

铜铝合金溅射薄膜的飞秒激光诱导击穿光谱分析

蔡志龙 杨秋松 王 阳

中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800

摘要 采用飞秒激光诱导击穿光谱(fs-LIBS)技术研究了铜铝合金溅射薄膜的时间分辨等离子体光谱特性。测量了0~1000 ns延时和100~1000 ns门宽条件下薄膜的激光诱导击穿光谱(LIBS),分析了Al I 396.2 nm谱线的Stark展宽情况,采用定标曲线和自由定标方法对铜铝合金溅射薄膜进行了定量成分分析,并比较了其与其靶材成分之间的差异。结合同步瞬态反射率测试对薄膜进行了深度剖析,单脉冲平均取样深度约为90 nm。

关键词 光谱学; 铜铝合金; 溅射薄膜; 飞秒激光诱导击穿光谱; 定量分析

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0615001

Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectral Analysis of Cu-Al Alloy Sputtered Thin Films

Cai Zhilong Yang Qiusong Wang Yang

*Key Laboratory of High Power Laser Materials, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

Abstract Femtosecond laser induced breakdown spectroscopy (fs-LIBS) is employed to analyze Cu-Al sputtered thin films. The laser induced plasma spectra at different delay time (0~1000 ns) and gate width (100~1000 ns) are obtained. The Stark broadening effects are analyzed for the Al I line at 396.2 nm. Quantitative component analysis for the thin films is carried out with the calibration curve (CC) and the calibration free (CF) method, respectively. The composition difference between the thin films and corresponding targets is compared as well. Additionally, depth profiling is carried out for Al₆₇Cu₃₃ thin films using fs-LIBS combined with a synchronous real-time reflectivity monitoring sub-system. An average ablation depth of 90 nm per pulse is observed at the laser energy of 0.2 mJ.

Key words spectroscopy; Cu-Al alloy; sputtered thin film; femtosecond laser induced breakdown spectroscopy; quantitative analysis

OCIS codes 300.6365; 140.7090; 140.3440; 300.6500

1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS),又称激光诱导等离子体光谱(LIPS),是一种激光取样的原子/离子发射光谱,由于这种谱线带有明显的元素特征信息,使其成为一种元素分析的新技术,尤其在原位、快速、远程成分分析方面展现出突出的应用价值,可广泛应用于环境监测、空间探索、探矿冶炼、文物考古、生物医学等领域^[1-4]。

LIBS的工作原理如下:高功率激光脉冲聚焦到被测材料上,辐照区域的材料被快速电离并产生高温、高密度的等离子体,等离子体中的激发态原子和离子在弛豫过程中发射的光被光谱仪收集并且经计算机处理分析。LIBS一般应用纳秒激光作为激发光源,近年来飞秒LIBS(fs-LIBS)因其独特优势受到重点关注^[5]。根据激光-材料相互作用机制,一般在激光作用约100 ps后材料开始熔蚀并产生等离子体。如果采用纳秒激光(脉宽为几纳秒),激光脉冲前沿产生的等离子体会阻碍激光脉冲的后沿作用到样品,这就是等离子体屏蔽

收稿日期: 2014-12-12; 收到修改稿日期: 2015-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(61178059, 51472258)

作者简介: 蔡志龙(1988—),男,硕士研究生,主要从事激光诱导击穿光谱方面的研究。E-mail: cameroncai@126.com

导师简介: 王 阳(1972—),男,研究员,博士生导师,主要从事光信息存储材料与技术等方面的研究。

E-mail: ywang@siom.ac.cn(通信联系人)

效应,会降低光谱信噪比^[6-8]。如果用飞秒激光脉冲作为激发光源则不会存在这样的问题。此外,飞秒激光峰值功率高,单脉冲能量小,在同等激发条件下,飞秒激光诱导产生的等离子体具有初始温度较低和温度下降快的特点,如果让检测门在激光脉冲后更早的时间内打开,能有效抑制自吸收效应^[9-10],也可以最大限度地减小高温等离子体激发周围空气而产生附加谱线的干扰^[11]。飞秒激光作为激发光源还可以提供足够强的用于碰撞的动量,这样碰撞主导的辐射光谱具有更高的信噪比^[12]。飞秒激光由于有效抑制了热效应,使材料表面的熔蚀界面清晰、周边沉淀物少,可以减小对样品表面的损坏,有利于提高光谱质量。飞秒激光单脉冲刻蚀深度可以控制到百纳米量级,使 fs-LIBS 作为表面(薄膜)分析工具成为可能^[13]。然而针对微损检测和表面(薄膜)分析的要求,在低激光能量密度下进行 fs-LIBS 光谱分析仍具挑战性,目前应用 fs-LIBS 进行薄膜定量分析的文献报道尚不多见。

