

再加热双脉冲激光诱导等离子体的时空演变特性研究

王静鸽¹, 付洪波¹, 倪志波¹, 贺文干¹, 陈兴龙^{1, 2}, 董凤忠^{1, 3*}

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽省光子器件与材料重点实验室, 安徽 合肥 230031

2. 合肥工业大学仪器科学与光电工程学院, 安徽 合肥 230009

3. 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230026

摘要 为了研究再加热双脉冲激光诱导击穿光谱(LIBS)对信号的增强机制, 分别采用单脉冲 LIBS 和再加热双脉冲 LIBS 两种方式烧蚀合金钢样品产生等离子体, 利用高分辨率的中阶梯光栅光谱仪采集等离子体发射光谱信号, 同时用快速成像 ICCD 相机观测等离子体形态的变化, 研究了两种烧蚀方式下等离子体的时空演变特性。通过比较两种烧蚀方式下等离子体产生初期光谱信号和图像的时间演变规律, 发现再加热双脉冲 LIBS 提高了等离子体温度, 且当信号采集延时等于再加热双脉冲的脉冲间隔时, 等离子体温度的衰减速率发生变化; 再加热双脉冲 LIBS 使等离子体图像强度增加, 等离子体的中心区域高度和宽度分别增大了 23.5% 和 15.1%。空间分布的研究结果表明, 与单脉冲 LIBS 相比, 当到样品表面的距离大于 0.6 mm 时, 等离子体中的 Fe II 和 N I 谱线强度有较明显的增强, 而 Fe I 谱线在空间不同位置处的增强程度都较小, 局部区域有减小的现象; 再加热双脉冲 LIBS 使等离子体温度增加了约 2 000 K, 等离子体中产生了一个较大的高温区域。综合时空演变的实验结果说明再加热双脉冲对光谱信号增强的机制主要是由于第二束激光对第一束激光烧蚀样品产生的等离子体再次激发, 使等离子体温度增加, 进而引起等离子体辐射强度增加。

关键词 再加热双脉冲; 激光诱导等离子体; 时空演变

中图分类号: O433.4; O531

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2016)03-0817-06

引言

近年来, 基于激光与物质相互作用的激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术尤为受到关注, 由于具有简便、快速、能同时进行多元素测定等优点, 该技术已经发展成为一种新型的物质成分检测方法, 被广泛应用于工业过程控制^[1-2]、环境污染物检测^[3-4]、农产品检测^[5]、艺术品鉴定^[6]、空间探测^[7]等领域。但是与传统的光谱分析手段(如 ICP-AES、Spark-AES 等)相比较, LIBS 技术在定量分析中的检出限和测量灵敏度相对较差。

为了提高 LIBS 技术的分析性能, 1984 年 Cremers 等^[8]运用双脉冲激光诱导击穿光谱(double pulse LIBS, DP-LIBS)技术分析液体样品, 研究结果表明采用双脉冲激发样品使得光谱信号的探测能力得到显著提高。随后 DP-LIBS 技术受到普遍关注, 被用于不同基体的固体样品的检测。与单脉冲激光诱导击穿光谱(single pulse LIBS, SP-LIBS)相比,

DP-LIBS 通过增强光谱信号的强度和信噪比, 提高对微量元素的检测能力。采用不同结构和参数配置(激光器波长、能量、脉冲间隔等)的 DP-LIBS 系统激发不同基体的样品所引起的信号增强程度具有差异^[9-11]。为了更加有效的利用双脉冲结构, 有必要探究 DP-LIBS 对信号的增强机制, 一些研究者通过等离子体时间分辨的方法来研究 DP-LIBS 产生信号增强的机制^[12-14], 而这些研究主要对等离子体产生数 μs 内的谱线强度、等离子体温度等参数的演变进行了实验。激光诱导等离子体是一个在时间和空间上瞬态变化的发射光源, 等离子体产生初期的演变是一个快速的过程, 本文针对再加热垂直 DP-LIBS, 同时采用等离子体成像和光谱信号收集两种方式研究了等离子体产生初期 1 μs 内 SP-LIBS 和 DP-LIBS 作用下等离子体参数的时间演变规律, 然后对样品表面垂直方向上等离子体光谱信号的空间分布规律进行了实验研究。结合时空演变的实验结果分析了再加热 DP-LIBS 对光谱信号的增强机制。

