

腔体与纳米金共同作用增强光谱技术

张丽丽¹, 杨彦伟^{1,2}

(1. 吕梁学院 物理系, 山西 吕梁 033000;

2. 中北大学 仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要: 激光诱导击穿光谱技术是一种近年来随着激光技术和光谱检测技术的发展而兴起的物质成分检测技术。该技术具有快速、无损、操作简单、无需样品处理等诸多优点, 而传统 LIBS 检测方法存在谱线强度弱、信噪比低等缺点, 直接影响定量分析精度。为了增强激光诱导击穿光谱发射强度, 提高信噪比, 设计了高度为 1 mm, 直径分别为 2、3、4、5、6 mm; 直径为 5 mm, 高度为 1、2、3、4、5、6 mm 的不同腔体, 应用粒径分别为 10、20、30 nm 的纳米金颗粒与腔体结合对样品等离子体进行作用。实验表明, 最优腔体直径为 5 mm, 高度为 4 mm; 最优纳米金粒径为 20 nm。相比传统 LIBS, 在最优腔体、最优纳米金和最优腔体与最优纳米金联合作用下, 增强因子分别为 20.6、7.3、31.3, 柱形腔体可以提高等离子体电子温度, 纳米金粒子对电子温度几乎没有影响。纳米金粒子与柱形腔体均能提高光谱信号信噪比, 在最优腔体和最优纳米金联合作用下, 信噪比最高。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 最优柱形腔体; 纳米金粒子; 电子温度; 信噪比

中图分类号: O433.4 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20200137

Technique of spectral enhancement under combined action of cavity and Au-NPs

Zhang Lili¹, Yang Yanwei^{1,2}

(1. Department of Physics, Luliang University, Lvliang 033000, China;

2. Key Laboratory of Instrumentation Science and Dynamic Measurement, North University of China, Ministry of Education, Taiyuan 030051)

Abstract: Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a material composition detection technology that has emerged in recent years with the development of laser technology and spectral detection technology. This technology has many advantages such as fast, non-destructive, simple operation, and no sample pretreatment, but the traditional LIBS has the shortcomings of weak spectral intensity and low SNR, which directly affects the accuracy of quantitative analysis. To enhance the laser-induced breakdown spectrum intensity and improve the SNR, some different cavities were designed (height of 1 mm, diameters of 2, 3, 4, 5, 6 mm; Diameter of 5 mm, heights of 1, 2, 3, 4, 5, 6 mm), the Au-NPs (Au nanoparticles) (diameter of 10, 20, 30 nm) was combined with the cavity to confine the plasma spectrum of the sample. Experiments show that the optimal cavity diameter is 5 mm and the height is 4 mm, the optimal Au-NPs size is 20 nm. Compared with the traditional LIBS, under the optimal cavity, Au-NPs and the combined action of the optimal cavity with Au-NPs, the enhancement factors are 20.6, 7.3, and 31.3, respectively. The cavity can increase the plasma electron temperature and Au-NPs have

收稿日期: 2020-04-16; 修订日期: 2020-08-01

基金项目: 国家自然科学基金 (6147326); 山西省自然科学基金 (201901D111162); 山西省高等学校科技创新项目 (2020L0677); 山西省“1331 工程”重点学科建设计划

almost no effect on the electron temperature. Both the Au-NPs and cavity can improve the SNR. Under the combined action of the optimal cavity and the optical Au-NPs, the SNR is the highest.

Key words: LIBS; optimal size of cylindrical cavity; Au-NPs; electronic temperature; SNR

0 引言

近年来,激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectrum, LIBS)技术已成为一项新型材料分析技术,涉及环境^[1]、煤炭^[2]、化工^[3]和文物^[4]等众多领域。在 LIBS 技术中,使用高能激光脉冲对样品进行烧蚀可以产生等离子体^[5]。作为一种先进的材料成分分析技术,LIBS 具有速度快、无损、同时进行多元素分析等特点,但也有一些缺点,比如背景噪声相对大、检测灵敏度相对低等,这些缺点严重影响了信号光谱强度、信噪比等参数的提高,很大程度上限制了该技术的进一步应用。为了提高光谱强度和信号灵敏度,近年来,超短脉冲^[6]、碳室^[7]、磁约束^[8]等方法被广泛应用于 LIBS 技术中。同时,许多与 LIBS 相关的理论也有了进一步的研究。

