

激光感生击穿光谱技术(LIBS)的原理及影响因素

袁冬青, 周明*, 刘长隆, 言峰, 戴娟, 任乃飞

江苏大学光子制造科学技术中心, 江苏 镇江 212013

摘要 激光感生击穿光谱技术(LIBS)具有不需制备样品, 快速分析, 可进行实时控制的特点显示了巨大实际应用价值, 文中介绍了激光感生击穿光谱技术(LIBS)的发展历史、研究现状及其原理。同时通过重复频率为 20 Hz, 最高单脉冲能量为 50 mJ 的纳秒激光(10 ns, 1 064 nm)研究了在不同激发条件下 Cr 和 Co 薄膜产生的光谱信号。得出对于 Cr 膜当激发能量小于 10 mJ 时, 信号差异不明显。但是当激发能量超过 10 mJ 时将产生明显的变化。分析了激光特性、延迟时间、实验装置、环境气体的种类及压力、单/双脉冲、以及采用的理论分析方法对 LIBS 探测结果的影响。

关键词 激光诱导击穿光谱(LIBS); 等离子体; 飞秒; 纳秒; 影响因素

中图分类号: O53 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)09-2019-05

引言

激光光谱技术在元素分析中成为一个重要的工具, 因为它具有可选性、破坏性小、分辨率高以及可对固态、液态、气态以及浮质材料进行实时分析, 而激光诱导等离子体光谱(LIBS)就是这样的一种技术。Brecht^[1]最先在第十届国际光谱学论文集中, 提出用红宝石微波激光诱导产生等离子体的光谱化学法。Runge^[2]以及 Rasberry^[3]建立定量分析元素含量的参考曲线。Kenneth^[4]使用红宝石激光器在矿石上激发等离子体通过对照参考曲线探测矿石中微量元素的含量, 并且探测极限达到 1 000 ppm($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。经过 40 多年的发展 LIBS 经历了以下几个过程: 20 世纪 60 年代重点是研发一种商品化的能用光电火花源产生等离子体的仪器上。20 世纪 70 年代主要研究光谱学和直接消融激发, 同时研究大气击穿的物理机制。20 世纪 80 年代起人们把 LIBS 技术应用到光谱化学中, 研究提高探测精度及可靠性。20 世纪 90 年代中期至今这种技术才得到广泛应用及研究, 并应用于实际, 如环境污染的监测, 材料加工的控制等。现在 LIBS 技术的研究热度不断升高, 重点转向提高探测的可靠性, 经济性和高精度, 主要方向为用超短激光脉冲(fs)来激发等离子体, 此时产生的背景信号弱, 从而提高了探测精度和探测极限, 并且 fs-LIBS 具有更高的重复性使其成为比较有应用前景的技术^[5, 6]。

1 LIBS 技术的测量原理及装置

1.1 测量原理

激光诱导等离子体(LIBS)工作示意图如图 1 所示。输出激光聚焦到被测物体上, 脉冲激光的持续时间一般为 10 ns, 到达材料表面的功率密度达 $1 \text{ Gw} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在如此高激光功率密度作用下, 被测材料表面很快就会有少量(大约几 μg)的物质被喷射出来, 这个过程称为激光剥离, 同时一个寿命很短、具有高瞬态温度(10 000 $^{\circ}\text{C}$)的发光等离子体在材料表面形成。这束等离子体里, 剥落材料被分解为离子和原子。在激光脉冲的最后, 因为等离子体以超音速向周围扩散快速冷却。这段时间内, 处于激发态的原子和离子从高能态跃迁到低能态, 并发射出具有特定波长的光辐射。通过灵敏的光

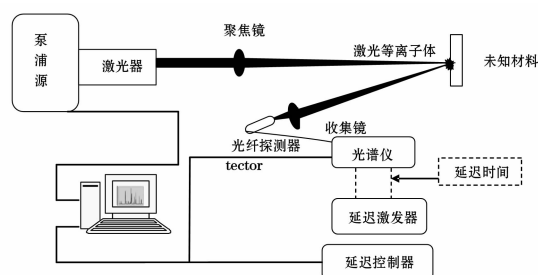


Fig. 1 Schematic diagram of laser-induced breakdown spectroscopy(LIBS) technique

收稿日期: 2007-10-28, 修订日期: 2008-01-28

基金项目: 国家“863”高技术极端制造专项项目(2006AA04Z307), 全国百篇优秀博士论文基金项目(2006039), 国家自然科学基金项目(50775140), 国家科研项目(1621220013)和江苏省高校自然科学基金基础研究重大项目(07KJA46003)资助