本文系统研究了铜铝合金溅射薄膜的飞秒激光诱导时间分辨等离子体光谱特性,通过定标曲线(CC)方法和自由定标(CF)方法对其成分进行了定量分析,并比较了其与靶材成分之间的差异,结合同步瞬态反射率测试对薄膜进行了深度剖析。

2 实 验

Fs-LIBS 实验装置如图 1 所示,飞秒激光(Coherent Hydra-50-F,中心波长 800 nm,脉宽 130 fs,重复频率 10 Hz)在空气中被焦距为 125 mm 的平凸透镜垂直聚焦在样品表面。样品放置在可三维移动和旋转的电控样品台上。样品表面被激发出来的等离子体光谱经过聚焦透镜耦合进入光谱仪的光纤探头。光谱采样频率与激光同步。光谱仪由中阶梯光栅分光仪(Andor Mechelle 5000)和增强电荷耦合元件(ICCD)(Andor iStar 334T)组成,测试波段为 200~900 nm,光谱分辨率为 0.05 nm。根据软件控制门宽和延时等参数,数据经处理形成光谱线。实验前,用标准 Hg-Ar 灯进行波长校准。

瞬态反射率同步检测是测量激光诱导材料结构变化动力学过程的重要手段^[14],可应用于 LIBS 采样监测。系统由波长为 650 nm 的半导体激光器,PIN 光电探测器(Menlosystem FPD510-FV)和高速示波器(Tektronix DPO3054)组成。连续探测光聚焦于样品表面上飞秒激发区域,其反射信号经滤光片和透镜耦合进入光电探测器,通过示波器中电压的变化反映探测光的反射率变化,系统时间分辨率为 2 ns。

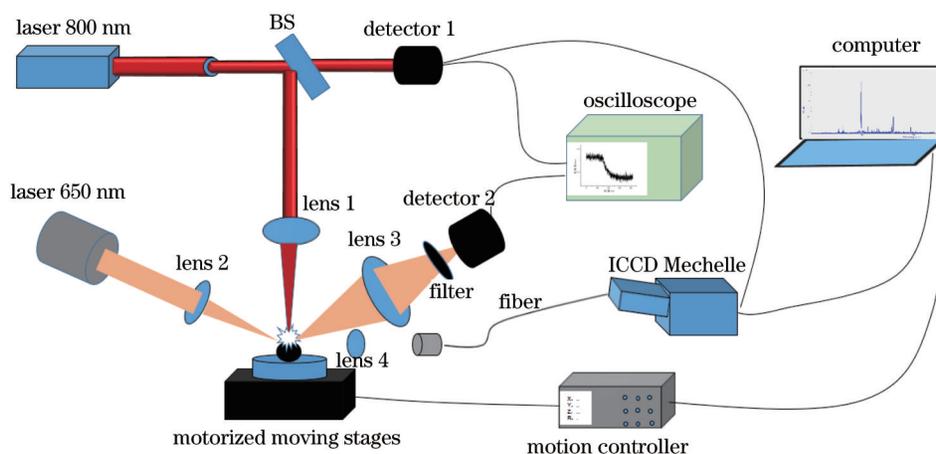


图 1 飞秒激光诱导击穿光谱实验装置

Fig.1 Experimental setup of fs-LIBS

实验中测试样品是不同成分比例的二元铜铝合金靶材用磁控溅射法制备的薄膜。样品薄膜溅射在干净的 K9 玻璃[成分(质量分数):SiO₂ 69.13%, Na₂O 10.40%, B₂O 10.75%, K₂O 6.29%, BaO 3.07%, As₂O₃ 0.36%]基片上,薄膜厚度约为 400 nm。低熔点铜铝合金是一类潜在的快速相变存储介质^[15-17],成分如表 1 所示。作为参考,利用双束场发射扫描电镜(FIB-SEM, Carl Zeiss AURIGA Cross Beam)所配 X 射线能谱(EDS)附件对样品做定量分析。在深度剖析实验中用台阶仪(Alpha-Step D100, KLA-Tencor)测量激光烧蚀薄膜深度。

表 1 铜铝合金溅射靶成分

Table 1 Composition of Cu-Al alloy targets

	Nominated: Al /%(atom fraction)	EDS: Al /% (atom fraction)
Target 1	51	49
Target 2	67	64
Target 3	76	70

