单双脉冲激光诱导击穿非金属等离子体实验对比

林晓梅，高丙川，林京君*

长春工业大学电气与电子工程学院，吉林 长春 130012

摘要　通过光谱成像及等离子体监测技术，研究了基于碳(C)元素的激光诱导击穿光谱(LIBS)技术，并对样品的烧蚀质量和重复加热进行了深入研究。研究结果表明，单双脉冲 LIBS 下的 C 元素的谱线强度明显不同。双脉冲信号增强的原因不只是烧蚀质量的增加，还在于双脉冲信号再次加热的物理变化使等离子体形成的环境发生了变化。

关键词　激光技术；激光诱导击穿光谱；谱线增强；烧蚀质量；重复加热

中图分类号　TF63　　**文献标识码**　A　　**doi**：10.3788/LOP55.021406

Experimental Comparison of Single and Double Pulse Laser-Induced Breakdowns of Non-Metallic Plasma

Lin Xiaomei, Gao Bingchuan, Lin Jingjun

School of Electrical and Electronic Engineering, Changchun University of Technology, Changchun, Jilin 130012, *China*

Abstract　The laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) based on the C element is investigated by the spectroscopic imaging and plasma monitoring techniques, and the ablation quality and repeated heating of the sample are studied in depth. The research results show that the spectral intensities of the C element under single and double pulse LIBS are obviously different. The double pusle signal enhancement is not only attributed to the increase of the ablation mass, but the change of plasma forming environment caused by the physical change of the double-pulse signal reheating.

Key words　laser technique; laser-induced breakdown spectroscopy; spectral-line enhancement; ablation quality; reheating

OCIS codes　140.3440; 140.3450; 140.3540

1　引　　言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术具有多元素分析、无需任何样品制备和实时等优点，被广泛应用于环境、国土防御和安全、工业以及生物医学分析探索等领域[1-5]。

LIBS 技术将激光脉冲作用在目标表面上，激发形成等离子体，通过研究等离子体羽流的发射谱线实现元素分析。激光诱导等离子体(LIP)涉及流体动力学、偏离平衡[6-10]、化学反应性和消融机制等[11-13]，基于 LIP 的流体动态模型已实现商业化。单脉冲激光诱导击穿光谱(SP-LIBS)与其他光谱测定方法(如电感耦合等离子体质谱法、飞行时间二次离子质谱法等)相比，灵敏度较低[14]。为了提高灵敏度，双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)组合配置被提出[15-16]。在 DP-LIBS 配置中，具有一定脉冲间延迟的两个激光脉冲烧蚀样品表面并形成等离子体。关于 DP-LIBS 技术的改进和应用研究较多[17-19]，相比于 SP-LIBS，DP-LIBS 会产生增强信号，但增强的原因尚未得到很好的解释[20-23]。

本文通过研究非金属碳(C)的 DP-LIBS 和 SP-LIBS 信号，对 DP-LIBS 光谱信号的增强机制进行了探究。

收稿日期：2017-05-24；**收到修改稿日期**：2017-07-03

基金项目：国家自然科学基金(51374040)、国家重点仪器专项(2014YQ120351)

作者简介：林晓梅(1961—)，女，博士，教授，主要从事激光诱导击穿光谱方面的研究。E-mail：linxiaomei@ccut.edu.cn

* **通信联系人**。E-mail：one_piece_gbc@163.com

2　实验步骤

实验系统由一个双脉冲 Nd:YAG 激光器、一个光谱仪系统(TRIAX 550，Jobin Yvon 公司，法国)和用于采集等离子体图像的高速相机组成。激光光源波长为 1064 nm，脉冲频率为 2 Hz，波长为 8 nm。系统采用外触发，各触发信号由同步器进行同步。高速相机的曝光时间设置为 2 ns。

在激光光路上放置一个反射镜和一个聚焦透镜，以将激光光束垂直聚焦于样本表面。整个实验是在氩气环境下进行。激光束在室温下由 250 mm 聚焦透镜聚焦于旋转目标表面下方 0.7 mm 处，这使得空气中产生的火花完全消失。在单脉冲实验中，脉冲波长为 1064 nm，焦点直径为 0.3 mm。在双脉冲实验中，两束激光波长相同且都为 1064 nm，第二束激光脉冲的能量、焦点直径与 SP-LIBS 中的相同。测量前，抛光、清洁样品表面以增加测量的可重复性。对于 2 Hz 重复频率下执行的所有测量，取 10 个光谱的平均值，以减少信号波动的影响。在每次测量后，将样本移动到“新鲜”表面，保证在同一延迟时间下，光谱仪采集的谱线强度波动范围在 10%以内。