作者简介: 袁冬青, 1981 年生, 江苏大学光子制造科学技术中心博士研究生 * 通讯联系人 e-mail: zm-laser@126.com

谱仪探测并分析辐射光谱就能得到材料中元素的种类(通过辐射谱的波长确定)和它的浓度(通过辐射波谱峰值的强度确定)。

1.2 实验装置

测量时要使用带门控的探测器来记录激光脉冲延迟一段时间后所产生的激光等离子体的光辐射,这是由于在脉冲与材料作用产生等离子体的初期存在很强的连续背景辐射,它的形成主要有以下两个方面的原因:一是等离子体内存在自由电子在自由态到自由态的跃迁、自由态到束缚态的跃迁所辐射的光谱,产生光子频率连续的光子,在光谱中反应的就是连续背景辐射;二是样品表面大气被击穿产生等离子体从而掩盖了特征等离子体信号。由于背景辐射的衰减比特征谱线的衰减速度快,所以在探测时需要一个延迟装置来控制脉冲的激发和开始探测之间的延迟时间,从而在背景信号最弱而特征信号最强时进行信号采集。由于飞秒脉冲激发的连续辐射相对于纳秒脉冲引起的连续辐射强度小,并且衰减得快,所以在选取延迟时间时,飞秒相对短一些。Santagata^[7]使用 fs/ns 对铜基铝合金进行分析,对于飞秒脉冲选 0.2 μs ,而纳秒脉冲选 1.2 μs 得到理想的结果。

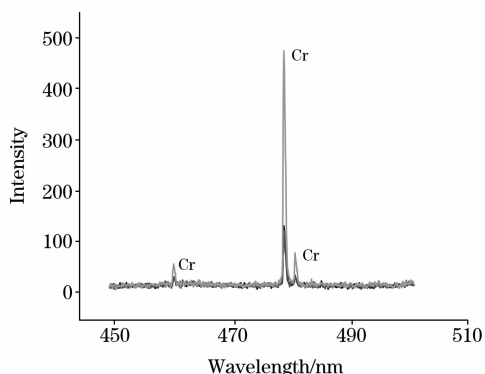


Fig. 2 Spectrogram of Cr with different excitation energy

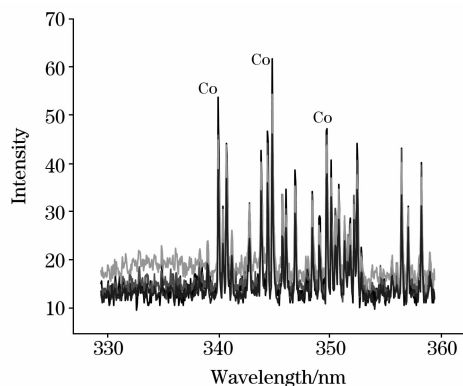


Fig. 3 Spectrogram of Co with different number of pulses

2 LIBS 技术的影响因素

2.1 激光特性的影响

LIBS 技术上使用了很多种激光器,典型的从 UV 准分

子激光器到红外固态激光器。不同的激光光源产生的激光材料耦合特性很大的影响了等离子体的行为,我们可以根据具体的情况选择合适的激光器。

2.1.1 能量和功率密度

若形成等离子体,那么激光能量必须超过特定的阈值,对于纳秒激光脉冲为每平方厘米几个焦耳,而飞秒激光脉冲的能量阈值只要零点几焦耳每平方厘米。

Cabalin 等^[8]研究了金属中等离子体形成的能量阈值,研究了线性辐射强度和注入能量的关系,发现材料消融的增加最初有一个线性比例;随后当使用更高能量值时,辐射信号达到一个饱和状态,这是由于样品表面形成的等离子体对激光脉冲的吸收。根据 Wisbrun^[9]的报道,在激光脉冲能量为 0~320 mJ 范围里测量了沙子和土壤样品的信噪比,信噪比随着脉冲能量的提高而增加,但是当脉冲能量超过 100 mJ,信噪比几乎保持常数值。图 2 为我们对 Cr 膜通过纳秒脉冲激发在 2~50 mJ 而测量得到当能量小于 10 mJ 时信号强度变化不大,但超过时信号强度会随着能量的提高而增大。图 3 所示通过不同个数的脉冲对 Co 测量,得随着脉冲增多,信号强度增大。