3 分析方法

3.1 定标曲线定量分析方法

在满足等离子体局部温度平衡的条件时,等离子体中激发粒子对应上(i)下(j)能级特征谱线的实际接收强度可通过下式计算^[18]:

$$\bar{I}_{ij} = FC_s A_{ij} \frac{g_i}{U_s(T)} \exp(-E_i)/KT, \quad (1)$$

式中 s 代表元素种类, F 是与实验条件有关的参数, \bar{I}_{ij} 是光学系统采集到的特定波长下的光谱强度; i 和 j 代表电子跃迁的高、低能级; C_s 代表元素的浓度, A_{ij} 是从能级 i 到能级 j 的自发跃迁几率; g_i 是能级 i 的统计权重, $U_s(T)$ 是元素粒子的配分函数^[19], E_i 是原子的第 i 激发态能级; k 是玻尔兹曼常数; T 是等离子体温度。当激发条件和实验环境稳定时, (1)式只有 C_s 为变量, 则可以表示为

$$I = AC_s, \quad (2)$$

式中 A 为比例常数。将(2)式变形为

$$\frac{\sum I_{im}}{\sum I_{jn}} = A \frac{C_i}{C_j}, \quad (3)$$

式中 I_{im} 为 Al 元素 i 种粒子的第 m 条谱线, I_{jn} 为 Cu 元素 j 种粒子的第 n 条谱线, C_i 为 Al 元素第 i 种粒子的浓度, C_j 为 Cu 元素第 j 种粒子的浓度。(3)式左边是不同粒子多个谱线强度的比值, 右边是一个常数与左边相应粒子浓度比值的乘积。通过这种方式建立的定标曲线分析方法, 能有效地抑制因个别谱线浮动造成的误差。在 LIBS 定量分析中建立定标曲线是最常用的方法之一。

3.2 自由定标定量分析方法

自由定标方法因不需要标准样品, 可以通过样品中元素谱线强度直接计算出待测元素浓度^[20]以及等离子体温度而得到广泛的研究。其理论基础是由(1)式变换成线性式:

$$y = mx + q_s, \quad (4)$$

式中 $y = \ln \frac{\bar{I}_{ij}}{g_i A_{ij}}$, $x = E_i$, $m = -\frac{1}{KT}$, $q_s = \ln \frac{FC_s}{U(T)}$; (4)式中的 x 和 y 构成一个二维玻尔兹曼平面, 直线的斜率 m 反映等离子体的温度, 直线截距 q_s 反映分析物品的浓度。其中实验参数 F 可通过所有元素浓度的归一化确定:

$$\sum_s C_s = \frac{1}{F} \sum_s U_s(T) \exp(q_s) = 1. \quad (5)$$

4 结果与讨论

4.1 谱线的 Stark 展宽和频移

测量激光诱导等离子体光谱的谱线展宽和频移对于了解材料的等离子体性质具有重要的意义, 也对优化 LIBS 测量参数、提高信号的可重复性和稳定性具有参考价值。实验中重点对 Al₆₇Cu₃₃ 的 Al I 396.2 nm 谱线 Stark 展宽进行时间分辨测量。谱线的 Stark 展宽主要有线宽和线移两个方面。

图 2 所示为接收延迟时间为 50, 100, 150, 200 ns 时 Al₆₇Cu₃₃ 靶材所镀薄膜的 Al I 谱线 Stark 展宽情况。从图 2 中可以看出, 在等离子体初期, 谱线线宽量为 0.5 nm, 线移量为 0.18 nm, 随着激光激发后延时的增加, 线宽变窄, 线移减小。

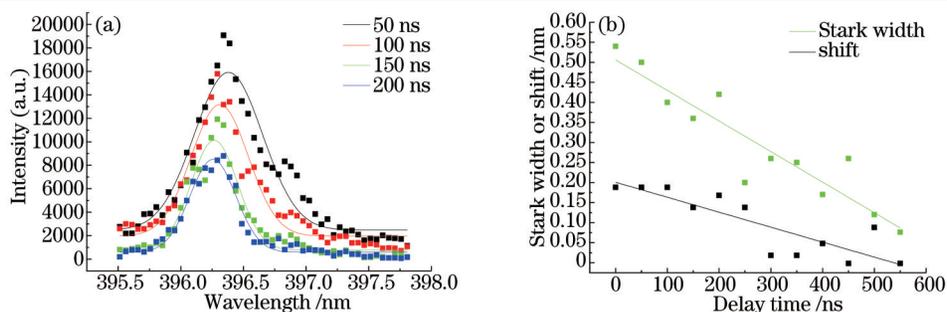


图2 Al I 396.2 nm 谱线在不同延迟时间下的 Stark 展宽。(a) 光谱图; (b) 拟合图

Fig.2 Stark broadening effect of Al I 396.2 nm at different delay time. (a) Spectrogram; (b) fitting diagram
非类氢粒子的光谱属于平方 Stark 展宽, 在计算电子密度 N_e 时一般使用经验公式^[21]

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = \omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) + 1.75A \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right)^{\frac{1}{4}} \left(1 - 1.2N_p^{\frac{1}{3}} \right) \omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right), \quad (6)$$

