

## 多次放电的激光诱导击穿光谱信号增强

朱志峰, 李 博, 高 强\*, 李中山

天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津 300072

**摘 要** 激光诱导击穿光谱技术(LIBS)是一种广泛应用于科学和工程方面的元素分析技术。LIBS 测量一些微量元素时存在探测极限高的不足, 因此增强 LIBS 信号强度, 降低元素探测极限, 对扩展其应用范围有着重要的意义。为了实现 LIBS 光谱信号的增强, 提出多次放电增强激光诱导击穿光谱方法, 并以固体铝合金材料为例进行了光谱信号强度增强的研究。实验发现, 激光作用在铝合金材料上烧蚀样品产生等离子体并溅射到样品上方高压放电电极所在区域, 该区域在等离子体产生之后  $50 \mu\text{s}$  之内均可以诱导高压电极放电。因此采用高频脉冲电源可以实现一次 LIBS 产生的等离子体诱导电极多次放电。多次放电会对等离子体进行多次激发, 同时多次放电对等离子体的加热作用会延缓等离子体冷却速率从而延长等离子体的持续时间, 两者共同作用可以增强 LIBS 光谱信号强度, 进而降低 LIBS 对微量元素的探测极限。使用频率为 100 kHz 的高频直流脉冲电源, 利用数字延迟脉冲发生器同步激光与高压电源, 在激光过后  $3.6 \mu\text{s}$  触发高压放电, 一次 LIBS 产生的等离子体可以诱导电极 5 次放电, 即对等离子体进行 5 次激发和加热。利用光谱仪对 5 次放电等离子体光谱进行积分测量。实验结果表明: 使用多次放电增强之后, 等离子体持续时间得到大幅延长, 光谱信号强度得到大幅增强, 其中, Mg II ( $\sim 279 \text{ nm}$ ) 的信号强度可以增强约 48 倍, Al II ( $\sim 358 \text{ nm}$ ) 的信号强度可以增强约 72 倍, 微量元素 Mn I ( $\sim 403 \text{ nm}$ ) 的信号强度增强约 6.3 倍, 微量元素 Cu I ( $\sim 403 \text{ nm}$ ) 的信号强度增强约 8.3 倍。Mn I ( $\sim 403 \text{ nm}$ ) 和 Cu I ( $\sim 403 \text{ nm}$ ) 的探测极限分别降低为 LIBS 单次放电的  $1/6$  和  $1/8$ 。多次放电增强激光诱导击穿光谱方法很好地增强了 LIBS 的光谱信号强度, 降低了对微量元素的探测极限, 扩展了 LIBS 技术的应用范围。该方法有潜力应用到贵重物品、稀有材料及文物的鉴定之中。

**关键词** 激光诱导击穿光谱; 放电; 光谱; 信号增强

**中图分类号:** O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2633-05

### 引 言

激光诱导击穿光谱技术(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种广泛应用于科学和工程方面的元素分析技术。通过将强聚焦的激光和物质发生相互作用, 物质将会被光解、电离、激发并形成等离子体, 利用等离子体光谱谱线位置和谱线强度可以对元素进行定性或者定量测量。LIBS 技术可以应用于几乎所有类型的物质<sup>[1]</sup>(固体、液体、气体等), 同时有着很少或者不需要样品预处理、实时在线测量、快速多组分分析、远距离测量等优点<sup>[2]</sup>, 所以在工业、医疗、环境、地质学、行星探索<sup>[3-5]</sup>等领域有着很多应用。但是 LIBS 技术也存在着一些不足, 如基体效应、定量测量精

