

样品温度对纳秒激光诱导铝等离子体光谱强度的影响

齐洪霞^{1,2}, 赵亮^{1,2}, 金川琳^{1,2}, 何郡桐^{1,2}, 陈安民^{1,2*}, 金明星^{1,2**}

¹吉林大学原子与分子物理研究所, 吉林 长春 130012;

²吉林省应用原子分子光谱重点实验室, 吉林 长春 130012

摘要 使用纳秒激光激发铝箔产生等离子体,对铝箔进行加热,研究样品温度对激光诱导击穿光谱强度和信噪比的影响;对烧蚀坑的直径进行测量,观察烧蚀坑直径随温度的变化。结果表明:铝的两条谱线强度和信噪比均随温度升高而增大,烧蚀坑尺寸也随温度升高而增大。证实了加热样品可以提高激光诱导击穿光谱的灵敏度。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 样品温度; 光谱强度; 信噪比; 烧蚀坑直径

中图分类号 O657.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0211002

Influence of Sample Temperature on Spectral Intensity of Nanosecond Laser-Induced Aluminum Plasma

Qi Hongxia^{1,2}, Zhao Liang^{1,2}, Jin Chuanlin^{1,2}, He Juntong^{1,2},
Chen Anmin^{1,2*}, Jin Mingxing^{1,2**}

¹Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China;

²Jilin Provincial Key Laboratory of Applied Atomic and Molecular Spectroscopy, Changchun, Jilin 130012, China

Abstract A nanosecond laser is used to excite the aluminum foil to generate plasma. The aluminum foil is heated and the influences of sample temperature on the intensity and the signal-to-noise ratio of laser-induced breakdown spectroscopy are investigated. The diameter of ablation crater is measured, and the relationship between the crater diameter and the sample temperature is observed. The research results show that the increase in sample temperature leads to the increase in the spectral intensity and the signal-to-noise ratio of two spectral lines of aluminum, the crater diameter also increases with the increase of sample temperature. It is validated that increasing the sample temperature can improve the sensitivity of the laser-induced breakdown spectroscopy.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; sample temperature; spectral intensity; signal-to-noise ratio; diameter of ablation crater

OCIS codes 300.6365; 300.2140; 070.4790

1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是采用高能激光脉冲激发样品产生等离子体,通过监测等离子体的发射光谱进行定量或定性分析的技术。LIBS技术的主要优势有:无需提前准备样品、样品消耗低、几乎无损伤、多元素同时检测、检测速度快、可在线检测等。这些优点使其被广泛应用于大气监测^[1-3]、文物鉴定^[4]、金属加工及检验^[5-7]、水污染监测^[8]等

领域。等离子体的形成受诸多因素的影响^[9],激光脉冲的脉冲能量、脉冲宽度、波长、光斑尺寸,样品的熔点、沸点、热导率等物理特性,环境气压、温度等都会直接影响等离子体的形成,从而影响 LIBS 的分析结果。等离子体的发射谱线包含线状谱线和连续谱,其中的线状谱线能够表征样品元素的定量信息,但是对于含量低的元素,线状谱线很容易淹没在连续谱中,所以提高谱线强度及检验灵敏度一直是 LIBS 技术关注的重点。常见的提高谱线强度及检

收稿日期: 2018-08-21; 修回日期: 2018-09-15; 录用日期: 2018-10-24

基金项目: 国家自然科学基金(11674128, 11674124, 11504129)、吉林省科技发展计划(20170101063JC)、吉林省教育厅“十三五”科学研究规划项目(2016[400])