式中等号右边第一项表示电子展宽的贡献, 第二项为离子展宽的贡献。(6)式中 $\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ 为 Stark 效应引起的光谱半峰全宽, ω 为 Stark 半峰全宽系数(电子碰撞参数)^[22], A 为离子展宽参数, N_p 为德拜球体内的粒子数。在激光(特别是超短脉冲)等离子体条件下, (6)式中离子对线宽的贡献远小于电子的贡献, 计算中可省略, 则(6)式简略为

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = \omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right), \quad (7)$$

用(7)式计算 50~200 ns 延时条件下的电子密度, 结果如表 2 所示。

表2 不同延时条件下的等离子体电子密度

Table 2 Electron density of plasma at different delay time

Delay time /ns	50	100	150	200
$\Delta\lambda_{\text{Stark}} / \text{nm}$	0.5	0.4	0.36	0.32
$N_e / (10^{17} \text{ cm}^{-3})$	2.1	1.7	1.5	1.33

4.2 时间分辨等离子体光谱

测试了在较大延迟和门宽范围内铜铝合金溅射薄膜的 fs-LIBS 光谱, 总体上薄膜与其对应靶材谱线的时间演化规律是正相关的, 图 3(a)给出了一张代表性的时间分辨等离子体光谱图($\text{Al}_{67}\text{Cu}_{33}$ 薄膜, 单脉冲能量为 0.415 mJ), 图 3(b)给出了同步测试获得的单脉冲激光作用下薄膜的瞬态反射率演化过程。

如图 3(a)所示, 在飞秒激光诱导等离子体光谱产生的初期有连续谱背景, 但仍然能获得较清晰的分立谱线, 具有较高信噪比。在 0~50 ns 时等离子体光谱已经达到最大值, 与纳秒激光激发情况(几微秒至几十微秒)不同^[23-24]。随着延迟时间的增长光谱强度降低, 在 300 ns 以后光谱强度很弱, 其中最强谱线都是 Al I 396.2 nm。图 4(a)详细给出了 Al I 394.4 nm、396.2 nm 谱线随延迟时间的演化过程, 门宽时间固定为 100 ns。如图 3(b)所示, 单脉冲飞秒激光作用下, 反射信号变化持续了接近 300 ns, 其中在 0~100 ns 范围内反

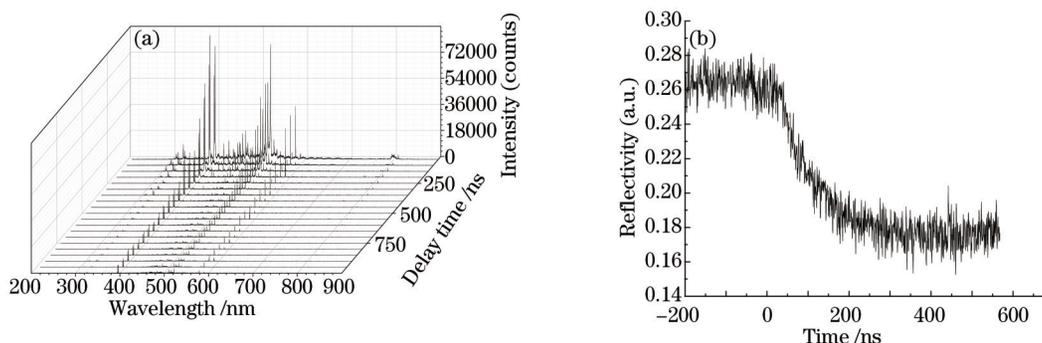


图3 (a) $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{33}$ 薄膜的 fs-LIBS 光谱(延迟时间为 0~1000 ns, 门宽为 100 ns); (b) 实时反射信号

Fig.3 (a) Fs-LIBS spectra of $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{33}$ films (delay time is 0~1000 ns, gate width is 100 ns);
(b) real-time reflectance during laser-induced breakdown

射信号下降速度较快,100 ns后下降速度变慢,反映了薄膜表面的烧蚀动力学过程,终态较低的反射信号对应于表面凹坑的形成(详见4.3节)。

图4(b)所示为Al I 394.4 nm、396.2 nm谱线随门宽的演化过程,延迟时间固定为100 ns。由图可见,在100~1000 ns范围内,门宽时间对谱线强度几乎没有影响。出现这一现象可能是因为高脉冲功率飞秒脉冲在烧蚀样品时对热过程的抑制,更多是直接通过多光子电离^[5]过程产生等离子体。这些等离子体在非常短的时间内达到密度最大值,然后通过复合过程迅速衰减,这是fs-LIBS的一个显著特点。

为进行定量分析做准备,选择较窄的门宽更有利于满足局部热平衡(LTE)条件。综合信噪比、Stark展宽、光谱强度等因素,后续实验选用的延迟时间和门宽皆为100 ns。