度不高、元素探测极限高<sup>[6]</sup>等。

降低 LIBS 技术的探测极限对拓展 LIBS 的应用, 尤其是对样品中微量元素的测量有着重要的意义。LIBS 技术的探测极限主要受低光谱线强度和强的连续辐射强度的影响<sup>[7]</sup>。加强 LIBS 信号强度是降低 LIBS 的探测极限一个重要的途径。研究人员已经开发出许多方法, 包括使用空间约束、磁约束、微波、双激光脉冲、放电<sup>[8-11]</sup>等和 LIBS 结合来增强信号强度。使用空间或磁场来控制激光诱导等离子体的向外扩展来提高信号强度; 微波、双激光脉冲、放电等方法通过对激光诱导等离子体进行加热和二次激发实现信号的增强。其中将放电和 LIBS 技术相结合来增强光谱强度是一种相对简单的方法, 一般称为火花放电-激光诱导击穿光谱(spark discharge-laser-induced breakdown spectroscopy, SD-LIBS)。在

收稿日期: 2020-08-07, 修订日期: 2020-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51806149, 91741205)资助

作者简介: 朱志峰, 1994 年生, 天津大学机械工程学院博士研究生

\* 通讯作者 e-mail: qiang.gao@tju.edu.cn

e-mail: 3012201358@tju.edu.cn

激光诱导等离子体附近放置高压电场,在激光等离子体的诱导和触发作用下,高压电场电极会放电并对等离子体中的粒子进行二次电离和激发,实现光谱强度的增强。研究人员在这方面做了许多的研究。Sobral 等<sup>[12]</sup>研究了方波脉冲电压放电对 LIBS 信号增强的影响,并测量了电子密度和等离子体温度,发现放电对光谱信号的增强主要是因为放电对等离子体的加热。Hassanimatin 等<sup>[13]</sup>研究了实验参数对 SD-LIBS 信号的影响,结果表明一切可以增加等离子体温度的参数都可以实现对光谱谱线强度的增加。目前,SD-LIBS 一般使用激光器和放电的频率同为 10 Hz,如果增加电源放电的频率,就有机会实现对激光诱导等离子体的光谱信号多次增强,提高放电增强效果。

提出多次放电增强激光诱导击穿光谱(multiple discharges-laser-induced breakdown spectroscopy, MD-LIBS)方法,并对固体铝合金材料进行了光谱信号强度增强的研究。使用 100 kHz 高频脉冲放电,对一个脉冲激光产生的等离子体多次激发,增加注入激光诱导等离子体上的能量,延长等离子体的持续时间,实现光谱信号强度的增强。该方法可以为 LIBS 技术对微量元素的测量和需要低激光能量应用时提供帮助。

## 1 实验部分

实验装置如图 1(a)所示。Nd:YAG 纳秒脉冲激光器(Brilliant b, Quantel)发出波长为 1064 nm,频率为 10 Hz,脉宽为 5 ns,激光能量为  $10 \text{ mJ} \cdot \text{pulse}^{-1}$  的激光。使用焦距为 100 mm 的聚焦透镜将激光垂直聚焦到样品表面,产生激光诱导等离子体。实验样品为铝合金板(Al 96.15%, Mg 2.4%, Fe 0.4%, Cu 0.1%, Zn 0.1%, Mn 0.1%等)。等离子体发射光谱由焦距为 100 mm 的聚焦透镜收集并耦合到光纤中,通过光纤引入到光谱仪(HR2000+, Ocean Optics),光谱仪的光谱范围为 200~800 nm,分辨率为 0.1 nm,光谱仪的积分时间为 1 ms。高压直流脉冲电源(HVP20, 灵枫源)可以产生 5 kV 电压,频率为 100 kHz 的脉冲方波电压,脉宽是 500 ns,上升沿和下降沿均为 50 ns。图 1(b)为电源的

