

利用脉冲激光预诱导激发产生增强等离子体及其性质的研究

翟 洋 朱日宏

(南京理工大学电子工程与光电技术学院, 江苏 南京 210094)

摘要 利用普通电焊枪对金属样品进行烧蚀时,由于温度限制,产生的激发等离子体无法满足局部热平衡条件,导致测量等离子体性质出现许多受限条件,如连续多帧光谱全噪声采样信号、基底效应影响和电子温度波动较大等。为解决此问题,提出利用一束短脉冲 Nd:YAG 激光器结合精密数字延时脉冲发生器的方法,让该短脉冲激光束平行于样品表面照射进行预激发,再通过电焊枪垂直于样品表面进行二次电离产生高温等离子体。实验结果表明,这种利用短脉冲激光预激发的方式所产生的等离子体特征光谱信号强度大幅增强和电子温度得到提高,最高可达 45 倍,同时连续采集时特征光谱全噪声信号帧数明显降低,信噪比也得到很好的提高。另外,还讨论了短脉冲激光预激发时间和光纤探测端面几何位置对测量结果的影响。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 短脉冲激光; 预激发; 等离子体; 电子温度

中图分类号 TH811.2 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/CJL201239.s103003

Pre-ablation Pulse Laser-Inducted Breakdown Spectroscopy Technology for Enhanced Ablation and Emission Plasma

Zhai Yang Zhu Rihong

(School of Electronic Engineering and Photoelectric Technology, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China)

Abstract The alloy sample ablation using a welding torch normally can not meet the local thermal equilibrium (LTE) standardization due to a relatively low burning temperature, thus this will lead to some detection limits, such as full-noise signals in consecutive samples, matrix effect and a fluctuated and inaccurate electronic temperature measurement, etc. A short-pulse laser (Nd:YAG) is brought in parallel to the sample surface and focused about 1 mm above it to form a pre-ablation spark for a few microseconds before the welding torch, which is focused orthogonally on the alloy sample, ablates the surface and forms the plasma and spectrum signals. With this method, large laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) signal enhancements, 45-fold most, as well as enhanced signal-to-noise ratio and electronic temperature, are observed comparing to the signal generated by a welding torch only. Also, the results affected by the negative delay time of this pre-ablation short-pulse laser and the geometric position of the detective optical fibers are also discussed.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); short-pulse laser; pre-ablation spark; plasma; electronic temperature

OCIS codes 300.6360; 300.2530; 140.3450

1 引 言

自从 1962 年由 Brech 等^[1]首次采用激光作为

原子发射光谱的激发源,这种激光微发射光谱分析 (LEMSA)技术就是今天用途广泛的激光诱导击穿

收稿日期: 2011-07-18; 收到修改稿日期: 2011-09-05

基金项目: 重点实验室基金(9140C300101080C30)资助课题。

作者简介: 翟 洋(1985—),男,博士研究生,主要从事基于光学瞬态温度测试方面的研究。

E-mail: optic_njust@126.com

导师简介: 朱日宏(1964—),男,博士,教授,主要从事精密光学测试方面的研究。E-mail: zhurihong@mail.njust.edu.cn (通信联系人)

光谱(LIBS)法的雏形。LIBS在元素成分分析应用非常广泛,其最大优势在于这种技术几乎可以应用到任何基底材料的探测中,而且无需对被检测材料进行预处理,另外还具有操作便捷、损伤阈值低、非接触式测量以及快速简单得到精确结果的特点^[2~5]。因此这项技术也广泛应用在军事中地雷探测和炸药残留识别、材料分析、环境监测、工业成产控制、考古学和生物医学等领域^[6~8]。