Ahmed 等^[9]研究了半球形腔体约束对激光产生铜元素等离子体发射光谱的影响。A.De 等^[10]认为金属纳米粒子可以增强光谱强度。赵贤德等^[11]通过增强银纳米粒子的光谱来检测蔬菜和水果中的农药。另外,将两种方法相结合,也可以有效提高 LIBS 发射光谱强度,进一步提高 LIBS 的性能。侯宗余等^[12]在 LIBS 中研究了两种方法的结合不仅可以提高光谱强度,而且可以同时显著提高信噪比。郭劲等^[13]研究了提高样品温度与空间约束相结合对激光诱导击穿光谱的增强效果强于单独空间约束或单独提高样品温度。优化腔体尺寸与纳米金粒子尺寸,最优尺寸腔体与最优纳米金粒子联合作用对激光诱导击穿光谱的影响还未有人研究。

在文中,使用不同直径(2~6 mm)与不同高度(1~6 mm)的铝制柱形腔体分别应用于传统 LIBS 系统;将不同粒径的纳米金颗粒(粒径分别为 10、20、30 nm)分别沉积在铜样品表面进行激光烧蚀,获得了最优尺寸腔体与最优粒径纳米金粒子。在确定了最优尺寸腔体与最优粒径纳米金后,通过实验分析了不同作用条件(无约束、纳米金粒子作用、最优腔体约束以及最优腔体与最优纳米金粒子联合作用)对激光

诱导铜等离子体发射光谱的影响,并研究了不同约束条件下的电子温度以及信噪比参数的变化。文中利用冲击波理论和纳米粒子阈值低的性质分析了光谱增强原理。

1 实验设置

研究圆柱形腔体与纳米金粒子联合作用对 LIBS 影响的实验装置如图 1 所示。主要实验仪器是美国 TSI 公司的 ChemReval 台式 LIBS 设备,该设备是由激光器、光谱仪、透镜组等组成的集成仪器。Nd:YAG 激光系统(Quantel)用于烧蚀和激发样品产生等离子体,它的最大能量为每个脉冲 200 mJ,重复率为 10 Hz,激光脉冲宽度为 10 ns,激光波长为 1 064 nm。7 通道 CCD 探测器分光计是用来测量发射光谱,其波长范围为 200~1 000 nm,分辨率为 0.05 nm。与实验仪器配套的分析软件,包括 NIST 元素谱数据库,能够自动识别元素谱。

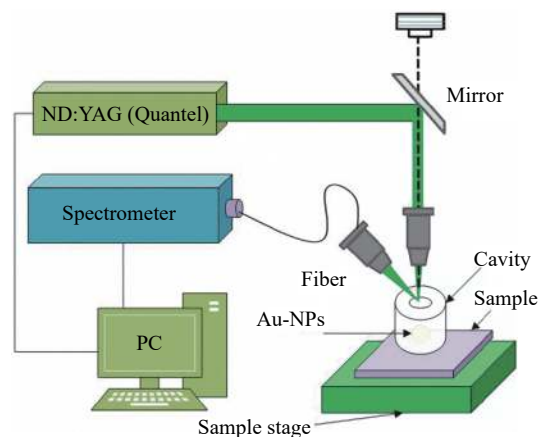


图 1 实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

样品控制台可以在三维空间中移动到正确的位置,精度为 0.8 μm。激光烧蚀后光谱仪的启动时间可通过软件设定。纳米金粒子的直径分别为 10、20、30 nm(1 mg/ml)。实验所用样品为 99% 纯铜。

