

# 偏振分辨激光诱导击穿光谱的铝铁合金信背比改善效果研究

程德伟, 卢景琦\*, 贾信庭, 吴子俊, 黄 剑

武汉理工大学理学院, 湖北 武汉 430070

**摘 要** 偏振分辨激光诱导击穿光谱(PRLIBS)以其低成本压制背景的特点在 LIBS 降低检测限上有着重要意义,但是理论上的争议和信背比改善效果不稳定限制了其应用前景。为深入分析等离子体产生偏振特性的原理和 PRLIBS 信背比的改善效果,采用 1 064 nm 纳秒脉冲激光器和光纤光谱仪对铝铁合金样品进行了偏振分辨 LIBS 的信背比改善效果及偏振原理的探索性实验。通过对辐射能量的估算,大胆地推测韧致辐射在背景辐射中的占比是由大变小的,并据此解释了背景辐射强度在时间上的变化。通过改变能量密度、检偏角度、探测角、延时时间、积分时间等因素,采集光谱强度和波长数据、计算偏振度和信背比,观察到铝铁合金的等离子体光谱中背景谱和分立谱均有偏振且存在偏振度和偏振方向的差异,发现偏振 LIBS 改善信背比的效果与实验参数包括能量密度、延时时间、检偏角度以及波长有关。PRLIBS 信背比关于能量密度的变化与一般 LIBS 类似,在能量较大时会趋于饱和。检偏角度会影响信背比大小,与光谱的偏振方向和偏振度有关,推导了信背比改善效果关于偏振度、检偏角度、偏振方向夹角的公式。在波长上连续谱偏振度趋势较为稳定而分立谱偏振度随光谱强度增大而减小。随延时时间增加,偏振度变化不明显,原因是相比于积分时间延时的改变量很小,而信背比的变化趋势与无偏振 LIBS 一致。总结了国内外对 PRLIBS 机理具有代表性的解释并进行了讨论,排除了激光光场、菲涅尔反射、各向异性电子速度分布等因素对等离子体偏振特性的决定性作用。研究结论是在 ns-LIBS 实验中,复合辐射在可见光和紫外光范围内占背景辐射的大部分,其偏振特性主要源于等离子体复合阶段产生的各向异性复合过程,原子谱偏振特性可能源于该过程中受激原子的磁性支能级间数量的不平衡,而背景谱与原子谱的偏振度及偏振方向的差异主要取决于偏振特性产生机理的不同。研究发现,PRLIBS 并不总能提升元素的信背比,尤其对弱光谱信号改善效果有限,要获得较好的压制背景的效果,可以对 PRLIBS 的能量密度、检偏角度、延时与积分时间等条件加以控制,在能量密度  $20 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  积分时间  $30 \mu\text{s}$  检偏角度  $20^\circ$  下 Fe I 407.12 nm 处的信背比由 4.86 提升至 12.97。偏振度与探测角相关性较小,原因可能是导体的菲涅尔反射效应很弱。研究结果对 PRLIBS 的原理研究和应用提供了有效的理论基础。

**关键词** 激光诱导击穿光谱; 偏振光谱; 信背比; 铝合金

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0277-07

## 引 言

激光诱导击穿光谱技术(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)以其快捷性和多元素在线检测的特点广泛应用于环保,工业,农业等领域,能对各种形态的样品进行实时的快速检测。通常,LIBS 光谱由分立谱和连续谱组成,其中连续谱是分析光谱时主要干扰因素,一般用信背比(signal to background ratio, SBR)来衡量背景谱干扰对信号的影响,

压制背景,提升信背比是改善 LIBS 的检测效果的重要手段。目前较为成熟的方法比如时间分辨 LIBS 是采用 ICCD(增强型电荷耦合器)进行时间分辨 LIBS 来避开背景噪声较大的时间段,找到最优采样时刻,然而这种方法的缺点是成本较高。有研究采用空间分辨 LIBS 提升信背比,但系统复杂性较高<sup>[1]</sup>。近年来偏振分辨 LIBS 有进一步的发展,有望简便而有效地提高 LIBS 技术的定量分析能力。Penczak 等<sup>[2]</sup>对 Si 样品进行了多个对照组的实验,发现在超快速相机观测下偏振态的持续时间比脉冲宽度大得多,以此推测激光偏振态对

收稿日期: 2018-11-23, 修订日期: 2019-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(61505151)资助