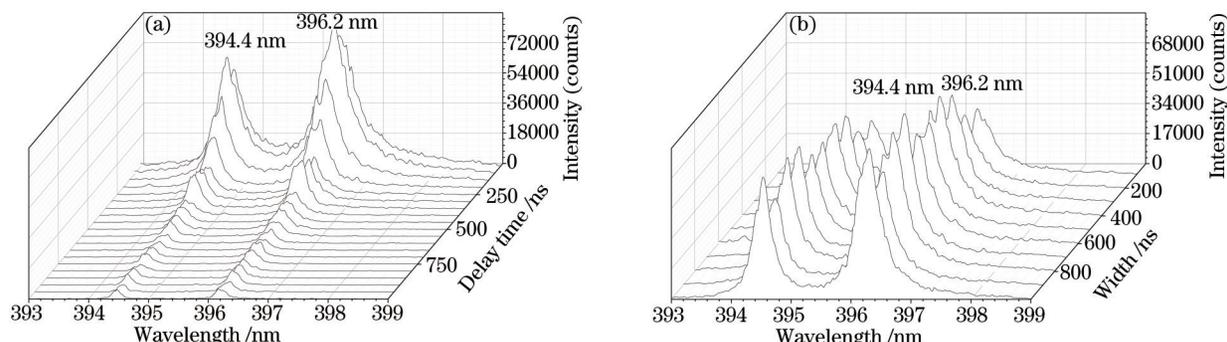


图4 Al₆₇Cu₃₃薄膜的Al I 394.4 nm、396.2 nm谱线。(a) 延迟时间为0~1000 ns,门宽为100 ns;
(b) 门宽为100~1000 ns,延迟时间为100 ns

Fig.4 Breakdown spectra of Al I 394.4 nm, 396.2 nm of Al₆₇Cu₃₃ films. (a) Delay time: 0~1000 ns, gate width: 100 ns;
(b) gate width: 100~1000 ns, delay time: 100 ns

4.3 薄膜深度剖析

在激光单脉冲能量0.2 mJ条件下,对Al₆₇Cu₃₃溅射薄膜样品进行了fs-LIBS深度剖析研究。薄膜中Al I 396.2 nm, Cu I 521.8 nm和K9玻璃中Na I 589.0 nm谱线在不同数目飞秒激光脉冲作用下的强度变化情况如图5所示。Al I 396.2 nm与Cu I 521.8 nm谱线强度之比 $I_{396.2}/I_{521.8}$ 随脉冲数的变化情况如图6所示。与此同时,测得的飞秒激光烧蚀样品前后薄膜样品反射率变化($\Delta R/R_{am}$)如图7所示,其中 R_{am} 是烧蚀前薄膜的反射信号强度, ΔR 是烧蚀后反射信号强度 R 与 R_{am} 的差值。由图5可以判断,第5个脉冲烧蚀到了薄膜与K9玻璃的交界面。在图6中前4个脉冲强度比值几乎没有变化,说明在薄膜不同深度铜铝的原子比例是基本相同的。从图7中可以发现,前5个脉冲烧蚀样品引起的反射信号变化趋于线性,每个脉冲引起的反射率变化比较接近。第5个脉冲烧蚀后用台阶仪所测的深度为450 nm(图7插图),单脉冲平均取样深度约为90 nm。