* E-mail: amchen@jlu.edu.cn; ** E-mail: mxjin@jlu.edu.cn

验灵敏度的方法包括:采用超短脉冲激发产生 LIBS^[6,10-11],采用双脉冲产生 LIBS^[12],改变样品周围环境的成分及压力^[13],在样品周围施加磁场^[14],加热样品^[7,10]等。在上述方法中,加热样品是最经济便捷的,已有多个研究小组进行了此类研究。Tavassoli 等^[7]采用理论和实验证明了加热样品可以提高发射谱线的强度,但温度对背景辐射不起作用,因此加热样品直接提高了信噪比。此外,Tavassoli 等指出,加热样品能使发射谱线增强是由等离子体温度升高和烧蚀更多的样品导致的。陈金忠等^[15]研究了样品温度对激光诱导土壤等离子体辐射特性的影响,结果表明,适当升高土壤样品的温度有利于增加激光对样品的烧蚀,这是改善等离子体发射光谱质量的主要原因,温度升高能够提高 LIBS 技术对土壤样品中低含量元素的检测能力。Eschlböck-Fuchs 等^[10]研究了温度对等离子体扩散以及谱线发射的影响,结果发现,在一定温度范围内,等离子体尺寸以及样品发射谱线都随温度升高而增加,达到一定温度后呈现饱和。

铝是地壳中最丰富的金属元素之一,铝及其合金的独特性质使其在航空、建筑、汽车三大重要工业中有重要应用,因此有必要研究不同温度下的激光诱导铝击穿光谱。纳秒激光器因成本低以及性能稳定而成为使用最广泛的研究 LIBS 的工具。本文通过实验研究了大气中纳秒激光烧蚀铝产生的等离子体光谱强度以及信噪比随温度的变化。在 4 组能量下进行了变温实验,每个能量下温度从室温 25 °C 升至 200 °C,监测铝的 394.40 nm [$3s^2 3p(^2P_{1/2}) \rightarrow 3s^2 4s(^2S_{1/2})$] 和 396.15 nm [$3s^2 3p(^2P_{3/2}) \rightarrow 3s^2 4s(^2S_{1/2})$] 两条谱线随温度的变化规律。另外,本实验还对比了不同温度不同能量下烧蚀的形貌,对铝的应用具有指导意义。

2 实验装置

图 1 所示为实验装置示意图。光源是调 Q 的 Nd:YAG 激光器(Continuum, Surelite III),输出波长为 1064 nm、脉宽为 10 ns 的纳秒脉冲。从光源输出的光通过光阑控制光斑的尺寸,然后通过二分之一波片和格兰棱镜(GL)组合进行能量调节,再被焦距为 10 cm 的平凸透镜垂直聚焦到 1 mm 厚的铝箔上进行烧蚀,铝箔通过导热胶粘贴在加热台上,加热台固定在可三维移动的平移台上,三维平移台的移动由计算机(PC)编程控制。在实验过程中,每个脉冲只作用在一个点上,烧蚀之后平移台就移动,更

换烧蚀位置。样品温度由热电偶测温计探测,并反馈给加热台。烧蚀产生的等离子体辐射被透镜聚焦到光纤中,透镜焦距为 7.5 cm。光纤将光输送至光谱仪(SP500i,PI Acton,所用光栅为 1200 line/mm,分辨率为 0.02 nm),光谱仪分光后用一个增强电荷耦合器件(ICCD,PI-MAX4,Princeton Instruments, 1024 pixel×1024 pixel)进行探测,ICCD 是由光电二极管(PD)监测到的光源出口附近的散射光进行触发的,计算机直接读取 ICCD 探测到的谱线信息。为了降低探测信号的抖动,每个实验条件下进行 100 次烧蚀,所使用的数据为 100 次烧蚀数据的平均值。

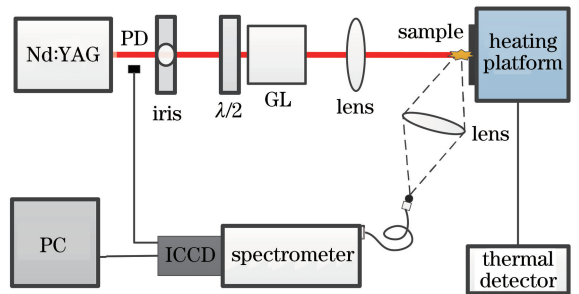


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of experimental setup

3 结果与讨论

3.1 等离子体光谱强度及信噪比随温度的变化

图 2 给出了 53.9, 79.8, 114.3, 145.6 mJ 4 种能量下铝的两条发射谱线在 25 °C 和 200 °C 时的发射强度,可以看出:在 4 种能量下,200 °C 时谱线的强度均比 25 °C 时的谱线强度大;随着能量增加,两条谱线强度的增强比(高温谱线强度/低温谱线强度)不断增加;能量为 53.9 mJ 时,396.15 nm 谱线在 200 °C 时的发射强度约为 25 °C 时的 1.2 倍;能量为 145.6 mJ 时,396.15 nm 谱线在 200 °C 时的发射强度约为 25 °C 时的 2 倍,而背景谱线强度在两个温度下保持不变。可见,加热铝样品可以明显提高元素特征谱线的强度,而对背景辐射无促进作用,有利于谱线的探测及辨识。