虽然具有以上这些优势,但是LIBS技术仍然存在一些目前较难以解决的问题,例如虽然通过激光诱导可以很容易产生激发等离子体,但是相同的激发等离子体的电离状态和烧蚀状态都很难复现^[9];另外,采用其他的激发方式如焊枪烧蚀,火药爆炸时,由于诱导能量相对脉冲激光要小很多,导致这种激发情况下产生的等离子体性质不满足局部热平衡(LTE)条件,因此在利用经典的波尔兹曼直线拟合和洛伦兹线形拟合计算光谱展宽,并分别计算等离子体电子温度和电子密度数时会出现较大误差,同时还会出现较明显的自吸收峰等不良情况。因此,由Peppers等^[10,11]提出的利用高温电火花预激发的方式改善和增强激发光谱信号可以看成是最早的双激发源产生高温等离子体的例子。这种通过辅助电火花对一块铜合金进行预激发再由一束脉冲激光进行二次电离诱导击穿光谱的方法得到的光谱信号强度是原先的15倍,同时自吸收现象也得到了

明显的抑制。

本文提出利用一束短脉冲Nd:YAG激光器平行于待测合金表面放置,并通过一块准直物镜将光束聚焦后平行掠过样品表面,光束距离样品表面1~2 mm,用来预激发在光束聚焦处合金表面产生等离子体蒸气团“薄膜”。但是由于该激光束离样品表面有一定的距离,其只对样品表面进行预加热,还不足以产生能被探测到的等离子体光谱辐射。随后利用高压电焊枪垂直于刚刚预激发样品表面处进行烧蚀产生等离子体并且通过光谱仪观察到大幅增强的激发等离子体光谱信号。短脉冲激光和高压焊枪的工作时间间隔由精密计时器控制,通过控制器时间调节发现,短脉冲激光器必须至少提前1 μs照射才可以观察到明显的等离子体增强光谱信号。同时,控制精密计时器得到了几组不同的短脉冲激光预激发和延时激发时间下的等离子体特征光谱信号强度、激发温度的时间变化曲线,以及在同一时刻下接收光纤在不同安放位置下的特征光谱信号强度、激发温度的时间变化曲线。综合阐述了短脉冲激光预诱导激发产生增强等离子体的特性。

2 实验装置

利用短脉冲Nd:YAG激光器进行预诱导激发结合高压焊枪产生增强等离子体实验装置示意图如图1所示。

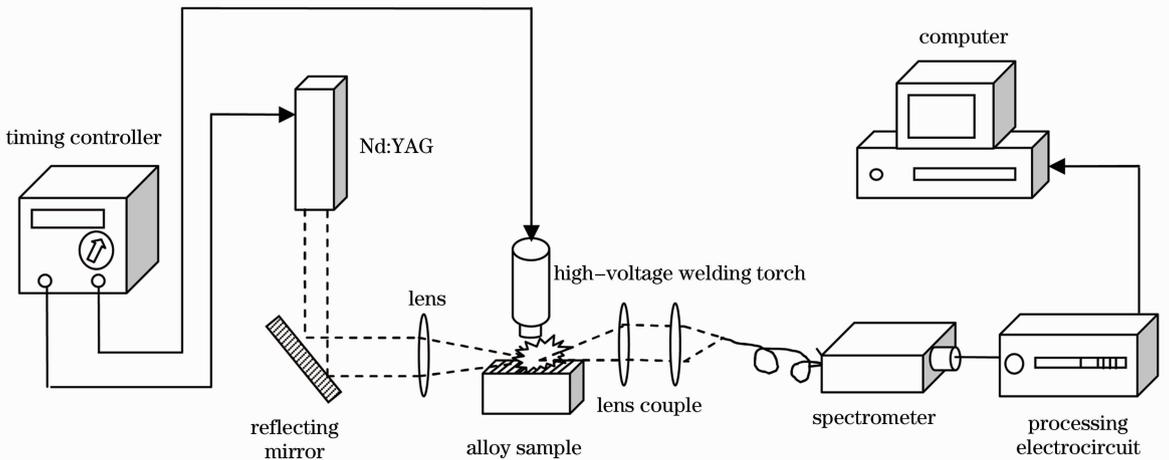


图1 利用短脉冲Nd:YAG激光器进行预诱导激发结合高压焊枪产生增强等离子体实验装置示意图

Fig. 1 Experimental setup of the pre-ablation LIBS system using a short-pulse Nd:YAG laser and a high-voltage welding torch to generate enhanced plasma spectrum