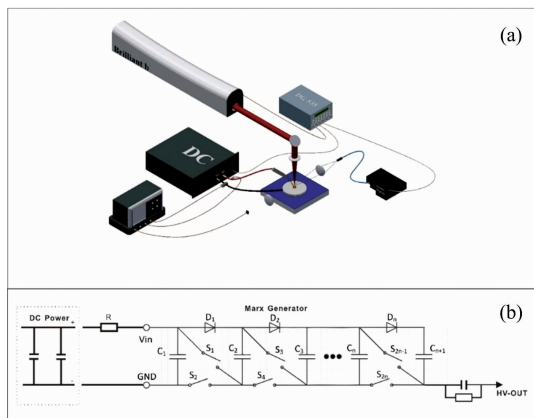


图 1 (a) 实验装置; (b) 电源原理图

Fig. 1 (a) Experimental setup; (b) Schematic diagram of power supply

原理图,使用马克思发生器控制电源的快速充放电。电源正极接圆锥形电极(镍铬合金),负极接铝合金样品,正极距离样品 3 mm,样品置于旋转平台以一定角速度旋转。实验周围环境为空气,压力为 0.1 MPa,温度为 300 K。使用数字延迟脉冲发生器(DG 645, Stanford Research Systems)触发激光器,电源以及光谱仪。为了避免激光诱导等离子体的连续辐射的干扰,设置光谱仪的开门时间在激光之后  $2.6 \mu\text{s}$ 。在电源正负极分别放置高压探头(P6015A, Tektronix)和电流探头(TCP2020, Tektronix)并连接示波器(WaveRunner 606zi, Teledyne Lecroy)监测放电电压和电流,同时使用光电二极管(DET10A/M, THORLABS)连接示波器监测等离子体发光信号。

## 2 结果与讨论

### 2.1 激光诱导多次放电

放电增强 LIBS 光谱信号强度的原理是通过激光诱导产生的等离子体触发和诱导高压电极放电,放电又会对激光诱导产生的等离子体进行二次激发。如果增加放电的频率,那就有机会实现激光诱导多次放电,对等离子体多次激发,进一步提高光谱信号强度。由于电源的放电频率受电子元件的限制不能无限增大,所以实现激光诱导多次放电需要综合考虑电源放电频率和等离子体寿命。

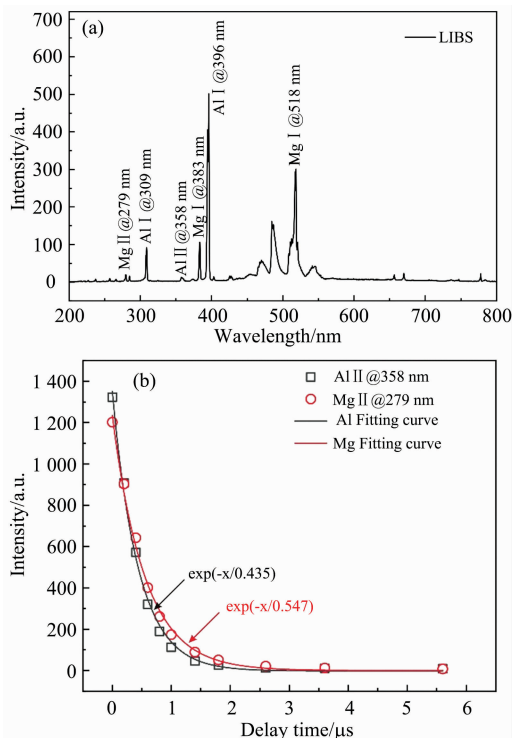


图 2 (a) 铝合金的 LIBS 光谱; (b) Al II (~358 nm) 和 Mg II (~279 nm) 的寿命曲线

Fig. 2 (a) LIBS spectrum of aluminum alloy; (b) The lifetime curves of Al II (at ~358 nm) and Mg II (at ~279 nm)

图 2(a)是使用 LIBS 测量的铝合金的光谱,光谱以 Al 和

Mg 元素为主。其中 Al II (~358 nm) 和 Mg II (~279 nm) 的寿命曲线如图 2(b) 所示, 虽然 Al II (~358 nm) 和 Mg II (~279 nm) 的寿命约为 0.435 和 0.547  $\mu\text{s}$ , 但通过实验控制电压脉冲和激光的时间延迟(激光信号为 0 时刻, 时间延迟为正时, 电压在激光之后)发现, 在激光诱导等离子体产生之后 50  $\mu\text{s}$  的时间之内均可以触发和诱导电极放电, 放电成功率为 100%, 放电会对光谱信号进行增强, 如图 3 所示。造成上述现象的一个可能的原因是在激光等离子体冷却之后, 空间中还留存大量的金属粒子, 这些金属粒子有助于对高压电极放电的触发和诱导。类似的现象在文献[14]中也有报道。从图 3 中还可以发现, 随着放电时刻的逐渐延迟, Al II (~358 nm) 和 Mg II (~279 nm) 光谱强度逐渐减弱, 主要原因是在激光诱导等离子体产生后会向外膨胀扩散, 其密度随时间逐渐下降, 导致放电路径上粒子数减少, 被二次激发粒子数降低, 信号增强减弱。