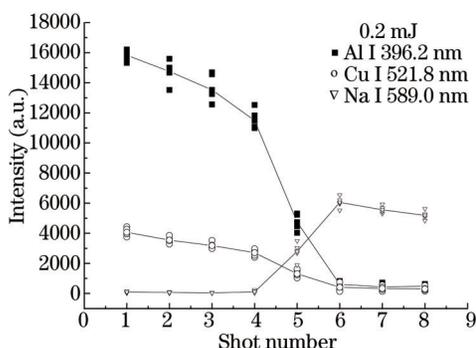


图5 Fs-LIBS对Al₆₇Cu₃₃薄膜的深度分析

Fig.5 Depth profiling of Al₆₇Cu₃₃ thin films using fs-LIBS

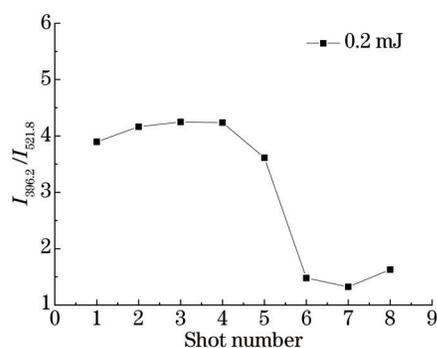


图6 Al₆₇Cu₃₃薄膜Al I 396.2 nm与Cu I 521.8 nm光谱强度比随脉冲数的变化

Fig.6 Ratio of $I_{396.2}/I_{521.8}$ vs. number of shots for Al₆₇Cu₃₃ thin films

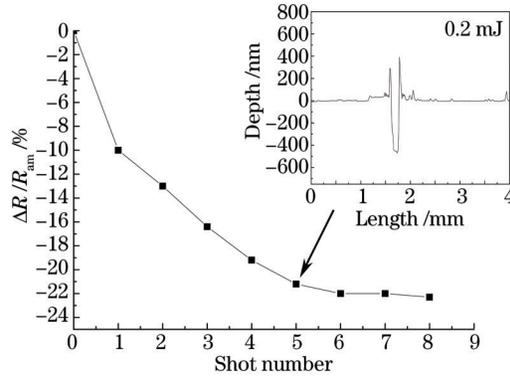


图7 Al₆₇Cu₃₃薄膜反射率变化与脉冲数的关系,插图为5个脉冲作用后薄膜表面的台阶仪分析

Fig.7 Reflectivity change vs. number of shots for Al₆₇Cu₃₃ thin films, the inset shows the surface profile after irradiation of 5 laser pulses

4.4 定量成分分析

实验中为了快速准确地找到待测薄膜铝和铜各自的特征谱线,采用以下步骤:1)在同样的参数下测量了纯铜靶材、纯铝靶材、铜铝合金薄膜的等离子体谱线;2)将单质铜、铝的谱线和铜铝合金薄膜的谱线对比,对合金中的谱线以元素分类;3)参考美国国家标准与技术研究院(NIST)数据库,选择上能级比较接近、跃迁几率大的谱线^[25]。实验中并未发现明显的离子谱线,暂作忽略处理。最终实验中所用谱线如表3所示。

表3 选用的LIBS谱线及相应参数

Table 3 Spectral lines and corresponding parameters for quantitative analysis

Al I			Cu I		
Wavelength /nm	$g_k A_{ki} /s^{-1}$	$E_i - E_k /eV$	Wavelength/nm	$g_k A_{ki} /s^{-1}$	$E_i - E_k /eV$
257.5094	1.7×10^8	0.014-4.827	324.754	5.56×10^8	0-4.121
266.0393	5.28×10^7	0.014-4.673	327.396	2.74×10^8	0-4.121
309.2709	4.4×10^8	0.014-4.022	458.697	1.92×10^8	0-2.963
394.40058	9.86×10^7	0-3.143	515.324	2.4×10^8	0-2.963
396.152	2.8×10^7	0.014-3.143	521.820	4.5×10^8	0-2.963
			578.400	3.3×10^6	0-2.963

基于(3)式利用三个已知成分的溅射靶材(表1)为标样建立定标曲线,在单脉冲能量为0.415 mJ,延迟时间为100 ns,门宽为100 ns的条件下所得定标曲线如图8所示。

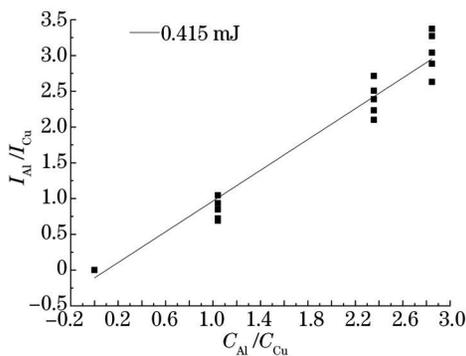


图8 单脉冲能量为0.415 mJ时铜铝合金的定标曲线

Fig.8 Calibration curve of the Cu-Al alloys at the pulse energy of 0.415 mJ

根据(5)式及表3中所选谱线,三种成分比例的薄膜得到的玻尔兹曼二维平面如图9所示,其中图9(c)中斜率 $m_{Cu}=-2.14$ 最大。根据(4)式中 T_e 与 m 关系得到 $T_{max}=5390$ K。

采用上述两种定量方法获得的薄膜成分转换成原子百分比后如表4所示,作为参考,用EDS方法测得的结果也列于表4中。从表中可以看出,三种定量方法的结果趋势是相同的,但对于同一样品,三者之间有3%~9%的差异,定标曲线法获得的结果与EDS的结果更接近,自由定标法也能较准确地反映薄膜的成分差异。需要指出的是,飞秒激光取样的深度与EDS探测深度是不同的,这可能是产生二者误差的原因之一。另外,从测试