利用一个可精密调节的数字延时脉冲发生器(Stanford Instrument-DG535)分别控制短脉冲Nd:YAG激光器(Continuum Minilite II)和高压电焊枪

(Panasonic YC-200BL1HDE)的工作触发时刻。该数字延时脉冲发生器最小可调延时分辨率达到5 ps,短脉冲Nd:YAG激光器脉冲能量在50 mJ,重

复频率为 5 Hz。高压电焊枪工作功率为 4.5 kW。工作时,短脉冲 Nd:YAG 激光器发出的光束经过一块平面反射镜平行于合金样品表面照射,并通过一块聚焦透镜($f=100$ mm)后会聚,焦点位置位于合金样品表面上方 1 mm 左右,经过数字延时脉冲发生器的调整,高压电焊枪在延时一段时间后开始工作,在脉冲激光器会聚焦点位置处垂直对样品表面进行烧蚀。产生的烧蚀电离离子体火焰光束通过一对透镜($f=135$ mm)会聚后通过一束光纤束接收(数值孔径为 0.22)并传导进入一台光栅光谱仪(Ocean Optics USB4000-VIS-NIR)和一台 CCD(Toshiba TCD1304AP 线阵 CCD)光电转换后变成电信号,CCD 探测器的门延时时间控制为高压电焊枪工作触发时刻后 $5\ \mu\text{s}$,积分时间控制为 8.5 ms。最后经过一系列整流、放大和滤波等处理后进入计算机处理得到结果。在分析激发等离子体特征光谱性质及其电子温度时,考虑选取的 Cu 元素的光谱谱线波长一方面要有足够的信号强度以及明显的增强效应,另外一方面要考虑到该谱线波长落在光栅光谱仪和光纤束较为理想的光谱效率曲线波段内。

3 实验结果和分析

根据相关的文献结论,通过激光预诱导激发产生的等离子体增强光谱实验结果与同种类型测试样

品间的基本属性,如不同金属之间熔点、硬度、热传导和密度等,无任何关系^[12]。但是,对于不同材料类型的测试样品,如铜合金和玻璃材料,利用激光预诱导激发产生的等离子体光谱增强在玻璃材料里有着更为明显的放大效果^[13]。另外,对于不同金属基底材料,以往利用电焊枪进行相关的实验也得到了类似的结果^[10,11]。因此,在这里测试的对象是一块合金,所以可以假定其中各种不同的金属成分在相同的高压电焊枪和强脉冲激光实验条件下激发的等离子体光谱情况不存在由于基本属性不同而导致的实验结果的差异。这里只讨论在同一测试对象利用相同测试条件下的等离子体光谱增强效果与短脉冲激光触发时刻、光纤测试角度下的关系,以及在各自条件下激发温度的大小。

3.1 等离子体光谱增强

图 2 所示的是短脉冲激光在提前电焊枪触发时刻 $25\ \mu\text{s}$ 工作,光纤接收端在样品正上端 2 mm 处工作条件下得到的等离子体光谱增强对比示意图。其中靠近下方横轴的曲线是未经过短脉冲激光预诱导只用电焊枪烧蚀金属合金表面得到的平均光谱曲线强度大小,而在上方的曲线则是通过短脉冲激光预诱导再由电焊枪烧蚀工作而得到的平均光谱曲线强度大小。