收稿日期: 2014-04-15, 修订日期: 2014-08-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(11075184)和中国科学院合肥物质科学研究院知识创新工程领域前沿项目(Y03RC21124)资助

作者简介: 王静鸽, 女, 1987 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: xiaogezi_1987@163.com

* 通讯联系人 e-mail: fzdong@aiofm.ac.cn

1 实验部分

再加热双脉冲激光诱导击穿光谱实验系统如图 1 所示。实验采用两台相同的 Nd:YAG 脉冲激光器, 工作波长为 1 064 nm, 单脉冲能量为 45 mJ, 脉宽为 8 ns, 重复频率设定为 1 Hz。脉冲激光器 1 产生的激光光束 1 经过焦距为 100 mm 的平凸透镜 1 聚焦后垂直入射至合金钢样品表面, 激发样品材料产生等离子体, 经过一定时间间隔后, 脉冲激光器 2 对第一束激光激发样品产生的等离子体进行再加热, 激光光束 2 经过焦距为 90 mm 的平凸透镜 2 聚焦在等离子体上, 光束方向平行于样品表面。集成的收集器将等离子体光谱信号耦合至传输光纤并送至中阶梯光栅光谱仪, 光谱仪分光后经 ICCD 进行光电转换, 最后由计算机进行采集和处理。所

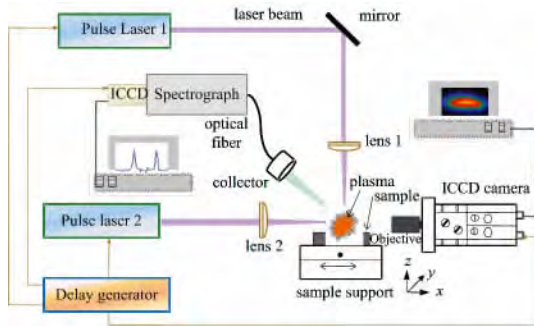


Fig 1 Schematic diagram of reheating DP-LIBS experimental setup

用中阶梯光栅光谱仪为 Andor ME5000 型, 光谱响应范围为 230~920 nm, 分辨能力 R 为 5 000。光谱采集的同时采用另外一台具有时间分辨能力的 ICCD 相机观测等离子体形态的变化, 等离子体经过成像物镜成像于 ICCD 感光面上, 所用物镜为 Computar 公司的微距镜头, 光圈、放大倍数和焦距均可调。ICCD 像素为 $1\,024 \times 1\,024$, 具有 ns 量级的时间分辨能力。脉冲延时发生器用于控制两束脉冲激光之间具有合适的时间间隔, 以及两台激光器与光谱仪和成像相机之间的时序。

2 结果与讨论

2.1 等离子体的时间演变特性分析

由 Gautier 等^[15]以及本研究小组前期的实验结果^[16]表明, 再加热 DP-LIBS 系统中两束激光的最佳时间间隔 Δt 为 200 ns (以 laser 1 为参考时间), 因此本文对再加热 DP-LIBS 的研究将时间间隔 Δt 设置为 200 ns。利用具有时间分辨功能的 ICCD 相机分别对单脉冲和再加热双脉冲激光诱导等离子体快速成像, 观测等离子体产生初期 1 μ s 内的形态和大小随时间的演变。由于等离子体产生初期辐射强度较高, 为防止 ICCD 感光面像素强度饱和, 将曝光时间设置为 2 ns, 对得到的等离子体图像进行归一化处理, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 当第二束脉冲激光作用于第一束激光烧蚀样品产生的等离子体上时 (即采集延时 $t_d = 200$ ns 时), 改变了等离子体的形状, 使等离子体的尺寸增大, 且等离子体图像的像素强度也明显增加。