3　实验分析

在单双脉冲对比实验中，为了获得更好的 DP-LIBS 激发效果，设置第一束脉冲能量大小为第二束脉冲的 1/3。同时，将高速相机水平放置，使镜头与样品表面处于同一水平线上，利用高速相机捕捉单双脉冲等离子体的演化过程。

3.1　单双脉冲 LIBS 中的 C 元素谱线

在 LIBS 实验中，激光能量可以显著影响谱线强度。在单双脉冲下，随着激光能量的增大，离子、原子和分子的谱线强度会不同程度地增大，背景噪声、自吸收效应等干扰会影响强度的增大。图 1 为 140 mJ 单双脉冲 LIBS 下 C 元素的谱线强度对比图。通过改变激光的能量，得到激发态192.93 nm的 C_{I} 和 226.03 nm 的 C_{II} 在不同激光能量下的谱线强度对比，如图 2 所示。

从图 1 和图 2 可以看出，单双脉冲 LIBS 对 C 元素谱线的增强效果明显不同。忽略韧致辐射之后的纳秒量级时间，研究结果表明，相比双脉冲，单脉冲具有更低的离子化程度。在相同实验条件下，双脉冲对离子谱线具有明显的增强作用，对原子谱线的增强效果不明显。

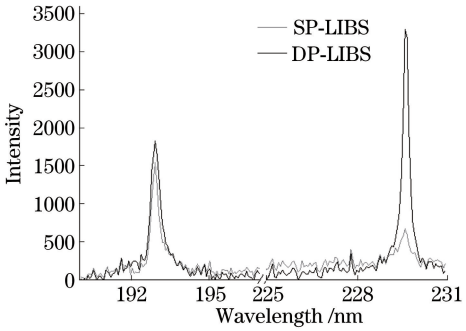

图 1　140 mJ 能量下单双脉冲 C 元素谱线对比图

Fig. 1　Comparison of C element spectral lines under single and double pulses with energy of 140 mJ

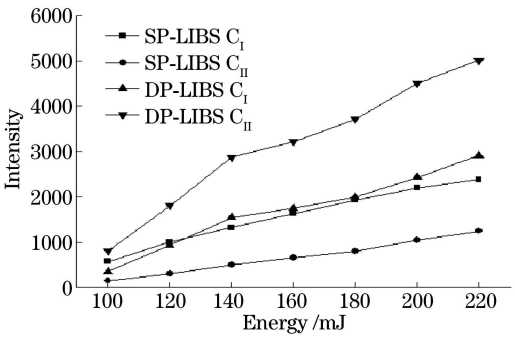

图 2　不同能量下单双脉冲 C 元素谱线对比图

Fig. 2　Comparison of C element spectral lines under single and double pulses with different energies

3.2　更有效的烧蚀

通常情况下，通过核查 SP-LIBS 和 DP-LIBS 火山口的尺寸来确定效率。图 3 显示了样品的不同消融形态。

由图 3 可知，SP-LIBS 和 DP-LIBS 在样品表面上的消融形态是不同的。与 SP-LIBS 相比，DP-LIBS 烧蚀坑的直径较小，而深度明显增加。由于等离子体的屏蔽效应，在 SP-LIBS 中，仅前几纳秒的激光脉冲到达样品表面，基本上未受干扰的样品表面产生激光烧蚀。剩余的激光脉冲通过刚刚形成的等离子体反向韧致辐射机制被吸收一部分，等离子体温度升高，并且剩余部分透射等离子体进一步烧蚀样品表面。然而，在 DP-LIBS 中，等离子体屏蔽效应在脉冲间延迟之后变弱，来自第二束激光脉冲的能量可以相对更多地作用在样品上，并且由于第一束激光脉冲使样品物理化学性质发生了变化，第二束激光脉冲的二次消融更容易。在 DP-LIBS 中，样品熔化和蒸发的质量大得多。

