

金属基质激光诱导击穿光谱最佳离焦量的基质效应研究

傅院霞^{1,2}, 贾韧¹, 徐鹏¹, 薛玲¹, 姚关心^{1,3}, 郑贤锋^{1,3}, 秦正波^{1,3}, 杨新艳^{1,3}, 崔执凤^{1,3*}

¹安徽师范大学物理与电子信息学院, 安徽 芜湖 240002;

²蚌埠学院理学院, 安徽 蚌埠, 233030;

³光电材料科学与技术安徽省重点实验室, 安徽 芜湖 240002

摘要 在激光诱导击穿光谱(LIBS)技术中,离焦量的选取对 LIBS 的探测灵敏度具有重要影响。LIBS 光谱强度最大时对应的最佳离焦量具有基质效应,不同物理特性的金属基质样品具有不同的最佳离焦量。通过实验测定了 12 个物理性质有明显差异的高纯金属样品的最佳离焦量,初步推测了最佳离焦量与金属基质元素物理特性参数之间的关联,所得结论支持前期 LIBS 击穿阈值的研究结果。本文研究结果表明金属基质元素的力学、光学、电学和热学特性对最佳离焦量有影响,尤其是基质金属元素的热导率和比热容对最佳离焦量影响很大,且都与最佳离焦量正向关联。本文依据基质元素物理特性参数的本质对最佳离焦量的基质效应机理进行了合理分析,分析结果对进一步理解 LIBS 技术中的基质效应机理和修正基质效应提供了基础支撑。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 金属; 基质效应; 物理特性; 最佳离焦量

中图分类号 O433

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.1311003

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术以其自身所具有的独特优势被广泛应用于农业、工业、国防、能源、航天、自然科学和星际物理等领域^[1-11]。低的检测灵敏度和精确度一直是制约 LIBS 技术应用和拓展的瓶颈,众多研究者致力于提高其检测灵敏度并降低其测量误差^[12-16]。实验参数优化在 LIBS 技术中占有重要地位,在最优实验参数下,LIBS 信号具有最高的强度或最大的信噪比,因此,实验参数优化是提高 LIBS 检测灵敏度的重要手段^[12]。主要的 LIBS 实验参数有激光参数(如激光波长、重复频率、脉宽、单脉冲能量等)、探测系统参数(光路参数、光谱采集系统参数)和基质特性参数(基体样品的物理特性和化学特性)。现有研究主要涉及前两种参数对 LIBS 特性的影响,而样品基质特性对最优化实验系统参数影响规律的研究(本文将其称为“最优化探测系统参数的基质效应研究”)还很少。最优化实验系统参数的基质效应研究对标准样品的选择和 LIBS 特性的提升具有重要意义。

目前,与金属样品 LIBS 最优化实验系统参数基质效应有关联的研究主要集中在三个方面:1)建立不同波长和脉宽激光作用下金属基质 LIBS 击穿阈值的理论模型^[17-21];2)从实验上测定这些阈值^[22-26];3)金

属基质特性与击穿阈值之间关联特性的研究^[27-30]。本文将这些研究归结为金属样品 LIBS 击穿阈值的基质效应研究。本课题组在前期研究了金属基质的物理特性对 LIBS 最优化实验参数的影响,结果表明,金属基质元素的密度和熔点越低,最佳离焦量越大^[31]。在 LIBS 分析过程中,离焦量是最重要的 LIBS 系统实验参数之一,对这个系统参数进行优化,可以保证 LIBS 信号具有最高的强度。因此,研究基质物理特性参数与最优化离焦量之间的内在联系,对于通过选取合适的基体样品来提升 LIBS 信号强度以及定标法中标准样品的选取具有重要的参考价值。迄今为止,尚未发现其他关于金属基质特性与最优化实验参数之间关联特性的研究报道。考虑到纳秒脉冲激光与金属材料相互作用形成等离子体的过程涉及金属因吸收激光能量而导致蒸发、表面金属蒸气与激光相互作用、等离子体辐射等过程,本课题组拟开展纳秒脉冲激光与金属基质相互作用过程中金属基质的物理特性(热导率、比热容、熔点、沸点、熔化潜热、汽化潜热、电导率、密度、硬度、光学吸收系数、电离能)对最佳离焦量影响的研究。

本课题组选择 Co、Ni 和 V 等 12 种具有明显物理性质差异的金属基质样品,测定了这些样品的 LIBS 信号;然后通过分析激光与金属样品的相互作用过程,初步预测 LIBS 过程中最佳离焦量与金属基质物理特

收稿日期: 2021-10-26; 修回日期: 2021-11-24; 录用日期: 2021-12-22

基金项目: 国家自然科学基金(61475001, 12074004, 61805002)、安徽省重点研究与开发项目(1804a0802193)、安徽省自然科学基金(1808085MA22)、安徽省高等学校自然科学研究重点项目(KJ2019A0857, KJ2020A0752)

通信作者: *zfcui@ahnu.edu.cn

性参数之间的关联特性;最后根据得到的关联系数以及对物理特性参数本质的理解,对关联特性进行合理分析。

2 实验装置和样品选择

2.1 实验装置

实验装置主要由激光光源、烧蚀光路(全反镜、滤光片和会聚透镜)、信号收集光路、样品控制系统和光谱探测系统等组成,如图 1 所示。

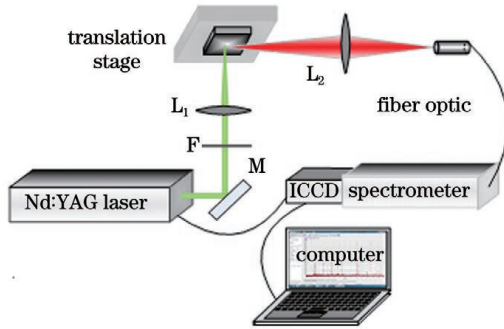


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental setup

主要实验过程简述如下:纳秒脉冲激光(532 nm, 重复频率 10 Hz,脉宽 8 ns)经中性密度滤光片 F 衰减到实验所需的能量后,经焦距为 100 mm 的会聚透镜 L_1 聚焦,垂直入射至金属靶样品表面,激光束的焦斑直径约为 $100 \mu\text{m}$ 。方形片状金属样品黏接在 Zolix TSA150 二维精密电动平移台(精度 $1 \mu\text{m}$)上,会聚透镜固定在二维精密调整架上,通过调节透镜 L_1 到金属靶表面的距离,可以精确设置焦点到样品表面的距离