图 3 给出的是不同激光脉冲能量下 394.40 nm 和 396.15 nm 两条谱线强度随温度的变化,可以看出:两条谱线强度与温度的变化关系基本一致,都是随着温度升高而近似呈线性递增,并未出现饱和的趋势。能量越高,谱线强度增加的斜率越大,说明谱线强度会随能量发生变化。25 °C 时,激光脉冲能量为 114.3 mJ 和 145.6 mJ 的谱线强度基本相同,说

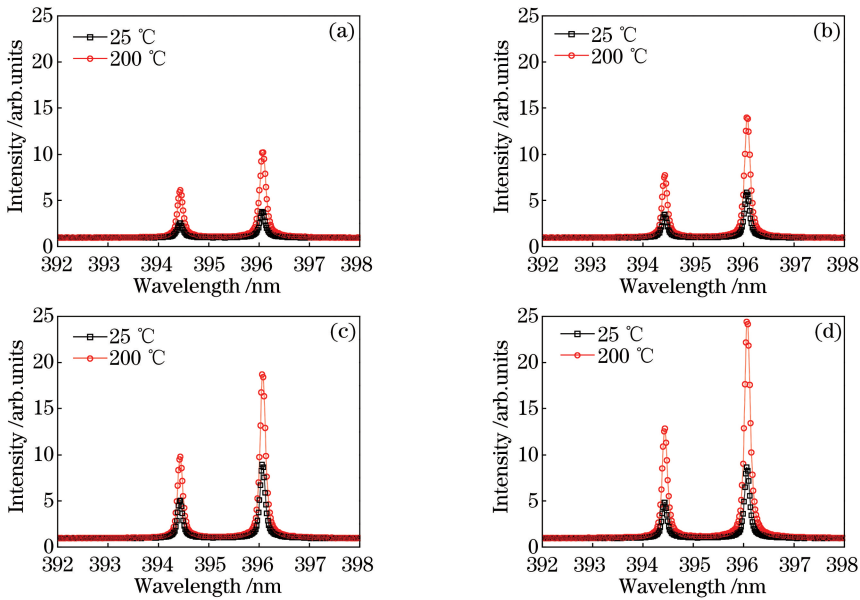


图 2 在不同激光能量下激光诱导低温(25 °C)和高温(200 °C)铝等离子体的光谱强度。

(a) 53.9 mJ; (b) 79.8 mJ; (c) 114.3 mJ; (d) 145.6 mJ

Fig. 2 Spectral intensity of aluminum plasma at different laser energies for 25 °C and 200 °C sample temperatures.

(a) 53.9 mJ; (b) 79.8 mJ; (c) 114.3 mJ; (d) 145.6 mJ

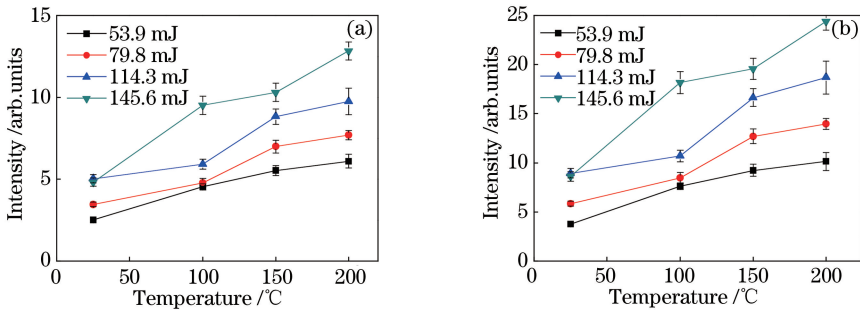


图 3 不同激光能量下 Al (I) 光谱强度随样品温度的变化。(a) 394.40 nm; (b) 396.15 nm

Fig. 3 Changes of spectral intensity of Al (I) with sample temperature at different laser energies.