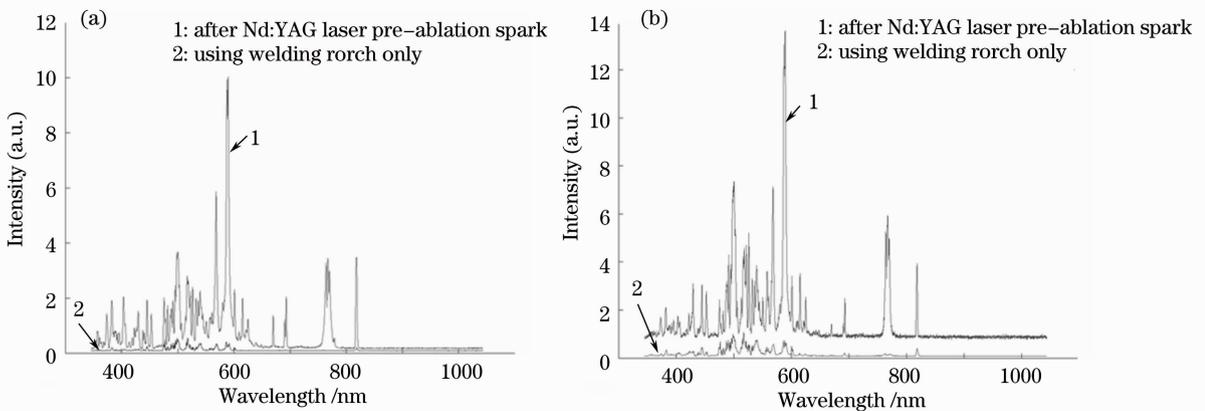


图 2 光谱强度曲线对比图。(a)光纤接收端在样品正上方 2 mm 处;(b)光纤接收端在样品水平 90° 方向 2 mm 处
Fig. 2 Comparing curves of spectral intensity. (a) Detective optical fiber is 2 mm above the sample; (b) detective optical fiber is 2 mm vertical to the sample in the same plane with the sample

图 2(a)为光纤接收端面置于样品正上方 2 mm 处,图 2(b)为光纤接收端面置于样品水平 90° 方向 2 mm 处。工作时 CCD 一共采样 255 frame,其中有效数据 84 frame;使用短脉冲激光预诱导激发方法再利用电焊枪二次烧蚀工作时 CCD 一共采样 264 frame,其中有效数据 176 frame。而光纤接收端

在合金样品表面侧方位置时,仅使用电焊枪烧蚀方法产生等离子体工作时 CCD 一共采样 225 frame,其中有效数据 79 frame;使用短脉冲激光预诱导激发方法再利用电焊枪二次烧蚀工作时 CCD 一共采样 236 frame,其中有效数据 162 frame。因此在利用短脉冲激光进行预诱导激发这种方法有效克服了

单一使用高压电焊枪烧蚀金属样品得到的等离子体光谱信号采样全噪声问题,大大提高了后续测试结果的精度。

另外,从图 2 可以明显看出利用短脉冲激光进行预诱导激发再进行电焊枪烧蚀所产生的等离子体光谱信号有着明显的增强,但是并不是所有的特征谱线的光谱增强放大倍数都相同。从表 1 选取的

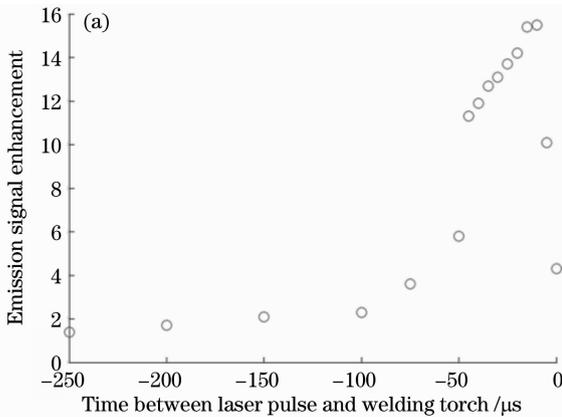
表 1 Fe 元素四根特征谱线光强增强情况

Table 1 Emission signal enhancement of 4 different characteristic spectral lines of Fe I

Iron lines /nm	Maximum top signal enhancement	Maximum side signal enhancement	Upper energy level / cm^{-1}
449.56	7.4 ± 0.8	10.2 ± 1.1	51294.220
492.43	14.5 ± 1.3	18.6 ± 2.6	60533.113
512.37	6.6 ± 0.5	7.0 ± 1.5	46135.820
521.46	8.0 ± 0.9	11.1 ± 2.2	53808.356

