

# 预烧蚀激光参数对双脉冲激光诱导击穿光谱增强的影响

高勋<sup>1,2</sup> 邵妍<sup>1</sup> 杜闯<sup>1</sup> 赵振明<sup>1</sup> 郑权<sup>2</sup> 林景全<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022; <sup>2</sup> 长春长春新产业光电技术有限公司, 吉林 长春 130103)

**摘要** 以合金钢为样品, 利用 Cr I 520.8 nm 和 Fe I 522.7 nm 谱线强度变化分析预烧蚀激光参数对纳秒 532 nm/1064 nm 正交预烧蚀双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)增强的影响, 对实验条件进行了优化。结果表明在预烧蚀脉冲能量为 70 mJ, 主烧蚀脉冲能量为 100 mJ, 预烧蚀脉冲焦点距样品表面 1 mm, 距主烧蚀脉冲光路 1 mm 时, DP-LIBS 具有最大光谱增强。Cr I 520.8 nm 谱线在 30  $\mu$ s 时光谱增强达到 12.5, 然后快速下降。最后初步分析了正交预烧蚀 DP-LIBS 光谱增强机理。

**关键词** 光谱学; 等离子体; 双脉冲激光诱导击穿光谱; 正交预烧蚀; 光谱增强

**中图分类号** O433.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0815003

## Pre-Ablation Laser Parameters Effect on the Spectral Enhancement of Double Pulsed Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Gao Xun<sup>1,2</sup> Shao Yan<sup>1</sup> Du Chuang<sup>1</sup> Zhao Zhenming<sup>1</sup> Zheng Quan<sup>2</sup> Lin Jingquan<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)  
(<sup>2</sup> Changchun New Industries Optoelectronics Technology Co., Ltd, Changchun, Jilin 130103, China)

**Abstract** Effect of pre-ablation laser parameters on the spectral enhancement of 532 nm/1064 nm orthogonal pre-ablation dual-pulse laser induced breakdown spectroscopy (DP-LIBS) is analyzed by the spectral intensity variation of Cr I 520.8 nm and Fe I 522.7 nm for the alloy steel, and the experimental conditions are optimized. The experimental results show that DP-LIBS has a maximum spectral enhancement at the conditions of the pre-ablation pulse energy of 70 mJ, the main ablative pulse energy of 100 mJ, the distance of focus point of the pre-ablation pulse to the sample surface of 1 mm and to the main ablation pulse light path of 1 mm respectively. The spectral enhancement of Cr I 520.8 nm is 12.5 at interpulse delay time 30  $\mu$ s, then decreases rapidly. Finally, the spectra enhancement mechanism of orthogonal pre-ablation DP-LIBS is analyzed.

**Key words** spectroscopy; plasma; double pulsed laser induced breakdown spectroscopy; orthogonal pre-ablation; spectral enhancement

**OCIS codes** 300.6365; 300.2140; 070.4790

## 1 引言

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)<sup>[1]</sup>是指激光脉冲聚焦辐照到材料表面形成激光等离子体, 探测等离子体发射光谱进而对材料成分进行定性和定量分析的光谱技术。相比于原子吸收光谱技术、电感耦合等离子体质谱法、X 射线荧光法和中子活化法等光谱分析

技术而言, LIBS 技术无需对样品进行复杂的预处理, 样品需求量少, 且可同时对多种元素进行探测, 可以实现非接触式无损探测, 远距离恶劣环境(不友好环境)下在线进行试验, 并且能够实时、原位、快速地进行定性和定量分析。因此, LIBS 技术被广泛应用于环境污染探测<sup>[2]</sup>、物质成分分析<sup>[3]</sup>、土壤重金属元

**收稿日期**: 2013-02-28; **收到修改稿日期**: 2013-04-09

**基金项目**: 国家自然科学基金(11074027, 60978014, 61178022, 11211120156)、吉林省科技厅项目(20100168, 20111812, 201215132)、教育部博士点基金-新教师(20112216120006)