(a) 394.40 nm; (b) 396.15 nm

明低温时谱线强度不会随激光能量的增加而一直增大,而是会达到饱和。通过对比还可以发现,低能量高温下的谱线强度会超过高能量低温下的谱线强度,如 79.8 mJ、200 °C 下的谱线强度高于 145.6 mJ、25 °C 下的谱线强度,说明给加热样品可以补偿一部分激发光能量,使烧蚀阈值降低,减小对样品的损伤。

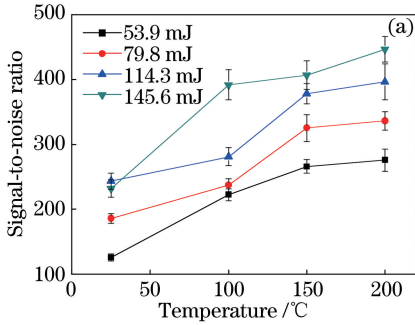
初始样品温度会影响 LIBS 光谱的强度,主要原因有两个。原因之一是烧蚀阈值的降低。当金属被加热时,金属表面的反射率随着温度升高呈降低的趋势^[16]

$$R(T) = R_0 - R_1(T - T_0), \quad (1)$$

式中: $R_0 = R(T_0)$; T_0 为室温; R_1 为常数。Eschlböck-Fuchs 等^[10]测量了铝样品反射率随温度的变化,例如, $R(25\text{ °C}) \approx 81\%$, $R(500\text{ °C}) \approx$

67%。反射率随温度升高而下降,即样品的吸收率随温度升高而增加,样品将吸收更多的激光能量,吸收增强导致更多的激光能量被用于烧蚀样品产生更多的等离子体,烧蚀质量增加的同时等离子体温度也升高了,促进了谱线强度的增大。另一个影响 LIBS 光谱强度的原因是周围环境气体的密度。根据 Clapeyron 方程,在大气环境中,空气的密度与温度成反比。当样品温度从 22 °C (295 K) 升高到 200 °C (473 K) 时,空气密度约变为原来的 60%。当初始样品温度升高时,在等离子体膨胀过程中,高温将导致样品表面处的环境气体密度降低,在低密度气体环境中等离子体羽尺寸将变大,同时弱化等离子体与周围气体的能量交换,这样等离子体损失的能量就会减少,光谱的辐射强度升高。

图 4 给出的是不同激光脉冲能量下 394.40 nm 和 396.15 nm 两条谱线信噪比随样品温度的变化, 这里的信噪比定义为: $R_{\text{SNR}} = (I_{\text{SI}} - I_{\text{BG}}) / N_{\text{BG}}$, 其中 I_{SI} 为谱线强度, I_{BG} 为背景辐射强度, N_{BG} 为每条谱线宽度范围内背景辐射的标准差。在 4 种能量下,



两条谱线信噪比均随着温度的升高而增加, 与图 3 所示的谱线强度随温度的变化相同。加热样品只会导致线状谱线的强度增加, 而对背景连续谱几乎不产生影响^[17], 所以信噪比与线状谱线强度的变化一致。

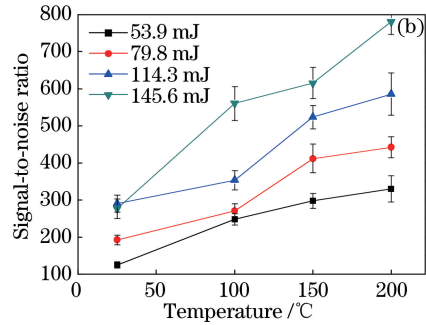


图 4 不同激光能量下 Al (I) 信噪比随样品温度的变化。(a) 394.40 nm; (b) 396.15 nm

Fig. 4 Changes of signal-to-noise ratio of Al (I) with sample temperature at different laser energies.