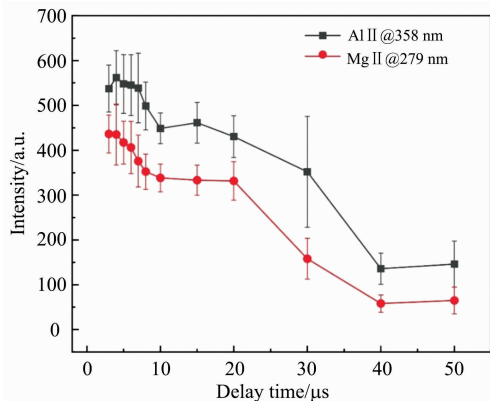


图 3 Al II (~358 nm) 和 Mg II (~279 nm) 信号强度与时间延迟的关系

Fig. 3 The intensities of Al II (at ~358 nm) and Mg II (at ~279 nm) versus the delay time

综上, 采用高频脉冲电压, 可以实现激光诱导多次放电。本工作利用 100 kHz 的高压方波脉冲, 一次 LIBS 产生的等离子体可诱导电极 5 次放电, 实现光谱信号增强。图 4 是使用示波器测量的 5 次放电电压, 电流和等离子体发光信号的波形。激光信号设置在 0 时刻, 电压在激光之后 3.6  $\mu\text{s}$ 。从图中可以看出, 在激光等离子体的诱导下, 高压电极迅速放电, 每次放电均会引起电压和电流的振荡, 放电对等离子体发光信号的增强是逐渐减小的。振荡电流的最大值可以达到约 60 A, 振荡时间最大约为 4  $\mu\text{s}$ , 利用电压和电流积分估算出每次放电释放的能量, 计算结果如表 1 所示, 放电能量逐渐减少, 可能是由于电源快速充放电导致的电源电容储存的能量逐渐减少, 放电变弱。同时, 激光等离子体的向外扩展会导致在电极放电路径之间的等离子体粒子数逐渐减少。这两者的共同作用导致后续放电脉冲对等离子体发光信号增强的逐渐减弱。