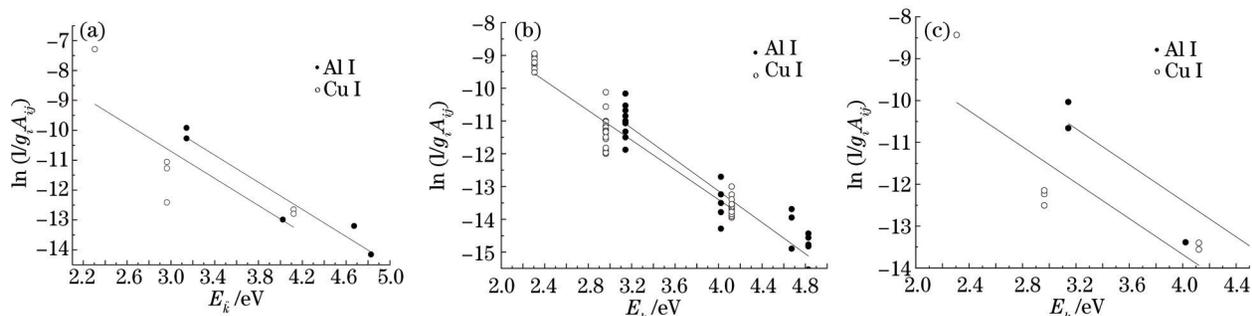


图9 不同薄膜中铜铝元素的玻尔兹曼图。(a) Al₅₁Cu₄₉薄膜; (b) Al₆₇Cu₃₃薄膜; (c) Al₇₄Cu₂₆薄膜

Fig.9 Boltzmann plots of different thin films. (a) Al₅₁Cu₄₉; (b) Al₆₇Cu₃₃; (c) Al₇₄Cu₂₆

表4 三种定量方法所得结果

Table 4 Results of the three quantitative analysis methods

	CF-LIBS (Al) /% (atom fraction)	CC-LIBS (Al) /%(atom fraction)	EDS (Al) /%(atom fraction)
Al ₅₁ Cu ₄₉	64.26	66.3	65.37
Al ₆₇ Cu ₃₃	75.95	71.0	70.64
Al ₇₄ Cu ₂₆	83.16	75.8	77.79

结果看,薄膜与靶材的成分存在5%~20%的差异,对于铜含量高的样品更为明显,这可能是由于在磁控溅射镀膜过程中不同的靶材原子质量导致不同的溅射阈值和产额造成的。

以上分析过程都是建立在LTE假设成立的条件下进行的。LTE假设可以通过下式判断^[26]:

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} \Delta E^3, \tag{8}$$

式中 ΔE 是谱线的最大能级差。实验中最高温度为 5390 K,最大能级差为 4.813 eV(表3),利用(8)式右边计算得到的电子密度极限为 $1.31 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,而实验中通过 Stark 展宽计算得到的电子数密度 N_e 大于 $1.31 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,所以可以看出实验是满足LTE假设的。

5 结 论

利用结合同步反射信号监测的 fs-LIBS 系统研究了铜铝合金溅射薄膜的激光诱导等离子体光谱特性。分析了 Al I 396.2 nm 谱线的 Stark 展宽,计算获得了 50~200 ns 延时条件下的等离子体密度。测试了较大延迟和门宽范围内铜铝合金溅射薄膜的 fs-LIBS 光谱。研究表明,在 0~50 ns 时等离子体光谱已经达到最大值,在连续背景下能获得较清晰的分立谱线,之后随着延迟时间的增长光谱强度降低,其中最强谱线都是 Al I 396.2 nm;在 100~1000 ns 范围内,门宽时间对谱线强度几乎没有影响。对 Al₆₇Cu₃₃ 溅射薄膜样品进行了 fs-LIBS 深度剖析研究,获得了薄膜中 Al I 396.2 nm, Cu I 521.8 nm 和 K9 玻璃中 Na I 589.0 nm 谱线强度随飞秒激光脉冲数的变化情况,可以清晰判断出薄膜与玻璃基底的交界面,与同步反射信号和台阶仪测试结果相吻合。通过定标曲线方法和自由定标方法定量分析了薄膜成分,并与 EDS 测试结果进行了比较,三种定量方法的测试结果具有相同趋势,差异在 3%~9% 之间,定标曲线法获得的结果与 EDS 的结果更接近,自由定标法也能较准确地获得薄膜的成分。

参 考 文 献

- 1 R Noll. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2012.
- 2 Meng Deshuo, Zhao Nanjing, Liu Wenqing, et al.. Quantitative measurement and analysis of potassium in soil using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(5): 0515003.
孟德硕,赵南京,刘文清,等.土壤钾元素的激光诱导击穿光谱定量检测分析[J].中国激光,2014,41(5):0515003.
- 3 Deng Ben, Wang Jie, Jiang Peipei, et al.. High peak microchip laser and its libs application[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(11): 1102005.
邓奔,王杰,姜培培,等.高功率微片激光器及其在 LIBS 中的应用[J].中国激光,2014,41(11):1102005.
- 4 Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, et al.. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy of heavy metals in water based on support-vector-machine regression[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(3): 0330002.
王春龙,刘建国,赵南京,等.基于支持向量机回归的水体重金属激光诱导击穿光谱定量分析研究[J].光学学报,2013,33(3):0330002.

