

激光共焦 LIBS 显微成像系统的研制

黄伟华, 贺春景, 赵维谦**, 邱丽荣*

北京理工大学光电学院精密光电测试仪器及技术北京市重点实验室, 北京 100081

摘要 针对复杂形貌样品微区化学成分难以表征的难题, 研制了一套激光共焦诱导击穿光谱(LIBS)显微成像系统。该系统利用反射的连续激光构建高空间分辨的激光共焦显微系统, 实现样品的精准定焦及三维形貌测量; 利用共光路脉冲激光诱导激发等离子体光谱信号, 实现样品微区全元素探测, 进而实现具有高空间分辨、抗漂移特性的三维 LIBS 显微元素成像。实验表明, 该系统可以实现横向分辨率为 $10\ \mu\text{m}$ 的多元素图谱成像, 系统光谱探测的合成不确定度为 2.24% 。该系统结合形貌信息和 LIBS 光谱信息实现三维图谱成像, 为生物组织、微纳材料等复杂形貌样品的化学表征提供了新的有效途径。

关键词 光谱学; 共焦; 激光诱导击穿光谱学; 高空间分辨; 多元素图谱

中图分类号 O433.1

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.2430002

Development of Confocal LIBS Microscope

Huang Weihua, He Chunjing, Zhao Weiqian**, Qiu Lirong*

Beijing Key Laboratory for Precision Optoelectronic Measurement Instrument and Technology,
School of Optics and Photonics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract Considering the urgent demand for the characterization of chemical composition in the micro-zone of samples with complex morphology, we developed a confocal laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) microscope in this study. First, the microscope used the continuous laser reflected from a sample to construct a laser confocal system with high spatial resolution, ensuring accurate focusing and three-dimensional (3D) morphological measurement of the sample. Then, the LIBS signals were excited by common-path pulsed laser to achieve full-elemental detection of the sample, thereby realizing 3D elemental imaging with high spatial resolution and anti-drift properties. The experimental results show that the lateral resolution of multi-elemental maps can reach $10\ \mu\text{m}$, and the combined uncertainty of the system's spectral detection is 2.24% . Furthermore, 3D elemental maps were constructed after combining with the *in-situ* morphological information and LIBS information in the system. In conclusion, the system provides new perspectives for the chemical analysis of samples with complex morphology such as biological tissue and micro-nano materials.

Key words spectroscopy; confocal; laser-induced breakdown spectroscopy; high spatial resolution; multi-elemental maps

OCIS codes 300.6210; 300.3620; 300.6365

1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术可实现样品微区的原位、定量和全元素分析, 是未知物质化学成分检测的重要手段, 广泛应用于地质科学^[1-4]、材料科学^[5-7]、生物医学^[8-9]等领域。空间分辨 LIBS 成像技术由于揭示了样品中的元素分布而引起了越来越多的关注^[10]。从单点分析到空间分辨化学成像,

LIBS 技术取得了重大成功。在 LIBS 成像领域, 微量样品的化学分析要求其空间分辨率达到微米级甚至亚微米级, 并对系统的稳定性提出了更高的要求。

为提高 LIBS 成像的空间分辨率, 研究人员开发了包括微激光诱导击穿光谱(μ -LIBS)^[11-12]、飞秒激光诱导击穿光谱(fs-LIBS)^[13-14]和近场增强原子发射光谱(NFE-AES)^[15-16]等技术。 μ -LIBS 采用显微物镜和短波长激光, 产生紧聚焦光束, 其脉冲能量

收稿日期: 2020-08-20; 修回日期: 2020-09-15; 录用日期: 2020-09-25

基金项目: 国家自然科学基金(61635003)、国家杰出青年科学基金(51825501)

* E-mail: qiugrass@126.com; ** E-mail: zwiq669@126.com

通常小于 $500 \mu\text{m}$, 进而实现直径为几微米的激光烧蚀^[11-12]。fs-LIBS 通过飞秒激光瞬间烧蚀样品产生更小的陨坑和更强的发射光谱, 实现了微米尺度的元素成像^[13-14]。NFE-AES 通过激光聚焦在针尖尖端附近的近场增强效应来显著增强原子发射光谱, 从而实现亚微米级横向分辨率的元素成像^[15-16]。这些 LIBS 成像技术可以实现快速高空间分辨率元素成像, 但还不适用于非平面样品的元素检测。

在微样品分析中, 样品表面的粗糙度和平整度直接导致激光散焦和等离子体形貌的变化, 进而导致不稳定的 LIBS 光谱信号和不准确的元素成像结果。因此激光散焦是目前 LIBS 成像急需解决的重要问题。Nicolas 等^[17] 通过观察 CCD 中样品反射的激光光斑位置实现轴向定焦, 并首次获得了非平坦样品的 0.5 mm 横向分辨率的三维元素图像。Beresko 等^[18] 通过直接监测 LIBS 信号强度来校正聚焦透镜到样本的距离, 以 $50 \mu\text{m}$ 的聚焦精度实现了古硬币的 0.5 mm 横向分辨率的三维元素成像图。Li 等^[19] 将光学显微镜和 LIBS 技术结合, 获得了 $30 \mu\text{m}$ 空间分辨率的掺镱光纤的三维元素图像。其他聚焦方法也被用于校准 LIBS 技术的激光散焦, 但尚未用于非平坦样品的三维元素成像^[20-23]。Motto-Ros 等^[20] 通过激光三角测量传感器获得了样品表面的准确位置, 聚焦精度为 $5 \mu\text{m}$ 。Cáceres 等^[21] 提出了一种自动对焦系统, 该系统通过分析由 4 根光纤采集的等离子体形状和位置, 结合配套的

位置校正算法实现了 $\pm 5 \mu\text{m}$ 的聚焦精度。蒋章伟等^[22] 通过将双色激光辅助对焦与图像对比度评价方法结合实现了 $20 \mu\text{m}$ 的聚焦精度。Wang 等^[23] 利用 CCD 相机观察激光照射下的样品表面的反射图像, 实现了 $3 \mu\text{m}$ 的聚焦精度。这些技术通过高精度自动对焦提高了 LIBS 成像的稳定性, 是实现高空间分辨率 LIBS 成像的有效手段。但这些方法定焦时间过长, 聚焦精度仍有待提高。