3.2 预激发短脉冲激光触发时间对激发等离子体光谱增强和激发温度的影响

通过实验表明,预激发短脉冲激光的触发时刻的选择对等离子体特征光谱增强有着重要的影响,如



Fe 元素的 4 根特征谱线的光谱强度增强倍数情况可以看出,光纤在样品侧方接收观测得到的光谱信号增强较光纤在样品正上方接收得到的光强增强更为明显。另外发现,无论哪一种光纤位置接收方式,在该特征谱线下的原子高能级激发态的能量 E_k 越大,其增强效果越明显。

图 3 所示。其中横轴表示 Nd:YAG 激光器和电焊枪触发时刻间隔,由于短脉冲激光器是提前触发,因此时间间隔符号为负号。纵轴表示 Fe I:492.43 nm 的特征光谱光强增强倍数。

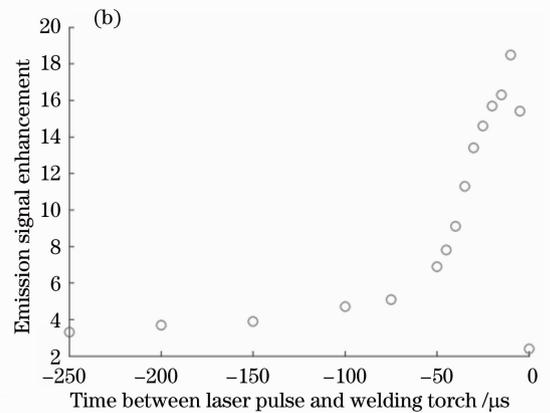


图 3 利用激光预诱导激发得到的 Fe I:492.43 nm 特征光谱增强情况随触发时间间隔的变化情况。(a)光纤接收端面置于样品正上方 2 mm 处;(b)光纤接收端面置于样品水平侧方向 2 mm 处

Fig. 3 Emission signal enhancement of Fe I:492.43 nm at different pulse intervals between the Nd:YAG laser and welding torch, with detective optical fiber 2 mm from the top (a) and side (b) of the sample

图 3(a)为光纤接收端面置于样品正上方 2 mm 处,图 3(b)为光纤接收端面置于样品水平 90°方向 2 mm 处。从结果可以看出,一方面,光纤在待测样品侧方接收得到的特征光谱信号增强大小要比在正上方得到的效果要明显;另一方面,从触发时间间隔变化可以看出,短脉冲激光触发时刻过早或者过晚预诱导激发样品,得到的光谱增强信号都不够明显,这是因为如果过早地让短脉冲激光诱导激发(提前 100 μs 以上),在样品表面形成的等离子体蒸气团又很快扩散消失殆尽,导致随后的电焊枪火花无法烧蚀该等离子体蒸气团而产生不了明显的二次电离

增强效应;但如果激光预诱导时刻过晚(时间间隔小于 2.5 μs),就可以看做短脉冲激光器几乎与电焊枪同时工作,只有一个激发装置对样品进行等离子体激发,只是功率更高而已。因此在这种情况下所得到的光谱增强效应也不会明显。通过多次重复实验,得出最佳的脉冲间隔在 -15 ~ -5 μs 之间,在这段时间里得到的增强效果不仅明显,而且较为稳定。

另外,也研究在在该二次电离情况下激发温度的增强情况,以及激发温度两激发源时间间隔的影响。为了提高激发温度的测试精度,根据玻尔兹曼

直线拟合算法的要求,要求所采用的同一元素的特征光谱的高能级能量 E_k 相差尽可能大^[14]。因此结合 NIST 原子谱线参数表^[15] 以及实际谱线的强度情况,在这里计算激发温度采用的是表 1 中 4 根

Fe I 的特征光谱。得到的结果如图 4 所示。其中横轴表示 Nd:YAG 激光器和电焊枪触发时刻间隔,由于短脉冲激光器是提前触发,因此时间间隔符号为负号。纵轴表示计算得到的激发温度增加大小。