**作者简介**: 高勋(1978—), 男, 博士, 副教授, 主要进行超短脉冲激光烧蚀机理、激光诱导击穿光谱技术及其应用等方面的研究。E-mail: lasercust@yahoo.com.cn

素探测<sup>[4]</sup>、爆炸物探测<sup>[5]</sup>等领域。但是,传统的单脉冲 LIBS 技术具有探测精度不高,实验重复性较弱,存在等离子体屏蔽等问题。1984 年 D. A. Cremers 等<sup>[6]</sup>开展了双脉冲激光诱导击穿光谱技术(DP-LIBS)用于液体中元素分析,提高光谱线强度和探测精度。J. Uebbing 等<sup>[7]</sup>首次采用 DP-LIBS 用于固体物质成分检测,降低了玻璃和钢样品中的铝和锰元素的探测限。R. Sattmann 等<sup>[8]</sup>对比了 Q 开关 YAG 激光对钢样品 DP-LIBS 和单脉冲激光诱导击穿光谱(SP-LIBS)的实验结果,表明 DP-LIBS 情形下具有高的电子温度及高的电子密度,且 LIBS 的光谱相对偏差小。L. St-Onge 等<sup>[9]</sup>报道了不同波长组合共线传输的 DP-LIBS 技术用于铝合金微量元素探测,发现 1064 nm/266 nm 组合使铝元素光谱线增强了 100 倍。王琦等<sup>[10]</sup>研究了再加热 DP-LIBS 研究合金钢的 Fe 元素光谱增强,表明再加热脉冲的存在,使十次测量信号的相对标准偏差从 5.0% 降低到 2.0%,且脉冲延时对光谱增强有一定的影响。从前人的研究结果可知,相对于 SP-LIBS 而言,DP-LIBS 对光谱具有较强的增强效应。由于正交预烧蚀 DP-LIBS 过程涉及到激光击穿空气、空气等离子体对靶材存在加热以及对靶材上方的空气膨胀冲击以及空气等离子体再激励靶材等离子体等多种作用过程,引起 DP-LIBS 光谱增强的物理原因较为复杂,并且预烧蚀激光波长、激光能量、脉冲宽度、脉冲延时、两束激光相对几何位置和相对于样品表面的聚焦位置等参数对 LIBS 光谱增强有重要影响,因此有必要开展预烧蚀激光参数对 DP-LIBS 光谱增强影响的研究。

本文在合金钢样品上开展了纳秒 532 nm/1064 nm 正交预烧蚀 DP-LIBS 研究,分析 532 nm 预烧蚀脉冲能量、预烧蚀脉冲焦点距样品表面及主烧蚀脉冲光路的距离、脉冲延时等激光参数对 DP-LIBS 光谱增强的影响,得到最佳 LIBS 光谱增强实验参数,分析了正交预烧蚀 DP-LIBS 光谱增强机理。

## 2 实验装置

用于合金钢的正交预烧蚀双脉冲激光诱导击穿光谱实验装置如图 1 所示,激光器 1(Compact 400,德国 Innolas,脉宽 5 ns)输出 532 nm 激光脉冲作为预烧蚀脉冲,平行于样品表面经石英透镜 L1(焦距 100 mm)电离击穿样品表面前方的空气,经一定延时后,激光器 2(Power 8000,美国 Continuum,脉宽 10 ns)输出 1064 nm 激光脉冲作为主烧蚀脉冲,经石英透镜 L2(焦距 175 mm)聚焦烧蚀合金钢样品。

透镜 L1 和 L2 放置在一维平移台上,用来控制 532 nm 和 1064 nm 脉冲的聚焦位置。数字脉冲延时发生器(DG645,美国 Stanford)同步控制两台激光器工作以及 1064 nm 和 532 nm 两激光脉冲之间的延时,激光工作频率为 10 Hz,脉冲延时从 500  $\mu$ s 到 10 ns 调节,“—”表征预烧蚀 532 nm 激光脉冲先到达样品表面上方击穿空气。合金钢样品(型号:YSBS20120A-1-2001,北京纳克分析仪器有限公司)产生的 LIBS 光谱信号经探测角度为 45° 放置的熔石英透镜 L3(焦距 75 mm)1:1 成像,经光纤耦合至配有增强型电荷耦合器件(ICCD)(1024 pixel $\times$ 256 pixel)探测器的光谱仪(Spectra Pro500i,美国 PI 公司),利用激光器 2 的调 Q 信号同步触发 ICCD 进行 LIBS 信号采集,延时和门宽由光谱仪的操作软件设置,光谱仪的狭缝宽度 10  $\mu$ m,在光栅刻线 2400  $\text{cm}^{-1}$  处光谱分辨力为 0.05 nm。