根据测量所得的谱线强度 I_C，估计 C 的烧蚀质量 M：

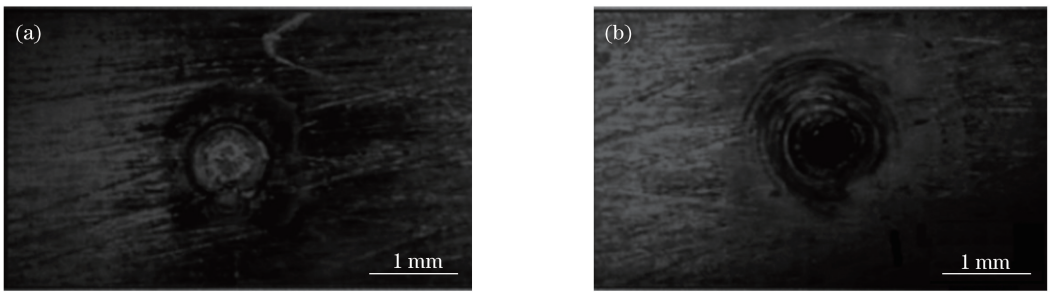

图 3　单双脉冲火山口烧蚀坑。(a) SP-LIBS；(b) DP-LIBS

Fig. 3　Crater ablation pits under single and double pulses. (a) SP-LIBS; (b) DP-LIBS

$$M = N_C m_C = \frac{F I_C Z(T) \exp(E_K / K_B T)}{n(T, n_e) A_{Ki} g_k} m_C, \quad (1)$$

式中 N_C 是碳原子的总数；m_C 是碳原子质量；F 为取决于实验装置的几何形状和光谱效率的因子；n 是对应发射物质(原子或离子)的原子数分数；T 为电子温度；n_e 为电子数密度；$Z(T)$是物质的分布函数；E_K，g_k，A_{Ki}是跃迁的上层能量，简并度和相应的跃迁概率。计算值与实际称量值之间的误差保持在20%以内，结果如图 4，5 所示，其中 m 为烧蚀质量，I/m 为 C 离子谱线强度与质量的比值。

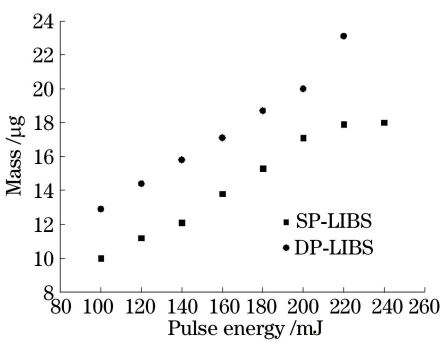

图 4　不同能量下的单双脉冲烧蚀质量

Fig. 4　Ablation quality under single and double pulses with different energies

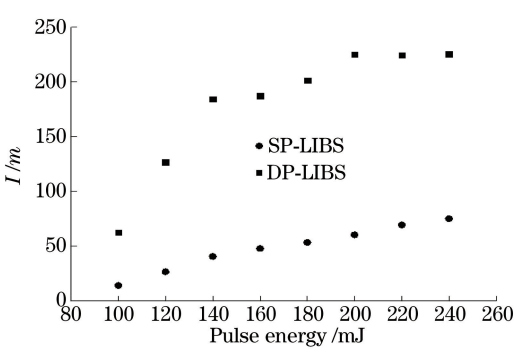

图 5　不同能量下的单双脉冲 I/m 对比图

Fig. 5　Comparison of I/m under single and double pulses with different energies

从图 4，5 可以看出，随着激光器能量的增加，烧蚀质量明显增加，且相比单脉冲，双脉冲烧蚀质量更大。但是，谱线的增强与烧蚀质量并不是线性相关，这是由于激光脉冲的间隔时间和样本的物理化学特性不同。因此，烧蚀质量是谱线增强的影响因素之一，但并不能完全解释谱线增强的原因。

3.3　重复加热

在第一束激光脉冲激发的高温环境中，第二束脉冲的第二次激发引起了双脉冲激光诱导等离子体(DP-LIP)的较高温度。在任何情况下，LIP 的温度由电子碰撞引起，其取决于电子吸收的能量，与激光光子能量直接相关。