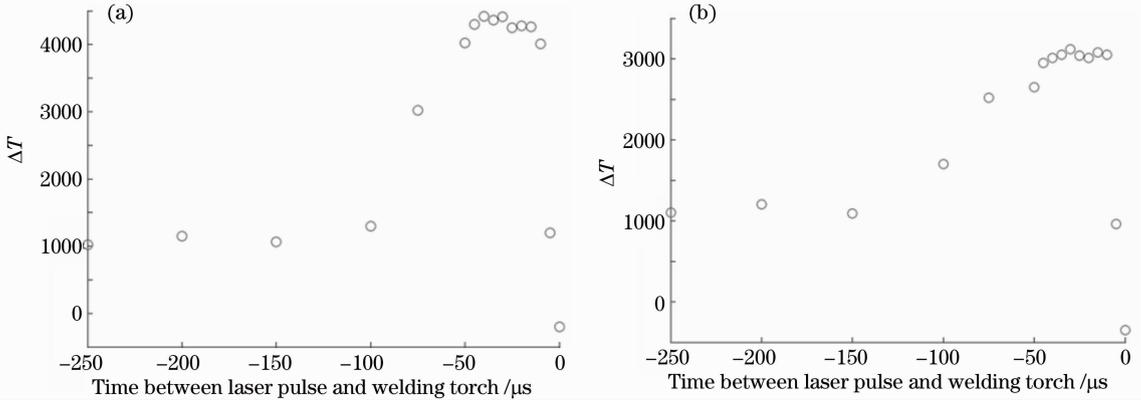


图 4 利用激光预诱导激发得到的等离子体平均激发温度增强情况随触发时间间隔的变化情况。(a)光纤接收端面置于样品正上方 2 mm 处;(b)光纤接收端面置于样品水平侧方向 2 mm 处

Fig. 4 Enhancement of average plasma temperature at different pulse interval between the Nd:YAG and welding torch, with detective optical fiber 2 mm from the top (a) and side (b) of the sample

图 4(a)为光纤接收端面置于样品正上方 2 mm 处,图 4(b)为光纤接收端面置于样品水平 90°方向 2 mm 处。从结果可以看出,和元素的特征光谱信号增强情况类似,通过短脉冲激光预激发诱导所产生的等离子体温度要比仅适用电焊枪烧蚀产生的等离子体温度有明显增强。仅使用高压电焊枪对金属样品进行烧蚀时,产生的等离子体激发温度平均在 6100~6500 K,而使用短脉冲激光预激发诱导后平均增幅最大达到 4280 K。另外,也很容易看出激发温度的增强情况也和短脉冲激光和电焊枪的激发时刻间隔有关,在 -50~-10 μs 这段间隔内激发温度增强效果不仅明显,而且大小保持较好的稳定性。而且根据光谱线形展宽计算和 McWhirter 提出的最小电子数密度判定准则^[16],在这段时间内该等离子体的热力学情况符合局部热平衡条件。

和特征光谱信号增强大小结论不同的是,光纤接收端在样品表面正上方得到的激发温度增幅大小要大于光纤接收端放置于在样品的侧面得到的结果,而特征光谱增强的结果的结论却和这相反。对于这个现象的解释,烧蚀所产生的火焰外焰温度最高,而外焰的区域一般集中在样品烧蚀处的正上方位置,在该位置的等离子体密度数更大^[5]。另外这也说明了特征光谱强度大小与激发温度大小和等离子体电子数密度不存在直接的线性关系。对于火焰温度观察情况将在后续的实验利用门栅式高速 CCD 快速成像得到电离火花光谱像进一步说明。

4 结 论

利用一束短脉冲强功率激光对样品表面进行预激发诱导后在其表面产生等离子体蒸气团“薄膜”,再利用其他激励源如电焊枪或者另一束短脉冲激光对该“薄膜”区域进行二次烧蚀电离,可以得到效果显著的增强等离子体特征光谱信号、电子密度数和激发温度。该现象与同种类型下样品基底材料的元素成分、熔点和硬度等基本属性无关,而与这两束激励源工作触发时间间隔和光纤接收端面的几何位置有着重要关系。通过实验数据表明,这种二次激发的方式不仅有效消除等离子体特征光谱采样全噪声的问题,而且能够很好满足局部热平衡条件,有效抑制等离子体光谱峰自吸收等现象,使得利用波尔兹曼直线拟合和洛伦兹线性拟合分别求解激发温度和电子数密度的精度得到良好的保证。在下面的工作中,将重点通过门栅式 CCD 对该二次激发电离样品表面火焰成像,来进一步说明等离子体扩散和激发温度之间的关系,同时将继续讨论等离子体特征光谱信号信噪比的优化情况。