作者简介: 程德伟, 1994 年生, 武汉理工大学理学院硕士研究生 e-mail: 215469@whut.edu.cn

\* 通讯联系人 e-mail: lujingqi@whut.edu.cn

光谱偏振度的影响不大,并通过阻挡激光散射光后发现探测到的光均含有 s 偏振光,认为菲涅尔反射是产生偏振的重要原因。Wubetu 等<sup>[3]</sup>对比了时间分辨下的铝的离散谱和连续谱的偏振度,观察到在延时 200~700 ns 时连续谱的偏振度比离散谱的大 3~4 倍。Nejad 等<sup>[4]</sup>在能量密度下进行偏振分辨 LIBS 的铝合金实验,观察到偏振度在不同波长和能量密度上的变化不大,改变入射角和收集角也没有明显的偏振度变化,未发现 PRLIBS 能较好地改善各波长的信背比,认为可能是离子核的动态极化和德拜电子碰撞产生的轫致辐射影响了等离子体光谱的偏振性。Liu 等<sup>[5]</sup>利用飞秒单脉冲激光对 Al 烧蚀,研究了探测角度和激光能量密度对偏振度的影响。余洋等<sup>[6]</sup>将偏振分辨 LIBS 应用于土壤重金属检测使得 Pb(405.78 nm)的 RSD 降低了 3.24%,检测限降低到无偏振的 0.44 倍。Guo 等<sup>[7]</sup>将偏振分辨应用在飞秒激光空气成丝技术,消除了背景谱影响。

目前,偏振分辨 LIBS 在应用上尚不成熟,主要原因在于两点:其一是产生偏振的原因有一定争议,各研究说法不一致。第二点不成熟的原因是压制背景、提升信背比的效果不尽相同,有研究认为 PRLIBS 不能改善信背比<sup>[4]</sup>。本文认为信背比能提升的根本原因应当是离散谱与背景谱具有不同的偏振度且背景谱偏振度更大,若仅从现象上研究信背比的提升效果不能解决根本问题,需要从偏振机理上找出离散谱与背景谱的不同,而先前的研究大多是对等离子体光谱某个分立谱的偏振度大小探讨,尚未见到对影响 PRLIBS 信背比改善效果的各因素系统性的研究,少有研究对产生偏振的原因进行深入讨论。针对以上问题,首先对能量密度、光谱收集角、延时大小、检偏角度等因素关于偏振度和信背比大小的实验结果进行了分析,发现检偏角度是一个被其他研究忽略的影响因素,并在其他研究的基础上,对等离子体光谱产生原因的相关论点进行更深入的讨论,排除以往研究中大部分论点。

## 1 实验部分

实验装置系统如图 1 所示,采用波长 1 064 nm、脉宽 7 ns、重复频率 1~10 Hz 的 Nd:YAG 激光器(Beamtech Optronics Co., Ltd., Beijing, Dawa-300, 0~300 mJ)作为激光光源,激光脉冲经由反射镜反射,通过透镜 L1(焦距 100 mm)聚焦垂直作用于旋转台的样品上,聚焦后的光斑直径为 0.8 mm,激光作用于样品上产生等离子体。光谱首先由检偏系统收集,检偏系统由一对焦距 50 mm 的透镜(L2, L3)和 Glan-Taylor 偏振棱镜(波长范围 220~2 500 nm,透射率>80%)组成,旋转偏振棱镜可以改变检偏角。光谱信号经由检偏系统聚焦耦合进光纤分光,由光谱仪(Avantes, AvaSpec-ULS2048CL-7-EVO-RM, 波长范围 200~780 nm,分辨率 0.09~0.13 nm,最小积分时间 30 μs)和 CCD 探测采集,数据由计算机处理,光谱仪和激光器之间的延时大小由数字延时器 DG645 或光谱仪本身延时器控制。光谱收集装置的探测角可调,初始探测方向与样品台面成 45°角,所有的测量均在室温和大气环境下实施。实验所用样品由济南众

标科技有限公司提供,标准样品铝铁合金 GBW(E)020060,每次对样品都依次经 280 和 800 目的砂纸打磨表面以保证相同的平整度。光谱强度的每次测量数据都是 20 次数据取平均以减小激光脉冲能量稳定性对光谱强度的影响,并通过峰值校正方法预处理。

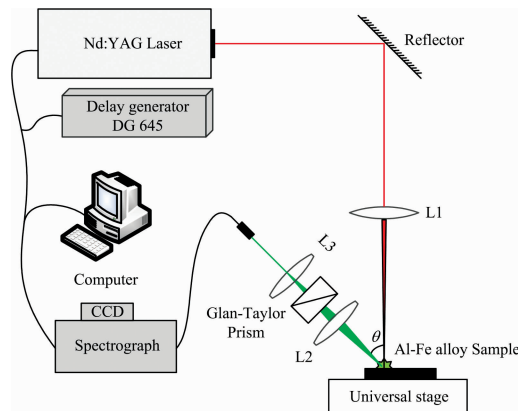


图 1 实验装置系统图

Fig. 1 Experimental setup system

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱测量数据

如图 2 所示为能量密度  $20 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 延时  $0.2 \mu\text{s}$  下有偏振和无偏振的铝铁合金等离子体 370~410 nm 范围的光谱,可以看出由于检偏器的过滤,光谱整体上都有 3 倍左右的削弱,背景谱受到了极大压制,最弱处接近于零,但未显现可能隐藏的分立谱。以 Fe I 407.123 nm 处谱线为例,信背比由无偏振时的 4.86 提升至 12.97。