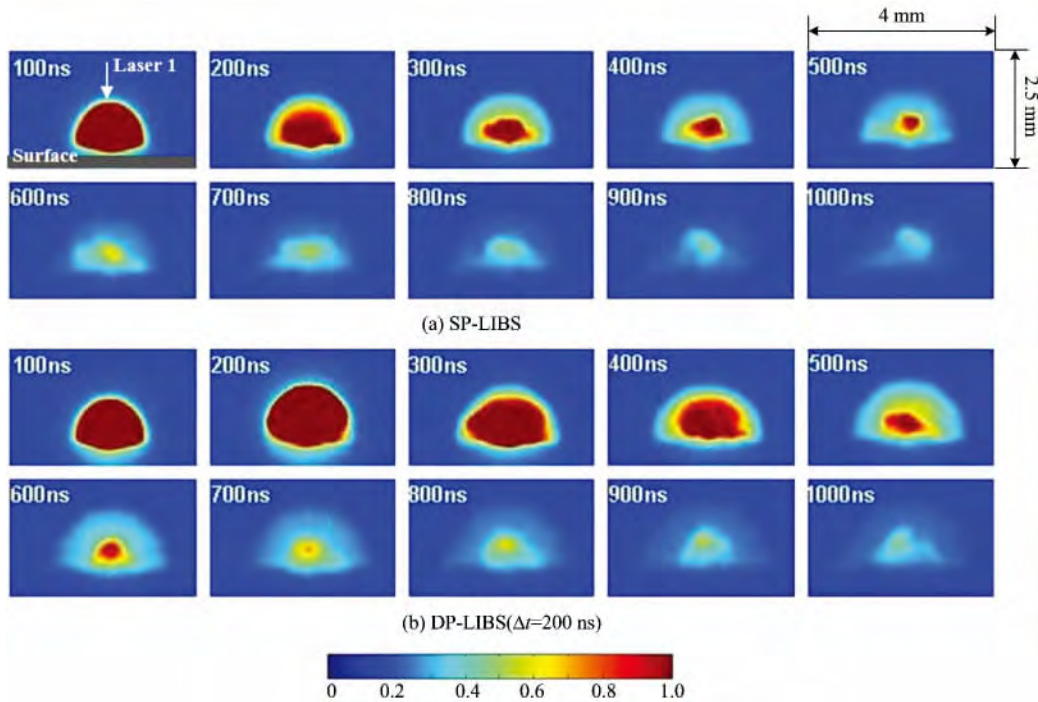


Fig 2 Time evolution of plasma images

由于成像装置的限制, 等离子体边缘辐射强度较弱的部分未能被有效成像, 因此得到的等离子体图像不能代表实际

等离子体的大小, 本文为了对比 SP-LIBS 和 DP-LIBS 对等离子体大小的影响, 定义等离子体中心区域为等离子体图像中

像素强度较高的部分(取像素强度大于 1 000 的区域, 图像背景强度约为 820), 图像处理得到的等离子体中心区域高度(z 向)和宽度(y 向)随时间的演变如图 3 所示。可以看出, 当采集延时 t_d 为 200 ns 时, DP-LIBS 作用下像素强度较高的等离子体中心区域的高度和宽度尺寸都明显变大, 增大比例分别为 23.5% 和 15.1%。

实验中用第二束脉冲激光单独作用时未能采集到任何样品元素的等离子体光谱信号, 表明再加热双脉冲方式未造成更多的样品材料被烧蚀, 等离子体中心区域尺寸的增大是由于第一束激光激发产生的等离子体吸收了更多的能量, 获得再次激发, 使等离子体的辐射强度变强。

