

# 光束整形对激光诱导击穿光谱稳定性的改善

贾军伟<sup>1,2</sup>, 付洪波<sup>1</sup>, 王华东<sup>1,2</sup>, 周琪琪<sup>1,2</sup>, 倪志波<sup>1</sup>, 董凤忠<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽光子器件与材料省级实验室, 安徽 合肥 230031;

<sup>2</sup>中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

**摘要** 使用衍射光学元件将高斯激光光束整形为能量分布均匀的平顶激光光束, 对比了两种激光诱导铜等离子体的特性, 研究了光束整形对激光诱导击穿光谱稳定性的改善作用。研究表明: 激光光束能量分布的均匀性引起了烧蚀坑形貌以及单次烧蚀量的差异, 高斯激光和平顶激光诱导光谱的强度、等离子体温度和电子密度的相对标准偏差分别为 12.33% 和 6.37%、2.10% 和 1.32%、5.31% 和 0.65%; 光束整形后激光诱导击穿光谱的稳定性得到了明显改善, 两种激光诱导产生的等离子体均呈局部热力学平衡状态。

**关键词** 光谱学; 光束整形; 激光诱导击穿光谱; 高斯激光; 平顶激光; 光学衍射元件

中图分类号 O433.4; O657.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0311004

## Improvement of Beam Shape Modification on Stability of Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Jia Junwei<sup>1,2</sup>, Fu Hongbo<sup>1</sup>, Wang Huadong<sup>1,2</sup>, Zhou Qiqi<sup>1,2</sup>, Ni Zhibo<sup>1</sup>, Dong Fengzhong<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

<sup>2</sup>University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

**Abstract** The Gaussian laser beam is shaped into a flat-top laser beam with uniform energy distribution by a diffractive optical element. The Cu plasma characteristics induced by two lasers are compared, and the improvement of the beam shape modification on the stability of laser-induced breakdown spectroscopy is studied. The research results show that the uniformity of beam energy distribution causes the difference in the morphology of the ablation crater and single-shot ablation amount. The relative standard deviations of the Gaussian laser and the flat-top laser induced spectra intensity, plasma temperature and electron density are 12.33% and 6.37%, 2.10% and 1.32%, 5.31% and 0.65%, respectively. The stability of the laser-induced breakdown spectroscopy after beam shaping is significantly improved, and the two laser-induced plasmas are all in the local thermodynamic equilibrium state.

**Key words** spectroscopy; beam shape modification; laser-induced breakdown spectroscopy; Gaussian laser; flat-top laser; diffractive optical elements

**OCIS codes** 300.6210; 140.3440; 300.6365

## 1 引言

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术是一种原子发射光谱技术, 该技术通过探测高功率密度激光光束与样品相互作用产生的等离子体所辐射的光谱来实现样品中元素的定性和定量分析<sup>[1]</sup>。该技术具有无需样品预处理、多元素同时在线分析以及可远程测

量分析等优点, 已应用于外星探索<sup>[2-3]</sup>、环境监测<sup>[4-5]</sup>和地质录井<sup>[6-7]</sup>等领域。然而, 由于该技术测量的可重复性和分析精度差, 在实际应用中难以推广。

近年来, 为了改善 LIBS 技术测量的重复性和分析精度, 学者们进行了限制、约束方法方面的研究, 例如, 偏振分辨<sup>[8]</sup>、火花辅助<sup>[9]</sup>、磁约束<sup>[10]</sup>、空间约束<sup>[11-12]</sup>、双脉冲激光激发<sup>[13]</sup>等。然而, 这些方法

收稿日期: 2018-10-15; 修回日期: 2018-11-22; 录用日期: 2018-12-18

基金项目: 国家自然科学基金(61505223, 41775128)、中国科学院知识创新工程重大项目(Y03RC21124)、中国科学院对外重点合作项目(GJHZ1726)

