

# 门控光电倍增管在激光诱导击穿光谱信号检测中的应用

唐坤鹏 李润华 陈钰琦\*

华南理工大学物理与光电学院, 广东 广州 510641

**摘要** 激光诱导击穿光谱(LIBS)技术的分析灵敏度会明显受到等离子体中电子韧致辐射的影响。由于电子韧致辐射的弛豫时间一般比原子辐射的弛豫时间短,因而可以采用时间分辨的信号检测技术来提高信号与背景之比。采用带有一种简单的新门控电路的光电倍增管来检测LIBS中的信号并以更高的分析灵敏度分析了铝合金样品中的铜杂质。该门控光电倍增管对背景的抑制比可达15:1。铝合金中铜的检出限达到了 $1.02 \times 10^{-6}$ ,与不采用门控技术相比有明显改善。这种门控的光电倍增管可以用于降低LIBS技术中背景辐射的影响,同时改善LIBS的分析灵敏度和空间分辨本领。

**关键词** 光谱学;激光诱导击穿光谱;门控光电倍增管;时间分辨;微弱信号检测

**中图分类号** O433.4 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201542.1115004

## Application of Gated Photomultiplier Tube in Signal Detection of LIBS

Tang Kunpeng Li Runhua Chen Yuqi

*School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510641, China*

**Abstract** The analytical sensitivity of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is significantly influenced by the electronic bremsstrahlung emission in plasma. Since the time duration of the background emission in LIBS is usually shorter than that of the atomic emission, it is possible to get high signal to background ratio by using time-resolved signal detection technique. A gated photomultiplier tube with a simple new gating circuit is applied in LIBS signal detection and the copper impurity in aluminum alloy is analyzed with improved analytical sensitivity. The rejection ratio of the background reaches 15:1. The limit of detection of copper in aluminum alloy is determined to be  $1.02 \times 10^{-6}$  in single-pulse LIBS, which is much lower than that obtained without gating technique. The gated photomultiplier tube can be used to reduce influence of the background emission and will be helpful with improving both analytical sensitivity and spatial resolution of LIBS.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; gated photomultiplier tube; time-resolved; weak signal detection

**OCIS codes** 300.6365; 040.5250; 300.2140

## 1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)是利用脉冲激光聚焦到样品表面产生等离子体,通过分析等离子体发射光谱从而得到被测物质成分和浓度信息的一种光谱分析技术<sup>[1-4]</sup>。传统的单脉冲LIBS技术灵敏度较低,其根本原因在于激光诱导等离子体会发出很强的电子韧致辐射,严重干扰对原子辐射的高灵敏度检测。激光等离子体中韧致电子辐射的时域演化时间很短,而中性原子辐射的弛豫时间相对较长,因此可以采用时间分辨光谱探测技术来降低韧致电子辐射所造成的背景干扰<sup>[5-8]</sup>。同时,LIBS是一种动态光谱,通过时间分辨光谱测量,

收稿日期: 2015-05-05; 收到修改稿日期: 2015-08-19

基金项目: 国家973计划(2012CB921900)、国家自然科学基金(11274123, 11304100)、华南理工大学中央高校基本科研业务费(2014ZZ0066)

作者简介: 唐坤鹏(1990—),男,硕士研究生,主要从事光电子学与光电技术等方面的研究。E-mail: 610210107@qq.com

导师简介: 李润华(1967—),男,教授,主要从事光谱学基础与应用等方面的研究。E-mail: rhli@scut.edu.cn

\*通信联系人。E-mail: chenyuqi@scut.edu.cn

还可以得到待测样品特征谱线的动态演化过程,从而进一步研究激光诱导等离子体温度和电子密度演化、特征谱线自吸收情况以及成分定量分析<sup>[9-12]</sup>。目前时间分辨测量系统多采用增强型电荷耦合器件(ICCD)<sup>[13]</sup>,时间分辨测量精度可达 10 ns 左右,但是此类系统价格昂贵。