本文基于本课题组前期所提出的激光共焦 LIBS 显微成像原理^[24], 研制了一套具有纳米聚焦能力的激光共焦 LIBS 显微成像系统。该系统通过共焦传感系统实现高精度轴向定焦, 在焦点处实现最小光斑烧蚀, 有效地改善了 LIBS 成像系统的空间分辨率, 消除了长时间测量中系统漂移、环境温度变化对离焦的影响, 提高了 LIBS 成像的稳定性, 并实现了复杂形貌样品的高空间分辨三维元素成像。

2 原理与仿真

如图 1 所示, 激光共焦 LIBS 成像系统主要包括双激光发射模块、共焦探测模块和 LIBS 光谱模块。首先, 通过连续激光照射样品, 利用压电陶瓷微位移驱动器 (PZT) 快速驱动物镜, 对样品表面进行扫描, 通过共焦探测模块获得轴向响应曲线 $I(u)$, 利用轴向响应曲线最大值点轴向位置与物镜焦点位置准确对应的特性实现准确定焦, 并结合样品位置信息 (x, y) 实现几何形貌成像。然后, 共光路的脉

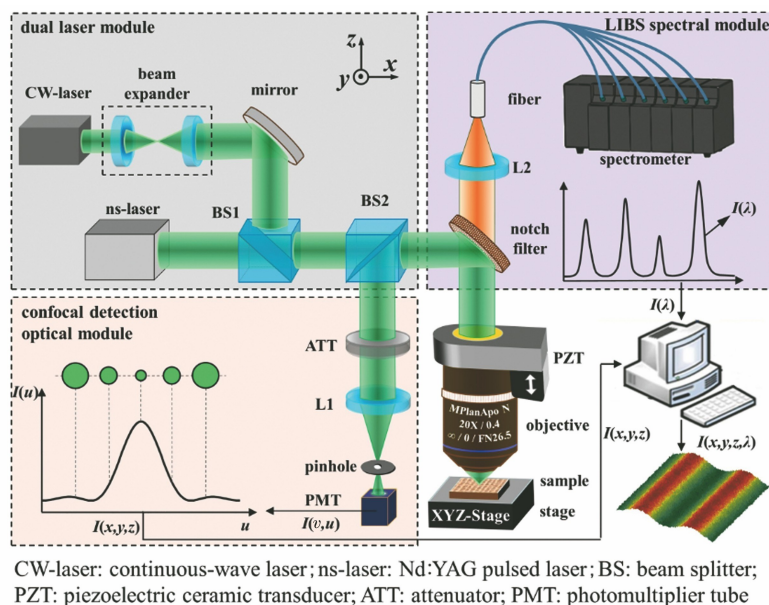


图 1 共焦 LIBS 成像系统原理图
Fig. 1 Principle of confocal LIBS imaging system

冲激光在焦点位置烧蚀样品,实现最小光斑激发,产生的 LIBS 光谱透过陷波滤波片(Notch Filter)被多通道光谱仪收集。进而,将几何形貌信息和 LIBS

光谱信息融合,实现高空间分辨的 LIBS 图谱成像。

系统实现几何形貌成像和焦点追踪时涉及的光强分布可表示为

$$I(v, u) = \left| 2 \int_0^1 P_p(\rho) \cdot \exp[(ju\rho^2)/2] \cdot J_0(v\rho) \rho d\rho \right|^2 \cdot \left| 2 \int_0^1 P_q(\rho) \cdot \exp[(ju\rho^2)/2] \cdot J_0(v\rho) \rho d\rho \right|^2, \quad (1)$$

式中: J_0 是零阶贝塞尔函数; $P_p(\rho)$ 和 $P_q(\rho)$ 分别为显微物镜和收集透镜 L1 的光瞳函数, ρ 是径向归一化半径; v 是径向归一化坐标,与实际径向坐标 r 的关系为 $v = kr \sin \alpha_0$, u 是轴向归一化坐标,与实际轴向坐标 z 的关系为 $u = kz \sin^2(\alpha_0)$; $k = 2\pi/\lambda$, λ 为激光波长, $\sin \alpha_0$ 为物镜数值孔径。

当 $v = 0$ 时,且 $P_p(\rho) = P_q(\rho)$, 化简得到系统的理想轴向光强响应函数为

$$I(0, u) = \text{sinc}^2(u/2). \quad (2)$$

因此,可根据 sinc^2 函数对实际共焦响应数据进行拟合,根据拟合曲线最大值点位置确定焦点位置,如图 2 所示。采用归一化强度在 $[0.2, 1.0]$ 之间的数据拟合得到 sinc^2 曲线,根据曲线最大值点的轴向位置实现高精度焦点定位。然后共光路的脉冲激光在焦点处实现最小光斑激发,产生 LIBS 信号,同时获得样品的高空间分辨几何位置信息 $I(x, y, z)$ 和光谱信息 $I(\lambda)$, 融合实现高空间分辨的三维多元素图谱成像 $I(x, y, z, \lambda)$ 。

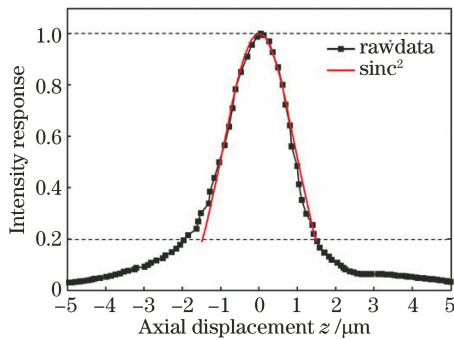


图 2 共焦 LIBS 成像系统的轴向响应曲线

Fig. 2 Axial response curve for confocal LIBS imaging system

3 测量系统的设计与构建

根据图 1 所示的系统测量原理,可知共焦探测模块和 LIBS 光谱模块为整套系统的核心部件。为提高系统的聚焦精度、空间分辨率和稳定性,需要对透镜 L1、L2 的焦距 f_1 、 f_2 进行优化,并选择合适尺寸的针孔。