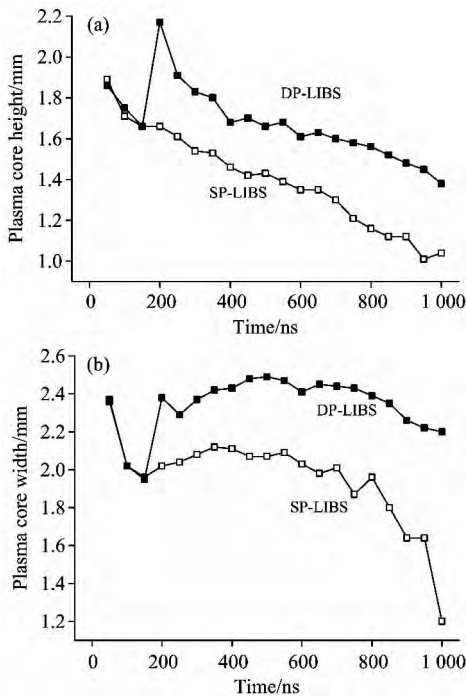


Fig 3 Time evolution of plasma core size
(a): Height; (b): Width

为了分析等离子体的辐射特性, 在进行等离子体成像的同时, 采集等离子体发射光谱信号, 光谱采集门宽为 $1 \mu s$, 采集延时从 $0 \sim 1\,000$ ns, 步距为 50 ns, 每幅光谱图由 20 个脉冲累加得到, 信号采集前先用 20 个激光脉冲去除样品表面的铁锈。

等离子体温度是反映等离子体激发特性的一个重要参数。选取 Fe I 的 8 条谱线, 采用 Boltzmann 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 4 所示, 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发生相互作用产生的高温高密度等离子体膨胀向外扩张, 与周围环境气体不断发生能量交换, 使等离子体迅速冷却, 因此等离子体温度呈现衰减的趋势。但是再加热双脉冲方式作用下等离子体温度较高, 这是由于第一束激光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-粒子之间的碰撞, 从而引起等离子体温度的增加。等离子体温度增加

是引起再加热双脉冲产生信号增强的主要原因。

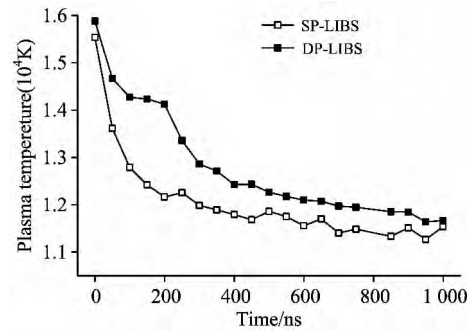


Fig 4 Time evolution of plasma temperature

由图 4 还可以发现, 再加热双脉冲方式下, 当采集延时小于两束激光脉冲的时间间隔 ($t_d < \Delta t$) 时, 等离子体温度的衰减速度较慢, 采集延时大于两束激光脉冲的时间间隔 ($t_d > \Delta t$) 后, 衰减速度变大。为了确定这种现象不是计算误差引起的, 改变再加热 DP-LIBS 系统两束脉冲的时间间隔进行实验, 选取时间间隔 Δt 为 100 和 300 ns 作为对比分析, 等离子体温度随时间的演变如图 5 所示, 可以看出等离子体温度随时间的衰减速度也分别在采集延时 t_d 为 100 和 300 ns 处发生变化。这种现象的产生是由于光谱信号采集门宽为 $1 \mu s$, 当采集延时小于脉冲间隔 ($t_d < \Delta t$) 时, 信号采集门宽包含了等离子体受第二束脉冲激光再次加热的初始过程, 等离子体吸收的能量对等离子体的膨胀冷却有一定的补偿作用, 使得等离子体温度的衰减较为缓慢。