在短脉冲延迟中，再加热对发射信号的增强起重要作用。在初始阶段，对于微秒量级的脉冲延迟，原子和电子可以吸收一部分用于电离的激光能量，并达到与单脉冲激光诱导等离子体(SP-LIP)相同的温度。

等离子体温度是反映等离子体激发特性的一个重要参数。采用 Boltzmann 平面法计算等离子体温度，得到 SP-LIBS 和 DP-LIBS 两种方式下等离子体温度随时间的演变，如图 6 所示。可以看出，两种方式下等离子体温度都呈现迅速下降的趋势，这是由于激光与样品材料相互作用产生了高温高密度等离子体，等离子体膨胀且与周围环境气体不断发生能量交换，因此等离子体温度呈现衰减的趋势。第一束激光脉冲激发样品产生的等离子体吸收了第二束脉冲激光的能量，加速了等离子体中粒子之间的碰撞，因此双脉冲方式作用下等离子体温度较高。等离子体温度升高是再加热双脉冲信号增强的主要原因。

DP-LIBS 对谱线强度的增强程度与谱线的激发跃迁上层能量 E_k 有较大关系，谱线的激发能级越高，增强程度越大。第二束脉冲激光对等离子体再次激发，使更多的粒子跃迁至较高的能级，因此具有较高 E_k 谱线的强度增加程度较大，与原子谱线

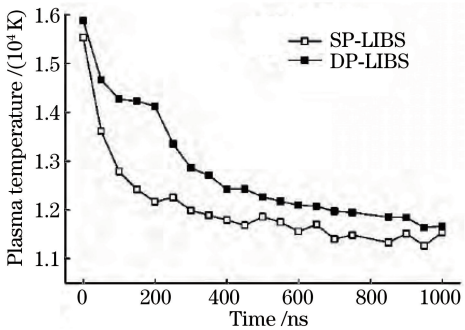

图 6 等离子体温度的时间演化

Fig. 6 Temporal evolution of plasma temperature

相比,离子谱线具有更高的激发上能级(E_k 与电离能之和),因此 DP-LIBS 系统对离子谱线的增强程度更大。

4 结 论

研究了 SP-LIBS 和 DP-LIBS 对非金属 C 元素的不同影响。实验发现,单双脉冲 LIBS 下 C 元素谱线强度不同,相比单脉冲,双脉冲下 C 元素谱线强度明显更高,背景噪声也更高。SP-LIP 具有明显的重组特性,并且在等离子体演化过程中容易受到周围环境的影响。DP-LIP 更类似于"封闭系统",不通过化学反应交换物质,等离子体被限制在接触壁内。这些是 DP-LIBS 信号增强的主要原因,DP-LIP 可以保持更长时间,拥有更高的电离度,更好地满足局部热力学平衡条件,从而有利于获得更稳定的信号。研究结果表明,DP-LIBS 最重要的特征是增加了检测的时间窗口和增大了等离子体发射的谱线强度,从而获得了更稳定、更强烈的发射信号。

参 考 文 献

[1] Lei W Q, Motto-Ros V, Boueri M, *et al*. Time-resolved characterization of laser-induced plasma from fresh potatoes [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(9): 891-898.

[2] Boueri M, Motto-Ros V, Lei W Q, *et al*. Identification of polymer materials using laser-induced breakdown spectroscopy combined with artificial neural networks [J]. Applied Spectroscopy, 2011, 65(3): 307-314.

[3] Luo W F, Zheng X M, Zhu H Y, *et al*. Study on plasma-specific parameters of laser-induced copper chloride solution[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(12): 121402.
罗文峰, 郑晓敏, 朱海燕, 等. 激光诱导氯化铜溶液等离子体特征参数的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(12): 121402.

[4] Zhang Q, Hu Z H, Ding L, *et al*. Study on perturbation spectra of potassium element single pulse and double pulse laser induced[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2013, 30(6): 945-953.
张巧, 胡振华, 丁蕾, 等.钾元素单脉冲和双脉冲激光诱导击穿光谱研究[J]. 原子与分子物理学报, 2013, 30(6): 945-953.

[5] Harmon R S, Delucia F C, Mcmanus C E, *et al*. Laser-induced breakdown spectroscopy: An emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications[J]. Applied Geochemistry, 2006, 21(5): 730-747.