- 5 E L Gurevich, R Hergenroder. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy: Physics, applications and perspectives[J]. Applied Spectroscopy, 2007, 61(10): 233-242.
- 6 V Margetic, A Pakulev, A Stockhaus, *et al.*. Comparison of nanosecond and femtosecond laser induced plasma spectroscopy of brass samples[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2000, 55(11): 1771-1785.
- 7 B C Stuart, M D Feit, S Herman, *et al.*. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics[J]. Physical Review B, 1995, 53(4): 1749-1761.
- 8 Y Dikmelik, C McEnnis, J B Spicer. Femtosecond and nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy of trinitrotoluene[J]. Optics Express, 2008, 16(8): 5332-5337.
- 9 M Baudelet, L Guyon, J Yu, *et al.*. Spectral signature of native CN bonds for bacterium detection and identification using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88: 063901.
- 10 E Axente, J Hermann, G Socol, *et al.*. Accurate analysis of indium - zinc oxide thin films via laser-induced breakdown spectroscopy based on plasma modeling[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29: 553-564.
- 11 M Bossu, H Zuoqiang, M Baudelet, *et al.*. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy for detection of trace elements in sophora leaves[J]. Chinese Physics Letters, 2007, 24(12): 3466-3468.
- 12 H Huang, L M Yang, J Liu. Qualitative assessment of laser-induced breakdown[J]. Applied Optics, 2012, 51(36): 8669-8676.
- 13 J M Vadillo, J J Laserna. Laser-induced plasma spectrometry: Truly a surface analytical tool[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2004, 59(2): 147-161.
- 14 Q Yang, Z Cai, Y Wang, *et al.*. Controllable crystallization of Ge₂Sb₂Te₅ phase-change memory thin films driven by multiple femtosecond laser pulses[J]. Materials Science and Engineering B, 2015, 193: 189-197.
- 15 Wang Yang, Gan Fuxi. Amorphous thin films for optical storage[M]. //Photonic Glasses and Its Applications. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2011.
王 阳, 干福熹. 非晶态光存储薄膜[M]. //光子学玻璃及应用. 上海: 上海科学技术出版社, 2011.
- 16 F X Gan. Structure and properties of amorphous thin film for optical data storage[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354: 1089-1099.
- 17 H B Yan, F X Gan. Microscopy study of laser-induced phase change in Al-Cu film[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28(19): 5382-5386.
- 18 A Ciucci, M Corsi, V Pallechi. New procedure for quantitative elemental analysis by lips[J]. Applied Spectroscopy, 1999, 53(8): 960-964.
- 19 A W Irwin. Polynomial partition function approximations of 344 atomic and molecular species[J]. The Astrophysical Journal Supplement Series, 1981, 45(4): 621-633.
- 20 M L Shah, A K Pulhani, G P Gupta, *et al.*. Quantitative elemental analysis of steel using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Optics, 2012, 51(20): 4612-4621.
- 21 Lu Tongxing, Lu Yiqun. The Principle and Application of Laser Spectroscopy[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2009: 210-213.
陆同兴, 路轶群. 激光光谱技术原理及应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009: 210-213.
- 22 H R Griem. Plasma Spectroscopy[M]. New York: Mcgraw-Hill, 1964: 479.
- 23 Zheng Peichao, Liu Hongdi, Wang Jinmei, *et al.*. Study on time evolution process of laser-induced aluminum alloy plasma[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(10): 1015001.
郑培超, 刘红弟, 王金梅, 等. 激光诱导铝合金等离子体的时间演化过程研究[J]. 中国激光, 2014, 41(10): 1015001.
- 24 A Assion, M Wollenhaupt, L Haag, *et al.*. Femtosecond laser-induced-breakdown spectrometry for Ca²⁺ analysis of biological samples with high spatial resolution[J]. Applied Physics B: Lasers and Optics, 2003, 77(4): 391-397.
- 25 G P Gupta, B M Suri, A Verma, *et al.*. Quantitative elemental analysis of nickel alloys using calibration-based laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(9): 3740-3745.
- 26 Hu Zhenhua, Zhang Qiao, Ding Lei, *et al.*. Temperature and electron number density of liquid jet double-pulse laser induced breakdown Ca plasma[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(4): 0430004.
胡振华, 张 巧, 丁 蕾, 等. 液体射流双脉冲激光诱导击穿 Ca 等离子体温度和电子数密度研究[J]. 光学学报, 2013, 33(4): 0430004.

栏目编辑: 吴秀娟