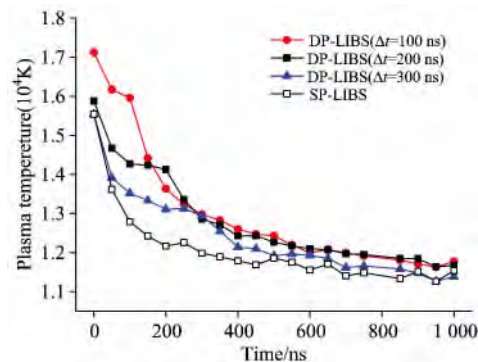


Fig 5 Evolution of plasma temperature for reheating DP-LIBS with different inter-pulse times

2.2 等离子体光谱信号的空间分布

通过对再加热 DP-LIBS 作用下等离子体的时间演变特性分析可知, 第二束激光通过对第一束激光脉冲激发样品产生的等离子体进行再次激发, 使得等离子体尺寸和辐射强度增加, 且提高了等离子体温度, 可以推断等离子体的空间分布也必然会有很大差别。本文对样品表面垂直方向上 2.5 mm 范围内等离子体光谱信号的空间演变规律进行实验, 采集延时为 $1 \mu s$, 门宽 $1 \mu s$ 。

再加热 DP-LIBS 对谱线强度的增强程度与谱线的激发上能级 E_k 有较大关系^[15-16], 谱线的激发能级越高, 增强程度越大。这是由于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,因此具有较高激发上能级的谱线强度增加程度较大,与原子谱线相比,离子谱线具有更高的激发上能级($E_k^* = E_k + \text{电离能}$),因此再加热双脉冲系统对离子谱线的增强程度更大。

选取离子谱线 Fe II: 266.47 nm ($E_k^* = 15.94$ eV)和 Fe II: 275.57 nm ($E_k^* = 13.39$ eV)为分析谱线,图 6 比较了 SP-LIBS 和再加热 DP-LIBS 作用下谱线光谱强度在垂直于样品表面方向上的空间演变,可以看出在距离样品表面较近的位置(<0.6 mm)再加热 DP-LIBS 对谱线的增强程度很小,当距离样品表面的距离 >0.6 mm 后两条离子谱线强度得到明显提高,由于 Fe II: 266.47 nm 的激发能级高于 Fe II: 275.57,因此前者的强度最大值增大程度大于后者,分别为 3.32 和 2.76 倍。对比发现,两种结构下离子谱线强度最大值对应的位置也具有差别,SP-LIBS 下强度最大值出现在距离样品表面 0.8 mm 处,再加热 DP-LIBS 下强度最大值出现在距离样品表面 1.1 mm 处。这与第二束脉冲激光作用在等离子体的位置有关,关于第二束脉冲激光在等离子体中的聚焦位置与样品表面的垂直距离对等离子体的影响还需进一步研究。

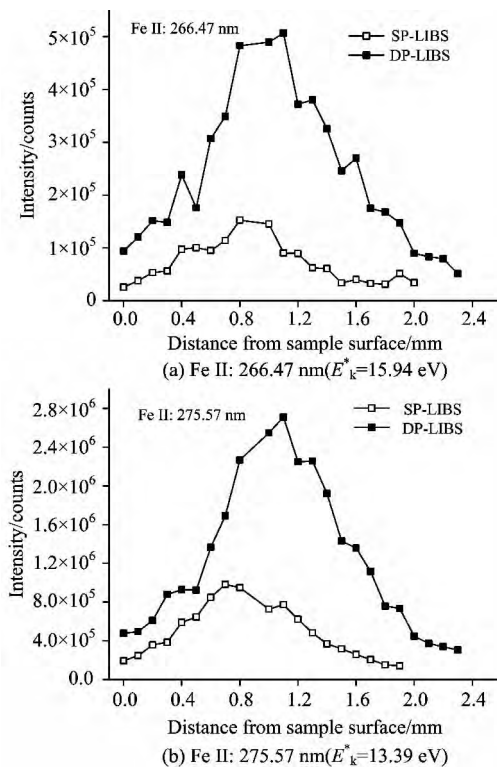


Fig 6 Intensity of Fe ionic lines as a function of the distance from sample surface