\* E-mail: dfzhong@aiofm.ac.cn

或方式增加了 LIBS 系统的成本以及结构的复杂性,或者需要复杂的样品预处理,没有利用 LIBS 技术的优势,在实际应用中难以推广。在大多数研究中,通常使用量子效率高、价格低廉、热效应小以及光束能量具有高斯分布的调 Q 型 Nd/YAG 纳秒脉冲激光器作为激发源。然而,由于其能量的不均匀分布,在多次测量之后容易产生明显的消融凹坑,这将容易导致样品的非化学计量消融,会对测量的重复性和分析精度产生较为明显的影响。

衍射光学元件(DOE)也称为二元光学元件,通常是振幅或相位型元件,它是采用表面微细加工工艺在光学材料基片表面刻蚀出具有特定的深浅不一的浮雕结构的一种元件,当激光光束照射到此元件上时,波前振幅或相位将受到调制。该元件的主要作用是将高斯激光光束转换成具有均匀能量分布的正方形、矩形、圆形或其他形状的平顶激光光束<sup>[14-15]</sup>。本文利用直径为 320 mm 具有多台阶离散相位结构的 DOE 对激光光束进行光场变换,将高斯激光光束整形为具有均匀能量分布的矩形平顶激光光束,并对具有不同光束轮廓的高斯激光和平顶

激光诱导的铜等离子体特性进行比较,从而研究光束整形对激光诱导击穿光谱稳定性的改善作用。

## 2 实验装置

如图 1 所示,实验中使用的激光器是带有调 Q 开关以及光束具有高斯分布的 Nd:YAG 脉冲激光器。工作波长为 1064 nm,脉宽为 6 ns,重复频率为 1 Hz,单脉冲能量为 50 mJ 的激光脉冲经扩束系统、光学衍射元件后实现光束轮廓由高斯分布向矩形平顶转换,之后,光束经过焦距  $f=80$  cm 的会聚透镜(lens 1)后垂直聚焦在样品表面。激光与样品相互作用激发出的等离子体光谱经收集透镜(lens 2)耦合至光纤中,并传输到光谱仪中,实现光谱的分光及光电转换。实验中使用的光谱仪为中阶梯光栅光谱仪(Mechelle 5000, Andor, England),其光学分辨率为  $(0.1 \pm 0.05)$  nm,波长范围为 220~950 nm,所用延迟时间为 2  $\mu$ s,门宽为 500 ns。增强电荷耦合器件(ICCD)的曝光时间为 2 ms。样品放置在二维移动平台上,目的是实现不同位置处光谱数据的采集。

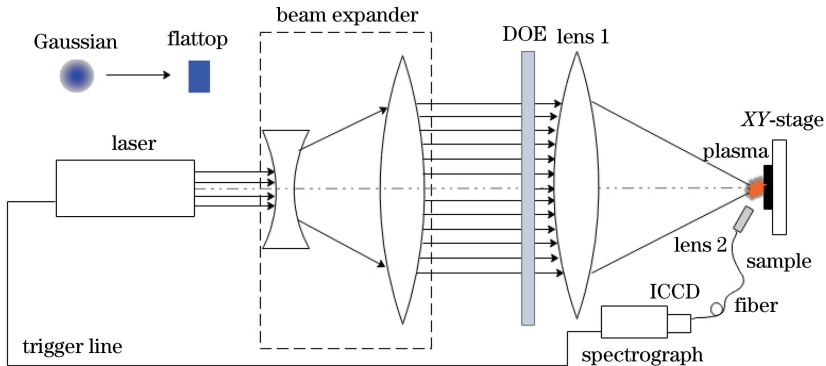


图 1 实验装置示意图  
Fig. 1 Schematic of experimental setup

## 3 分析与讨论

### 3.1 光斑轮廓的比较

放置样品前,首先将电荷耦合器件(CCD)探头放置于透镜焦平面处,通过高速采集卡将采集的光强信号转化为图像存储到计算机中,探测出激光光斑的光强分布。由于 CCD 探头具有一定的损伤阈值,尤其是高斯激光的光斑小,脉冲功率密度大,因此采集光斑前进行了适当的衰减,最终得到如图 2(a)、(b)所示的高斯激光和平顶激光的光束轮廓,经处理后得到了两种光束的轮廓及三维光强分布图,如图 2(c)、(d)所示。光强分布图中的平台部分对应光