3.1 共焦收集优化

根据共焦显微理论,可得有限尺寸针孔的信号强度为

$$I(v, u) = \int_{-\infty}^{\infty} |h_p(v, u)|^2 |h_q(v, u)|^2 dv \otimes D(v) = \int_0^{v_d} |h_p(v, u)|^2 |h_q(v, u)| v dv, \quad (3)$$

式中: h_p 和 h_q 分别为显微物镜和会聚物镜 L1 或 L2 的光学传递函数; $D(v)$ 为光瞳函数; v_d 为针孔半径;当 $u = 0$ 或 $v = 0$ 时,分别得到有限针孔尺寸下的共焦横向响应曲线和轴向响应曲线。不同归一化针孔尺寸 v_d 下获得的响应曲线半峰全宽(FWHM)和信号强度的关系如图 3 所示。当针孔归一化半径小于 2.00 时,空间分辨率较高,但信号强度太弱,难以探测;当针孔归一化半径大于 3.85 时,空间分辨率明显降低,信号强度增加。因此为了保证高空间分辨能力和信号强度,所选针孔归一化半径应为 $2.00 \leq v_d \leq 3.85$ 。

在系统的实际装调过程中,为保证系统稳定性,降低装调难度,针孔直径通常要大于 $10 \mu\text{m}$,因此当显微物镜后瞳直径(收集透镜入瞳直径)为 8 mm,根据 $v = kr \sin \alpha_0$,可得透镜 L1 焦距应为 $122 \sim 236 \text{ mm}$ 。为减小系统尺寸,我们选用 $f = 150 \text{ mm}$ 的双胶合透镜(GCL-010605, 大恒光电)作为收集透镜 L1。

3.2 光谱收集优化

通过 532 nm 的连续激光实现准确聚焦后,在样品表面实现最小光斑烧蚀,形成的等离子体发光层如图 4(a) 所示,等离子体发光层半径约为 0.2 mm, A、B、C 三点位于等离子体发光层边缘,其中 A、C 两点位于物镜焦平面, B 点位于聚焦光轴上,距离物镜焦点距离均为 0.2 mm;等离子体光由物镜收集后,经光谱收集透镜 L2 会聚入六通道光纤光谱仪,单光纤直径为 $600 \mu\text{m}$, 端口有效直径为 2 mm, 光纤收集角为 25° , 如图 4(b) 所示;根据收集角计算得到当收集透镜 L2 的直径为 25.4 mm 时,焦距 $f_2 > 57.28 \text{ mm}$ 。

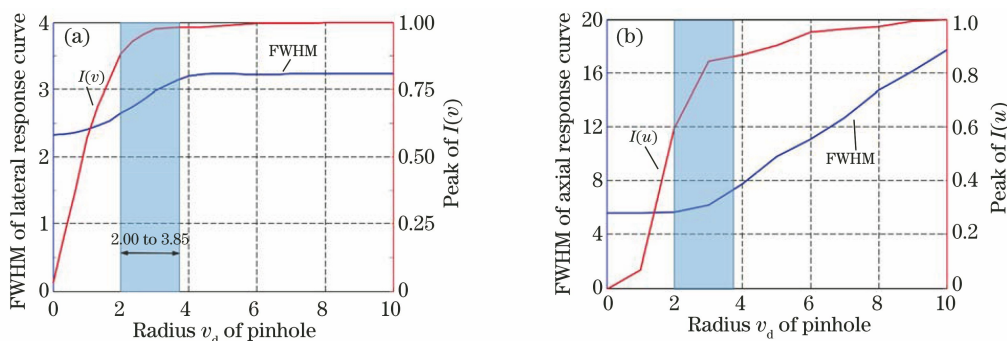


图 3 针孔尺寸对共焦显微空间分辨率的影响。(a)针孔尺寸对共焦横向响应曲线的半峰全宽、信号强度的影响；(b)针孔尺寸对共焦轴向响应曲线的半峰全宽、信号强度的影响

Fig. 3 Influence of pinhole size on the spatial resolution of confocal microscope. (a) Influence of pinhole size on FWHM and signal intensity of confocal lateral response curve; (b) influence of pinhole size on FWHM and signal intensity of confocal axial response curve

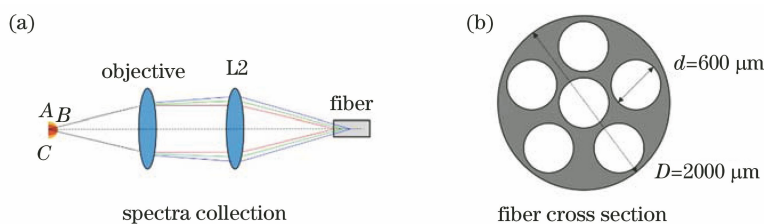


图 4 LIBS 光谱收集模块。(a)收集光路；(b)光纤端口

Fig. 4 LIBS spectrum collection module. (a) Collection light path of LIBS signals; (b) entrance of the collection fiber

LIBS 光谱的范围约为 $200 \sim 900 \text{ nm}$, 因此选择石英材质的透镜作为会聚透镜 L2。表 1 给出满足条件的 3 种不同焦距的石英透镜的参数。

表 1 三种不同型号的平凸石英透镜参数

Table 1 Parameters of three different types of plano-convex quartz lenses

unit: mm

Type	Diameter	focal length	Radius of curvature	Center thickness	Edge thickness
LA4725	25.4	75.3	34.5	4.4	2
LA4380	25.4	100.3	46.0	3.8	2
LA4236	25.4	125.4	57.5	3.4	2

通过 Zemax 软件仿真观察 A、B、C 三点在收集光路焦平面位置的光斑大小变化 ($405, 532, 780 \text{ nm}$), 如表 2 所示。可以看出这三种透镜均满足光纤收集角度和收集直径, 但就点列图均方根 (RMS) 半径而言, 选择焦距为 75.3 mm 的 LA4725 透镜最佳。