(离焦量),通过移动电动平移台来保证每个光脉冲作用在样品表面的不同位置处。在与激光束垂直的方向上,等离子体发射光先经过会聚透镜 L_2 ,然后全部被光纤(探头孔径为 0.6 mm ,光纤长度为 1.2 m ,光谱响应范围为 $200 \sim 1000 \text{ nm}$)输入端窗口收集,再经 SP-2300i 型光谱仪(入射狭缝宽度为 $10 \mu\text{m}$,光栅常数为 1200 line/mm ,焦距为 300 mm ,分辨率为 0.05 nm)分光后由增强型电荷耦合器件 (ICCD, 型号为 PIMAX1024)和计算机完成光谱信号的采集和处理。ICCD 工作在外触发状态,而且与 Nd:YAG 激光 Q 开关外触发是同步触发的。ICCD 的门延时、门宽、ICCD 增益和曝光次数及其他光谱采集参数均由计算机控制。

实验中,每个光谱采集 40 个激光脉冲,每个实验采集 10 个光谱,光谱信号强度为 10 个光谱的平均值(也可以得到强度测定值的标准偏差)。本光谱探测系统的波长经标准 Hg 光源进行了校准,强度标准经标准光源 DH200(紫外光)和 DH2000(可见光)进行了校正。

2.2 样品选择

实验样品是蒂姆(北京)新材料科技有限公司生产的高纯度金属片状样品,其尺寸为 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,纯度大于 99.9% 。12 种金属样品的物理特性^[32-35]差异较大(如表 1 所示),将只有 1~3 个物理特性相差较大而其他特性相近的样品归为一类,样品共划分为 5 类(如表 2 所示):吸收系数、硬度相差较大;电导率、热导率相差较大;第一电离能相差较大;熔化潜热、汽化潜热和比热容相差较大;熔点、沸点、密度相差较大。

表 1 基质金属样品的物理特性参数

Table 1 Physical parameters of metal samples

Sample	$\rho / (\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	H_M / HM	$\alpha / (10^5 \text{ cm}^{-1})$	I_p / eV	$\sigma / (10^5 \text{ S}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	$T_m / ^\circ\text{C}$
Ni	8.92	4.0	7.45	7.640	147.06	1455
Co	8.91	5.0	8.90	7.880	161.20	1495
Cr	7.19	8.5	10.40	6.770	77.50	1890
Cu	8.96	3.5	6.33	7.727	588.23	1083
V	5.96	7.5	6.70	6.746	39.37	1895
In	7.31	1.2	11.00	5.786	119.05	157
Sn	7.31	1.5	10.90	7.344	90.91	232
Gd	7.90	5.3	6.49	6.150	7.14	1312
Er	9.05	3.0	8.00	6.108	9.09	1497
Nb	8.57	6.0	6.86	6.759	80.00	2470
Zn	7.13	2.5	9.77	9.394	169.49	419
Bi	9.75	2.3	3.80	7.288	9.09	271
Sample	$T_b / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{fus}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_{\text{vap}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lambda / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	$C_p / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	
Ni	2732	17.47	370.4	0.910	0.439	
Co	2900	16.19	377.0	1.050	0.414	
Cr	2482	16.90	339.5	0.970	0.460	
Cu	2595	13.26	300.0	4.060	0.385	
V	3030	17.60	458.6	0.300	0.498	
In	2005	3.29	231.8	0.850	0.238	

(续表)

Sample	$T_b / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{fus}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_{\text{vap}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lambda / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	$C_p / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$
Sn	2270	7.15	295.8	0.670	0.226
Gd	3010	10.05	359.4	0.088	0.297
Er	2900	19.90	261.0	0.096	0.167
Nb	4927	26.40	689.9	0.520	0.271
Zn	907	7.32	115.0	1.170	0.383
Bi	1560	11.13	108.1	0.090	0.123

Note: thermal conductivity (λ), specific heat capacity (C_p), melting point (T_m), boiling point (T_b), latent heat of melting (ΔH_{fus}), latent heat of vaporization (ΔH_{vap}), electrical conductivity (σ), mass density (ρ), hardness (H_M), optical absorption coefficient (α), ionization energy (I_p)

表 2 基质金属样品物理特性分类

Table 2 Classification of metal samples according to different physical parameters

Classify	Sample
Difference in α and H_M	Ni, Co, Cr
Difference in C_p , ΔH_{fus} , and ΔH_{vap}	Gd, Ni, Co, Er
Difference in σ and λ	Cu, Ni, V, Cr
Difference in ρ , T_m and T_b	V, Nb, Co, Zn, Bi, Er
Difference in I_p	In, Sn

3 实验结果与讨论

3.1 金属样品的 LIBS 光谱

根据前期的初步实验结果^[31],设置 ICCD 延时和门宽分别为 1000 ns 和 100 ns,ICCD 增益为 10,单脉冲激光能量为 40 mJ,测量 Co、Ni、V、Nb、Cr、In、Sn、Cu、Er、Gd、Bi 和 Zn 等样品在 250~600 nm 范围内的 LIBS 光谱,测量结果如图 2 所示。