2.1.2 波长和脉宽

Amoruso^[10]评估了使用可见光和紫外光对铝样品消融时等离子体对能量吸收的效率,发现这和辐射波长有直接的关系。在 532 nm 时,离子化可以主要归功于电子-原子的逆韧致辐射(IB)过程。在 355 nm 时,最有效的过程是蒸发物中激发态的直接光电离(PI)。现在对于 fs-LIBS 的研究成为焦点^[11],但是飞秒激光与材料的作用机理还有待研究,多数学者认为飞秒脉冲的优点是因为它具有超短脉宽所致,产生较低的等离子体温度,同时连续辐射的强度较小且衰减得快^[12]。但 Gunaratne^[13]把 30 fs 的脉冲扩展为 10 ps 且保持频宽不变时对探测结果影响不大。研究得到随着频宽增大激发阈值减小,认为 fs-LIBS 的低阈值、高稳定和高重复性是因为有大的频宽。

2.1.3 重复频率

重复频率作为激光脉冲本身的一个特性,对 LIBS 结果有一定的影响。一般使用的范围在 1~1 000 Hz 之间,频率对结果的影响可以简单的叠加,因为等离子体的寿命很短(μs 级)而激光脉冲之间的间隔相对来说很长(ms 级)。所以结合单脉冲消融的深度(这是由激光的能量决定的)和频率就可以得到激光的消融深度,但是频率对于线性辐射的强度是有影响的,Wisbrun^[14]在研究土壤样品时得到在重复频率为 1 Hz 时信号最强,在研究沙子样品时最佳的重复频率为 6 Hz。

2.2 延迟时间的影响

在等离子体形成初期,存在着大量相互之间作剧烈碰撞的电子和激发态离子、原子。电子和离子之间的强烈的复合运动,产生很强的连续辐射,掩盖了特征光谱影响信号的探测。连续辐射只能通过改变激光与材料的作用机制减小或者通过时间延迟控制器来控制脉冲激发等离子体和开始获取信号的时间间隔来减小背景辐射^[15]。

2.3 实验部件的影响

等离子体的几何形状和空间辐射强度曲线与激光功率密度和其他一些因素有很大的关系,因此实验时需要在整体上优化实验装置。Eppler^[16]比较了通过球形透镜和圆柱形透镜聚焦激光脉冲到样品表面对结果的影响,发现使用圆柱形透镜能得到更精确的结果,这是因为圆柱形透镜的取样面积较大可以通过取平均的方法来得到比较合理的结果。

众所周知,等离子体的辐射方式是各向异性,所以等离子体羽的扩散是垂直于样品表面^[15]。Tong^[17]比较了不同的探测角度对测量结果的影响,表明影响不大。同时对于是否在探测器前加聚焦镜也做了比较,结果仅仅强度上有细小的变化。

2.4 缓冲气体的影响

环境气体对等离子体的屏蔽效应影响很大。Grant^[18]沿着轴的方向测量了在不同的环境气体和压力下激光诱导等离子体辐射强度的空间分辨。信噪比随着接近样品表面的距离而减小。Sdorra^[19]研究了在铜样品上通过纳秒激光器在不同的氛围气下等离子体的产生。氩气产生较高的等离子体温度,高的电子密度,但是较低的消融速率,被探测元素的辐射强度较高。Novotny^[20]观察到在氩气下等离子体寿命较短而氦气下寿命较长(由于氦气相对于其他气体具有较小的传导性和热容率)。这样的特性不仅产生较高的等离子体温度引起较强的辐射,同时减慢了等离子体的冷却从而产生一个较长的辐射周期。Wisbrun^[9]发现氩气引起的相对误差较小。在低的环境压力下,消融蒸汽可以自由的扩散,等离子体外部比内部的温度低,因为它损失的能量较大。当提高压力达到1 mbar时,由于环境气体限制蒸汽从而导致蒸汽能量损失减小,使能量扩散更均一。Hermann^[21]研究了改变激光功率密度和环境气压时电子密度和温度的时间和空间的变化,观察到等离子体的寿命随着功率密度的升高而变长。