另一种常见的激光诱导等离子体辐射探测方法是采用光栅光谱仪和光电倍增管(PMT)的组合来探测光信号。PMT是具有很高灵敏度和较宽线性动态测量范围的光脉冲探测器。采用特定的分压器结构,可以使其工作在某一线性范围内,满足常规测量的要求。但是在激光诱导形成的等离子体辐射测量中,由于强电子韧致辐射的干扰,使得PMT处于非线性状态,即使电子韧致辐射消失后,由于分压器效应的存在,光电倍增管的线性也难以迅速恢复。此时,将无法捕捉到需要的原子辐射信号。为了避免光电倍增管在测量原子辐射信号时处于饱和状态,可以采用光电倍增管门控技术<sup>[14]</sup>。

本文提出了一种基于门控光电倍增管的时间分辨 LIBS 测量技术,利用门控光电倍增管抑制强白光背景信号在光阴极上产生的光电子的放大效果,同时利用电子韧致辐射寿命比原子辐射寿命短的特点,适当选择数据采样门,以消除电子韧致辐射对原子辐射信号检测的干扰,实现时间分辨的原子辐射光谱探测。

## 2 实 验

图 1 为 LIBS 实验装置。一台电光调 Q 的 Nd:YAG 激光器的基频光(1064 nm)经过两个线偏振器 P1、P2 并由一个焦距为 10 cm 的透镜 L1 聚焦至样品表面以产生供光谱分析的激光等离子体,激光脉冲重复频率为 5 Hz,脉宽为 12 ns。激光能量可以通过调节两个线偏振器之间的相对偏振方向进行衰减。等离子体的光辐射由石英透镜 L2 准直为平行光,经反射镜 RM 折反后由石英透镜 L3 成像在一台单色仪的入射狭缝处,分光后再由一个 CR114 光电倍增管进行探测,单色仪的波长分辨率小于 0.1 nm。光电倍增管 PMT 的输出信号由一台数字存储示波器记录,在数字存储示波器中完成了数学平均的波形数据经 GPIB 接口传输给电子计算机进行处理。计算机通过运行软件可实现对数据示波器的采样时间、数据采样门等参数的设定,同时还负责控制单色仪的扫描以及波长定位。实验中利用一个光二极管产生同步信号用于触发示波器和一台数字脉冲延时发生器,数字脉冲的延时和脉宽均可调节,用于为门控光电倍增管提供门控信号。样品放置在一个可二维移动的运动平台上,实验中平台以 180  $\mu\text{m/s}$  的平移速度作二维移动,以保证每个激光脉冲作用于样品的不同位置。

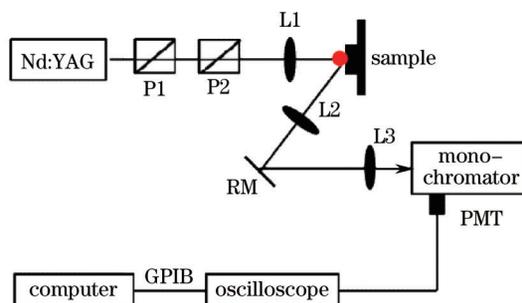


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig.1 Diagram of the experimental setup of LIBS