2.2 多次放电增强 LIBS 信号

研究了 MD-LIBS 对铝合金样品光谱信号强度增强的效果。图 5 是 MD-LIBS 和 LIBS 测量铝合金得到的时间积分光

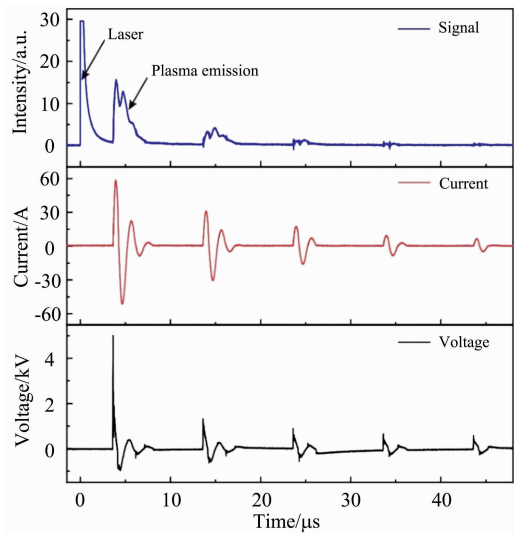


图 4 等离子体发光信号, 放电电流和电压的波形

Fig. 4 The waveforms of plasma emission, discharge current and voltage

表 1 每次放电释放的能量

Table 1 The energy released per discharge

放电	能量/mJ
1	~51
2	~10
3	~4
4	~2
5	~1

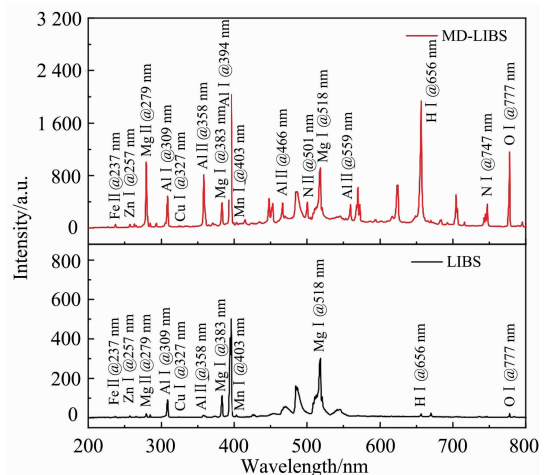


图 5 LIBS 和 MD-LIBS 的光谱

Fig. 5 Spectra obtained by LIBS and MD-LIBS

谱图。图中横坐标为波长, 纵坐标为信号的相对强度。从图中可以看出, 5 次放电可以增加 LIBS 的光谱强度, 如 Al II (~358 nm) 和 Mg II (~279 nm) 等。除此之外, 放电过程中的电子和其他粒子的碰撞会导致更多原子或者分子的电离和激发, 所以在相同条件下, MD-LIBS 光谱中会观察到大量 LIBS 测量不到的谱线。这些谱线可以分为两部分: 一部分来

自放电对实验周围气体的电解和激发,如 N II (~501 nm), N I (~743 nm, ~744 nm, ~747 nm)等;另一部分来自电子碰撞对激光烧蚀样品的进一步电离和激发,如 Al II (~466 nm), Al I (~559 nm)等。

通过放电对等离子体的多次增强,可以延长等离子体的持续时间,通过采集时间积分光谱,实现光谱信号强度的增强。图 6 分别是 LIBS 和 MD-LIBS 测量得到的 Mg II (~279 nm)光谱强度随时间变化趋势。从图中可以看出,整体上多次放电增强后 Mg II (~279 nm)光谱强度高于 LIBS 光谱强度,信号持续时间也大幅延长,可达到约 50  $\mu$ s。从信号强度的变化趋势中可以看到每次放电在等离子体的加热作用会延迟等离子体的冷却速率,延长等离子体的持续时间,同时在等离子体冷却过程之中的每次放电会进一步电离和激发等离子体粒子,导致布局在上能级粒子数的增加,两者的共同作用使光谱信号强度的增强。

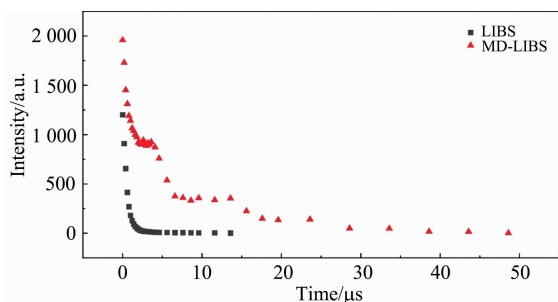


图 6 LIBS 和 MD-LIBS 中 Mg II (~279 nm)光谱强度随时间变化趋势

Fig. 6 Temporal evolutions of the intensity of Mg II (at ~279 nm) obtained by LIBS and MD-LIBS

图 7 是使用 LIBS 和 MD-LIBS 两种方法测量得到的铝合金中主要元素和微量元素的光谱信号强度。图 7(a)为主要元素 Al II (~358 nm)和 Al I (~394 nm)及 Mg II (~279 nm)和 Mg I (~383 nm)的信号强度;图 7(b)为微量元素 Fe II (~237 nm), Zn I (~257 nm), Cu I (~327 nm)和 Mn I (~403 nm)的信号强度。从图中可以看出多次放电可以增强铝合金中元素的光谱信号强度,相对于 LIBS 技术, Mg II (~279 nm)的信号强度可以增强约 48 倍, Al II (~358 nm)的信号强度可以增强约 72 倍,微量元素 Mn I (~403 nm)的信号强度增强约 6.3 倍,微量元素 Cu I (~327 nm)的信号强度增强可达约 8.3 倍。