表 2 三种不同型号的平凸透镜会聚光斑 RMS 半径

Table 2 RMS radius of the focus spot for three different types of plano-convex lenses

unit: μm

Type	Radius		Average radius
	A or C	B	
LA4725	617.8	384.8	501.3
LA4380	731.4	650.3	690.8
LA4236	901.4	921.4	911.4

3.3 测量系统

为了验证方法的可行性与有效性, 搭建了如

图 5 所示的实验系统, 该系统主要由白光观察模块、双激光模块、共焦探测模块、三维扫描模块、LIBS 光谱仪及测控软件组成。其中: 白光观察模块为科勒照明结构, 分辨率为 $1360 \text{ pixel} \times 1024 \text{ pixel}$ 的工业 CCD (RZD140C, RZIMAGE) 用于观察样品; 双激光为 532 nm 半导体连续激光器 (SambaTM 150, Cobolt, Sweden) 和二倍频 Nd:YAG 脉冲激光器 (Nimma-400, Beamtech Optronics, China), 两者分别用作激光指示光源和 LIBS 激发光源; 共焦探测模块中针孔直径为 $10 \mu\text{m}$ (PH-10, Newport, USA), 光电倍增管型号为 H10723-20 (Hamamatsu Photonics, Japan); 三维扫描模块由粗移二维平移台 (BioPrecision2, Ludl Electronic Product, USA)、精移二维平移台 (P-542. 2CD, Physik Instrumente, Germany) 和物镜驱动器

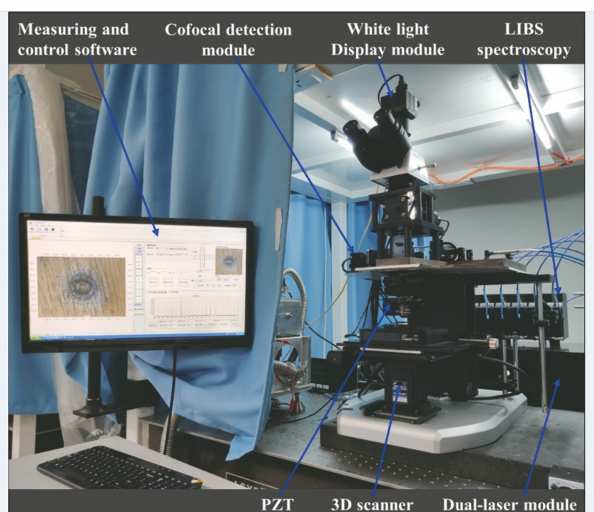


图 5 激光共焦 LIBS 成像系统

Fig. 5 Confocal LIBS imaging system

(P725.4CD, Physik Instrumente, Germany)组成; 显微物镜为数值孔径 $NA = 0.4$ 的平场复消色差

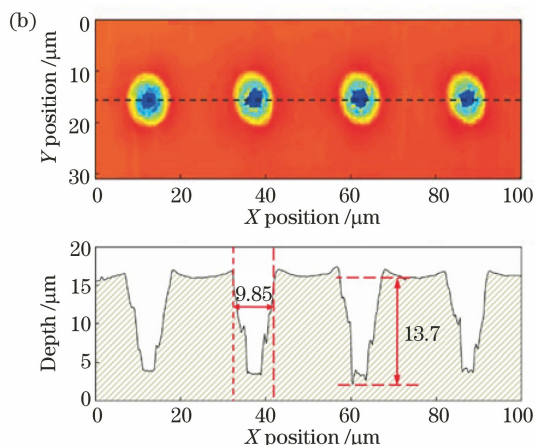
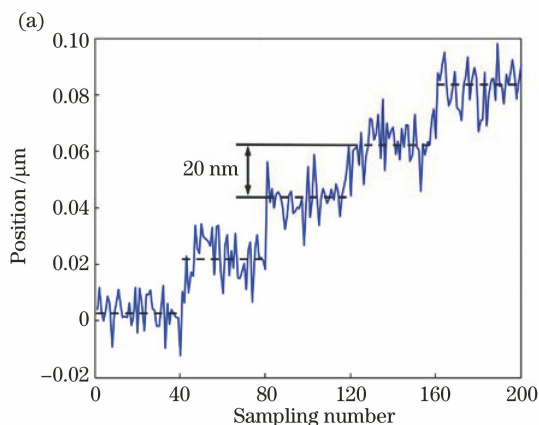


图 6 空间分辨率实验。(a)轴向聚焦能力;(b)空间分辨率

Fig. 6 Spatial resolution experimental results. (a) Axial focusing ability; (b) spatial resolution

激光共焦 LIBS 显微成像系统的空间分辨率实验如图 6(b)所示。首先,将粗糙度约为 $0.4 \mu\text{m}$ 的铜片作为样品,通过系统进行共焦 LIBS 扫描测试,得到 LIBS 光谱信号信噪比约为 10 时的烧蚀陨坑;然后利用共焦显微模块原位测量陨坑的三维形貌。实验结果表明,激光烧蚀陨坑的直径约为 $9.85 \mu\text{m}$,深度约为 $13.7 \mu\text{m}$,这说明本系统 LIBS 成像的横向分辨率约为 $10 \mu\text{m}$,轴向分辨率约为 $13.7 \mu\text{m}$ 。

4.2 LIBS 信号强度

激光共焦 LIBS 显微成像系统具有两个重要参数:LIBS 谱线强度和成像空间分辨率,两者具有密切的关系。LIBS 成像的空间分辨率取决于烧蚀陨坑尺寸。本实验通过改变激光能量和离焦距离,研究 LIBS 成像空间分辨率和 LIBS 谱线强度之间的

物镜(LMPLFLN20 \times , Olympus, Japan);LIBS 光谱仪为六通道光纤光谱仪(MX2500+, Ocean Optics, USA);采用陷波滤光片(NF03-532E-25, Semrock, USA)滤除样品表面反射的脉冲激光的干扰,以获得最佳光谱信号。