在时间分辨 LIBS 探测技术中,对光电倍增管采用门控技术,通过场效应管来控制 PMT 第一、第二倍增极(Dy1、Dy2)上的电压从而实现对光脉冲选择性测量的目的。图 2 为 PMT 的门控电路原理图。图中所示的开关管 DN2540N5 可耐压 400 V,当强的白光背景信号到达时,触发电压为 0 V,场效应管导通,光阴极 K 与 Dy1 和 Dy2 同电位,由光阴极发射的光电子无法被第一和第二倍增极放大,从而大幅降低了整个光电倍增管的放大倍数,光电倍增管处于低增益的状态。当白光的背景信号消失,原子辐射还保持一定强度的时候,将场效应管的触发电压降为 -5 V,此时场效应管处于断开状态,Dy1 和 Dy2 上的电压迅速上升至 +100 V 和 +200 V,原子辐射光在光阴极 K 上打出的光电子经后续倍增极依次倍增,在阳极 A 上经一个 4 倍的放大电路放大后形成电流输出,光电倍增管处于高增益的状态。场效应管触发脉冲的宽度以及其相对激光脉冲的延时均可由数字脉冲延时信号发生器进行调节。触发脉冲相对激光脉冲的延时为 1.5  $\mu\text{s}$ ,此时白光背景信号已基本

衰减为零,触发脉冲的脉宽设定为 10  $\mu\text{s}$ 。李润华等<sup>[15]</sup>报道了一种类似的光电倍增管门控技术并用于稀土离子电子振动边带光谱的检测。不同之处在于,文献[15]中的光电倍增管采用负高压供电,因此门控单元需要采取光电隔离措施,而实验中采用正高压供电,无需光电隔离。此外,文献[15]报道的应用中,对门控单元的时间响应要求较低,因此在分压器的供电设计上也有所不同。

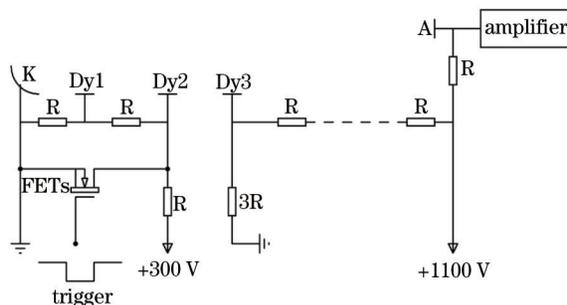


图2 光电倍增管门控电路原理图

Fig.2 Schematic diagram of circuit of the gated photomultiplier tube

实验中用到了两个铝合金标准样品,其中各微量元素的含量如表 1 所示。

表 1 铝合金标样中各微量金属元素的含量(质量分数,%)

Table 1 List of the trace element concentrations in standard aluminum alloy samples (mass fraction, %)

| Sample No. | Element |       |       |       |       |
|------------|---------|-------|-------|-------|-------|
|            | Mg      | Cr    | Mn    | Cu    | Zn    |
| GBW02215   | 1.00    | 0.15  | 0.010 | 0.19  | 0.011 |
| GBW02218   | 0.39    | 0.010 | 0.15  | 0.053 | 0.14  |

### 3 结果和讨论

#### 3.1 时域谱观测

激光诱导等离子体形成的初期存在着很强的连续背景辐射(主要是电子的韧致辐射),仅靠单色仪的分光无法将其从信号中滤除。由于电子韧致辐射的弛豫时间较短,1~2  $\mu\text{s}$  内其强度已几乎衰减至零,而等离子体却会保持几微秒的时间,在该时间段内,随着等离子体温度的下降,原子辐射也会慢慢衰减至较弱的程度。如果对 PMT 的增益进行门控,使得强韧致电子辐射存在时, PMT 处于低增益状态,而韧致电子辐射完全消失时,在原子辐射的弛豫时间范围内, PMT 处于高增益状态,并采用时间分辨光谱检测技术,通过选取适当的采样门即可有效降低韧致电子辐射对原子辐射信号检测造成的影响,改善信号与背景之比。