(a) 394.40 nm; (b) 396.15 nm

3.2 等离子体光谱强度及信噪比随激光能量的变化

前面给出了不同能量下两条谱线强度随温度的变化, 可以发现能量对谱线强度也有一定影响。图 5 和图 6 给出了不同温度下两条谱线强度以及信噪比随激光能量的变化趋势, 可以发现: 两条谱线强度以及信噪比随激光能量的变化趋势一致; 在不同

的温度下, 谱线强度以及信噪比都随激光能量的增加而不同程度地缓慢增加; 低温时, 例如 25 °C 时, 谱线强度先随能量增加而增大, 到 114.3 mJ 开始呈现饱和趋势; 而在 100 °C 以上的温度时, 谱线强度随能量增加一直增大, 未出现饱和的迹象, 再次证明了加热样品有利于谱线强度的增加。

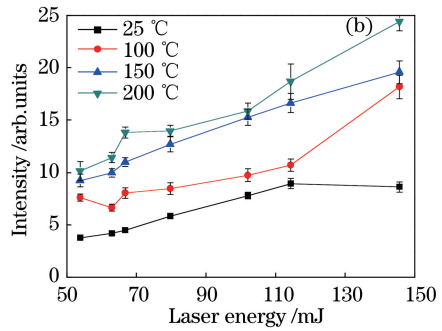
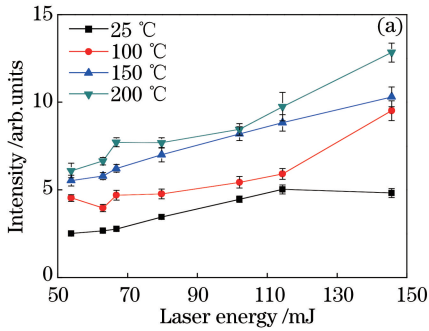


图 5 不同样品温度下 Al (I) 光谱强度随激光能量的变化。(a) 394.40 nm; (b) 396.15 nm

Fig. 5 Changes of spectral intensity of Al (I) with laser energy at different sample temperatures.

(a) 394.40 nm; (b) 396.15 nm

3.3 烧蚀形貌随温度的变化

最后, 使用金相显微镜 (BX51, Olympus) 观察 53.9 mJ 和 145.6 mJ 两个能量、不同温度下的烧蚀坑形貌, 如图 7 所示, 可以发现, 145.6 mJ 能量下烧蚀坑的整体横向尺寸明显大于 53.9 mJ 能量下的烧蚀坑。对熔融凹坑部分的直径进行 8 次不同角度的测量, 并取其平均值, 结果发现烧蚀坑的直径随温度升高呈非线性增大的趋势, 直径增大的斜率在三个温度区间内是不同的, 如图 8 所示: 100~150 °C 区间的斜率最大, 表明这个温度范围更利于等离子体

的生成; 温度超过 150 °C 后, 直径增大减缓, 尤其是能量高时增大趋于饱和, 说明升温促进烧蚀的效用不会一直持续。不同激光能量引起的烧蚀直径不同, 是因为随着激光能量增大, 样品温度随之升高^[18], 即部分激光能量用于加热样品, 样品温度的升高直接导致烧蚀更多的样品, 所以烧蚀尺寸与激光能量成正比关系。另一个值得注意的现象是, 145.6 mJ 激光在 25 °C 样品上产生的烧蚀坑 [图 7(e)] 要远大于 53.9 mJ 激光在 200 °C 样品上产生的烧蚀坑 [图 7(d)], 而两者的光谱强度相近