4 实验与分析

4.1 空间分辨率实验

激光共焦 LIBS 显微成像系统的轴向定焦实验如图 6(a)所示。将被测镀银反射镜固定在另一个压电陶瓷驱动器上,使其沿轴向依次步进 20 nm ,通过激光共焦 LIBS 显微系统测试每次轴向步进的轴向位置,对每个轴向位置进行了 40 次轴向定焦实验。实验结果表明,5 个轴向位置的测试结果的均值分别为 $3.3, 22.2, 43.9, 63.7, 83.0 \text{ nm}$,每个轴向位置都能被清楚区分,这表明本系统的轴向聚焦精度优于 20 nm 。

关系。

以粗糙度约为 $0.4 \mu\text{m}$ 的铜片为样品,测试了激光脉冲能量约为 $1, 2, 3, 4 \text{ mJ}$ 下激光烧蚀陨坑尺寸和 LIBS 谱线强度(Cu I 510.55 nm),如图 7(a)和图 7(b)所示。从图 7(b)可以看出,激光能量增大时,烧蚀陨坑直径随之增大,深度则先增大后基本不变,烧蚀陨坑体积的变化趋势和 LIBS 谱线强度的变化趋势相同。这表明激光能量变化会导致烧蚀陨坑直径和深度都发生改变,此时影响 LIBS 谱线强度的主要因素为烧蚀物质体积。

然后,测试了激光脉冲能量约为 1 mJ ,物镜焦点在样品表面下方分别为 $0, 10, 20, 30 \mu\text{m}$ 时的激光烧蚀陨坑尺寸和 LIBS 谱线强度(Cu I 510.55 nm),如图 7(c)和图 7(d)所示。从图 7(d)

可以看出,当聚焦点位于样品表面下方,离焦距离增大,烧蚀陨坑直径先增大后基本不变,深度则先增大后减小,烧蚀陨坑体积的变化趋势和 LIBS 谱线强度的变化趋势相同。这表明离焦距离变化会导致烧蚀陨坑直径和深度都发生改变,但影响 LIBS 谱线强度的主要因素仍为烧蚀物质体积。

因此,LIBS 谱线强度与 LIBS 成像的空间分辨率密切相关,激光烧蚀样品体积越小(即空间分辨率越高),LIBS 谱线强度越低。为保证高空间分辨率 LIBS 成像,采用脉冲能量约为 1 mJ 的脉冲激光,并始终在焦点处激发 LIBS 光谱,可实现 LIBS 成像的横向分辨率约为 10 μm 。

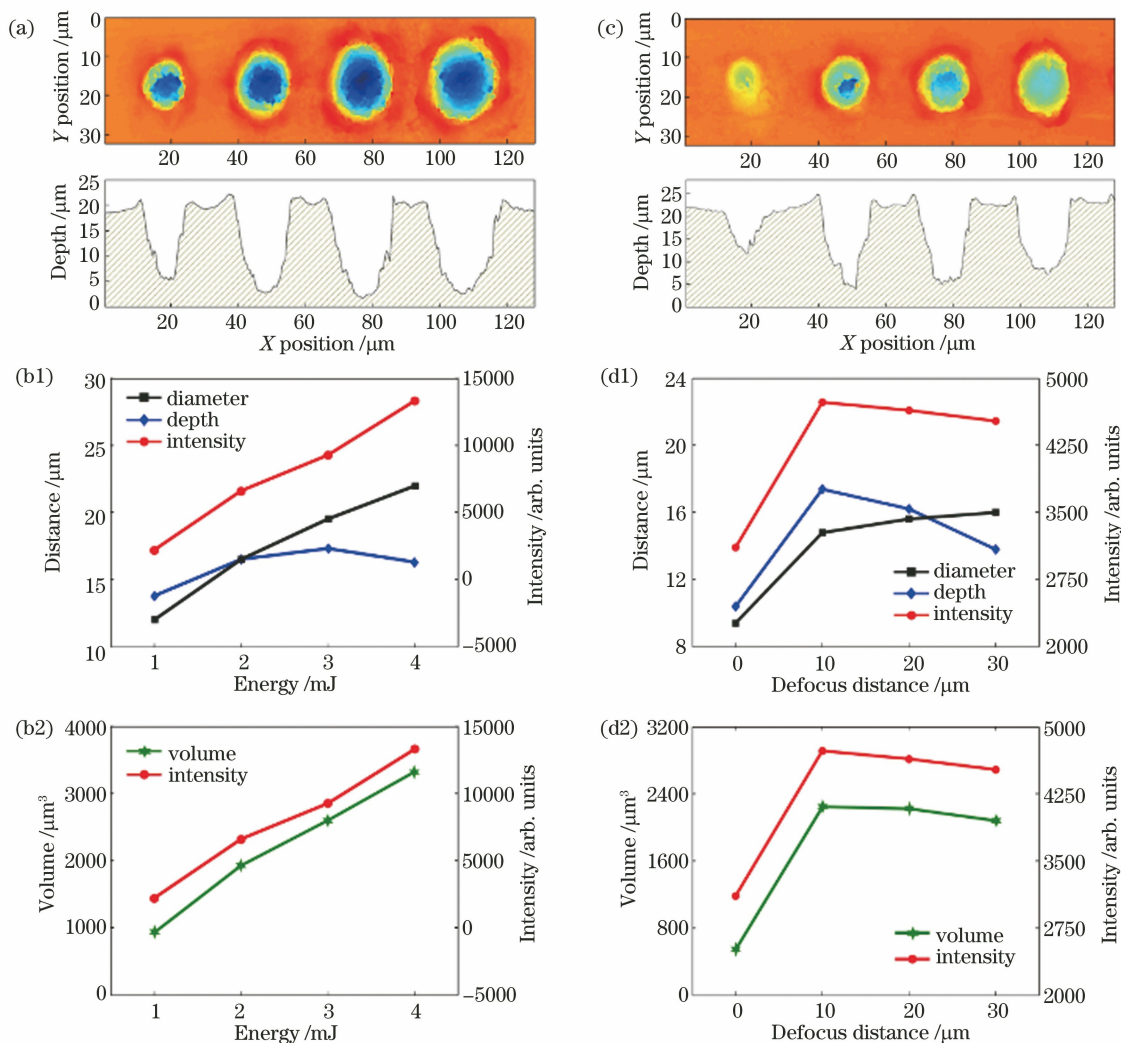


图 7 空间分辨率与 LIBS 强度的关系。(a)不同能量脉冲激光下的烧蚀陨坑;(b)不同能量脉冲激光下的烧蚀陨坑直径、深度、体积和 LIBS 强度;(c)不同离焦距离脉冲激光的烧蚀陨坑;(d)不同离焦距离脉冲激光的烧蚀陨坑直径、深度、体积和 LIBS 强度

