wang Jiasheng, Li Weilin *et al.*. Quantitative analysis of Si and Mg in ore sample using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2109~2114  
陆运章,汪家升,李威霖等.用激光诱导击穿光谱技术定量分析矿物样品中的 Si 和 Mg[J]. *中国激光*, 2009, **36**(8): 2109~2114
- 3 Sun Lanxiang, Yu Haibin, Cong Zhibo *et al.*. Quantitative analysis of Mn and Si of steels by laser induced breakdown spectroscopy combined with neural networks[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(9): 2757~2765  
孙兰香,于海斌,丛智博等.激光诱导击穿光谱技术结合神经网络定量分析钢中的 Mn 和 Si[J]. *光学学报*, 2010, **30**(9): 2757~2765

- 4 V. S. Burakov, N. V. Tarasenko, M. I. Nedelko *et al.*. Analysis of lead and sulfur in environmental samples by double pulse laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, **64**(2): 141~146
- 5 A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy methodology for the analysis of copper-based-alloys used in ancient artworks[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, **63**(5): 585~590
- 6 A. Erdem, A. Çilingiroğlu, A. Giakoumaki *et al.*. Characterization of Iron age pottery from eastern Turkey by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2008, **35**(9): 2486~2494
- 7 L. Lanza Nina, C. Wiens Roger, M. Clegg Samuel *et al.*. Calibrating the chemcam laser-induced breakdown spectroscopy instrument for carbonate minerals on Mars [J]. *Appl. Opt.*, 2010, **49**(13): C211~C217
- 8 Lidiane Cristina Nunes, Gilmar Antônia da Silva, Lilian Cristina Trevizan *et al.*. Simultaneous optimization by neuro-genetic approach for analysis of plant materials by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, **64**(6): 565~572
- 9 Edilene C. Ferreira, Eveline A. Menezes, Wladiana O. Matos *et al.*. Determination of Ca in breakfast cereals by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Food Control.*, 2010, **21**(10): 1327~1330
- 10 N. Jedlinski, G. Galbács. An evaluation of the analytical performance of collinear multi-pulse laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Microchemical Journal*, 2011, **97**(2): 255~263
- 11 Ji-hyun Kwak, Christoph Lenth, Christian Salb *et al.*. Quantitative analysis of arsenic in mine tailing soils using double pulse-laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, **64**(10): 1105~1110
- 12 G. Cristoforetti, S. Legnaioli, A. Salvetti *et al.*. Spectroscopic and shadowgraphic analysis of laser induced plasmas in the orthogonal double pulse pre-ablation configuration [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, **61**(3): 340~350
- 13 E. Asgill Michael, S. Brown Michael, Frische Kyle *et al.*. Double-pulse and single-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for distinguishing between gaseous and particulate phase analytes [J]. *Appl. Opt.*, 2010, **49**(13): C110~C119
- 14 C. Gautier, P. Fichet, D. Menut *et al.*. Quantification of the intensity enhancements for the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the orthogonal beam geometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, **60**(2): 265~276
- 15 J. Scaffidi, J. Pender, W. Pearman *et al.*. Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with combinations of femtosecond and nanosecond laser pulses [J]. *Appl. Opt.*, 2003, **42**(30): 6099~6106
- 16 M. A. Ismail, G. Cristoforetti, S. Legnaioli *et al.*. Comparison of detection limits, for two metallic matrices, of laser-induced breakdown spectroscopy in the single and double-pulse configurations [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, **385**(2): 316~325
- 17 M. Milan, J. J. Laserna. Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, **56**(3): 275~288

栏目编辑:李文誌