2.5 单/双脉冲的影响

LIBS技术的探测极限差,重复性不高,以及较高的背景噪声这是该技术最大的缺点。因此研究如何提高探测极限,提高线性辐射的强度以及提高结果的重复性成为最近的研究热点,其中最前景的方法是利用双脉冲(Dp-LIBS)来消融材料从而产生等离子体(Dp-double pulse的简写)。

一些双脉冲是通过一个激光器产生^[22],也可以使用两个激光器^[23]。两个激光器对于光路的搭建较容易,而用一个激光器可以保证系统更紧凑,并且不存在两个脉冲间的排列问题,保证了实验的可重复性。Pichahchy^[22]运用双脉冲分析了水下金属,单脉冲得到的信号较弱,通过相隔为几十 μs 的两束脉冲得到温度更高的等离子体,对于所分析的元素得到更高的探测极限。提出的解释是第二束脉冲在固体表面形成了泡沫从而产生较强的激发,存在固气界面时允许第二束脉冲和等离子体产生类似于在气体环境下产生的相互作用。

Onge^[24]提出了关于在空气中Dp-LIBS在金属表面作用的影响因素。认为:第一个等离子体在体积上产生作用,从而对于第二束脉冲的吸收更均一,它的能量被分布到较宽的体积范围内。与上面提到的研究理论相对应的是,第一束脉冲激发的等离子体被第二束脉冲加热。

Scaffidi^[25]结合飞秒和纳秒激光利用双脉冲对Al和Cu进行测量,当单独使用飞秒脉冲时可以得到较高的探测极限但是辐射强度低,当使用双脉冲激发时不仅提高了辐射强度(10~100倍)同时相对误差也减小很多。

2.6 理论分析方法的误差影响

在进行实验后得到的信号需要进行数学方法的处理,去除因为基质效应以及背景信号的影响,从而分析出所探测元素的种类和浓度。

2.6.1 波谱比较算法

波谱比较算法是能够实时有效区分各种样品的算法,因为波谱受许多因素的影响使得它的绝对强度变化很大,所以一般的波谱需要和标准波谱相比较。为了减小连续辐射的作用以及背景噪声的影响,使用一个阈值。波谱首先通过rms规一化,然后通过阈值剔除强度小于阈值的信号。阈值处理过的信号再次通过它们自己新的rms值规一化,然后提交给比较运算法则。比较运算法则分为两种类型:(1)特殊线性匹配法,比较一些特殊波长的辐射强度;(2)宽频谱比较方法,比较两个光谱,使用波谱中能得到的数据。Anzano^[26]讨论了使用线性相关法来确定不同塑料材料的LIBS信号。

2.6.2 自由定标模型

Barbini^[27]提出了自由定标模型,认为一旦等离子体形成了就服从局部热力学平衡(LTE)。在这个条件下,如果忽略了自吸收效应(认为等离子体是薄光学等离子体),不考虑等离子体的自吸收效应时,设电子的高能级为 k ,低能级为 i ,等离子体中电离原子的电子从高能级向低能级跃迁辐射谱线的强度为

$$I_a = FC_a \frac{g_k A_{ki} e^{-E_{ki}/k_B T}}{U_a(T)} \quad (1)$$

这里 T 是等离子体温度, $U_a(T)$ 是配分函数, k_B 是玻尔兹曼系数, F 是与试验条件相关的常数。首先通过从未知样品中测到的线性辐射强度与标准样品对比从而得到样品的近似浓度^[28]。

参考样品特性和未知材料类似,对比未知样品的线性强度和参考材料(元素的浓度已知)的强度,等离子体温度分别为 T_a 和 T_r 我们从(1)式得到

$$\frac{I_a(T_a)}{I_r(T_r)} = \frac{C_a}{C_r} \frac{\exp(-E_{ki}/k(1/T_a - 1/T_r))}{U_a(T_a)/U_r(T_r)} \quad (2)$$