Fig. 7 Relationship between spatial resolution and LIBS intensity. (a) Ablation craters under different energy pulse lasers; (b) ablation craters' diameter, depth, volume and LIBS intensity under different energy pulse lasers; (c) ablation craters by pulse laser at different defocus distances; (d) ablation craters' diameter, depth, volume and LIBS intensity by pulsed laser at different defocus distances

4.3 三维元素成像

为了验证本系统的三维元素成像能力,对未经任何表面处理的玛瑙矿石样品进行三维表面 LIBS 成像测试。该样品的表面形貌起伏较大,含有的元

素种类较多,适用于多元素光谱立体成像。该样品的测量区域如图 8(a)所示,尺寸为 640 $\mu\text{m} \times 640 \mu\text{m}$,可以看出该样品表面的起伏较大,由于物镜景深的限制,我们无法获得清晰的白光图像。

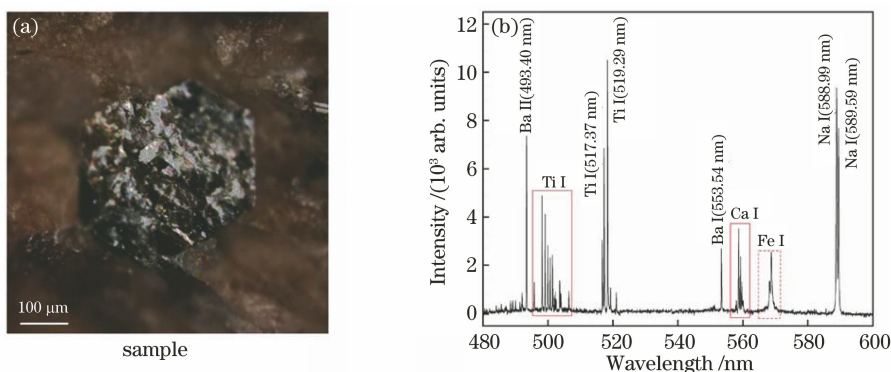


图 8 玛瑙矿石样品。(a)被测样品的白光显微图像 (b)被测样品的 LIBS 谱线(480~600 nm)

Fig. 8 Agate ore sample. (a) White light image of the tested sample; (b) LIBS spectrum of the tested sample (480–600 nm)

对该区域进行三维扫描 LIBS 光谱测试,获得了该区域的三维 LIBS 图谱信息。其中,激光单脉冲能量为 1 mJ,扫描间距为 10 μm,光谱仪采集延时为 100 ns,采集门宽为 1 ms。最终,本课题组在 20 min 内获得了 64 × 64 个点的高度数据和 LIBS 光谱数据。在进行三维表面 LIBS 图谱成像前,扣除每个测量点的背景噪声。图 8(b)是该样品在 480~600 nm 范围内的谱线,可以看出该样品测量区域含有 Ti、Ba、Ca、Fe、Na 等元素,且 Ti 元素的谱线尤为丰富。

为了获得准确的元素成像,本课题组选用不受其他谱线干扰的特征谱线进行三维表面 LIBS 图谱成像。选用的谱线为 Ba II (493.40 nm)、Ti I (498.17 nm)、Ca I (558.87 nm)、Cu II (561.52 nm)、

Fe I (568.65 nm),获得的三维元素图像如图 9 所示。从图 9(a)所示的三维 CCD 图像中,可以看出该样品测量区域中 A 处为六边形黑色晶体,B 处晶体的颜色也较深,两者存在明显的形态差异。通过观察图 9(b)和图 9(f)的三维多元素图谱,可以发现 A 处 Ti 元素含量丰富,且部分区域存在 Ca 和 Fe 元素,B 处包含 Ti 和 Cu 两种元素,结合图 9(d)可发现 B 处周围存在大量的 Ca 元素。此外,根据图 9(b)还可发现在整个测量区域的边缘 Ba 元素含量丰富。矿石中,Ti 元素通常以钛单质的形式存在,Ti 的含量越高,矿石颜色越黑,因此可以推测出 A、B 两处的主要成分为钛单质,而 A 处表面的白色物质是矿石碎裂剥离后附着于钛表面的残留物质,其主要元素为 Ca 和 Fe,B 处的 Ti 晶体则是由含 Cu 化合物所包裹。