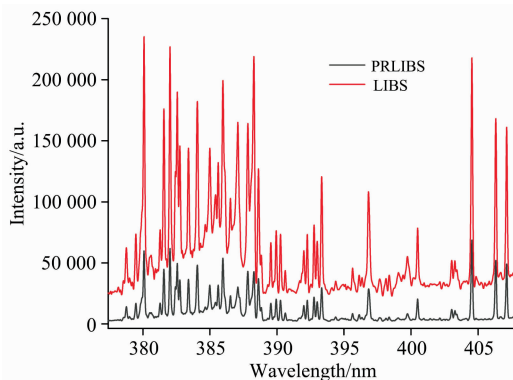


图 2 有无偏振分辨下铝铁合金的光谱

Fig. 2 Plasma emission spectra of Al-Fe alloy target obtained with and without polarizer respectively

为了确定等离子体光谱的偏振度,需要旋转格兰棱镜检偏器,每  $20^\circ$  记录一次光谱信号,每次光谱信号是 20 次测量数据的平均。部分偏振光特定波长处的偏振度可以由式(1)计算:

$$P = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \quad (1)$$

其中  $I_{\max}$  和  $I_{\min}$  各表示检偏器与偏振光的偏振方向平行和垂直时的等离子体光谱强度。如图 3 所示为波长 396.15 nm 处 Al I 谱线, 能量密度  $10 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  左右, 延时  $0.5 \mu\text{s}$ , 曝光时间  $30 \mu\text{s}$ , 检偏器每旋转  $20^\circ$  一次记录的光谱相对强度和信背比, 图中光谱强度和信背比的变化都以三角函数进行了拟合。

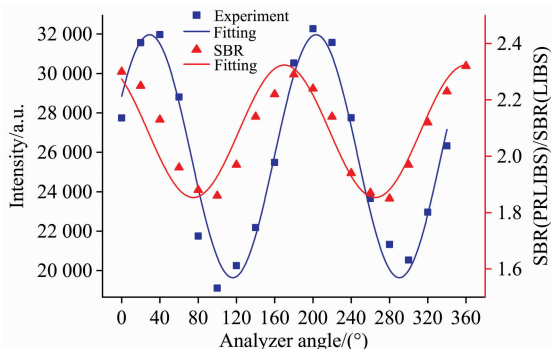


图 3 光谱强度和信背比提升效果与检偏角度的关系  
Fig. 3 Relation between spectral intensity, improvement of SBR and analyzer angles

可以观察到图 3 光谱强度基本服从马吕斯定律, 若定义通过检偏器之前的光强为  $I_0$ , 其中自然光部分为  $I_A$ , 偏振光部分为  $I_B$ , 通过检偏器后的光强为  $I_1$ , 则有  $I_1 = I_A t + I_B \cos^2 \alpha$ 。若将原子辐射与连续辐射偏振方向的夹角用表示, 各自偏振度以  $P_s$  和  $P_b$  表示, 那么信背比的提升倍率可以表示为式(2)

$$\mu = 1 + \frac{1 - P_s + P_s \cos^2 x}{1 - P_b + P_b \cos^2(x - \alpha)} \quad (2)$$

图 3 中各个检偏角对应的信背比提升倍数, 即偏振信背比对比上无偏振 LIBS 信背比的变化趋势, 与公式所拟合的曲线基本符合, 这也说明了信背比的提升因素还与偏振方向和检偏角度有关, 偏振方向上的差别可能与产生偏振的原因有关。由式(2)可知一般情况下分立谱和连续谱偏振度差别越大, 信背比改善效果越好。研究信背比时, 改变能量密度是一种较为常见的做法。如图 4 为  $5 \sim 32 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  范围内各能量密度下的实验在谱线 396.15 nm 处的偏振度和信背比变化曲线, 图中可以看出在低能量时信背比较大, 偏振能提升信