斑图像中的亮斑区域,可见,高斯光束经 DOE 整形后,顶部较为平整,而且光强分布也较均匀。

### 3.2 谱线强度的稳定性

分别使用具有不同光束轮廓的高斯激光和平顶激光对分析纯为 99.99% 的紫铜样品进行烧蚀,并对等离子体光谱的稳定性进行对比分析。烧蚀坑形貌如图 3 所示,可见:高斯激光产生了较为明显的烧蚀坑,而且由于光束能量分布不均匀,烧蚀坑呈现出中间深边缘浅的多级阶梯形;而平顶激光光束的能量分布较为均匀,产生的烧蚀坑呈现出明显的深浅均匀性,而且无明显的坑洞产生。

如图 4 所示,经整形后的激光脉冲能量的稳定

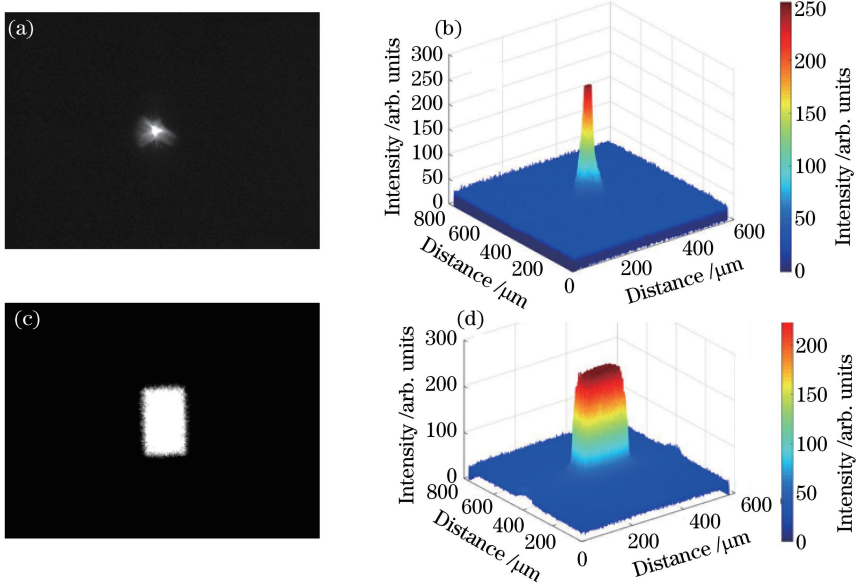


图 2 光束的轮廓和强度分布。(a)高斯激光的轮廓;(b)高斯激光的强度分布;(c)平顶激光的轮廓;(d)平顶激光的强度分布

Fig. 2 Beam profiles and intensity distributions. (a) Beam profile of Gaussian laser; (b) intensity of Gaussian laser; (c) beam profile of flattop laser; (d) intensity of flattop laser