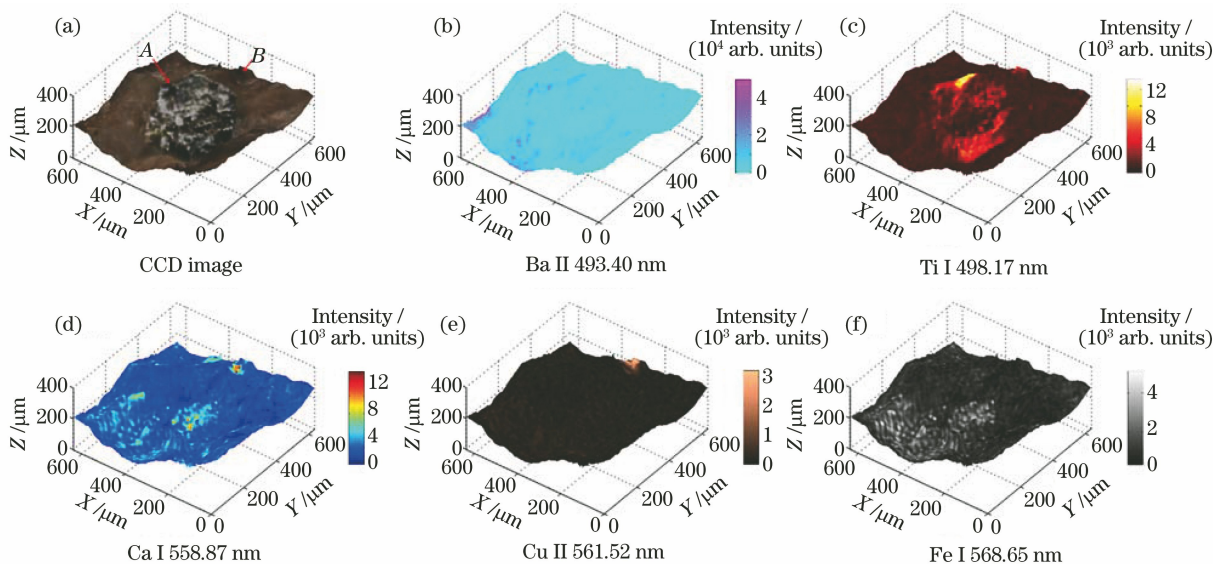


图 9 三维图谱成像;(a) CCD 图像;(b)~(f)元素 Ba, Ti, Ca, Cu, Fe 的 3D 图谱

Fig. 9 3D fusion maps. (a) CCD image; (b)–(f) 3D maps of Ba, Ti, Ca, Cu, Fe

5 不确定度分析

LIBS 的分立光谱来自原子束缚能级之间的跃迁,综合考虑实验条件,实际测得的信号强度计算公式为

$$I_{ij} = FC^s A_{ij} \frac{g_i \exp[-(E_i/kT)]}{U^a(T)}, \quad (4)$$

式中, F 是实验参数确定的系数, C^s 是等离子体中粒子的含量, A_{ij} 是从 i 能级跃迁到 j 能级的跃迁概率, g_i 为统计权重, E_i 为受激能级的能量, k 为玻尔兹曼常量, T 为等离子体温度, $U^a(T)$ 为该元素在温度 T 时的配分函数。 A_{ij}, g_i, E_i 可从 NIST 光谱数据库中获得。从(4)式可以得到 LIBS 特征谱线信号强度受实验参数 F 变化的影响。实验参数变化主要包括激光能量、聚焦条件和收集条件。

5.1 激光能量变化引起的不确定度分量

本系统采用的 Nd:YAG 脉冲激光器由于其存在模式自锁定现象,导致其调 Q 激光脉冲能量和功率具有不稳定性。采用能量计 (ES145C, THORLABS, USA) 观察该激光器发出的脉冲激光经过本系统至物镜处的脉冲能量变化,如图 10 所示,可以看出当激光能量约为 2.15 mJ 时,脉冲激光能量的均值为 2.1494 mJ,实验标准偏差 (SD) 为 0.0423 mJ,相对标准偏差 (RSD) 为 1.97%,即 $u_1 = 1.97\%$ 。

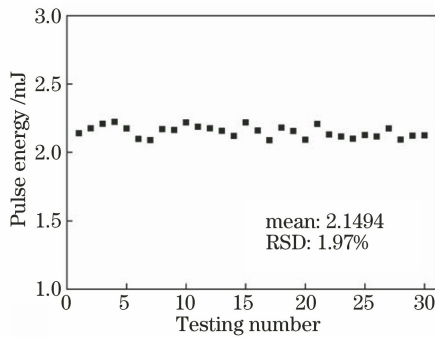


图 10 脉冲激光能量变化

Fig. 10 Results of pulsed energy

5.2 聚焦条件变化引起的不确定度分量

LIBS 光谱由脉冲激光通过物镜聚焦激发,故聚焦条件不同会导致烧蚀点尺寸以及激光能量密度发生变化,从而影响 LIBS 光谱强度。影响激光聚焦的主要因素为聚焦精度。影响聚焦精度的主要因素有物镜和收集透镜的像差、光路不同轴带来的调整偏差以及光电探测器的噪声。本课题组对镀银平面反射镜进行了 30 次定焦测试,测试结果如图 11 所示。

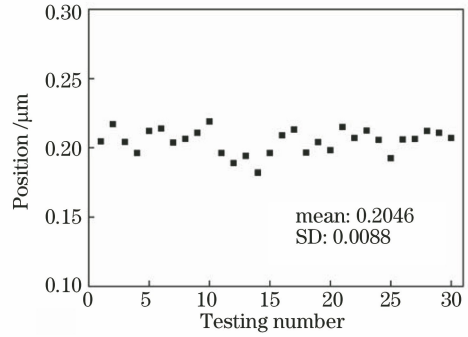


图 11 激光聚焦变化

Fig. 11 Results of laser focusing

从图 11 可以看出,30 次定焦测试结果的均值为 0.2046 μm ,标准偏差为 8.8 nm,因此在焦点处引起的焦点光斑直径变化约为 3.52 nm,根据物镜会聚角,计算得到焦点处聚焦能量密度变化的影响约为 0.43%,即 $u_2 = 0.43\%$ 。

5.3 收集条件变化引起的不确定度分量

LIBS 光谱通过光纤收集并由光纤光谱仪探测,因此光谱信号会受到环境扰动和电噪声的影响。无激光烧蚀下,测试光谱仪采集的背景信号,如图 12 所示,可以看出,收集条件变化导致的测量标准偏差为 40.07,而激光焦点烧蚀陨坑直径为 10 μm 时,LIBS 光谱强度约为 4100,故收集条件导致的相对标准偏差为 0.98%,即 $u_3 = 0.98\%$ 。

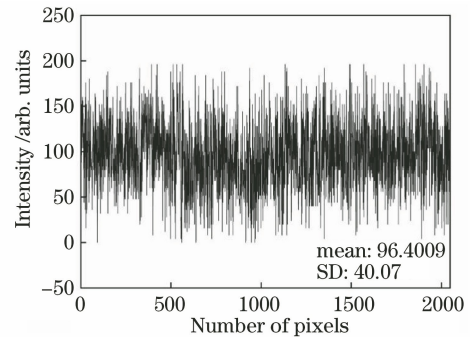


图 12 脉冲激光能量变化

Fig. 12 Results of pulsed energy

上述不确定度分量相对独立,因而系统所测 LIBS 光谱的合成不确定度为

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} = \sqrt{0.0197^2 + 0.0043^2 + 0.0098^2} \times 100\% = 2.24\% \quad (5)$$