由(2)式我们可以从测到的LIBS线性强度中估算到 C_a ,而其他的参数可以在已知等离子体温度的条件下从原子光谱数据库中查得。

为了估算等离子体温度,我们对(1)式取对数

$$\ln\left(\frac{I_a}{g_k A_{ki}}\right) = \frac{-E_{ki}}{k_B T_a} + \ln\left(\frac{C_a F}{U_a(T_a)}\right) \quad (3)$$

(3)式的左边和右边的 E_{ki} 构成二维玻尔兹曼平面,在同一个波谱中同一元素不同的线性辐射强度成线性关系,斜率为 $1/k_B T_a$ 。如果每个元素的实验和理论数据吻合,那么利用(2)和(3)式就可以估算到元素的浓度。Gondal^[29]利用此法探测污水中有毒金属的含量。当考虑到等离子体的自吸收效应时,文献^[30]中介绍了对上述方法进行修正的具体步骤。

3 LIBS 技术的应用及其发展

LIBS 作为一种有效的元素分析技术以及具有非接触和无需制备样品的特性,从而广泛的应用于有毒材料的探测^[31],环境监测^[32],工业过程监控^[33],宇宙探索^[34],考古研究及艺术品修复^[35],医药检测^[36],牙齿分析^[37]及生物颗粒探测^[24]等应用中。最近美国登陆火星计划中使用 R-LIBS 技术在距目标 15 m 处现场研究火星表面岩石元素组成和含量, Liu^[38]利用丝状激光诱导等离子体(FIBS)通过望远镜传输激光探测探测 1.9 km 外的金属样品,显示了该技术的巨大潜力。

国内关于 LIBS 技术应用研究工作开展的还比较少,华中科技大学,北京理工大学和安徽师范大学等几家单位做了

一定的基础和应用研究工作。对于 LIBS 技术结合飞秒激光微加工达到实时控制的研究具有重要的科学意义以及很广泛的应用前景。它的成熟应用不仅可以使 LIBS 探测技术研究的深入,而且对于飞秒微加工的进一步发展和应用起到巨大的价值。

4 总 结

本文首先介绍 LIBS 技术的发展历史及探测原理,详细分析了影响探测结果的因素,包括激光的特征(波长,能量,脉宽以及频率),延迟时间的影响,实验装置对探测极限的影响,缓冲气体影响了辐射的强度,对于利用双脉冲进行探测也做了介绍,阐述了不同的理论分析方法。最后对 LIBS 技术的应用及发展做简要的介绍。