为了研究多次放电增强激光诱导击穿光谱技术对铝合金中微量元素的探测灵敏度,使用式(1)对元素探测极限进行粗略的估计<sup>[15]</sup>

$$\text{LOD} = 3c/\text{SNR} \quad (1)$$

式(1)中,  $c$  为元素的浓度, LOD 为探测极限, SNR 为信噪比,噪声为谱线峰值附近没有信号处测量背景的标准偏差(1 nm 宽度)。表 2 是使用 LIBS 和 MD-LIBS 两种方法测量的铝合金中微量元素 Cu 和 Mn 元素的探测极限。从表中可以发现,使用多次放电增强 LIBS 信号强度,可以增强光谱谱线的信噪比,降低对微量元素的探测极限, Mn I (~403 nm)

和 Cu I (~327 nm)的探测极限分别降低为 LIBS 的 1/6 和 1/8。表中的探测极限是在低的激光能量条件下测量得到的,不能代表 LIBS 的测量能力。多次放电增强激光诱导击穿光谱技术可以为 LIBS 技术对微量元素的测量以及需要低激光能量应用时信号强度的增强提供帮助。

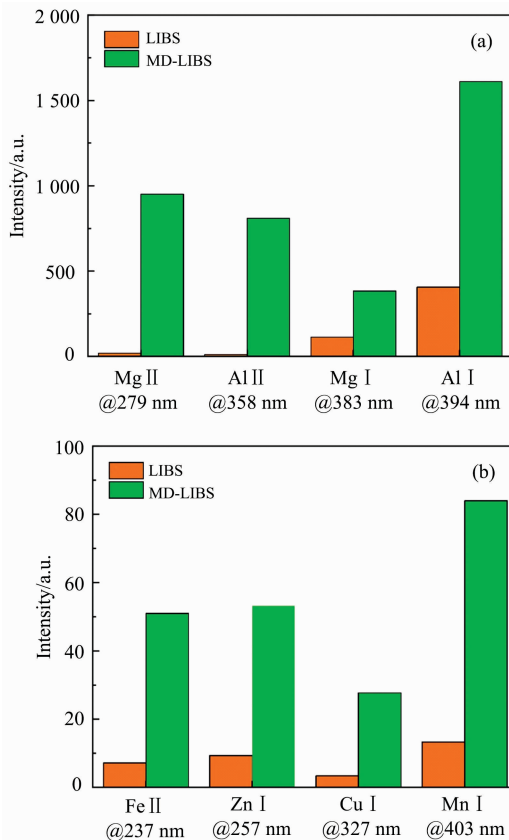


图 7 LIBS 和 MD-LIBS 的光谱信号强度

Fig. 7 Spectral intensities obtained by LIBS and MD-LIBS

表 2 铝合金中 Cu 和 Mn 元素的探测极限

Table 2 The limits of detection of Cu and Mn in aluminum alloy

元素	C/ppm	谱线/nm		LIBS	MD-LIBS
Cu	1 000	327	SNR	18.1	147.2
			LOD/ppm	165.7	20.4
Mn	1 000	403	SNR	44.3	280.4
			LOD/ppm	67.7	10.7

### 3 结 论

研究了使用高频直流脉冲放电,多次作用在激光诱导等离子体实现对光谱信号强度的增加和探测极限的降低,提出了多次放电增强激光诱导击穿光谱方法。相对于传统激光诱导击穿光谱技术,多次放电增强激光诱导击穿光谱方法由于对激光诱导等离子体的多次激发可以增加注入等离子体中的能量,进一步提高对激光烧蚀物质的电离和激发;由于放电对等离子体的多次加热,可以延缓等离子体冷却速率,会大幅延长等离子体的持续时间。放电对等离子体的多次激发和