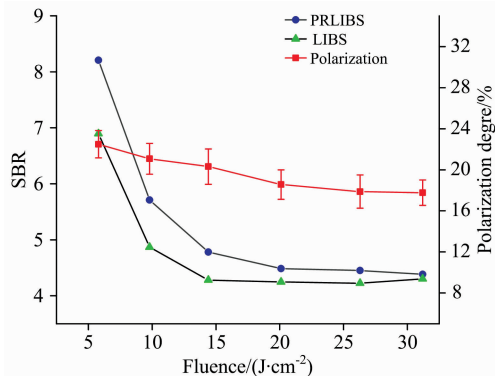


图 4 能量密度与偏振度和信背比的关系

Fig. 4 Relation between polarization, SBR and energy density

背比, 但是随着能量上升, 信背比渐渐趋于稳定, 且能量越高偏振度越低, 分立谱的偏振度随强度改变。随着能量密度增加, 等离子体的电子温度也会增加, 光谱强度增大, 信背比会有一定提高, 但这种提升效果有限, 因为背景辐射也会增大, 最终光谱强度趋于饱和, 信背比也趋于稳定。与其他研究<sup>[2]</sup>在能量密度增大时观察到偏振度下降类似, 本实验中, 能量较小时, 偏振度较大改善效果也较好, 能量较大时偏振度对信背比的影响较弱, 信背比变化趋于平缓。总之, 能量密度对 PRLIBS 的信背比改善效果有影响。

在不同波长处的偏振特性也值得讨论, 图 5 和图 6 为波长 391.0~397.5 nm 范围内的偏振度和信背比与波长的关系, 图中分立谱和背景谱是分开标记的, 有的研究<sup>[2]</sup>仅凭波长上偏振度无明显变化来判断分立谱和背景谱的偏振度基本相同并以此推论不会有信背比改善效果其实是不够严谨的, 同一波长在不同样品的测量中可能是分立谱也可能是连续谱, 所以应当分开来看。由图 5 可知强度随波长的变化和偏振度随波长的变化几乎相反, 强度峰值对应偏振度的低谷, 可见分立谱偏振度确实与连续谱有差别。图 6 显现出偏振度与信背比提升效果的关系, 可以看出两点: (1) 连续谱随波长改变偏振度整体变化不大, 这与 Nejad 等<sup>[5]</sup>观察到随波长

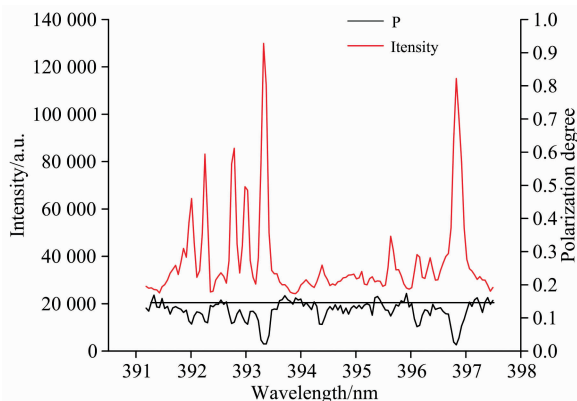


图 5 波长上偏振度变化趋势和对应的光谱强度  
Fig. 5 Polarization degree of plasma and intensity varies on wavelength

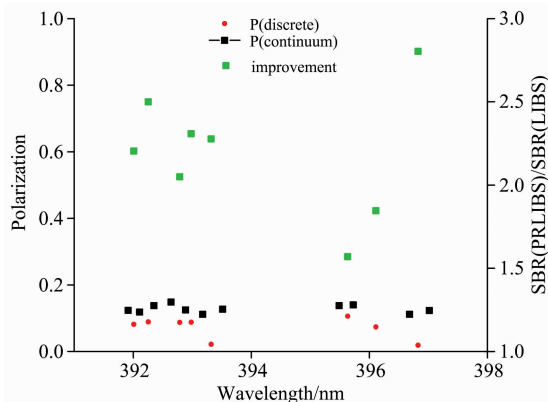


图 6 波长上偏振度与信背比改善效果

Fig. 6 Polarization degree and the improvement of SBR with respect to wavelength

改变偏振度缓慢增加不同, Asgill 等<sup>[3]</sup>也做了类似的实验但得到的曲线规律性不强, 有波动但整体上无变化。而低波段(紫外波段)的偏振度较低甚至无偏振原因可能是偏振棱镜本身的波段限制和透过率在波长上不均匀导致的。(2)两类谱的偏振度有一定的差异, 分立谱偏振度普遍低于连续谱, 八处分立谱的偏振度差异较为明显, 其规律为强度较大的谱线偏振度较小。光谱强度较强的分立谱处都具有两倍以上信背比提升, 而 395.63 和 396.15 nm 处的较弱分立谱信背比提升倍率较低, 分析原因应当是连续谱与分立谱偏振产生原因不同, 而不同波长处具有不同的提升效果也与之前的图 2 的分析相印证, 未出现新的谱线可能是因为强度低的谱线偏振度较大从而更难以利用偏振将其滤出。从这个角度来看, 式(2)还不够完善, 未加入波长变量。