(a): Fe II: 266.47 nm ($E_k^* = 15.94$ eV);
(b): Fe II: 275.57 nm ($E_k^* = 13.39$ eV)

选取具有不同激发上能级的三条原子谱线作为分析谱线,分别为 Fe I: 374.55 nm ($E_k = 3.60$ eV), Fe I: 361.85 nm ($E_k = 4.42$ eV), Fe I: 411.85 nm ($E_k = 6.58$ eV),三条谱线的强度空间分布如图 7 所示。可以看出激发上能级的不同,再加热 DP-LIBS 对光谱信号的增强程度具有

差别,三条谱线的强度最大值分别增大了 1.03, 1.19, 1.57 倍,两种方式下原子谱线强度的最大值出现的位置均在距离样品表面 1.1 mm 处。另外可以看出,与单脉冲 LIBS 相比,在一些空间位置处再加热双脉冲方式下三条原子谱线强度出现降低的现象,这可能是因为再加热 DP-LIBS 系统并没有烧蚀更多的样品材料,等离子体中微粒的总数基本上可以认为保持不变,等离子体吸收第二束激光脉冲的能量使等离子体温度增加,其中更多的原子受到激发跃迁至高能级或者发生电离,造成局部区域原子谱线强度降低的现象。

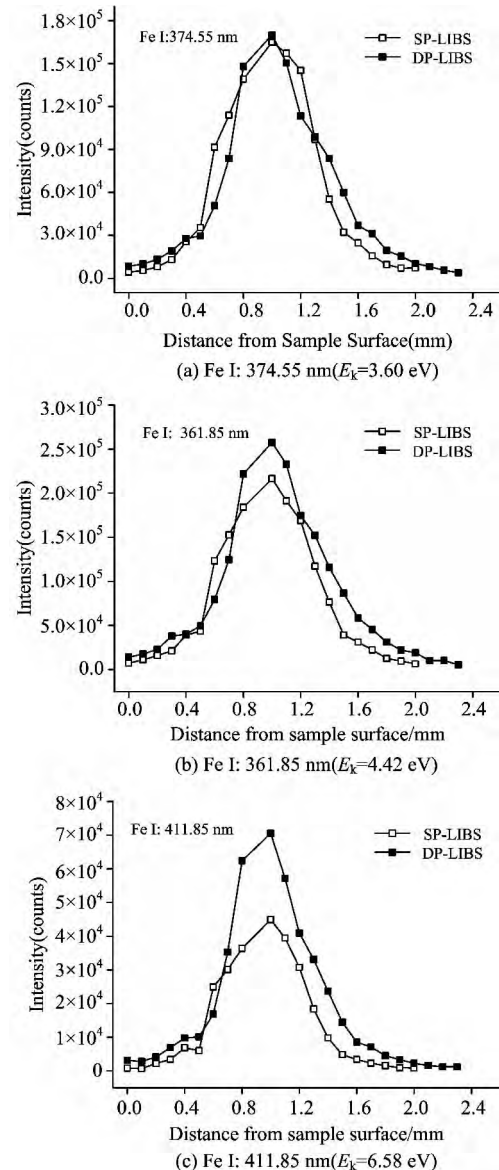


Fig 7 Intensity of Fe atomic lines as a function of the distance from sample surface

(a) Fe I: 374.55 nm ($E_k = 3.60$ eV);
(b) Fe I: 361.85 nm ($E_k = 4.42$ eV);
(c) Fe I: 411.85 nm ($E_k = 6.58$ eV)

等离子体通过吸收第二束脉冲激光使其内部各种微粒之间的运动加速,从而也增加了等离子体与周围环境气体的相

相互作用,为了分析等离子体与空气相互作用情况,同时将原子谱线 N I : 746.83 nm 也选作分析谱线。由图 8 所示 N I : 746.83 nm 谱线强度在 DP-LIBS 作用下也得到提高,谱线强度的最大值对应的位置与离子谱线强度最大值的位置一致。另外可以看出双脉冲作用下,在距离样品表面 2.3 mm 的位置处仍然可以探测到比较明显的光谱信号,进一步说明了 DP-LIBS 的作用使等离子体的尺寸变大。