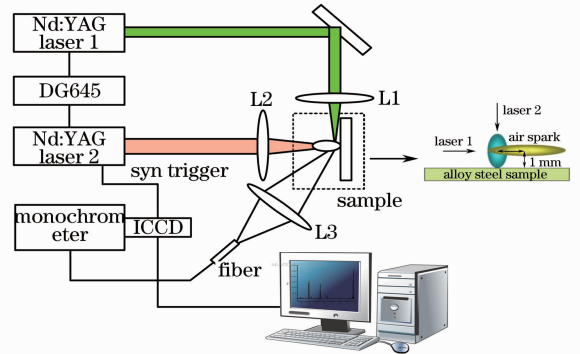


图 1 正交预烧蚀 DP-LIBS 实验装置图  
Fig. 1 Experimental setup for orthogonal pre-ablation DP-LIBS

实验中,将合金钢样品固定在步进电机,通过步进电机使得样品匀速的转动,使每束激光脉冲都能打在靶材上新的位置,确保相同实验条件,降低测量偏差。主脉冲激光经透镜 L2 聚焦在样品表面内 1.25 mm 位置处,相对于主烧蚀脉冲激光到达钢样品表面而言,ICCD 开门时间延时为 5  $\mu$ s,门宽 3  $\mu$ s,这是 SP-LIBS 实验中得到最优实验条件。在 SP-LIBS 的基础上,优化预烧蚀激光脉冲经透镜 L1 聚焦位于钢样品表面上方 1 mm 处,聚焦焦点偏离主烧蚀激光脉冲 1 mm 如图 1 所示,532 nm 和 1064 nm 激光脉冲能量分别为 70 mJ 和 100 mJ,此时得到的 DP-LIBS 谱线增强效果最佳。实验在 1 个大气压空气条件下开展,环境温度 20  $^{\circ}$ C,相对湿度 10%。

## 3 实验结果与讨论

正交预烧蚀双脉冲 DP-LIBS 方法是指样品烧

蚀脉冲在使样品表面产生空气火花的预脉冲之后到达样品表面,与 SP-LIBS 相比,LIBS 谱线具有一定的光谱增强,如图 2 所示,且光谱增强与脉冲延时有一定的关系。在正交预烧蚀双脉冲 DP-LIBS 方法中,预烧蚀激光脉冲在样品表面上方几毫米处聚焦空气电离产生空气等离子体,经过一定时间延时,主烧蚀激光脉冲烧蚀样品表面,在先前空气等离子体

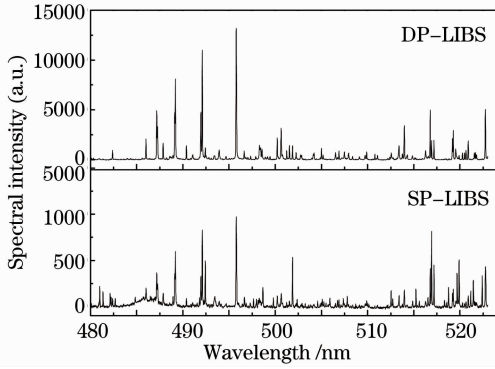


图 2 合金钢 DP 和 SP-LIBS 光谱

Fig. 2 DP and SP-LIBS spectrum of alloy steel

占据的空间范围内产生激光诱导等离子体<sup>[11]</sup>,空气等离子体对样品等离子体有一定的作用,造成样品等离子体内的粒子再次激发,则 LIBS 光谱信号强度增强。