连续谱与分立谱产生偏振原理不同, 连续谱中复合辐射和韧致辐射的变化趋势也不相同, 因此可能存在偏振度差值的极值点, 即信背比的极值点, 那么延时与积分时间对偏振度和信背比可能是有影响的。如图 7 所示为能量密度  $25.3 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  延时 0~1 000 ns 下有偏振和无偏振在谱线 407.123 nm 处的信背比和偏振度变化趋势, 积分时间为  $30 \mu\text{s}$ 。从图 7 中可以看到随着延时增大, 偏振度的变化并不明显, 其主要原因是初期背景和信号谱强度变化幅度较大的时期(约 400 ns)相比积分时间( $30 \mu\text{s}$ )要短得多, 使得各时间点的偏振度变化在整个时间段平均下来变得不明显。另外, 有无偏振的信背比变化趋势也类似, 但最大信背比的位置有区别 PRLIBS 最大信背比在 400 ns 而无偏振 LIBS 最大信背比在 500 ns 附近。由实验结果可知, 在初期有无偏振下的信背比均为上升趋势, 这与等离子体在初期背景谱强度的下降速度大于分立谱有关, 但之后趋于平缓。偏振分辨 LIBS 能够在一定程度上提高信背比, 但从时间上来看很难观察到偏振度有何规律, 这与 Wubetu 等<sup>[3]</sup>利用 ICCD 做的时间分辨实验得出偏振度随时间延长有缓慢增加趋势的结论较为吻合。

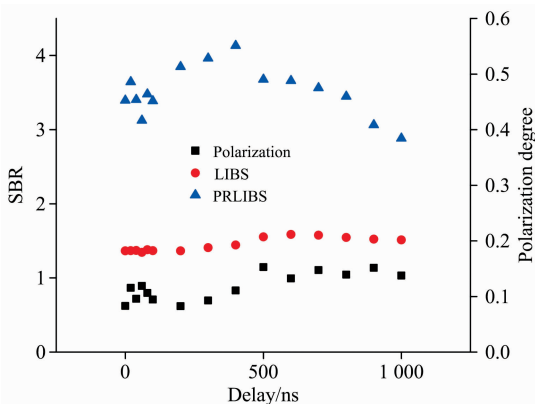


图 7 延时 0~1  $\mu\text{s}$  内 407.12 nm 处的信背比和偏振度  
Fig. 7 The SBR and Polarization degree at Fe I 407.12 nm from 0 to 1 000 ns

## 2.2 等离子体光谱偏振原理

当前 LIBS 光谱产生偏振特性的原理仍存争议, 常见观点有三种。一是归功于激光光场对等离子体的影响, 在较早

的研究中认为当激光能量大于热电子能量时, 电子运动排列会与光场趋于一致。但激光脉宽远小于等离子体的持续时间, 不足以一直维持等离子体排列的, 可排除其导致光谱产生偏振的可能。

第二种观点认为菲涅尔衍射是产生偏振的主要原因, 猜测收集到的光包括直接入射和经由材料表面反射后入射的两部分, 其中反射的部分可能产生偏振, 反射光极弱所以偏振度较小。需要指出的是, 验证菲涅尔反射只需改变探测角。依据菲涅尔反射效应给出反射光致偏振度的公式<sup>[2]</sup>

$$P = \frac{(1-f)(R_s - R_p)}{2f + (1-f)(R_s + R_p)} \quad (3)$$

其中  $R_s$  和  $R_p$  分别表示反射光的 s 偏振光和 p 偏振光,  $f$  为与探测器有关的常数, 在统计上认为  $f=0.5$ 。以改变探测角来观察偏振度是否遵从式(3)的规律, 如图 8 所示, 在能量密度  $30 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、探测角  $20^\circ \sim 70^\circ$  下每改变五度对应的偏振度, 基本都在 0.134 左右, 可以看出探测角对偏振度的影响很小。并且波长改变偏振度也未遵循菲涅尔定律变化, 由此推论菲涅尔反射对偏振度的影响很小, 这一结论与 Nejad 等<sup>[4]</sup>在高能量密度下的研究结果相符。偏振度变化较小的原因可能是导体(如金属)的菲涅尔反射效应很弱, 以铝为例, 其反射率在所有角度下几乎都保持在 86% 以上, 随角度变化很小。因此猜测对于非导体材料, 菲涅尔反射效应对等离子体偏振特性仍有可能产生影响, 但不会是光谱产生偏振的主要原因。