图 3 显示了该门控光电倍增管用于测量铝合金中铜原子 324.75 nm 分析线及波长为 324 nm 处背景辐射的时域图,实验中被测样品为 GBW02215 号铝合金,激光能量为 8 mJ。在 0~1.5  $\mu\text{s}$  范围内,光电倍增管处于低增益状态,光电倍增管输出的信号明显减弱,从而避免了光电倍增管由于强白光信号而处于饱和状态,引起非线性输出。在 1.5~10  $\mu\text{s}$  范围内,光电倍增管处于高增益状态,铜原子辐射的光信号被正常放大。光电倍增管保持高增益的时间由外触发的门控信号宽度决定。由于光电倍增管门控电路中开关元件固有电容的影响,在开关管导通和截止时在电路中会产生两个反向的尖峰脉冲,图 3 中谱线 a 为没有任何光信号输入时,输出端记录的信号。其中的第二个正向脉冲在信号之后,不会对信号检测带来影响。第一个反向脉冲会对信号检测带来一定的影响。所幸由于该反向脉冲的维持时间很短(小于 500 ns),而铜原子 324.75 nm 光辐射的弛豫时间长达几微秒,因此只要采用带宽足够宽(大于 300 MHz)的信号前置放大器,并且令信号采样门从该反向脉冲信号消失的时刻开始,就可以很好地降低该反向脉冲对信号检测带来的影响。此外,选取光谱采样时间时尽可能降低背景干扰,提高信背比。在光谱分析实验中,为了获得较大的信背比,兼顾多点采样平均以降低分析误差,并注意排除门控电路开关时引起的电磁干扰等的影响,数据采样门位于 2~4  $\mu\text{s}$ 。

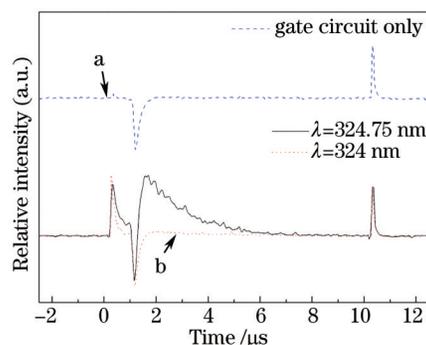


图3 采用门控光电倍增管记录的铜原子辐射和背景辐射的时域图。谱线 a: 开关管开关时产生的脉冲信号; 谱线 b: Cu 324.75 nm 光辐射和波长为 324 nm 处背景辐射的时域图

Fig.3 Temporal profiles of the atomic emission of copper and background recorded with gated photomultiplier tube.

Spectrum a: pulses generated by the MOS field effect tube; spectrum b: temporal profiles of copper atomic emission at 324.75 nm and background emission at 324 nm

图4(a)、(b)分别为采用门控光电倍增管和普通光电倍增管检测 324 nm 处背景辐射以及 324.75 nm 处铜原子辐射的时域图。可以看出,在 0~1 μs 的时间范围内,普通光电倍增管的增益是门控光电倍增管的 15 倍,而在 1.5~10 μs 的范围内,门控光电倍增管具有与普通光电倍增管相同的信号增益。采用门控光电倍增管大大降低背景信号的强度,其抑制比达到了 15:1。因此门控技术可以避免强白光导致的光电倍增管处于饱和状态,有助于提高各倍增极上的电压,实现对微弱光信号的放大。

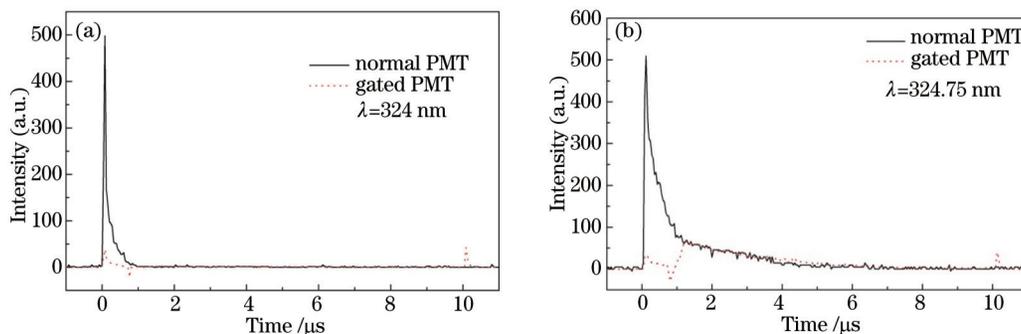


图4 采用门控光电倍增管和普通光电倍增管测量的激光等离子体辐射的时域图。

(a)  $\lambda=324$  nm 处的背景辐射; (b)  $\lambda=324.75$  nm 处的铜原子辐射(含背景辐射贡献)