选择合适的谱线作为实验参数优化的分析谱线,分析谱线必须满足以下条件:1)具有可观测的强度;2)附近无其他谱线干扰。基于此,选择 Co I 345.35 nm、Ni I 352.45 nm、V I 359.22 nm、Nb I 313.08 nm、Cr I 342.27 nm、In I 451.13 nm、Sn I 326.23 nm、Cu I 324.75 nm、Er I 425.19 nm、Gd I 425.17 nm、Bi I 472.22 nm、Zn I 481.05 nm 等谱线作为分析谱线。最优化实验参数是以分析谱线强度最大为标准选取的,谱线强度是扣除背景信号后的峰值强度。尽管原子的不同谱线具有不同的强度,但不同谱线的强度随离焦量的变化规律是相同的,因此符合上述要求的原子或离子谱线都可以作为分析谱线。对于上述选择的分析谱线,尽管存在自吸收,但其强度随离焦量的变化规律与无自吸收的谱线相同,所以在选择谱线时不需要考虑这一点。本课题组通过测定基质样品的谱线强度随离焦量变化的规律来得到谱线强度最大时对应的最佳离焦量。

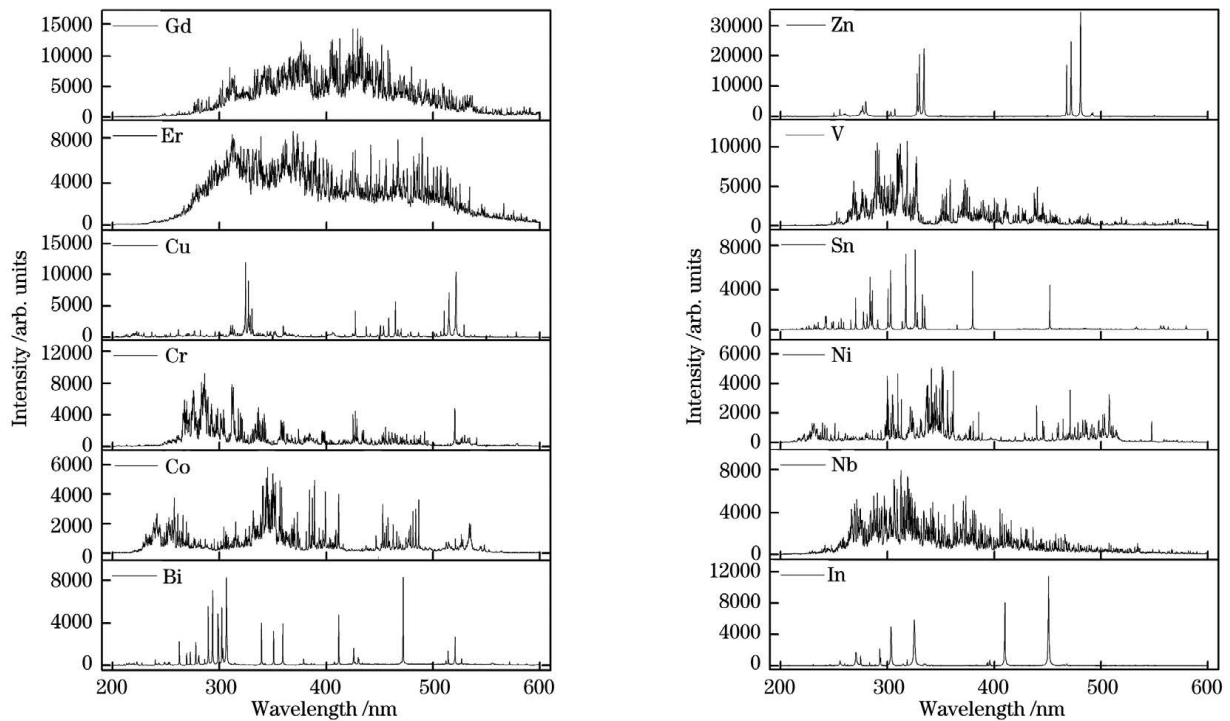


图 2 实验测定的 12 个样品的 LIBS 光谱

Fig. 2 Measured LIBS spectra of 12 samples

3.2 最佳离焦量的测定

不同物理特性的金属基质具有不同的 LIBS 击穿阈值,从而具有不同的最佳离焦量,因此 LIBS 光谱信号强度也不同。由于本实验中的光收集系统通过会聚透镜 L_2 收集整体等离子体发出的光信号,因此,改变离焦量不会影响光学系统的收集效率。实验中固定激光能量和其他实验参数,使激光束焦点位于样品表面上方 5 mm 处,然后以 1 mm 或者 0.5 mm 的间隔减小,直至焦点位于样品内部某处,测定不同离焦量(焦点位于样品表面时的离焦量为

0,焦点在表面以外时的离焦量为正值)下 LIBS 信号的强度。部分测定结果如图 3 所示。由图 3 可见,除 In 基质样品的 LIBS 光谱强度在 $-5 \sim -9$ mm 离焦量范围内基本保持不变外,其他基质的离焦量对 LIBS 光谱强度的影响较明显。由此可以得到不同基质的最佳离焦量值,如表 3 所示。在较大光谱强度附近进行测量(以减小激光焦点的移动距离),且进行多次测量;同时,为了避免回程误差,每轮测量时激光焦点的移动方向相同,最佳离焦量值的测定误差小于 0.2 mm。