参 考 文 献

- [1] Brech F, Cross L. *Appl. Spectrosc.*, 1962, 16: 59.
- [2] Runge E F, Bonfiglio S, Bryan F R. *Spectrochemical Acta*, 1964, 20: 733.
- [3] Rasberry S D, Scribner B F, Margoshes M. *Laser Probe Excitation. Nat. Bur. Stand. (U. S.) Tech. Note 272, Sec. 2E.*, 1965. 21.
- [4] Snetsinger Kenneth G, Klaus Keil. *The American Mineralogist*, 1967, 52: 1842.
- [5] Assion A, Wollenhaupt M, Haag L, et al. *Appl. Phys. B*, 2003, 77: 391.
- [6] Sirven J B, Bousquet B, Canioni L, et al. *Spectrochim. Acta B*, 2004, 59: 1033.
- [7] Santagata A, De Bonis A, Villani P, et al. *Applied Surface Science*, 2006, 252: 4685.
- [8] Cabalin L M, Laserna J J. *Spectrochim. Acta Part B*, 1998, 53: 723.
- [9] Wisbrun R, Schechter I, Niessner R, et al. *Anal. Chem.*, 1994, 66: 2964.
- [10] Amoroso S, Armenante M, Berardi V, et al. *Appl. Phys.*, 1997, 65: 265.
- [11] De Giacomo A, Dell Aglio M, De Pascale O, et al. *Applied Surface Science*, 2007, 253(19): 7677.
- [12] Rohwetter P, Yu J, Me'jean G, et al. *Anal. Atom. Spectrom.*, 2004, 19: 437.
- [13] Gunaratne Tissa, Kangas Michael, Singh Sherdeep, et al. *Chemical Physics Letters*, 2006, 423: 197.
- [14] Wisbrun R, Schechter I, Niessner R, et al. *Anal. Chem.*, 1994, 66: 2964.
- [15] Tognoni E, Palleschi V, Corsi M, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002: 57: 1115.
- [16] Eppler A S, Cremers D A, Hickmott D D, et al. *Appl. Spectrosc.*, 1996, 50: 1175.
- [17] Tong Tao, Li Jinggao, Longtin Jon P. *Applied Optics*, 2004, 43: 1971.
- [18] Grant K J, Paul G L. *Appl. Spectrosc.*, 1990, 44: 1349.
- [19] Sdorra W, Niemax K. *Mikrochim. Acta*, 1992, 107: 319.
- [20] Novotny' K, Vaculovic T, Galiova M, et al. *Applied Surface Science*, 2007, 253: 3834.
- [21] Hermann J, Leborgne Boulmer C, Hong D. *J. Appl. Phys.*, 1998, 83: 691.
- [22] Pichahchy A E, Cremers D A, Ferris M J. *Spectrochim. Acta Part B*, 1997, 52: 25.
- [23] Stratis D N, Eland K L, Angel S M. *Appl. Spectrosc.*, 2001, 55: 1297.
- [24] St-Onge L, Sabsabi M, Cielo P. *Spectrochim. Acta Part B*, 1998, 53: 407.
- [25] Scaffidi Jon, Pender Jack, Pearman William, et al. *Applied Optics*, 2003, 42: 6099.
- [26] Anzano J M, Gornushkin I B, Smith B W. *Polym. Eng. Sci.*, 2000, 40: 2423.
- [27] Barbini R, Colao F, Fantoni R, et al. *Appl. Phys. A*, 1999, 69: 175.
- [28] Arca G, Rastelli A, Palleschi V, et al. *Appl. Phys. B*, 1996, 63: 185.
- [29] Gondal M A, Hussain T. *Talanta*, 2007, 71: 73.
- [30] Bulajic D, Corsi M, Cristoforetti G, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57: 339.
- [31] Lazic V, Barbini R, Colao F, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56: 807.
- [32] Gondal M A, Hussain T. *Talanta*, 2007, 71: 73.
- [33] YAO Ning-juan, CHEN Ji-wen, YANG Zhi-jun, et al(姚宁娟, 陈吉文, 杨志军, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(7): 1452.
- [34] Thompson J, Wiens R C, Cremers D A, et al. *Lunar and Planetary Science*, 2004, 35: 1912.
- [35] Bicchieri M, Nardone M, Russo P A, et al. *Spectrochim. Acta B*, 2001, 56: 915.

- [36] Samek O, Beddows D C S, Telle H H, et al. *Spectrochim. Acta B*, 2001, 56: 865.
- [37] Samek O, Liska M, Kaiser J, et al. *Journal of Clinical Laser Medicine and Surgery*, 2000, 18: 281.
- [38] Liu W, Xu H L, Méjean G, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, 62(1): 76.

The Theory and the Influential Factors of Laser Induced Breakdown Spectroscopy

YUAN Dong-qing, ZHOU Ming* , LIU Chang-long, YAN Feng, DAI Juan, REN Nai-fei

Center for Photo Manu-Facturing Science and Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

Abstract The laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique, due to its lack of pretreatment of the material and the speed of analysis, has shown a great potential for a wide range of industrial applications. The current situation of application and study of LIBS are reviewed. Meanwhile, the laser used to explode the Cr and Co film had a pulse duration of 10 ns, the highest single pulse energy was 50 mJ at a repetition rate of 20 Hz, and a wavelength of 1 064 nm. When the excitation energy was less than 10 mJ, there was little difference in spectral signal excited by different energy for Cr film. Otherwise, the signal showed obvious change when excitation energy was higher than 10 mJ. The principle, characters, history and recent trend of LIBS were introduced systematically. The factors influencing LIBS performances, including the characteristic of laser, delay time, experiment setting, the kind and the pressure of surrounding Gas, single or dual pulse, and the analysis method were analyzed.

Keywords LIBS; Plasma; Femtosecond; Nanosecond; Influential factor

(Received Oct. 28, 2007; accepted Jan. 28, 2008)

* Corresponding author