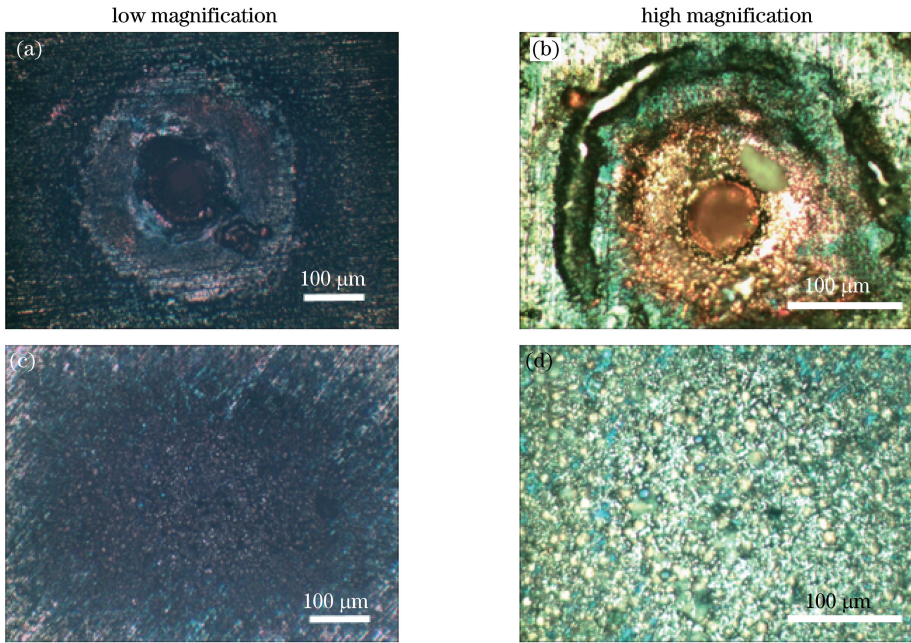


图 3 紫铜样品经 1000 个激光脉冲烧蚀后的烧蚀坑形貌。(a)~(b)高斯激光;(c)~(d)平顶激光

Fig. 3 Ablation crater morphology of copper sample after 1000 laser pulses. (a)-(b) Gaussian laser; (c)-(d) flattop laser

性得以提高,但是由于经过 DOE 转换后激光能量有所衰减(16%左右),而且激光光斑面积变大,所以激光脉冲的功率密度有所降低,最终导致光谱谱线强度的降低,如图 5 所示。由图 5 可知,在高斯激光作用下,铜元素各原子谱线强度在单次脉冲间的差别较大,相对标准偏差( $R_{RSD-Gaussian}$ )达到了 15%左右,而平顶激光作用下各原子谱线强度的标准偏差( $R_{RSD-flattop}$ )均在 10%以下。为了降低样

品表面杂质的影响,舍弃了前 100 次脉冲对应的光谱数据,重新对比了高斯激光和平顶激光作用下铜元素谱线强度随脉冲次数的变化。舍弃前 100 次脉冲后,两种激光作用下铜元素各原子谱线强度的相对标准偏差均有所降低,但高斯激光作用下的各谱线强度的相对标准偏差仍较大。由此可见,样品表面的污染并不是影响谱线强度稳定性的主要因素。



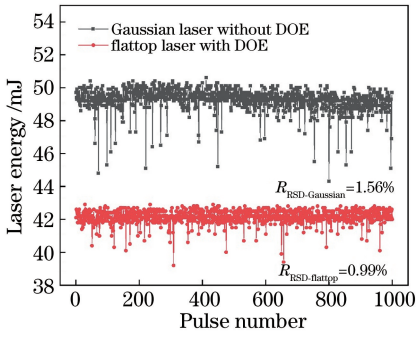


图 4 高斯激光和平顶激光的 1000 个激光脉冲的能量变化

Fig. 4 Laser energy of 1000 laser pulse for Gaussian laser and flattop laser

根据激光等离子体发射光谱理论, 等离子体产生的光谱谱线强度可表示为

$$I_k = FC_s \frac{g_k A_{ki} \exp\left(\frac{E_k}{k_B T}\right)}{U(T)}, \quad (1)$$

式中:  $I_k$  为光谱谱线强度;  $C_s$  为对应粒子在样品中的质量分数(以下简称“粒子浓度”);  $F$  为与实验相关的常数;  $k_B$  为玻尔兹曼常数;  $T$  为等离子体温度;  $U(T)$  为配分函数;  $g_k$ 、 $A_{ki}$  和  $E_k$  分别为激发态简并度、跃迁概率和激发态跃迁能量, 均可从美国国家标准与技术研究院(NIST)原子光谱数据库中查询得到。