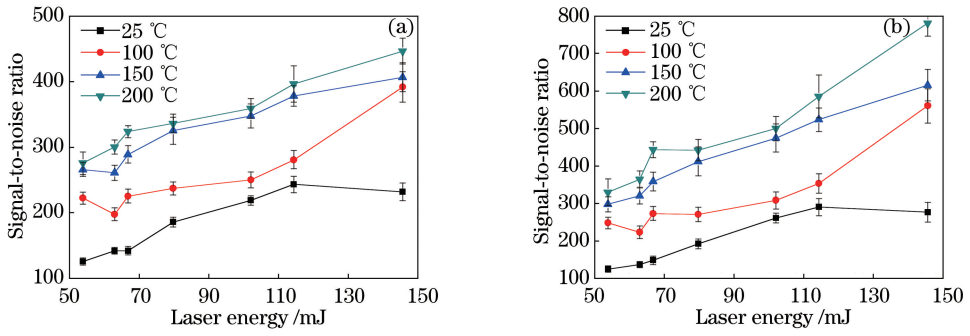


图 6 不同样品温度下 Al (I) 信噪比随激光能量的变化。(a) 394.40 nm; (b) 396.15 nm
Fig. 6 Changes of signal-to-noise ratio of Al (I) with laser energy at different sample temperatures.
(a) 394.40 nm; (b) 396.15 nm

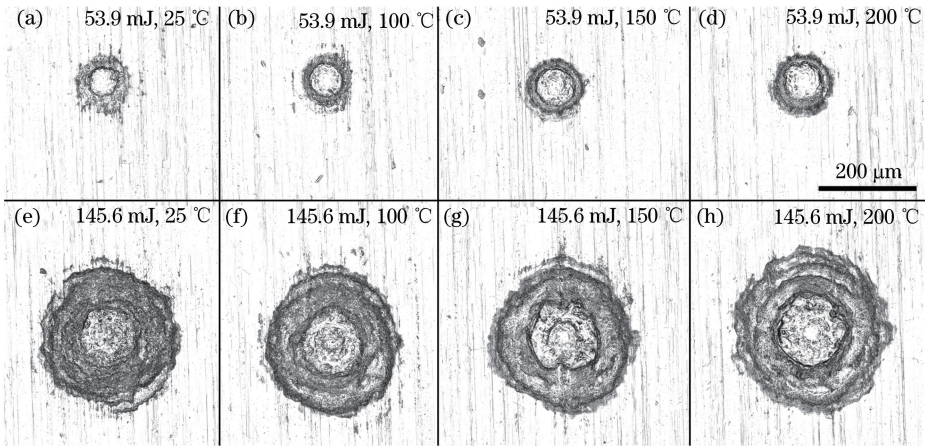


图 7 不同激光能量和样品温度下的烧蚀坑形貌
Fig. 7 Morphology of ablation crater at different sample temperatures and laser energies

(图 3)。如前所述, 53.9 mJ 能量下 200 °C 时样品表面处的空气密度约为 145.6 mJ 能量下 22 °C 时样品表面处空气密度的 60%, 空气密度明显降低了。这样产生的等离子体与周围气体的能量交换将减少, 等离子体损失的能量减少。虽然 145.6 mJ 能量下 22 °C 时的烧蚀更强, 但是相比于 200 °C 时, 等离子体损失的能量也更多, 从而使得两种情况下辐射的光谱强度接近。Farid 等^[19]研究了环境气体压力

(气体密度)对激光诱导铜等离子体的影响后认为, 在常压(101.325 kPa)附近, 等离子体的温度和光谱强度随着环境气体压力(气体密度)的降低而升高。因此, 两种情况下等离子体的光谱强度接近。这个结果也间接地表明样品温度对等离子体光谱的影响主要源自损伤阈值和环境气体密度的降低。

4 结 论

通过实验证明了加热样品可以提高 LIBS 的检测灵敏度。在固定的能量条件下, 随着样品温度升高, 铝的两条谱线强度和信噪比呈增强的趋势; 在固定的温度条件下, 谱线强度和信噪比随着激光脉冲能量的增加而增强。当脉冲能量较低时, 加热样品是提高 LIBS 检测效率和灵敏度的有效手段。样品烧蚀坑的直径随样品温度的升高而增加, 与谱线强度增加的原因一致。加热样品是一个经济便捷的提高 LIBS 检测能力的手段, 可将其应用到超短脉冲 LIBS 检验中。