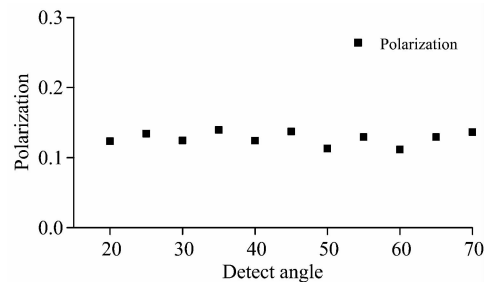


图 8 探测角与偏振度关系

Fig. 8 Relation between detect angle and polarization degree

第三种观点认为电子速度分布函数的各项异性导致偏振特性, 通常用双麦克斯韦电子速度分布方程来解释实验条件对偏振度的影响。在等离子体形成初期, 韧致辐射和复合辐射都因电子速度分布各项异性而具有一定线偏性, 以复合辐射为例, 将有着平行温度和垂直温度描述的电子热运动的双麦克斯韦分布与有轴向漂移量的麦克斯韦分布相结合即可证明。但是影响到偏振的电子速度各项异性分布维持的时间与电子碰撞频率有关, 在没有外力维持这个分布的情况下, 等离子体形成初期电子速度的各向异性分布持续时间(纳秒级)远远小于积分时间, 故可以将其忽略。

此外, 最近有研究提出动态离子核极化和德拜电子云碰撞可能产生的韧致辐射, 可能是等离子体产生偏振特性的原因<sup>[4]</sup>, 认为韧致辐射在连续谱的偏振中起很大作用。韧致辐射发生时, 如果原子核的偶极矩变化, 会影响辐射的偶极

矩,产生极化的韧致辐射,出射偏振光,偶极矩的变化与原子核的动态极化率有关。事实上这种极化在高电子能量(keV-MeV)中才较为常见,低电子能量的实验,比如 ns-LIBS 中,这种现象很难发生。德拜电子云碰撞也可能产生类似的极化韧致辐射。无论是哪一种极化韧致辐射都需要高电子温度这个条件,而 ns-LIBS 通常的电子温度位于 0.5~2 eV 之间。能量越低韧致辐射的影响越小,复合辐射  $P_{fb}$  与韧致辐射  $P_{fi}$  对连续谱的贡献由发射功率公式得出<sup>[14]</sup>

$$P_{fb} \approx \frac{64}{3} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/2} (\alpha a_0)^3 \omega_H E_H \left(\frac{kT}{E_H}\right)^{1/2} \times N_e \sum_{Z,a} Z^2 \left(\frac{E_{\infty}^{Z-1,a}}{kT}\right) N_a^Z \quad (4)$$

$$P_{fi} \approx \frac{64}{3} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/2} (\alpha a_0)^3 \omega_H E_H \left(\frac{kT}{E_H}\right)^{1/2} N_e \sum_{Z,a} Z^2 N_a^Z \quad (5)$$

其中  $Z$  表示总电荷数,  $a_0$  为波尔半径,  $\alpha$  为精细结构常数,  $\omega_H \approx \frac{E_H}{\hbar} = 2.06 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$  是对应氢元素的赖曼限的角频率,  $E_H$  为氢电离能,  $k$  为玻尔兹曼常数。由于实验的电子温度较低,可以以经典等离子体条件计算,忽略高恩特校正因子,只估计数级,可知复合辐射比韧致辐射大  $E_{\infty}^{Z-1,a}/kT$  倍,其中  $E_{\infty}^{Z-1,a}$  表示电离能,那么只有当温度高于  $E_{\infty}^{Z-1,a}/k$  时,自由-自由跃迁才会占优势,即电子能量较高时,发射韧致辐射的概率更高。此外,韧致辐射的波长范围也是需要考虑的一点,通常韧致辐射最小波长取决于电子速度,在非相对论性近似下,每单位频率间隔辐射的能量<sup>[14]</sup>为

$$\frac{dW(\omega)}{d\omega} = \frac{8e^2\omega^2}{3\pi c^3} \left(\frac{Ze^2}{mv^2}\right)^2 \left[ K_1^2\left(\frac{\omega b}{v}\right) + K_0^2\left(\frac{\omega b}{v}\right) \right] \quad (6)$$

其中  $\omega$  表示电子频率,  $K$  为第二类修正的贝塞尔函数,  $v$  表示电子瞬时速率,  $b$  为碰撞参数,可以通过德拜长度计算其极值。图 9 显示了单位频率间隔的韧致辐射能量关于频率的函数关系,当  $\omega b/v = b/\lambda$  大于 1.5 时,韧致辐射急剧减小,以 ns-LIBS 实验条件计算,在电子温度 0.5 eV,电子密度  $10^{18}/\text{cm}^3$  时计算得  $\omega b/v = 4$  的最小波长约为 5 249 nm,即波长小于 5 249 nm 时,韧致辐射截止,而一般的光谱分析范围是可见光和紫外光。综合这两个原因,在分析低波段光谱时,韧致辐射应当是远小于复合辐射的,相应地对偏振度的贡献也很小,可以忽略。