可见, 光谱强度主要受粒子浓度和等离子体温度的影响。粒子浓度反映了粒子的密度, 可用来简单表示样品的烧蚀量。高斯激光和平顶激光光谱强度的稳定性说明平顶激光单次脉冲下的样品烧蚀量是相近的, 而高斯激光单次脉冲下的样品烧蚀量变化较大。

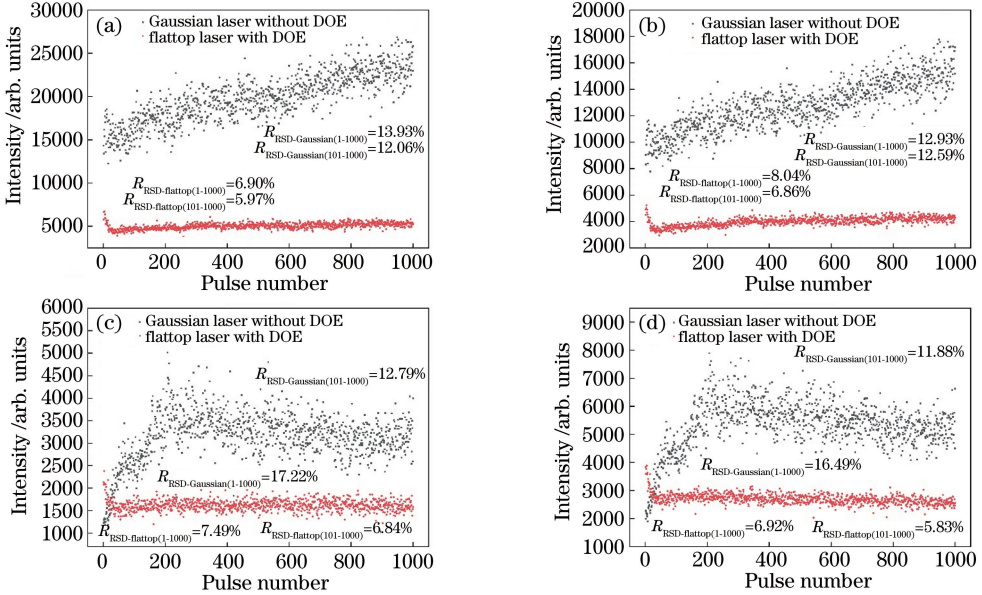


图 5 高斯激光和平顶激光下铜元素谱线强度随脉冲次数的变化。

(a) Cu 324.84 nm; (b) Cu 327.53 nm; (c) Cu 515.29 nm; (d) Cu 521.83 nm

Fig. 5 Change of Cu element spectra line intensity with pulse number at Gaussian laser and flattop laser.

(a) Cu 324.84 nm; (b) Cu 327.53 nm; (c) Cu 515.29 nm; (d) Cu 521.83 nm

### 3.3 等离子体温度和电子密度

等离子体温度和电子密度是等离子体的两个重要特性, 本课题组选用铜原子的 5 条原子谱线结合玻尔兹曼平面图法<sup>[16]</sup>得到了铜等离子体的温度, 并根据铜的一条原子谱线(Cu 324.75 nm)的 Stark 展宽得到了电子密度。所选用的原子光谱谱线参数如表 1 所示。

根据激光等离子体展宽理论, 谱线展宽主要来自于等离子体中各粒子的相互碰撞引起的 Stark 展宽, 而且电子密度和谱线展宽之间存在以下关系<sup>[17]</sup>:

表 1 所选用的铜原子谱线参数

Table 1 Parameters of selected Cu atomic spectral lines

Wavelength /nm	$A_{ki}/(10^8 \text{ s}^{-1})$	$g_k$	$E_k/\text{eV}$
324.75	1.395	4	3.8166920
327.40	1.376	2	3.7858976
510.55	0.020	4	3.8166920
515.32	0.600	4	6.1911751
521.82	0.750	6	6.1920251

$$\Delta\lambda_{\text{FWHM}} \approx 2 \times 10^{-16} \omega N_e, \quad (2)$$

式中:  $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}$  为对应特征谱线的 Lorentz 拟合线宽;  $\omega$  为电子碰撞系数, 可在文献[18]中查表得到;  $N_e$  为电子密度。



由图 6 可知,平顶激光诱导的等离子体温度和电子密度在单次脉冲下的相对标准偏差均在 1% 左右,表现出了较好的稳定性,而高斯激光诱导的等离子体温度和电子密度在单次脉冲间具有一定的波动

性。在相同的实验条件下,两种激光光束下诱导产生的平均等离子体温度( $T_{\text{Gaussian-mean}}$ 、 $T_{\text{flattop-mean}}$ )和电子密度( $N_{\text{e-Gaussian-mean}}$ 、 $N_{\text{e-flattop-mean}}$ )分别为 8395.2 K、7638.7 K 和  $6.49 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $4.18 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

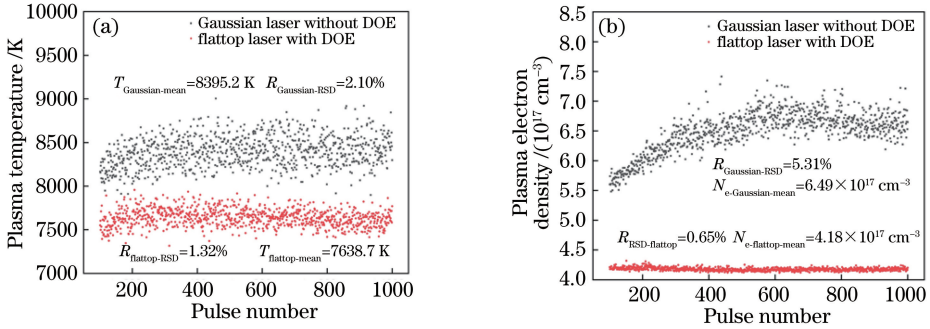


图 6 高斯激光和平顶激光下铜等离子体温度和电子密度随脉冲次数的变化

Fig. 6 Change of plasma temperature and electron density with pulse numbers for Cu plasma at Gaussian laser and flattop laser

根据 Mc Whirter 标准<sup>[19]</sup>,等离子体满足局部热力学平衡(LTE)状态的条件为

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} \Delta E^3, \quad (3)$$

式中: $T$  为等离子体温度; $\Delta E$  为最大跃迁能量。

由(3)式可得两种激光光束诱导产生的等离子体满足局部热力学平衡的最小电子密度分别为  $8.15 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  和  $7.78 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,均低于计算所得的电子密度,说明两种激光光束诱导产生的等离子体均满足热力学平衡状态。

## 4 结 论

通过不同激光光束轮廓下诱导产生的等离子体的特性变化,研究了光束整形对激光诱导击穿光谱稳定性的改善。实验中使用 DOE 将高斯激光光束整形为矩形平顶激光光束,相对于高斯激光光束,平顶激光光束的能量分布较为均匀,单次烧蚀样品量较为稳定,而且不易产生较为明显的烧蚀坑。研究结果表明,在相同的实验条件下,平顶激光诱导产生的光谱强度、等离子体温度和电子密度的稳定性均有明显改善。下一步计划采用多种不同光束整形效果的激光进行多种样品的定量分析,以期选择最佳的光束整形方式,提高 LIBS 测量的稳定性和分析精度。

## 参 考 文 献

[1] Cremers D A, Knighr A K. Laser-induced breakdown spectroscopy[M]. New York: John Wiley & Sons, Ltd., 2006: 640-669.  
 [2] Knight A K, Scherbarth N L, Cremers D A, et al.

Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration[J]. Applied Spectroscopy, 2000, 54(3): 331-340.

[3] Sirven J B, Sallé B, Mauchien P, et al. Feasibility study of rock identification at the surface of Mars by remote laser-induced breakdown spectroscopy and three chemometric methods[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2007, 22(12): 1471-1480.  
 [4] Senesi G S, Dell'Aglio M, Gaudiuso R, et al. Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium [J]. Environmental Research, 2009, 109(4): 413-420.  
 [5] Hu L, Zhao N J, Liu W Q, et al. Quantitative analysis of Pb in water based on multivariate calibration with LIBS[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(6): 0630001.  
 胡丽, 赵南京, 刘文清, 等. 基于多元校正的水体 Pb 元素 LIBS 定量分析 [J]. 光学学报, 2015, 35(6): 0630001.  
 [6] Anderson D E, Ehlmann B L, Forni O, et al. Characterization of LIBS emission lines for the identification of chlorides, carbonates, and sulfates in salt/basalt mixtures for the application to MSL ChemCam data[J]. Journal of Geophysical Research: Planets, 2017, 122(4): 744-770.  
 [7] Lepore K H, Fassett C I, Breves E A, et al. Matrix effects in quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of rock powders doped with Cr, Mn, Ni, Zn, and CO [J]. Applied Spectroscopy, 2017, 71(4): 600-626.  
 [8] Yu Y, Zhao N J, Meng D S, et al. Detection of

- heavy metals in soil based on polarization resolved LIBS technique[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(8): 0811001.
- 余洋, 赵南京, 孟德硕, 等. 基于偏振分辨 LIBS 技术的土壤重金属检测研究[J]. 中国激光, 2018, 45(8): 0811001.
- [9] Nassef O A, Elsayed-Ali H E. Spark discharge assisted laser induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005, 60(12): 1564-1572.
- [10] Guo L B, Hu W, Zhang B Y, *et al.* Enhancement of optical emission from laser-induced plasmas by combined spatial and magnetic confinement [J]. Optics Express, 2011, 19(15): 14067-14075.
- [11] Su X J, Zhou W D, Qian H G. Optimization of cavity size for spatial confined laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Optics Express, 2014, 22(23): 28437-28442.
- [12] Li X W, Wang Z, Mao X L, *et al.* Spatially and temporally resolved spectral emission of laser-induced plasmas confined by cylindrical cavities [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29(11): 2127-2135.
- [13] Wang J G, Li X L, Hu J T, *et al.* Effects of hemispherical confinement on the enhancement of laser-induced glass plasma radiation [J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(8): 0847013.
- 王静鸽, 李小龙, 胡俊涛, 等. 半球空腔约束对激光诱导玻璃等离子体辐射增强特性的研究[J]. 光子学报, 2018, 47(8): 0847013.
- [14] Li K, Shi P, Zhang X B, *et al.* Design and preparation of diffraction optical element in dual lens system [J]. Chinese Journal of Lasers, 2010, 37(8): 1972-1977.
- 李珂, 石鹏, 张晓波, 等. 双透镜系统光束整形元件的设计制作 [J]. 中国激光, 2010, 37(8): 1972-1977.
- [15] Apostol D, Nascov V, Cojoc D. Gaussian to rectangular laser beam shaping using diffractive optical elements [J]. SPIE, 2005, 5972: 59721G.
- [16] Ciucci A, Corsi M, Palleschi V, *et al.* New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy, 1999, 53(8): 960-964.
- [17] Rusak D A, Castle B C, Smith B W, *et al.* Fundamentals and applications of laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1997, 27(4): 257-290.
- [18] Griem H R, Scott F R. Plasma spectroscopy [J]. American Journal of Physics, 1965, 33(10): 864-865.
- [19] Fujimoto T, McWhirter R W P. Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy [J]. Physical Review A, 1990, 42(11): 6588-6601.