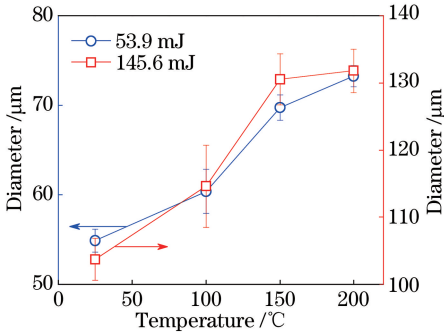


图 8 不同激光能量下烧蚀坑直径随样品温度的变化
Fig. 8 Changes of crater diameter with sample temperature at different laser energies

参 考 文 献

- [1] Kiefer J, Tröger J W, Seeger T, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy in gases using ungated detection in combination with polarization filtering and online background correction [J]. *Measurement Science and Technology*, 2010, 21(6): 065303.
- [2] Lithgow G A, Robinson A L, Buckley S G. Ambient measurements of metal-containing PM_{2.5} in an urban environment using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(20): 3319-3328.
- [3] Yang W B, Li B C, Han Y L, *et al.* Quantitative analysis of trace oxygen concentration in argon and nitrogen based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(10): 1011001.
杨文斌, 李斌成, 韩艳玲, 等. 激光诱导击穿光谱技术定量分析氩气和氮气中的痕量氧含量[J]. *中国激光*, 2017, 44(10): 1011001.
- [4] Anglos D. Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology[J]. *Applied Spectroscopy*, 2001, 55(6): 186A-205A.
- [5] Tavassoli S H, Gragossian A. Effect of sample temperature on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics & Laser Technology*, 2009, 41(4): 481-485.
- [6] Cai Z L, Yang Q S, Wang Y. Femtosecond laser-induced breakdown spectral analysis of Cu-Al alloy sputtered thin films [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(6): 0615001.
蔡志龙, 杨秋松, 王阳. 铜铝合金溅射薄膜的飞秒激光诱导击穿光谱分析[J]. *中国激光*, 2015, 42(6): 0615001.
- [7] Tavassoli S H, Khalaji M. Laser ablation of preheated copper samples [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(8): 083118.
- [8] Lazic V, Colao F, Fantoni R, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy in water: improvement of the detection threshold by signal processing [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(7/8): 1002-1013.
- [9] Noll R. *Laser-induced breakdown spectroscopy*[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2011: 7-15.
- [10] Eschlböck-Fuchs S, Haslinger M J, Hinterreiter A, *et al.* Influence of sample temperature on the expansion dynamics and the optical emission of laser-induced plasma [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 87(9): 36-42.
- [11] Schaffer C B, Brodeur A, Mazur E. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses [J]. *Measurement Science and Technology*, 2001, 12(11): 1784-1794.
- [12] Babushok V I, Delucia F C, Jr, Gottfried J L, *et al.* Double pulse laser ablation and plasma: laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(9): 999-1014.
- [13] Cristoforetti G, Legnaioli S, Palleschi V, *et al.* Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(12): 1907-1917.
- [14] Rai V N, Singh J P, Yueh F Y, *et al.* Study of optical emission from laser-produced plasma expanding across an external magnetic field[J]. *Laser and Particle Beams*, 2003, 21(1): 65-71.
- [15] Chen J Z, Wang J, Song G J, *et al.* The effect of sample temperature on the laser-induced plasma radiation characteristics [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, 44(5): 0530001.
陈金忠, 王敬, 宋广聚, 等. 样品温度对激光诱导土壤等离子体辐射特性的影响 [J]. *光子学报*, 2015, 44(5): 0530001.
- [16] Darbani S M R, Ghezelbash M, Majd A E, *et al.* Temperature effect on the optical emission intensity in laser induced breakdown spectroscopy of super alloys [J]. *Journal of the European Optical Society: Rapid Publications*, 2014, 9: 14058.
- [17] Sanginés R, Sobral H, Alvarez-Zauco E. Emission enhancement in laser-produced plasmas on preheated targets [J]. *Applied Physics B*, 2012, 108(4): 867-873.
- [18] Gusarov A V, Smurov I. Thermal model of nanosecond pulsed laser ablation: analysis of energy and mass transfer [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(1): 014307.
- [19] Farid N, Bashir S, Mahmood K. Effect of ambient gas conditions on laser-induced copper plasma and surface morphology [J]. *Physica Scripta*, 2012, 85(1): 015702.