[6] Hu H Q, Huang L, He X W, *et al*. Comparative comparison of the accuracy of single-double pulse LIBS detection of Cr element in water[J]. Journal of Applied Laser, 2014, 34(2): 137-141.
胡慧琴, 黄林, 何秀文, 等. 单双脉冲 LIBS 对水体中 Cr 元素检测精确性能比较[J]. 应用激光, 2014, 34(2): 137-141.

[7] Gottfried J L, Frank C D L, Jr, Munson C A, *et al*. Strategies for residue explosives detection using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008, 23(2): 205-216.

[8] Wang J G. Study on time and spatial evolution of laser-induced plasma [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2014.
王静鸽. 激光诱导等离子体的时间和空间演变特性研究[D].北京: 中国科学院大学, 2014.

[9] Liu J, Gao X, Duan H H, *et al*. New advances in laser induced breakdown spectroscopy [J]. Laser Journal, 2012, 33 (1): 7-10.
刘佳, 高勋, 段花花, 等. 激光诱导击穿光谱技术研究的新进展[J]. 激光杂志, 2012, 33(1): 7-10.

[10] Guirado S, Fortes F J, Lazic V, *et al*. Chemical analysis of archeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 74/75: 137-143.

[11] Wang J G, Fu H B, Ni Z B, *et al*. Study on spatiotemporal evolution of plasma induced plasma by double-pulse laser [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36 (3): 817-822.
王静鸽, 付洪波, 倪志波, 等. 再加热双脉冲激光诱

导等离子体的时空演变特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(3): 817-822.

[12] Capitelli M, Casavola A, Colonna G, *et al*. Laser-induced plasma expansion: Theoretical and experimental aspects[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2004, 59(3): 271-289.

[13] Yang P, Huang L, Yao M Y, *et al*. Comparison of quantitative analysis of Pb solution by integrated ICCD single and double pulse LIBS[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(8): 083001.
杨平, 黄林, 姚明印, 等. 集成 ICCD 单双脉冲 LIBS 对 Pb 溶液定量分析比较[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(8): 083001.

[14] Feng W L, Wang F J, Zeng W Q, *et al*. Photovoltaic measurement system for LIBS[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(1): 196-202.
冯为蕾, 王福娟, 曾万祺, 等. 应用于 LIBS 的 CCD 光谱测量系统[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(1): 196-202.

[15] Yu Y, Zhao N J, Fang L, *et al*. Comparative study of single-pulse and reheating orthogonal double pulse laser induced breakdown spectra[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(2): 588-593.
余洋, 赵南京, 方丽, 等. 单脉冲和再加热正交双脉冲激光诱导击穿光谱对比研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(2): 588-593.

[16] Chu F Z. Dual-pulse laser induced breakdown spectroscopy experimental method and data processing method[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
楚丰泽. 双脉冲激光诱导击穿光谱实验方法及数据处理方法研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.

[17] Ding D Y. Study on the interaction of pulsed laser-induced plasma with different background atmosphere[D]. Shanghai: Fudan University, 2012.
丁大宇. 脉冲激光诱导等离子体与不同背景气氛相互作用的研究[D]. 上海: 复旦大学, 2012.

[18] Wang Q, Dong F Z, Liang Y X, *et al*. Experimental study on re-heating double pulse and single pulse laser induced Fe plasma emission spectroscopy[J]. Acta Optia 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.

[19] Colao F, Lazic V, Fantoni R, *et al*. A comparison of single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum samples[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 57(7): 1167-1179.

[20] Wang H M, Cheng J Y. Two-pulse laser induced breakdown spectroscopy system and its spectral analysis method: CN102854172A[P]. 2013-01-02.
王海鸣, 陈进友. 双脉冲激光诱导击穿光谱仪系统及其光谱分析的方法: CN102854172A[P]. 2013-01-02.

[21] Noll R, Sattmann R, Sturm V, *et al*. Space- and time-resolved dynamics of plasmas generated by laser double pulses interacting with metallic samples[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, 19(4): 419-428.

[22] He W G. Study on calibration and spectral enhancement in laser induced breakdown spectroscopy[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2014.
贺文干. 激光诱导击穿光谱中的定标与谱线增强方法研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.

[23] Corsi M, Cristoforetti G, Hidalgo M, *et al*. Double pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: A new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils[J]. Applied Geochemistry, 2006, 21(5): 748-755.