Fig.4 Temporal profiles of plasma emission recorded with gated and normal PMTs. (a) Background emission at 324 nm;

(b) copper atomic emission at 324.75 nm (including background emission)

### 3.2 激光能量和烧蚀坑洞

由于采用了门控技术,避免了等离子体中的强白光引起的光电倍增管饱和现象,使得光电倍增管阳极与阴极之间的总电位差可以高于不采用门控技术的普通光电倍增管,因而大幅提高了对激光等离子体中微弱的原子辐射信号的检测灵敏度。该技术具有两个优势:1) 在分析灵敏度相同的条件下可以采用更低的激光能量,因而可以减小激光烧蚀坑洞的直径,降低样品的消耗质量,同时提高元素分析的空间分辨本领;2) 在烧蚀坑洞或者空间分辨相同的前提下,可以获得更高的分析灵敏度。图5为不同激光能量下测得的铜原子辐射信号。图6所示为不同激光能量下激光烧蚀坑洞的直径。由两组实验数据比对可以看出,当激光能量约为 4 mJ 时,坑洞直径约为 60 μm,此时可以测得的信号强度值可以达到 500 左右,属于中等强度,激光能量还可以进一步降低。可见采用门控光电倍增管和前置放大电路对原子辐射信号进行探测时,能获得更大的信号增益和更高的信背比,这有利于提高样品分析时的空间分辨本领。当然,由于该实验所采用的聚焦元件为普通透镜,激光烧蚀的坑洞直径较大。若要获得更高的空间分辨本领,可以采用高倍显微物镜来聚焦激光束,并同时采用正交双波长双光束 LIBS 技术或者激光剥离-激光诱导击穿光谱(LA-LIBS)技术来进行光谱分析<sup>[16-17]</sup>。

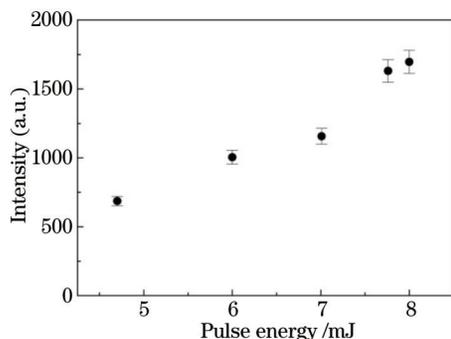


图5 LIBS中铜原子在324.75 nm处的辐射强度与激光能量的关系

Fig.5 Relationship between copper atomic emission at 324.75 nm and laser energy in LIBS

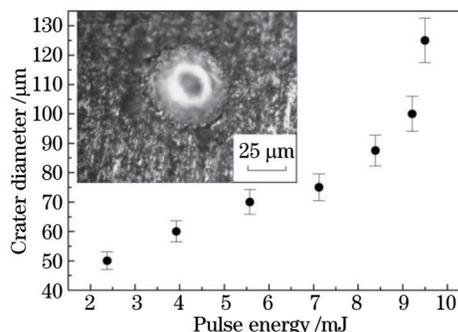


图6 不同激光能量下烧蚀出的坑洞直径。插图为显微镜拍摄的坑洞图像

Fig.6 Diameter of the crater created by laser with different pulse energy. The inset is a microscopic photograph of the crater