参 考 文 献

- 1 F. Brech, L. Cross. Optical microemission stimulated by a ruby maser[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1962, **16**: 59
- 2 Wang Zhihong. Elements of Mineral Analysis Based on the LIBS Technology[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2006
王智宏. 激光诱导击穿光谱(LIBS)技术在矿物元素成分分析中的应用研究[D]. 北京交通大学, 2006
- 3 E. D. Lancaster, K. L. McNesby, R. G. Daniel *et al.*.

- Spectroscopic analysis of fire suppressants and refrigerants by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl. Opt.*, 1999, **38**(9): 1476~1480
- 4 Y. Kaga, S. Tsuge, K. Kitagawa *et al.*. Temporally resolved boltzmann plots and excitation temperatures of iron atoms in a helium radiofrequency atomization/excitation source for atomic emission spectrometry[J]. *Microchem. J.*, 1999, **63**(1): 34~42
- 5 Wu Jiyou. A study on the linear fit scheme of fine spectra for measurement of high temperature [J]. *J. Infrared & Millimeter Waves*, 1994, **6**(4): 1~3
吴继友. 细分光谱高温测温线性拟合方案的研究[J]. *红外与毫米波学报*, 1994, **6**(4): 1~3
- 6 L. Radziemski. From laser to LIBS the path of technology development [J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2002, **57**(3): 1109~1113
- 7 Jong-il Yun, Reinhardt Klenze, Jan-il Kim. Laser-induced breakdown spectroscopy for the on-line multielement analysis of highly radioactive glass melt. Part I: characterization and evaluation of the method [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2002, **56**(4): 437~447
- 8 Jong-il Yun, Reinhardt Klenze, Jae-il Kim. Laser-induced breakdown spectroscopy for the on-line multielement analysis of highly radioactive glass melt. Part II: analyses of molten glass samples[J]. *Appl. Spectrosc.*, 2002, **56**(7): 852~857
- 9 S. M. Angel, D. N. Stratis, K. L. Eland *et al.*. LIBS using dual- and ultra-short laser pulses[J]. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, **369**(3-4): 320~327
- 10 N. A. Peppers, E. J. Scribner, L. E. Alterton *et al.*. Q-switched ruby laser for emission microspectroscopic elemental analysis[J]. *Anal. Chem.*, 1968, **40**(8): 1178~1182
- 11 S. D. Rasberry, B. F. Scribner, M. Margoshes. Laser probe excitation in spectrochemical analysis. I: characteristics of the source[J]. *Appl. Opt.*, 1967, **6**(1): 81~86
- 12 D. N. Stratis, K. L. Eland, S. M. Angel. Dual-pulse LIBS using a pre-ablation spark for enhanced ablation and emission[J]. *Appl. Spectrosc.*, 2000, **54**(9): 1271~1274
- 13 D. N. Stratis, K. L. Eland, S. M. Angel. Effect of pulse delay time on a pre-ablation dual-pulse LIBS plasma [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2001, **55**(10): 1297~1303
- 14 Zhai Yang, Shen Hua, Zhu Rihong *et al.*. Transient temperature measurement based on multi-channel spectrums boltzmann plots technology[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(s2): 238~242
翟 洋, 沈 华, 朱日宏 等. 基于多通道光谱玻尔兹曼直线拟合的瞬态温度测试技术[J]. *中国激光*, 2009, **36**(s2): 238~242
- 15 S. S. Harilal, C. V. Bindhu, V. P. N. Nampoori *et al.*. Temporal and spatial behavior of electron density and temperature in a laser-produced plasma from YBa₂Cu₃O₇ [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1998, **52**(3): 449~455
- 16 C. F. Su, S. Feng, J. P. Singh *et al.*. Glass composition measurement using laser induced breakdown spectrometry [J]. *Glass Technol.*, 2002, **41**(1): 16~21

栏目编辑: 何卓铭