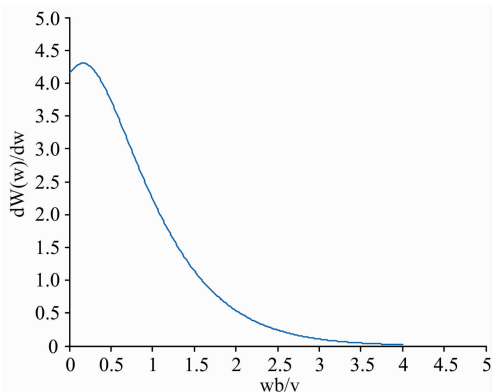


图 9 韧致辐射单位频率的辐射能量关于频率的关系  
Fig. 9 Function of radiation intensity and frequency

第二个观点是等离子体的各项异性复合过程产生的偏振特性,也是本研究支持的观点,但与文献<sup>[5]</sup>不同的是本研究更侧重解释等离子体随时间的变化。在 LIBS 实验中,靶面的粒子受激光脉冲加热作用,形成初期等离子体,此时是一个非平衡态等离子体,特点为电子温度急剧上升,粒子间碰撞频繁。因为电子速度大,难以被原子核捕获,大多发生的是韧致辐射,而非平衡态的等离子体有着各项异性的电子速度分布,使韧致辐射具有一定的线偏性。这个过程通常会持续 100 ns 左右<sup>[3]</sup>。但随着时间延长,等离子体由非平衡态过渡到局部热力学平衡态,进入衰减阶段,在衰减阶段是一个复合等离子体。此时电子能量降低,发生韧致辐射的概率也降低,电子更容易被离子捕获,所以复合辐射相对更容易发生。而局部热平衡中等离子体复合过程的各项异性使原子与电子的单位时间偏转粒子数不同,微分散射截面变化,才导致了复合辐射的偏振,这也是这个阶段韧致辐射的偏振原因。并且各项异性复合可能产生受激原子的磁性支能级之间的数量不平衡,从而使分立谱也具有一定的偏振度,但能量越高分立谱偏振度越小。由图 5 可知强度较高的分立谱偏振度较低,而强度较弱的分立谱偏振度较高,连续谱偏振度则随着能量提升而增大,所以能量变化对信背比也有一定的影响,这与图 4 能量增加信背比降低是相符的。这也能解释分立谱偏振度较连续谱小,可能是因为等离子体初期辐射的偏振特性是由非平衡等离子体中的电子速度分布各项异性决定,更多取决于韧致辐射,在之后的等离子体衰减阶段才出现原子谱的偏振,与图 7 给出的偏振度缓慢上升结果相符,Wubetu 等<sup>[3]</sup>的实验对等离子体初期的偏振度变化描述也印证了这一点。原子谱的偏振主要是由磁性支能级间数量不平衡产生,而在高电子温度下发生失衡的概率降低。这个结论同样能解释为何文献<sup>[5]</sup>在较长的积分时间下实验结果偏振度较低,且信背比改善效果不佳,因为该文献的积分时间远远大于等离子体初期的非平衡态持续时间,使得前期的偏振特性作用很小。

## 4 结 论

通过实验详细研究了可能影响等离子体偏振特性和信背比改善效果的因素包括能量密度、探测角、检偏角度、材料种类、延迟时间等。认为能否提升信背比取决于连续谱和分立谱的偏振特性差异有多大,从而重点在于观察分立谱和连续谱偏振度差别,发现 PRLIBS 并不总能提升元素的信背比,能量密度和检偏角度的选择对信背比改善有较好的作用,延时对偏振度和信背比影响稍小,在能量密度  $20 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 检偏角度  $20^\circ$  下各谱线信背比提升两倍以上,其中 Fe I 407.123 nm 谱线信背比由 4.86 提升至 12.97。对于较为常见的偏振特性的解释作了总结和讨论,排除了激光光场、菲涅尔反射、各向异性电子速度分布等因素对等离子体偏振特性的决定性作用,认为等离子体复合阶段的各向异性复合过程是产生偏振的重要原因。本研究尚未通过 PRLIBS 观察到被背景掩盖的谱线,原因可能是强度越低的原子谱偏振度越弱,从而难以与连续谱分离。目前 PRLIBS 在降低痕量