### 3.3 分析灵敏度

为了评估单脉冲LIBS技术中采用该门控光电倍增管对铝合金中痕量铜元素的分析灵敏度,实验测量了GBW02218铝合金标准样品中的铜元素,选择波长为324.75 nm的原子线作为分析线。分析灵敏度用元素的检出限来衡量。元素的检出限(LOD)由 $3\sigma$ 规则来确定,即

$$f_{\text{LOD}} = \frac{3\sigma_{\text{B}}}{s}, \quad (1)$$

式中 $\sigma_{\text{B}}$ 为背景的标准偏差,通过反复测量波长324 nm处的背景并统计得到该标准偏差,其值为1.142; $s$ 为分析灵敏度,即信号强度与元素浓度之比。根据实验数据,得到采用时间分辨LIBS技术时,Cu的检出限为 $1.02 \times 10^{-6}$ 。该数值比之前工作中采用单脉冲激光诱导击穿光谱测得的同一标准样品中Cu的检出限 $2.2 \times 10^{-6}$ 减小了一倍<sup>[18]</sup>。

实验测量的误差来源主要包括样品浓度分布的均匀性和激光脉冲能量的起伏。这些因素造成的误差可以通过多脉冲平均技术加以降低,平均时间越长,脉冲次数越多,信噪比改善越好。为了兼顾分析速度和减小测量误差,实验中信号平均时间为60 s,即300个脉冲。通过反复测量对比,得到的信号标准偏差约为8%。

该门控光电倍增管还可以从以下两个方面进行改进:1)优化光电倍增管门控电路的电气性能,提高开关速度,减小开关开通和关断时引起的尖峰脉冲的干扰,以增强信号的时间积分强度;2)采用更高闭环增益的放大电路或者商业宽带信号放大器对信号进行放大,进一步提高信号与背景之比。

## 4 结 论

报道了一种新的光电倍增管门控技术,即仅对光电倍增管的第一和第二倍增极的电位进行门控,而后面的若干倍增极及阳极的电位与不采用门控技术时相同,通过调节第一和第二倍增极的增益来控制整个光电倍增管的增益。由于脉冲高压的电位值不高,保证了时间响应并降低了高压开关过程中形成的冲击,从而可以配合使用宽带前置信号放大器来提高整体信号增益。采用该门控光电倍增管实验测试了铝合金中铜元素的LIBS信号,背景的抑制比达到15:1,铝合金中铜元素的检出限为 $1.02 \times 10^{-6}$ ,比单脉冲LIBS技术得到的同一样品中铜元素的检出限 $2.2 \times 10^{-6}$ 减小了一倍。如果采用更高增益系数的前置放大器,LIBS的光谱分析灵敏度还可以进一步提高。此外,该门控光电倍增管还可以用于正交双波长双脉冲的LA-LIBS技术,同时提高元素分析的灵敏度和空间分辨本领,在元素的显微分析中发挥一定的作用。

### 参 考 文 献

- 1 E Tognoni, V Palleschi, M Corsi, *et al.*. Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: A review of the experimental approaches[J]. Spectrochim Acta Part B, 2002, 57(7): 1115-1130.
- 2 Chen Xinglong, Dong Fengzhong, Tao guoqiang, *et al.*. Fast lithology identification by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(12): 1215001.