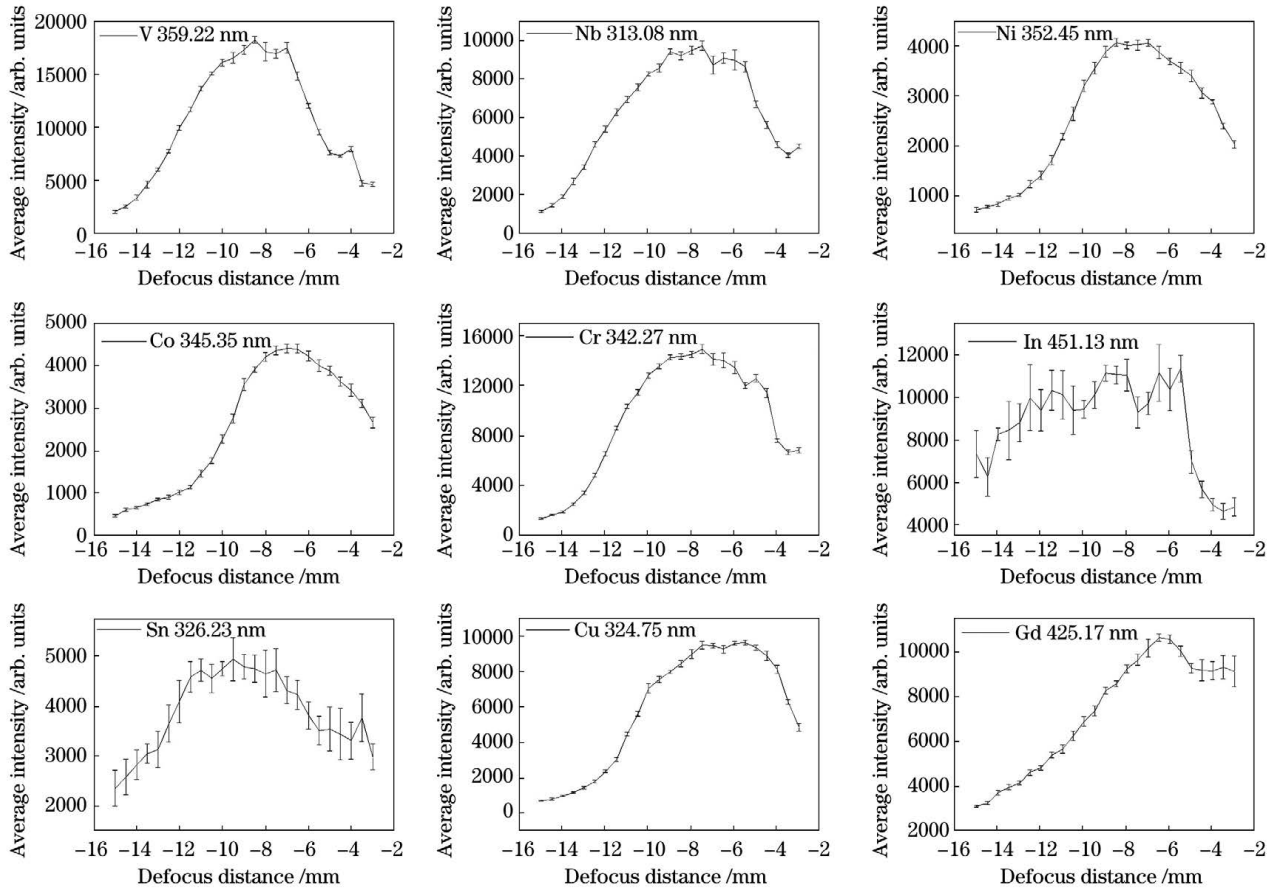


图 3 不同基质的离焦量对谱线强度的影响

Fig. 3 Influence of defocus distance of different matrixes on spectral line intensity

表 3 不同基质的最佳离焦量

Table 3 Optimal defocus distance of different matrixes

Classify	Sample	Optimal defocus distance /mm
Difference in α and H_M ,	Ni	-7.5
	Co	-7.0
	Cr	-6.5
Difference in C_p , ΔH_{fus} , and ΔH_{vap}	Gd	-7.0
	Ni	-7.5
	Co	-7.0
	Er	-3.0
Difference in σ and λ	Cu	-6.0
	Ni	-7.5
	V	-8.5
	Cr	-6.5

(续表)

Classify	Sample	Optimal defocus distance /mm
Difference in ρ , T_m and T_b	V	-8.5
	Nb	-7.5
	Co	-7.0
	Zn	-8.0
	Bi	-4.0
Difference in I_p	Er	-3.0
	In	-7.5
	Sn	-8.5

由图 3 还可以看出,焦点在样品表面之外时,信号强度较弱,随着焦点不断靠近样品表面,信号强度逐渐增强。这主要因为焦点在样品表面以外时,激光对空

气的击穿使金属表面的激光强度严重衰减,同时光斑作用面积变大导致功率密度变小,烧蚀产生的等离子体体积较小,因此光谱强度较弱;当焦点逐渐靠近靶表面时,激光强度逐渐增强,光斑作用面积逐渐变小,功率密度逐渐变大,烧蚀产生的等离子体体积变大,因此信号逐渐增强。但信号强度的最大值并没有出现在焦点位于样品表面($d=0$)时,而是出现在焦点位于样品内部某处($d<0$)时。原因是,只要激光束在样品内部某位置处的功率密度大于等离子体的阈值,则该位置处的材料就能被烧蚀形成等离子体,由此可知对于强度分布呈近似高斯型的激光束来说,当焦点位于样品内部某处时的激光烧蚀量大于焦点位于样品表面处的烧蚀量时,形成的激光等离子体羽的体积就会增大,从而使得 LIBS 信号增强。

3.3 基质物理特性对最佳离焦量的影响

最佳离焦量的大小与基质的物理特性密切相关。本文假设基质物理特性参数的变化与最佳离焦量的变

化线性关联,设关联系数分别为 F_D (密度)、 F_H (硬度)、 F_{OA} (光学吸收系数)、 F_{IP} (第一电离能)、 F_{EC} (电导率)、 F_{MP} (熔点)、 F_{BP} (沸点)、 F_{MH} (熔化潜热)、 F_{VH} (汽化潜热)、 F_{HC} (热导率)和 F_{SH} (比热容)。最佳离焦量与基质元素物理性质之间的关系可能是复杂的非线性关系,但到目前为止,实验上还无法实现最佳离焦量与基质元素单个物理特征参数的相关性研究,也无法确切地知道最佳离焦量与哪些物理特征参数具体相关(特别是量化分析)。考虑到纳秒激光与金属样品之间的相互作用主要取决于激光对样品的加热和基质元素的光电离过程,本文选择了与这些过程密切相关的物理性质参数,并假设它们之间线性相关,由得到的关联趋势,初步探讨最佳离焦量下的基质效应。由表 1 给出的不同基质的物理特性参数以及表 3 给出的最佳离焦量实验测定结果可知,Ni、Co 和 Ni、Cr 基质物理特性的差异主要体现在它们的吸收系数、硬度不同。由 Ni、Co 的物理特性参数和线性关联假设可得

$$0.01F_D - F_H - 1.45F_{OA} - 0.24F_{IP} - 14.2F_{EC} - 40F_{MP} - 168F_{BP} + 1.3F_{MH} - 6.6F_{VH} - 0.14F_{HC} + 0.025F_{SH} = 0.5. \quad (1)$$