元素的检测限仍有不足,但相信随着对其机理深入了解,其低检测限有着重要意义。应用会越来越成熟和广泛,对于提升光谱信号的信背比、降

## References

- [ 1 ] Ghezelbash M, Majd A E, Darbani S M R, et al. *Applied Physics B*, 2017, 123(1): 36.
- [ 2 ] Penczak J S, Liu Y, Schaller R D, et al. *Spectrochim; Acta Part B*, 2012, 74-75: 3.
- [ 3 ] Wubetu G A, Fiedorowicz H, Costello J T, et al. *Physics of Plasmas*, 2017, 24(1): 013105.
- [ 4 ] Nejad M A, Soltanolkotabi M, Majd A E, et al. *Applied Physics B*, 2018, 124(1): 6.
- [ 5 ] Liu Jia, Tao Haiyan, GaoXun, et al. *Chinese Physics B*, 2013, 22(4): 281.
- [ 6 ] Yu Yang, Zhao Nanjing, et al. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(8): 0811001.
- [ 7 ] Guo Hao, Zhu Zhongbing, Wang Tiejun, et al. *Chinese Optics Letters*, 2018, 16(3): 033201.
- [ 8 ] Fujimoto T, Iwamae A. *Plasma Polarization Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg, 2008. 20.
- [ 9 ] Komarov S V, Khabibullin I I, Churazov E M, et al. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 2016, 461(2): 2162.
- [10] SUN Jing-wen(孙景文). *High Temperature Plasma X-Ray Spectroscopy(高温等离子体 X 射线谱学)*. Beijing: National Defense Industry Press(北京: 国防工业出版社), 2003. 20.

## The Improvement of Signal-to-Back Ratio in Polarization Resolved Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Al-Fe Alloy

CHENG De-wei, LU Jing-qi\*, JIA Xin-ting, WU Zi-jun, HUANG Jian  
College of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

**Abstract** Polarization-resolved laser-induced breakdown spectroscopy (PRLIBS) has important significance in reducing the detection limit of LIBS with its advantage of background suppressing. However, the controversy in theory of polarization and the unstable improvement of the signal-to-back ratio limit its application prospects. In order to investigate the theory of polarization characteristics and the improvement of the signal-to-back ratio, this study used 1 064 nm nanosecond pulsed laser and fiber optic spectrometer to conduct an exploratory experiment on the improvement of polarization-resolved LIBS signal-to-back ratio and polarization mechanism of aluminum-iron alloy samples. According to estimation of the energy of bremsstrahlung radiation, it's confirmed that proportion of bremsstrahlung radiation in background reduces with time. By varying the energy density, detection angle, analyzer angle, delay, integration time and other factors, the spectral intensity and wavelength data were collected, and polarization degree and the signal-to-background ratio were calculated. It was observed that the background and the discrete spectrum of the plasma spectrum of the aluminum-iron alloy was partial polarized. There were phenomena of polarization of spectrum and there were differences in polarization degree and directions of polarization. It was found that the effect of polarized LIBS to improve the signal-to-back ratio is related to experimental parameters including energy density, delay time, detection angle and wavelength; signal-to-back ratio of PRLIBS varies with respect to energy density similar to that of LIBS. SBR becomes low and flat when the energy density is large. The analyzer angle affects the SBR, which is related to the polarization direction and degree of polarization of the spectrum. The formula for improvement about the polarization degree, the angle of detection and the polarization direction is derived. The polarization degree of continuum is flat at all wavelengths and polarization degree of the discrete spectrum decreases as the spectral intensity increases. Though not obvious, the polarization degree changes with the delay increasing. The reason is that the amount of change in the delay time is too little compared to the integration time. The trend of the signal-to-back ratio is consistent with non-polarized LIBS. The representative explanations of the PRLIBS mechanism at home and abroad are summarized and discussed. It's proved that laser field, Fresnel reflection effect, anisotropic electron velocity distribution and other factors play an inconclusive role in the polarization properties of the plasma. The conclusion is that in the ns-LIBS experiment, most of the background in the visible and ultraviolet spectrum comes from the recombination radiation. The polarization characteristics are mainly due to the anisotropic recombining process during the recombination stage of plasma. During this process, the number of magnetic sublevel of the excited atoms is imbalanced, and the difference between the polarization degree and direction of the background and the atomic spectrum mainly depends on the mechanism of polarization. Studies have shown that PRLIBS does not always improve the signal-to-back ratio of elements, especially for weak discrete spec-

trum. When the energy densities, analyzer angle, delay and integration time of PRLIBS are controlled, a better background effect can be obtained. With the energy density of  $20 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  and the integration time at  $30 \mu\text{s}$ , the SBR at Fe 407.12 nm increased from 4.86 to 12.97. It was found out that polarization degree is less correlated with the variable detection angle, for which the reason is probably that the Fresnel reflection effect of the conductor is too weak. The research results provided an effective theoretical basis for the research and application of PRLIBS.

**Keywords** Laser-induced breakdown spectroscopy; Polarization emission; Signal-to-back ratio; Aluminum alloy

(Received Nov. 23, 2018; accepted Mar. 26, 2019)

\* Corresponding author