- 陈兴龙,董凤忠,陶国强,等. 激光诱导击穿光谱在地质录井岩性快速识别中的应用[J]. 中国激光, 2013, 40(12): 1215001.
- 3 Wang Li, Xu Li, Zhou Yu, *et al.*. Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of Al element in  $\text{AlCl}_3$  aqueous and mixed compound solutions[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(4): 0415003.
- 王 莉,徐 丽,周 彧,等.  $\text{AlCl}_3$ 水溶液和混合溶液中 Al元素的双脉冲激光诱导击穿光谱[J]. 中国激光, 2014, 41(4): 0415003.
- 4 Hu Li, Zhao Nanjing, Liu Wenqing, *et al.*. Study on removing method of continuous background spectrum in LIBS of multi-element heavy metals in water[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(7): 0715003.
- 胡 丽,赵南京,刘文清,等. 水体重金属多元素 LIBS测量连续背景光谱去除方法研究[J]. 中国激光, 2014, 41(7): 0715003.
- 5 G Arca, A Ciucci, V Palleschi, *et al.*. Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy technique[J]. Appl Spectrosc, 1997, 51(8): 1102-1105.
- 6 V Lazic, F Colao, R Fantoni, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy in water: Improvement of the detection threshold by signal processing[J]. Spectrochim Acta Part B, 2005, 60(7-8): 1002-1005.
- 7 G Colonna, A Casavola, M Capitelli. Modelling of LIBS plasma expansion[J]. Spectrochim Acta Part B, 2001, 56(6): 567-586.
- 8 D A Rusak, M Clara, E E Austin, *et al.*. Investigation of the effect of target water content on a laser-induced plasma[J]. Appl Spectrosc, 1997, 51(11): 1628-1631.
- 9 J A Aguilera, C Aragón. Characterization of laser-induced plasmas by emission spectroscopy with curve of growth measurements. Part I: Temporal evolution of plasma parameters and self-absorption[J]. Spectrochim Acta Part B, 2008, 63(7): 784-792.
- 10 V K Unnikrishnan, K Alti, V B Kartha, *et al.*. Measurements of plasma temperature and electron density in laser-induced copper plasma by time-resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions[J]. Pramana J Phys, 2010, 74(6): 983-993.
- 11 Hou Huaming, Li Ying, Lu Yuan, *et al.*. Time-resolved evaluation of self-absorption in laser induced plasma from nickel sample[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(3): 595-599.
- 侯华明,李 颖,卢 渊,等. 激光诱导镍等离子体的自吸收时间分辨特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(3): 595-599.
- 12 Cong Ran, Zhang Baohua, Fan Jianmei, *et al.*. Experimental investigation on time and spatial evolution of emission spectra of Al atom in laser-induced plasmas[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(9): 2594-2660.
- 从 然,张保华,樊建梅,等. 激光诱导等离子体中 Al原子发射光谱的时间、空间演化特性实验研究[J]. 光学学报, 2009, 29(9): 2594-2660.
- 13 C Aragón, J A Aguilera. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods [J]. Spectrochim Acta Part B, 2008, 63(9): 893-916.
- 14 Y Kanaya, H Akimoto. Gating a channel photomultiplier with a fast high-voltage switch: Reduction of afterpulse rates in a laser-induced fluorescence instrument for measurement of atmospheric OH radical concentrations[J]. Appl Opt, 2006, 45(6): 1254-1259.
- 15 Li Runhua, Meng Jianxin, Zeng Xueran, *et al.*. Ultrasensitive detection for vibronic spectroscopy of rare earth ions: Study on coordination of terbium with amino acid in low concentration solutions[J]. Chinese J Lasers, 1999, 26(7): 603-607.
- 李润华,孟建新,曾学然,等. 稀土离子电子振动光谱高灵敏检测技术-稀溶液中氨基酸与稀土的配位研究[J]. 中国激光, 1999, 26(7): 603-607.
- 16 J Y Mo, Y Q Chen, R H Li. Silver jewellery microanalysis with laser-ablation laser-induced breakdown spectroscopy: 266+1064 nm wavelength combination[J]. Appl Opt, 2014, 53(31): 7516-7522.
- 17 J Y Mo, Y Q Chen, R H Li, *et al.*. Microanalysis of silver jewellery by laser-ablation laser-induced breakdown spectroscopy with enhanced sensitivity and minimal sample ablation[J]. Chin Opt Lett, 2014, 12(8): 083001.
- 18 H K Li, M Liu, Z J Chen, *et al.*. Quantitative analysis of impurities in aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy without internal calibration[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2008, 18(1): 222-226.

栏目编辑: 吴秀娟