式(1)等号左侧为 Ni 和 Co 对应物理特性参数的差值与关联系数乘积之和,右侧为最佳离焦量(绝对值)之差。后续公式与此类似。由 Ni、Cr 的物理特性参数和线性关联假设可得

$$1.73F_D - 4.5F_H - 3F_{OA} + 0.87F_{IP} + 69.5F_{EC} - 445F_{MP} + 250F_{BP} + 0.57F_{MH} + 30.9F_{VH} - 0.06F_{HC} - 0.021F_{SH} = 1. \quad (2)$$

Cu、Ni 和 V、Cr 基质物理特性的差异主要体现在它们的电导率、热导率不同。由 Cu、Ni 的物理特性参数和线性关联假设可得

$$0.04F_D - F_H - 1.12F_{OA} + 0.087F_{IP} + 441.17F_{EC} - 372F_{MP} - 137F_{BP} - 4.21F_{MH} - 70.37F_{VH} + 3.15F_{HC} - 0.054F_{SH} = -1.5, \quad (3)$$

由 V、Cr 的物理特性参数和线性关联假设可得

$$-1.23F_D - 1.5F_H - 3.7F_{OA} - 0.021F_{IP} - 38.15F_{EC} + 5F_{MP} + 548F_{BP} + 0.7F_{MH} + 119.1F_{VH} - 0.67F_{HC} + 0.0378F_{SH} = 2. \quad (4)$$

In、Sn 基质的物理特性差异主要体现在它们的第一电离能不同。由表 1 和表 3 中数据可得

$$-0.3F_H - 0.1F_{OA} - 1.558F_{IP} + 28.1F_{EC} - 75F_{MP} - 265F_{BP} - 3.86F_{MH} - 64F_{VH} + 0.18F_{HC} + 0.012F_{SH} = -1. \quad (5)$$

Er、Gd 和 Ni、Er 以及 Co、Er 基质的物理特性差异主要体现在它们的熔化潜热、汽化潜热和比热容不同。由 Er、Gd 数据可得

$$1.15F_D - 2.3F_H + 1.51F_{OA} - 0.042F_{IP} + 1.95F_{EC} + 185F_{MP} - 110F_{BP} + 9.85F_{MH} - 98.4F_{VH} + 0.008F_{HC} - 0.13F_{SH} = -5, \quad (6)$$

由 Ni、Er 数据可得

$$-0.13F_D + F_H - 0.55F_{OA} + 1.532F_{IP} + 137.97F_{EC} - 42F_{MP} - 168F_{BP} - 2.43F_{MH} + 109.4F_{VH} + 0.814F_{HC} + 0.272F_{SH} = 4.5, \quad (7)$$

由 Co、Er 数据可得

$$-0.14F_D + 2F_H + 0.9F_{OA} + 1.773F_{IP} + 152.2F_{EC} - 2F_{MP} - 3.71F_{MH} + 116F_{VH} + 0.954F_{HC} + 0.247F_{SH} = 4. \quad (8)$$

Nb、V 和 Co、Zn 以及 Bi、Er 基质的物理特性差异主要体现在它们的硬度、熔点和沸点不同。由 Nb、V 数据可得

$$2.61F_D - F_H + 0.16F_{OA} + 0.013F_{IP} + 40.63F_{EC} + 575F_{MP} + 1897F_{BP} + 5.5F_{MH} + 231.3F_{VH} + 0.22F_{HC} - 0.227F_{SH} = -1, \quad (9)$$

由 Co、Zn 数据可得

$$1.78F_D + 2.5F_H - 0.87F_{OA} - 1.513F_{IP} - 8.2F_{EC} + 1076F_{MP} + 1993F_{BP} + 8.87F_{MH} + 262F_{VH} - 0.12F_{HC} + 0.0312F_{SH} = -1, \quad (10)$$

由 Bi、Er 数据可得

$$0.7F_D - 0.75F_H - 4.2F_{OA} + 1.18F_{IP} - 1226F_{MP} - 1340F_{BP} - 8.77F_{MH} - 152.89F_{VH} - 0.006F_{HC} - 0.0444F_{SH} = 1. \quad (11)$$

利用 Mathematica 编程求解上述 11 个方程,可以得到各物理特性参数与最佳离焦量之间的关联系数,结果如表 4 所示。在最佳离焦量测量过程中,光谱强度的标准偏差在 5%左右,最佳离焦量测定误差小于 0.2 mm。表 4 中基质物理特性参数与最佳离焦量之间的关联系数的相对误差小于 10%,实验数据的误差对关联趋势无影响,不影响利用基质元素物性参数分析最佳离焦量基质效应机理得到的结论。

表 4 基质物理特性参数与最佳离焦量之间的关联系数
Table 4 Correlation coefficient between physical parameters of each matrix and optimal defocus distance

Physical parameter	Correlation coefficient
F_D	-0.769
F_H	-1.037
F_{OA}	0.597
F_{IP}	-0.737
F_{EC}	-0.095
F_{HC}	12.62
F_{SH}	27.72
F_{MP}	-0.014
F_{BP}	0.004
F_{MH}	0.179
F_{VH}	0.026