100 mJ 的预烧蚀脉冲单独作用于样品时没有观察到合金钢中任何元素的等离子体发射光谱,表明预烧蚀脉冲没有烧蚀样品,只是起到对样品等离子体的激发作用而并没有电离样品,电离样品产生等离子体是由于主烧蚀脉冲作用,但是 DP-LIBS 中谱线强度的增强却与预烧蚀脉冲能量、距离样品表面的聚焦位置、聚焦位置距离主烧蚀脉冲光路位置、与主烧蚀脉冲的时间延时以及主烧蚀脉冲能量有关。

### 3.1 预烧蚀脉冲能量对 DP-LIBS 光谱增强的影响

改变预烧蚀脉冲激光能量  $E_1$ ,而固定主烧蚀脉冲激光能量  $E_2 = 100$  mJ 不变。实验中选取  $E_1$  分别为 50、70、100 mJ,在 532 nm/1064 nm 脉冲间延时分别为 25、30、35  $\mu$ s 条件下的 DP-LIBS 中 Cr I 520.8 nm 和 Fe I 522.7 nm 两条谱线变化如图 3 所示。

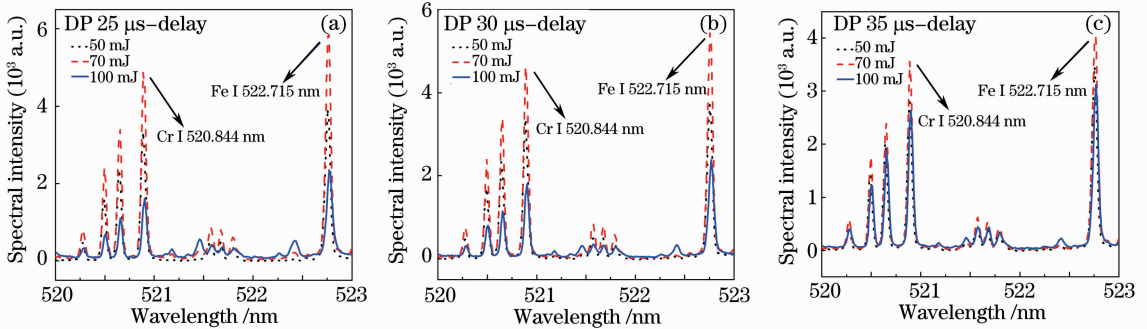


图 3 预烧蚀激光能量对 DP-LIBS 谱线增强的影响

Fig. 3 Pre-ablation laser energy effects on the spectral enhancement of DP-LIBS

如图 3 可知, Cr I 520.8 nm 和 Fe I 522.7 nm 的谱线强度在 532 nm/1064 nm 脉冲间延时为 25、30、35  $\mu$ s 条件下均有  $I_\lambda(70 \text{ mJ}) > I_\lambda(50 \text{ mJ}) > I_\lambda(100 \text{ mJ})$ ,随延时增加,  $I_\lambda(100 \text{ mJ})$  增加,而  $I_\lambda(70 \text{ mJ})$  减弱。出现  $I_\lambda(70 \text{ mJ}) > I_\lambda(100 \text{ mJ})$  是由于 532 nm 激光击穿空气产生的空气等离子体对 1064 nm 激光入射存在等离子体屏蔽效应所造成的。在 100 mJ 的 532 nm 激光作用下,空气等离子体内电子密度大于 1064 nm 的临界电子密度,吸收入射 1064 nm 激光能量,从而烧蚀合金钢的能量降低,发射光谱强度降低。因此认为最佳的预烧蚀脉冲能量为 70 mJ。