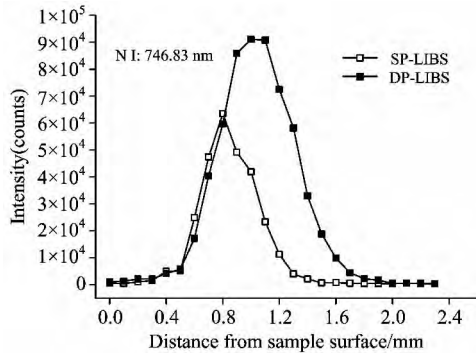


Fig 8 Intensity of N I : 746.83 nm as a function of the distance from sample surface

图 9 比较了 SP-LIBS 和 DP-LIBS 两种方式下等离子体温度的空间演变规律,可以看出在距离样品表面较近的位置 (< 0.6 mm) 两种结构下等离子体温度的差异不大,距离样品表面的位置大于 0.6 mm 后,再加热双脉冲的作用使等离子体温度增加了约 2000 K,这一空间演化规律与离子谱线强度的空间演化规律一致。另外可以看出再加热双脉冲作用下等离子体温度在样品表面上方较大的范围 (~ 2.4 mm) 内都在 10000 K 以上,说明双脉冲的作用使等离子体中产生了一个较大的高温区域,这与 3.1 中 DP-LIBS 结构下等离子体中辐射强度较高的中心区域相对应,说明了再加热双脉冲引起等离子体辐射光谱信号强度增加与等离子体温度的升高具有很大关系。

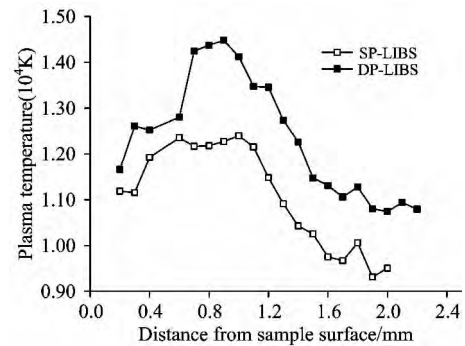


Fig 9 Plasma temperature as a function of the distance from sample surface

3 结论

针对再加热 DP-LIBS 系统,同时对等离子体成像和光谱采集,对比了 SP-LIBS 和再加热 DP-LIBS 两种方式下等离子体产生 $1\mu\text{s}$ 内其特性参数随时间的演变,实验结果表明再加热 DP-LIBS 使等离子体温度增加,等离子体图像中心区域的高度和宽度分别增大了 23.5% 和 15.1% 。对等离子体光谱信号空间分布的研究表明,再加热 DP-LIBS 下等离子体中温度较高的区域变大,且等离子体中 Fe II 和 N I 谱线的强度明显增加,而 Fe I 谱线强度的增强程度较小,增强程度的大小与谱线对应的激发上能级有关。综合再加热 DP-LIBS 系统等离子体的时间和空间演变规律,说明再加热 DP-LIBS 对信号的增强机制主要是第一束激光激发样品产生的等离子体与第二束脉冲激光的相互耦合作用使等离子体再次被激发,加速了粒子-粒子之间的相互碰撞,等离子体中产生了一个较大的高温区域,进而引起辐射强度增加。由于等离子体中有更多的粒子受激发或被电离,处于高能级的粒子布居数增加,因此再加热双脉冲 LIBS 对离子谱线和具有较高激发能级的原子谱线增强程度较大,对激发能级较低的原子谱线增强程度较小。