本研究首次获得了金属基质 LIBS 最佳离焦量与基质物理特性参数之间的关联特性。由表 4 可以看出:基质力学特性参数中的密度和硬度都与最佳离焦量负向关联,且硬度具有较高的关联系数;基质光学特性参数中的光学吸收系数与最佳离焦量正向关联,电离能与最佳离焦量负向关联;基质电学特性中的电导率与最佳离焦量负向关联;基质的热力学特性对最佳离焦量的影响更为突出,其中热导率、比热容、熔化潜热、汽化潜热和沸点均与最佳离焦量正向关联(热导率、比热容与最佳离焦量的关联系数均较大),而熔点与最佳离焦量负向关联。

3.4 最佳离焦量的基质效应机理

最佳离焦量是 LIBS 光谱强度最大时对应的激光束焦点位置与样品表面的距离,LIBS 击穿阈值是形成激光等离子体所需的最小激光功率密度,虽然二者描述的对象不同,但都与 LIBS 动力学过程密切相关,因此,最佳离焦量与 LIBS 阈值之间一定存在联系,两者

都与基质元素的物理特性密切相关。在 LIBS 测试时,样品表面的激光功率密度一般要高出 LIBS 击穿阈值很多。根据最佳离焦量与 LIBS 阈值的物理本质,当金属基质样品的 LIBS 击穿阈值较低时,激光束烧蚀样品的深度较大,导致激光烧蚀更多的样品形成等离子体,从而增强 LIBS 光谱的强度,此时的最佳离焦量更大。据此可以推测最佳离焦量与 LIBS 击穿阈值负向关联。另外,LIBS 光谱动力学过程一般可以简化为以下两个过程,一是样品通过热效应吸收激光能量而在极短的时间内熔化蒸发的过程,二是蒸发的蒸气羽继续吸收激光能量形成等离子体以及等离子体因辐射而冷却的过程^[25]。激光能量主要被上述两个过程消耗掉,两个过程都与最佳离焦量、LIBS 击穿阈值密切相关。

在缺乏最佳离焦量基质效应的前期研究结果可以比较的情况下,本团队利用已有的 LIBS 击穿阈值基质效应的研究结果^[17-31],以及 LIBS 击穿阈值与最佳离焦量之间关联特性的推测,探讨最佳离焦量基质效应的物理机理。以前的研究工作已经确认纳秒脉冲激光与金属的相互作用主要是热效应加热金属样品导致其汽化以及蒸发气体再次吸收激光能量形成等离子体的过程,因此,金属基质的 LIBS 击穿阈值的基质效应与基质热物理特性的关联性更强^[17,21-24,29-30]。前期 LIBS 击穿阈值基质效应的研究表明,LIBS 击穿阈值与金属基质元素的密度^[30]、熔点^[24,29]、硬度^[27]、第一电离能^[28]正向关联,与金属基质元素的比热容^[30]、汽化潜热^[23]负向关联。由最佳离焦量与 LIBS 击穿阈值关联特性的推测可知,最佳离焦量与金属基质元素的密度、熔点、硬度、第一电离能负向关联,而与比热和汽化潜热正向关联。这与表 4 得到的结果完全一致,说明本文的推测和实验分析结果具有一定的合理性,由此可以探讨这些关联特性揭示的基质效应机理。

基质元素的密度越大,样品表面单位面积的质量就越大,从而导致 LIBS 烧蚀阈值增大和最佳离焦量减小。激光作用于金属表面时会对表面产生压力,样品的硬度越大,则激光束压入样品的难度越大,导致 LIBS 烧蚀阈值增大和最佳离焦量减小,从而使得离焦量与密度、硬度呈负向关联。

金属基质元素的第一电离能越大,激光与金属作用产生的导热自由电子浓度越少,导致最佳离焦量减小。因此,第一电离能与最佳离焦量负向关联。电导率用来描述物质中电荷流动的难易程度,电导率越大,就会有更多的较易流动的电子吸收激光能量,导致最

佳离焦量减小。因此,电导率与最佳离焦量负向关联。金属基质光学吸收系数的正向关联特性机理还有待进一步研究。

分析表 4 可以发现基质热学特性对最佳离焦量的影响最为显著。基质元素的熔点越高,烧蚀同样质量的样品消耗的激光能量就越多,导致最佳离焦量减小。因此,熔点与最佳离焦量负向关联。但在同样的激光能量下,沸点越高的样品,其汽化所需的能量越大,但由汽化至等离子体形成所需的激光能量减少,有更多的能量烧蚀样品,导致最佳离焦量增大。因此,沸点与最佳激光能量正向关联。基质元素的比热容值越高,热扩散损失就越少^[25],导致最佳离焦量增大。因此,比热容与最佳离焦量正向关联。基质元素的热导率与最佳离焦量具有正向关联特性,这是因为高热导率样品的传热能力强,因此最佳离焦量增大。熔化潜热或汽化潜热越大,样品吸收激光的能量就越多,就会有更多的能量烧蚀样品,导致最佳离焦量增大。因此,熔化潜热或汽化潜热与最佳离焦量正向关联。

4 结 论

本课题组从实验上研究了金属样品 LIBS 最佳离焦量的基质效应,初步揭示了最佳离焦量与金属基质元素物理特性之间的规律,与前期 LIBS 击穿阈值的研究结果相互印证。本文研究结果表明,金属基质元素的力学、光学、电学和热学特性对最佳离焦量有影响,且热学特性的影响更为明显,尤其是热导率和比热容对最佳离焦量的影响很大,且都表现为正向关联。此外,本文依据基质元素物理参数的本质对最佳离焦量基质效应机理进行了初步分析。研究结果对进一步全面理解 LIBS 基质效应以及进一步修正基质效应和提升 LIBS 检测质量提供了基础支撑。