### 3.2 预烧蚀脉冲焦点距样品表面及主烧蚀脉冲光路的距离对 DP-LIBS 光谱增强的影响

固定预烧蚀脉冲能量 70 mJ 和主烧蚀脉冲能量 100 mJ,改变预烧蚀脉冲焦点距样品表面及与主烧蚀脉冲光路的距离空间位置:1) 预烧蚀脉冲焦点距样品表面 1 mm,距主烧蚀脉冲光路 1 mm;2) 预烧蚀脉冲焦点距样品表面 1 mm,与主烧蚀脉冲光路重合;3) 预烧蚀脉冲焦点距样品表面 2 mm,与主烧蚀脉冲光路重合。532 nm/1064 nm 脉冲间延时分别为 6、25、60  $\mu$ s 时观察到 Cr I 520.8 nm 和 Fe I 522.7 nm 两条谱线在三种空间位置时的 DP-LIBS 光谱如图 4 所示,根据光谱强度的变化分析预烧蚀脉冲焦点距样品表面及主烧蚀脉冲光路的距离对 532 nm/1064 nm DP-LIBS 光谱增强影响。

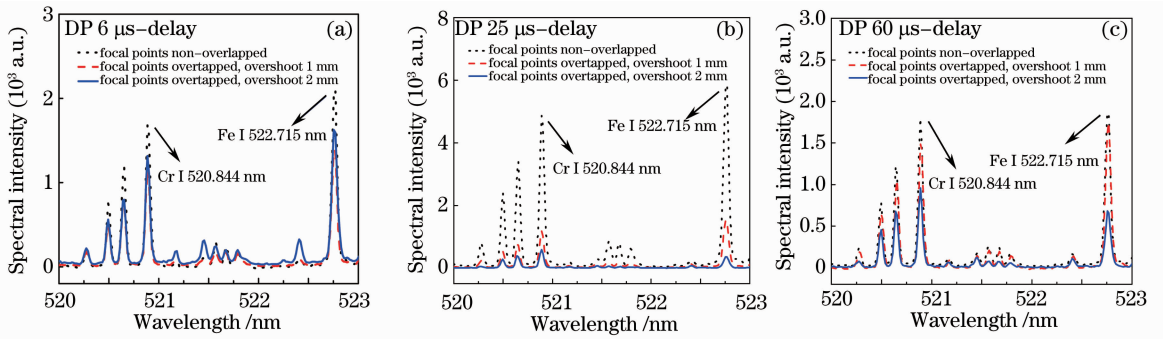


图4 预烧蚀脉冲焦点距样品表面及主烧蚀脉冲光路的距离对 DP-LIBS 光谱增强影响

Fig. 4 Distances of pre-ablation focal point to sample surface and to main ablated laser beam effects on spectral enhancement of DP-LIBS

由图4可知,532 nm/1064 nm 脉冲间延时分别为6、25、60 μs 时,在预烧蚀脉冲聚焦位置在主烧蚀脉冲光路上,聚焦位置距合金钢样品表面1 mm 时的Cr I 520.8 nm 和Fe I 522.7 nm 谱线强度均高于相距2 mm 情况,且在延时为60 μs 时表现明显,而在6 μs 时相差不显著。当预烧蚀脉冲位置距样品表面1 mm,且距主烧蚀脉冲光路1 mm 时,DP-LIBS 延时为6、25、60 μs 时Cr I 520.8 nm 和Fe I 522.7 nm 两条谱线的信号强度均高于预烧蚀脉冲聚焦位置在主烧蚀脉冲光路时的光谱强度,在脉冲间延时25 μs 时,Cr I 520.8 nm 提高了4.1 倍,而Fe I 522.7 nm 提高了3.8 倍。这是由于当532 nm 激光聚焦位置偏离1064 nm 光束时,预烧蚀脉冲冲击穿空气产生的空气等离子体对1064 nm 激光吸收较少;距离合金钢表面1 mm 位置,则是由于高温高压空气等离子体对合金钢表面加热<sup>[12]</sup>以及冲击作用<sup>[13]</sup>,导致靶材表面激发出更多的粒子,从而使等离子体发射光谱变强。因此预烧蚀脉冲焦点距样品表面1 mm,距主烧蚀脉冲光路1 mm 时为预烧蚀激光的最佳实验条件。