References

- [1] Gruber J, Heitz J, Arnold N, et al. Appl. Spectroscopy, 2004, 58(4): 457.
- [2] Sturm V, Schmitz H U, Reuter T, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2008, 63(10): 1167.
- [3] Pandhija S, Rai N K, Rai A K, et al. Appl. Phys. B-Lasers Opt., 2010, 98(1): 231.
- [4] Gallou G, Sirven J B, Dutouquet C, et al. Aerosol Science and Technology, 2011, 45(8): 918.
- [5] Emily R Schenk, Jose R. Almirall, Appl. Optics, 2010, 49(13): C153.
- [6] Osticioli I, Wolf M, Anglos D, Appl. Spectrosc., 2008, 62(11): 1242.
- [7] Salle B, Cremers D A, Maurice S, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2005, 60(4): 479.
- [8] David A Cremers, Leon J Radziemski, Thomas R Loree. Appl. Spectrosc., 1984, 38(5): 721.
- [9] Dimitra N Stratis, Kristine L Eland, Michael S Angel. Appl. Spectrosc., 2000, 54(12): 1719.
- [10] St-Onge L, Detalle V, Sabsabi M. Spectrochim. Acta Part B, 2002, 57(1): 121.
- [11] Babushok V I, DeLucia Jr. F C, Gottfried J L, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2006, 61(9): 999.
- [12] Colaoa F, Lazica V, Fantonia R. Spectrochim. Acta Part B, 2002, 57(7): 1167.
- [13] De Giacomo A, Dell'Aglio M b, Bruno D, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2008, 63(7): 805.
- [14] Cristoforetti G, Legnaioli S, Pardini L, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2006, 61(3): 340.
- [15] Ce'line Gautier, Pascal Ficheta, Denis Menut, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2005, 60(2): 265.

- [16] WANG Qi, DONG Feng-zhong, LIANG Yun-xian, et al(王 琦, 董凤忠, 梁云仙, 等), Acta Optica Sinica(光学学报), 2011, 31(10): 10330002.

Research on Temporal and Spatial Evolution of Reheating Double-Pulse Laser-Induced Plasma

WANG Jing-ge¹, FU Hong-bo¹, NI Zhi-bo¹, HE Wen-gan¹, CHEN Xing-long^{1, 2}, DONG Feng-zhong^{1, 3*}

1. Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. School of Instrument Science & Opto-Electronic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China
3. School of Environment Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract In order to investigate the emission enhancement mechanisms of reheating Double Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (DP-LIBS), single pulse LIBS (SP-LIBS) and reheating DP-LIBS were carried out on an alloy steel sample respectively. The plasma emission was collected by an Echelle spectrometer with high resolution, while the plasma structure was monitored via fast-photography. The temporal and spatial evolutions of the plasma generated by SP-LIBS and reheating DP-LIBS were being studied. It is found that the plasma temperature in reheating DP-LIBS was higher than that of SP-LIBS, and there was a turning point for the decay rate of plasma temperature in reheating DP-LIBS when the delay time was equal to the inter-pulse time of DP-LIBS. Moreover, the intensity of the plasma image was increased by reheating DP-LIBS, and the height and width of the central region of the plasma were increased about 23.5% and 15.1% respectively. The results of spatial distribution showed that the intensity of Fe II and Ni I lines in the plasma were obviously enhanced by reheating DP-LIBS when the distance from the sample surface was larger than 0.6 mm. While the intensity enhancement for Fe I lines were little, even in some positions the intensity of Fe I lines decreased. The plasma temperature of double-pulse configuration was about 2 000 K higher than that of SP-LIBS, and a larger hot region in the plasma was generated. It is evidenced that the emission enhancement mechanisms in reheating DP-LIBS is that the second laser pulse re-excited the plasma induced by the first laser pulse, and the higher plasma temperature resulted from the re-exciting process.

Keywords Reheating double pulse; Laser-induced plasma; Temporal and spatial evolution

(Received Apr. 15, 2014; accepted Aug. 26, 2014)

* Corresponding author