参 考 文 献

- [1] Riebe D, Erler A, Brinkmann P, et al. Comparison of calibration approaches in laser-induced breakdown spectroscopy for proximal soil sensing in precision agriculture[J]. *Sensors*, 2019, 19(23): 5244.
- [2] Zivkovic S, Savovic J, Kuzmanovic M, et al. Alternative analytical method for direct determination of Mn and Ba in peppermint tea based on laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Microchemical Journal*, 2018, 137: 410-417.
- [3] 余建立, 李乘, 姚关心, 等. 激光诱导液相基质等离子体的空间演化特性[J]. *中国激光*, 2019, 46(8): 0802001.
Yu J L, Li C, Yao G X, et al. Spatial evolution characteristics of laser-induced plasma in liquid matrix[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(8): 0802001.
- [4] Boudhib M, Hermann J, Dutouquet C. Compositional analysis of aerosols using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(7): 4029-4035.
- [5] Buschbeck M, Büchler F, Halfmann T, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for lambda quantification in a direct-injection engine[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 74/75: 103-108.
- [6] Balika L, Focsa C, Gurlui S, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy in a running Hall Effect Thruster for space propulsion[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 74/75: 184-189.
- [7] Martin M Z, Allman S, Brice D J, et al. Exploring laser-induced breakdown spectroscopy for nuclear materials analysis and *in situ* applications[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 74/75: 177-183.
- [8] 沙文, 李江涛, 鲁翠萍. 基于激光诱导击穿光谱技术寻优定量分析土壤中 Mn 元素[J]. *中国激光*, 2020, 47(5): 0511001.
Sha W, Li J T, Lu C P. Quantitative analysis of Mn in soil based on laser-induced breakdown spectroscopy optimization[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(5): 0511001.
- [9] Zhao N, Li J M, Ma Q X, et al. Periphery excitation of laser-induced CN fluorescence in plasma using laser-induced breakdown spectroscopy for carbon detection[J]. *Chinese Optics Letters*, 2020, 18(8): 083001.
- [10] de Lucia F C, Jr, Gottfried J L. Classification of explosive residues on organic substrates using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2012, 51(7): B83-B92.
- [11] Urbina I, Carneiro D, Rocha S, et al. Measurement of atomic transition probabilities with laser-induced breakdown spectroscopy using the 3D Boltzmann plot method[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 154: 91-96.
- [12] Busser B, Moncayo S, Coll J L, et al. Elemental imaging using laser-induced breakdown spectroscopy: a new and promising approach for biological and medical applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 358: 70-79.
- [13] 潘立剑, 陈蔚芳, 周晏锋, 等. 基于响应面法的激光诱导击穿光谱实验装置参数优化研究[J]. *中国激光*, 2020, 47(9): 0911001.
Pan L J, Chen W F, Zhou Y F, et al. Parameter optimization of laser-induced breakdown spectroscopy experimental device based on response surface methodology[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(9): 0911001.
- [14] Jabbar A, Akhtar M, Ali A, et al. Elemental composition of rice using calibration free laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Optoelectronics Letters*, 2019, 15(1): 57-63.
- [15] Vrenegor J, Noll R, Sturm V. Investigation of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy plasmas of high-alloy steel for matrix and minor elements[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(7/8): 1083-1091.
- [16] Windom B C, Hahn D W. Laser ablation: laser induced breakdown spectroscopy (LA-LIBS): a means for overcoming matrix effects leading to improved analyte response[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(12): 1665-1675.
- [17] Lepore K H, Fassett C I, Breves E A, et al. Matrix effects in quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of rock powders doped with Cr, Mn, Ni, Zn, and Co[J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(4): 600-626.
- [18] Boulmer-Leborgne C, Hermann J, Dubreuil B. Plasma formation resulting from the interaction of a laser beam with a solid metal target in an ambient gas[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 1993, 2(3): 219-226.
- [19] Autrique D, Clair G, L'Hermitte D, et al. The role of mass removal mechanisms in the onset of ns-laser induced plasma formation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(2): 023301.
- [20] Kundrapu M, Keidar M. Laser ablation of metallic targets with high fluences: self-consistent approach[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(8): 083302.
- [21] Lutey A H A. An improved model for nanosecond pulsed laser ablation of metals[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(8): 083108.
- [22] Fang R R, Zhang D M, Li Z H, et al. Improved thermal model and its application in UV high-power pulsed laser ablation of metal target[J]. *Solid State Communications*, 2008, 145(11/12): 556-560.

- [23] Stafe M. Theoretical photo-thermo-hydrodynamic approach to the laser ablation of metals [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(12): 123112.
- [24] Mele A, Guidoni A G, Kelly R, et al. Laser ablation of metals: analysis of surface-heating and plume-expansion experiments [J]. *Applied Surface Science*, 1997, 109/110: 584-590.
- [25] Vadillo J M, García C C, Alcántara J F, et al. Thermal-to-plasma transitions and energy thresholds in laser ablated metals monitored by atomic emission/mass spectrometry coincidence analysis [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(7/8): 948-954.
- [26] Gupta G P, Suri B M. Vapour and plasma ignition thresholds for visible pulsed-laser ablation of metallic targets [J]. *Applied Surface Science*, 2004, 230(1/2/3/4): 398-403.
- [27] Lorusso A, Nassisi V, Buccolieri A, et al. Laser ablation threshold of cultural heritage metals [J]. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2008, 163(4/5/6): 325-329.
- [28] Labutin T A, Popov A M, Lednev V N, et al. Correlation between properties of a solid sample and laser-induced plasma parameters [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(10): 938-949.
- [29] Clarke P, Dyer P E, Key P H, et al. Plasma ignition thresholds in UV laser ablation plumes [J]. *Applied Physics A*, 1999, 69(1): S117-S120.
- [30] Geertsens C, Briand A, Chartier F, et al. Comparison between infrared and ultraviolet laser ablation at atmospheric pressure: implications for solid sampling inductively coupled plasma spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1994, 9(1): 17-22.
- [31] Cabalin L M, Laserna J J. Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1998, 53(5): 723-730.
- [32] 贾初, 傅院霞, 徐鹏, 等. 金属特性对激光诱导击穿光谱最佳实验参数的影响 [J]. *原子与分子物理学报*, 2020, 37(5): 728-733.
- Jia R, Fu Y X, Xu P, et al. Influence of metal property on the optimized parameters of laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2020, 37(5): 728-733.
- [33] Lide D R. *Handbook of chemistry and physics* [M]. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- [34] Adachi S. *The handbook on optical constants of metals* [M]. Singapore: World Scientific, 2012.
- [35] Hubbell J H. Photon mass attenuation and energy-absorption coefficients from 1 KeV to 20 MeV [J]. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 1982, 33(11): 1269-1290.
- [36] Wehenkel C, Gauthé B. Optical absorption coefficient of nickel, palladium platinum and copper, silver, gold between 20 and 120 eV [J]. *Optics Communications*, 1974, 11(1): 62-63.