6 结 论

基于激光共焦 LIBS 成像原理构建了一套激光共焦 LIBS 显微成像系统。该系统通过连续激光实

现共焦探测,利用共焦响应曲线主瓣数据点进行 sinc^2 拟合,根据拟合曲线最大值点位置实现样品的精确定位;然后共光路脉冲激光在焦点处实现最小光斑烧蚀,进而精确获得样品的几何位置信息和 LIBS 光谱信息,实现高空间分辨率和高稳定性的三维化学成像。最后,以天然玛瑙矿石的 $10\ \mu\text{m}$ 横向分辨率的多元素 3D 图谱成像为例,证明了本系统在微纳材料、生物组织、地质矿石等复杂形貌样品方面的元素表征潜力。此外,本系统的成像过程不受样品表面反射率和温度变化的影响,可用于复杂空间环境下的未知物质的生命探测。

参 考 文 献

- [1] Botto A, Campanella B, Legnaioli S, et al. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy in cultural heritage and archaeology: a critical review [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(1): 81-103.
- [2] Zhang R, Sun L X, Chen T, et al. Fingerprint analysis and classification of rock surface based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2020, 94(3): 991-998.
张蕊, 孙兰香, 陈彤, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的岩石表面指纹图谱分析及分类方法[J]. *地质学报*, 2020, 94(3): 991-998.
- [3] Ying L N, Zhou W D. Comparative analysis of multiple chemometrics methods in application of laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative analysis of soil elements [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(12): 1214002.
应璐娜, 周卫东. 对比分析多种化学计量学方法在激光诱导击穿光谱土壤元素定量分析中的应用[J]. *光学学报*, 2018, 38(12): 1214002.
- [4] Su Y H, Wang G Q, Pan C Y, et al. Influence of sample position fluctuation on spectral characteristic parameters in telemetry LIBS system [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(7): 0730001.
苏亚辉, 王广谦, 潘从元, 等. 遥测 LIBS 系统中样品位置波动对光谱特征参数的影响[J]. *光学学报*, 2020, 40(7): 0730001.
- [5] Lei P D, Fu H B, Yi D R, et al. Characterization of cladding defects via laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(4): 0411001.
雷鹏达, 付洪波, 易定容, 等. 激光诱导击穿光谱表征熔覆层缺陷程度[J]. *中国激光*, 2020, 47(4): 0411001.
- [6] Liu Z, Jia Y H, Han F K, et al. Surface/interface quality diagnosis of alloy casting by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(2): 596-606.
刘正, 贾云海, 韩凤奎, 等. 激光诱导击穿光谱诊断合金铸件表面/界面质量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(2): 596-606.
- [7] Yang Y X, Kang J, Wang Y R, et al. Super sensitive detection of lead in water by laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced fluorescence technique[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(11): 1130001.
杨宇翔, 康娟, 王亚蕊, 等. 水中铅元素的激光诱导击穿光谱-激光诱导荧光超灵敏检测[J]. *光学学报*, 2017, 37(11): 1130001.
- [8] Gimenez Y, Busser B, Trichard F, et al. 3D imaging of nanoparticle distribution in biological tissue by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 29936.
- [9] Singh V K, Tripathi D K, Mao X L, et al. Elemental mapping of lithium diffusion in doped plant leaves using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Spectroscopy*, 2019, 73(4): 387-394.
- [10] Jolivet L, Leprince M, Moncayo S, et al. Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 151: 41-53.
- [11] Sun L X, Wang W, Tian X Y, et al. Progress in research and application of micro-laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(10): 1518-1527.
孙兰香, 汪为, 田雪咏, 等. 激光诱导击穿光谱微区分析的研究应用进展[J]. *分析化学*, 2018, 46(10): 1518-1527.
- [12] Fabre C, Devismes D, Moncayo S, et al. Elemental imaging by laser-induced breakdown spectroscopy for the geological characterization of minerals[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(8): 1345-1353.
- [13] Ahamer C M, Riepl K M, Huber N, et al. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy: elemental imaging of thin films with high spatial resolution[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 136: 56-65.
- [14] Luo X F, You L B, Xu J, et al. Research progress of elemental imaging based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser Technology*, 2020, 44(1): 66-73.
罗贤锋, 游利兵, 徐健, 等. 基于激光诱导击穿光谱的元素成像技术研究进展[J]. *激光技术*, 2020, 44(1): 66-73.
- [15] Wang X H, Liang Z S, Meng Y F, et al. Sub-microanalysis of solid samples with near-field

- enhanced atomic emission spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 141: 1-6.
- [16] Evans E H, Pisonero J, Smith C M M, et al. Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and related techniques [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, 34(5): 803-822.
- [17] Nicolas G, Mateo M P, Pinon V. 3D chemical maps of non-flat surfaces by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2007, 22(10): 1244-1249.
- [18] Beresko C, Kohns P, Ankerhold G. Surface element-mapping of three dimensional structures by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 99: 20-27.
- [19] Li J M, Guo L B, Zhao N, et al. Analysis of ion doping profiles in Yb-doped fiber preforms using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31(2): 492-496.
- [20] Motto-Ros V, Negre E, Pelascini F, et al. Precise alignment of the collection fiber assisted by real-time plasma imaging in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 92: 60-69.
- [21] Cáceres J O, Pelascini F, Motto-Ros V, et al. Megapixel multi-elemental imaging by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, a technology with considerable potential for paleoclimate studies [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 5080.
- [22] Jiang Z W, Yan Y, Li Y, et al. Wide-range and high-precision microscopic focusing system for laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(12): 1215004.
蒋章伟, 燕艳, 李阳, 等. 大范围高精度激光诱导击穿光谱显微对焦系统 [J]. 光学学报, 2018, 38(12): 1215004.
- [23] Wang W, Sun L X, Zhang P, et al. A method of laser focusing control in micro-laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Plasma Science and Technology, 2019, 21(3): 034004.
- [24] Huang W H, He C J, Wang Y, et al. Confocal controlled LIBS microscopy with high spatial resolution and stability [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35(11): 2530-2535.