等离子体持续时间的延长两者共同作用增加了时间积分光谱信号强度,降低了 LIBS 技术的探测极限。多次放电增强激光诱导击穿光谱方法可以为 LIBS 测量微量元素和需要低激

光能量应用时提供帮助,有潜力应用到贵重物品、稀有材料以及文物的鉴定之中。

## References

- [ 1 ] Hsu P S, Gragston M, Patnaik A K, et al. *Applied Spectroscopy*, 2019, 74(3): 340.
- [ 2 ] Hahn D W, Omenetto N. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66(4): 347.
- [ 3 ] Chu Y, Zhang Z, He Q, et al. *Journal of Advanced Research*, 2020, 24: 353.
- [ 4 ] Aldakheel R K, Gondal M A, Nasr M M, et al. *Talanta*, 2020, 217: 121062.
- [ 5 ] CAI Ting-ni, LI Chun-lai, REN Xin, et al(蔡婷妮, 李春来, 任 鑫, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2019, 39(5): 1623.
- [ 6 ] Anabitarte F, Cobo A, Lopez-Higuera J M. *ISRN Spectroscopy*, 2012, 2012: 285240.
- [ 7 ] Wang Y, Jiang Y, He X, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 150: 9.
- [ 8 ] Hou Z, Wang Z, Liu J, et al. *Optics Express*, 2014, 22(11): 12909.
- [ 9 ] Guo L B, Hu W, Zhang B Y, et al. *Optics Express*, 2011, 19(15): 14067.
- [10] Li Y, Tian D, Ding Y, et al. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2018, 53(1): 1.
- [11] Rashid B, Ahmed R, Ali R, et al. *Physics of Plasmas*, 2011, 18(7): 073301.
- [12] Sobral H, Robledo-Martinez A. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 124: 67.
- [13] Hassanimatin M, Tavassoli S. *Physics of Plasmas*, 2018, 25(5): 053302.
- [14] Robledo-Martinez A, Sobral H, Garcia-Villarreal A. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 144: 7.
- [15] He X, Li R, Wang F. *Plasma Science and Technology*, 2018, 21(3): 034005.

## Multiple Discharges-Enhanced Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

ZHU Zhi-feng, LI Bo, GAO Qiang\*, LI Zhong-shan

State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072, China

**Abstract** Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is an elemental analysis technique widely used throughout science and engineering. A limitation of LIBS is the low analytical sensitivity for trace elements. Therefore, it is of great significance to enhance the signal intensity and reduce the detection limit of LIBS. To enhance LIBS signals, here we propose a method, multiple discharges-enhanced LIBS. The measurements were performed on a solid aluminum alloy. A nanosecond laser was focused on the alloy to generate plasma. The plasma was sputtered into the air between the two discharge electrodes, which triggered the discharge. Multiple discharges were generated by using a high-frequency discharge power source. The multiple discharges excite, heat the plasma and extend the plasma duration, thereby enhancing the signal intensity. Here, a direct current pulse power source with a frequency of 100 kHz was used, and five discharges occurred after each laser-induced breakdown. We show that compared with LIBS, the plasma duration is extended by approximately 50  $\mu$ s. Multiple discharges-enhanced LIBS increases the signal intensity of Mg II (at  $\sim$ 279 nm) by about 48 times; Al II (at  $\sim$ 358 nm), 72 times; trace element Mn I (at  $\sim$ 403 nm), 6.3 times; trace element Cu I (at  $\sim$ 403 nm), 8.3 times. The detection limit of Mn I (at  $\sim$ 403 nm) is reduced by a factor of 6; Cu, 8. Multiple discharges-enhanced LIBS dramatically enhances the signal intensity and improves the detection limit of LIBS, and it expands the applications of LIBS. This method has the potential to be applied to the identifications of valuables, rare materials and cultural relics.

**Keywords** LIBS; Discharge; Spectrum; Signal enhancement

(Received Aug. 7, 2020; accepted Dec. 23, 2020)

\* Corresponding author