An Exploration of Matrix Effect on Optimal Defocus Distance of Metal Matrix in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Fu Yuanxia^{1,2}, Jia Ren¹, Xu Peng¹, Xue Ling¹, Yao Guanxin^{1,3}, Zheng Xianfeng^{1,3}, Qin Zhengbo^{1,3}, Yang Xinyan^{1,3}, Cui Zhifeng^{1,3}

¹ College of Physics and Electronic Information, Anhui Normal University, Wuhu 240002, Anhui, China;

² Department of Science, Bengbu University, Bengbu 233030, Anhui, China;

³ Key Laboratory of Photoelectric Materials Science and Technology of Anhui Province, Wuhu 240002, Anhui, China

Abstract

Objective Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is widely used in various fields, such as agriculture, industry, national defense, energy, aerospace, natural science, and interstellar physics, because of its unique advantages. However, low detection sensitivity and accuracy have hindered the expansion of LIBS, and many researchers have worked to improve the detection sensitivity and reduce measurement errors. Optimizing the experimental parameters is important in LIBS. The maximum intensity or signal-to-noise ratio of a LIBS signal under the optimal experimental parameters is an important means of improving the LIBS detection sensitivity. However, studies on the effect of sample matrix properties on the optimal detection system, which we call the matrix effect of the optimal experimental parameters, are scarce. Therefore, the matrix effect of the optimal experimental parameters must be studied for selecting the standard samples in the calibration method and improving the LIBS characteristics. The distance between the focal position of the laser beam and sample surface (defocus distance) is an important experimental parameter of a LIBS system during LIBS analysis. Optimizing this parameter ensures that the LIBS signal has the strongest intensity. Therefore, the intrinsic connection between the physical properties of the matrix and optimal defocus distance must be studied to select a suitable matrix for enhancing the LIBS signal and selecting a reference sample for the calibration method. We could not find other studies focusing on the correlation between the metal matrix and optimal experimental parameters.

Methods Considering that the interaction of nanosecond pulsed laser and metallic materials to form a plasma involves the evaporation of metallic materials, interaction of vapors with laser, and plasma radiation, this work studies the influence of the matrix physical properties (density, hardness, optical absorption coefficient, ionization energy, electric conductivity, thermal conductivity, specific heat capacity, melting point, boiling point, latent heat of melting, and latent heat of vaporization) on the optimal defocus distance. Twelve metal matrix samples with considerable differences in the physical

properties, i. e., Co, Ni, V, Nb, Cr, In, Sn, Cu, Er, Gd, Bi, and Zn, were selected, and the LIBS signals of these samples were measured. The appropriate metal element spectral lines were selected as the analytical spectral lines for optimizing the experimental parameters. The optimal defocus distances of the metal samples were obtained from the experimental results (Table 3). Based on the linear correlation hypothesis between the change in matrix physical parameters and optimal defocus distances, 11 equations were created and solved using the Mathematica program. For the first time, the correlation coefficients between the optimal defocus distance and matrix physical parameters were obtained.

According to the correlation coefficients obtained and the nature of the matrix physical parameters, a rational correlation analysis was conducted to investigate the matrix effect mechanism of the optimal defocus distance. This study will be useful for developing a laser beam focusing on an optimization method in LIBS quantitative analysis.

Results and Discussions The correlation properties between the physical property parameters of the matrix and optimal defocus distance were obtained (Table 4). The density and hardness in mechanical property parameters are negatively correlated with the optimal defocus distance, and the hardness has a higher correlation coefficient than density. The optical absorption in optical properties parameters exhibits a positive correlation with the optimal defocus distance, whereas the ionization energy is negatively correlated with the optimal defocus distance. The conductivity of the matrix has a negative correlation with the optimal defocus distance. The influence of the thermodynamic properties of the substrate on the optimum defocus distance is prominent. The thermal conductivity, specific heat capacity, latent heat of melting, latent heat of vaporization, and boiling point of the matrix are positively correlated with the optimal defocus distance. Conversely, the melting point of the matrix is negatively correlated, with the high correlations for thermal conductivity and specific heat capacity. In the absence of previous studies on the matrix effect on optimal defocus distance for comparison, the results of existing LIBS breakdown threshold matrix effect studies and our speculation of the correlation between LIBS breakdown threshold and optimal defocus distance were used to explore the physical mechanism of the optimal defocus distance matrix effect.

Conclusions The matrix effect of the optimal defocus distance of metal samples was investigated. The correlation rules between the optimal defocus distances and physical properties of metal matrix elements were initially revealed, which was corroborated with the results of the previous study on the LIBS breakdown threshold. Results show that the mechanical, optical, electrical, and thermal properties of the metal matrix influence the optimal defocus distance. However, the influence of thermal properties is more obvious, especially the thermal conductivity and specific heat capacity having the greatest influence on the optimal defocus distance, both of which show a positive correlation. A preliminary analysis of the mechanism of the optimal defocus distance matrix effect was also conducted based on the physical parameters of the matrix elements. The study results provide basic support for further understanding and correcting matrix effects, improving the quality of LIBS analysis.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; metal; matrix effect; physical characteristic; optimal defocus distance