### 3.3 脉冲延时光谱增强的影响

近年来,研究 DP-LIBS 过程中,发现两脉冲间的时间延时光谱增强程度有一定的影响<sup>[14]</sup>。基于优化的正交预烧蚀 DP-LIBS 实验条件,预烧蚀脉冲能量为70 mJ、主烧蚀脉冲能量为100 mJ,预烧蚀脉冲焦点距样品表面1 mm,距主烧蚀脉冲光路1 mm 时,改变两激光脉冲间的延时分别为10、20、25、30、35、40、60 μs,钢样品中Cr I 520.8 nm 谱线强度如图5 所示,相比于 SP-LIBS 而言,DP-LIBS 谱线强度有明显的增强效应,且信背比增大。

正交预烧蚀 DP-LIBS 实验中Cr I 520.8 nm 的

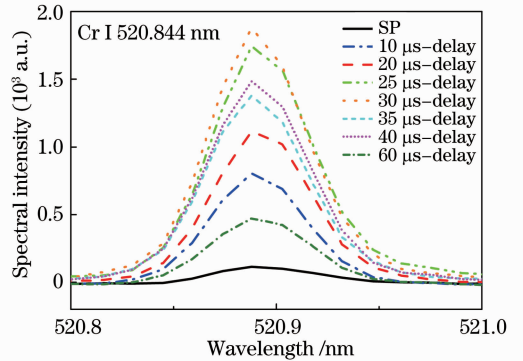


图5 不同脉冲延时的Cr I 520.844 nm 谱线

Fig. 5 Spectrum of Cr I 520.844 nm at different inter-pulse delay time

谱线强度相对于 SP-LIBS 而言,谱线强度先随脉冲延时增加而增大,在延时为30 μs 时谱线强度最高,之后随延时增加而降低。相对于 SP-LIBS 而言,正交预烧蚀 DP-LIBS 的光谱增强大小用谱线增强因子表征。谱线增强因子定义为:DP-LIBS 的谱线拟合强度与 SP-LIBS 的谱线拟合强度的比值,即  $f_{\text{enhancement}} = I_{\lambda_{\text{DP}}} / I_{\lambda_{\text{SP}}}$ 。

Cr I 520.8 nm 的光谱增强与两脉冲间延时的关系如图6 所示。从图中可知延时在2~200 μs 变化,光谱增强随延时增加而增加,在6 μs 处出现第一个尖峰,光谱增强为5.6,之后略有下降,在30 μs 时达到最高12.5,在40 μs 时出现第三个尖峰,光谱增强为10.4,然后快速下降,当延时大于80 μs 后,光谱增强稳定在1.2 左右(在实验延时范围内),不随脉冲延时变化,表明预烧蚀脉冲对合金钢等离子体影响可忽略。出现光谱增强的物理机制主要是由于预烧蚀激光脉冲冲击穿空气产生冲击波传播后造成钢样品表面的空气压强减小<sup>[15]</sup>,减小了空气环境对主脉冲激光烧蚀样品产生的钢等离子体的束缚,增加了主烧蚀脉冲的烧蚀率,进而增强了钢等离子体

发射光谱;另一方面预烧蚀脉冲激光产生的空气等离子体对主烧蚀脉冲激光产生的钢等离子体存在再激励作用,使跃迁到高能级的粒子数增多,从而使钢样品等离子体发射光谱强度变大。

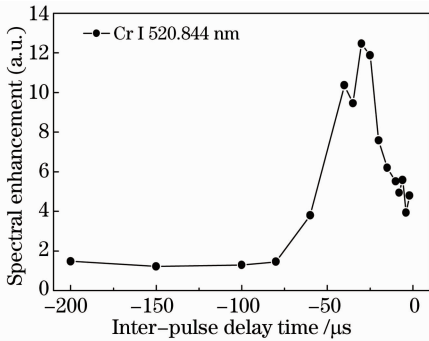


图 6 Cr I 520.844 nm 的光谱增强与脉冲延时的关系

Fig. 6 Relationship of spectral enhancement of Cr I 520.844 nm and inter-pulse delay time

## 4 结 论

以合金钢为样品,采取 Cr I 520.8 nm 和 Fe I 522.7 nm 谱线为参考谱线对纳秒 532 nm/1064 nm 正交预烧蚀 DP-LIBS 的实验条件进行了优化,在预烧蚀脉冲能量为 70 mJ、主烧蚀脉冲能量为 100 mJ,预烧蚀脉冲焦点距样品表面 1 mm,距主烧蚀脉冲光路 1 mm 时,DP-LIBS 光谱有最大增强。Cr I 427.48 nm 谱线在 30  $\mu\text{s}$  时光谱增强达到 12.5,然后快速下降,延时大于 80  $\mu\text{s}$  光谱增强稳定在 2 左右。出现光谱增强主要是由于预烧蚀脉冲冲击空气等离子体造成样品表面压强降低使主脉冲烧蚀率增加以及空气等离子体对合金钢等离子体的再次激励作用,从而增强了合金钢等离子体发射光谱强度。相对于 SP-LIBS 而言,正交预烧蚀 DP-LIBS 提高了光谱信背比,从而提高了元素分析能力,可应用于低含量痕迹元素的定性及定量探测。

## 参 考 文 献

1 F Brech, L Cross. Optical microemission stimulated by a ruby laser[J]. Appl Spectrosc, 1962, 16(2): 59-64.

2 M Dell'Aglio, R Gaudiuso, G S Senesi, *et al.*. Monitoring of Cr, Cu, Pb, V and Zn in polluted soils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. J Environmental Monitoring, 2011, 13(5): 1422-1426.

3 X Y Pu, W Y Ma, N H Cheung. Sensitive elemental analysis of aqueous colloids by laser-induced plasma spectroscopy [J]. Applied physics letters, 2003, 83(16): 3416-3418.

4 Lu Cuiping, Liu Wenqing, Zhao Nanjing, *et al.*. Quantitative analysis of chrome in soil samples using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60(4): 045206. 鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 土壤重金属铬元素的激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. 物理学报, 2011, 60(4): 045206.

5 Y Dikmelik, C McEnnis, J B Spicer. Femtosecond and nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy of trinitrotoluene[J]. Opt Express, 2008, 16(8): 5332-5337.

6 D A Cremers, L J Radziemski, T R Loree. Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark [J]. Applied spectroscopy, 1984, 38(5): 721-729.

7 J Uebbing, J Brust, W Sdorra, *et al.*. Reheating of a laser-produced plasma by a second pulse laser [J]. Applied spectroscopy, 1991, 45(9): 1419-1423.

8 R Sattmann, V Sturm, R Noll. Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd:YAG laser pulses[J]. J Physics D: Applied Physics, 1995, 28(10): 2181.

9 L St-Onge, V Detalle, M Sabsabi. Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 57(1): 121-135.

10 Wang Qi, Dong Fengzhong, Liang Yunxian, *et al.*. Experimental comparison investigation on emission spectral of reheating double and single pulses laser-induced Fe plasmas[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(10): 1030002. 王琦, 董凤忠, 梁云仙, 等. 再加热双脉冲与单脉冲激光诱导 Fe 等离子体发射光谱实验对比研究[J]. 光学学报, 2011, 31(10): 1030002.

11 R Ahmed, M A Baig. A comparative study of single and double pulse laser induced breakdown spectroscopy [J]. J Applied Physics, 2009, 106(3): 033307.

12 R Sanginés, H Sobral, E A Zauco. The effect of sample temperature on the emission line intensification mechanisms in orthogonal double-pulse laser induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 68(10): 40-45.

13 L B Guo, W Hu, B Y Zhang, *et al.*. Enhancement of optical emission from laser-induced plasmas by combined spatial and magnetic confinement [J]. Opt Express, 2011, 19(15): 14067-14075.

14 B Rashid, R Ahmed, R Ali, *et al.*. A comparative study of single and double pulse of laser induced breakdown spectroscopy of silver[J]. Physics of Plasmas, 2011, 18(7): 073301.

15 H Sobral, M Villagrán, G R Navarro, *et al.*. Temporal evolution of the shock wave and hot core air in laser induced plasma[J]. Appl Phys Lett, 2000, 77(20): 3158-3160.

栏目编辑:李文誌