实验过程中,首先将样品放在实验台上,调整其位置,确保样品表面纹理清晰,设置相应的参数,包括

激光能量、延时、光斑直径等。然后用光谱仪采集激光烧蚀样品等离子体的发射光谱,同时用计算机软件分析其光谱强度。

每次实验前,用 1 组激光清洗样品表面,去除表面的氧化物等杂质,保证样品表面的均匀性。当样品在空气中被烧蚀时,每个点清洗 5 次,烧蚀 1 次,5 个点数据的平均值为空气中烧蚀样品的光谱强度值。当纳米金粒子进行作用时,先对 1 个点清洗 5 次,然后滴 1 滴纳米金溶液,待干燥后再烧蚀 1 次,5 个点实验平均值作为纳米金粒子作用下的光谱强度值,当腔体进行作用时,先对 1 个点清洗 5 次,然后在腔体中心被清洗点处烧蚀 1 次,5 个点实验平均值作为腔体作用下的光谱强度值。为了保证重复性,激光应打在腔体中心对样品处进行烧蚀,当纳米金粒子结合柱形腔体同时作用时,纳米金粒子必须滴在腔体中心被清洗的点上,以确保实验的准确性。

2 结果讨论

2.1 最优尺寸腔体

通过施加腔体约束可使等离子体发射光谱得到增强,原因是由于腔体墙反射冲击波压缩等离子体引起的。不同直径和高度的柱形腔体,对冲击波的压缩作用不同,使得腔体对等离子体光谱的影响也不同。为了获得最优直径与高度的柱形腔体,文中使用了不同直径和不同高度的柱形腔体对铜样品等离子体进行约束,设定激光能量为 30 mJ,延时时间为 1 μ s,光斑直径为 200 μ m。图 2 显示了不同直径和高度的腔体约束与发射光谱强度之间的关系。图 2(a) 描绘了铜样品等离子体在不同直径 ($H=1$ mm, $D=2, 3, 4, 5, 6$ mm) 腔体约束下的发射谱线强度(铜 510.5 nm, 515.3 nm 和 521.8 nm),从图 2(a) 中可以看出,在 5 mm 的直径腔体约束下,光谱发射强度最大。在图 2(b) 中,以不同高度 ($D=5$ mm, $H=1, 2, 3, 4, 5, 6$ mm) 腔体对等离子体进行约束,结果显示,在直径 5 mm,高度 4 mm 的腔体约束下,光谱发射强度最大。通过以上实验可知,腔体的最优尺寸为直径 5 mm,高度 4 mm。在该尺寸腔体约束下进行实验,光谱增强效果最好。

文中将直径为 5 mm、高度为 4 mm 的腔体定义

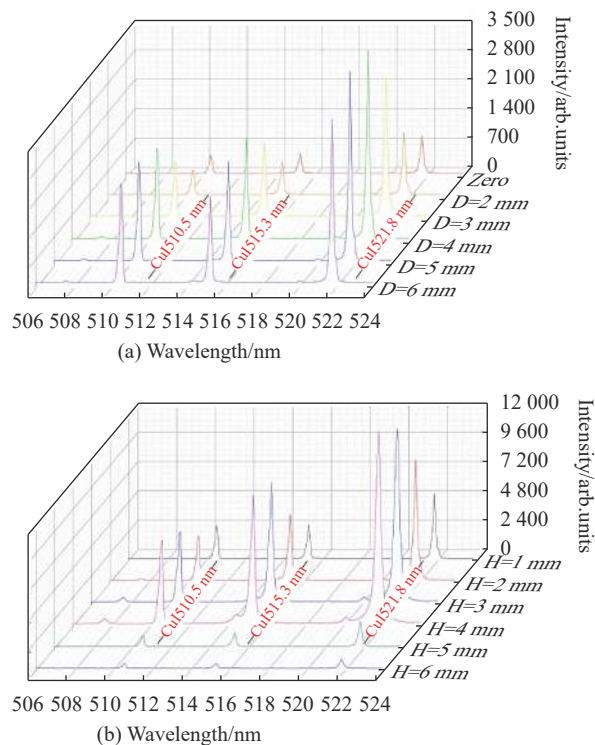


图 2 不同直径 (a) 与不同高度 (b) 腔体作用下波长为 506~524 nm 光谱强度

Fig.2 Spectra intensity with the wavelength of 506-524 nm with (a) different diameter and (b) different height

为最优尺寸腔体,下文所述腔体都是指最优尺寸腔体。

2.2 最优粒径纳米金

样品表面上的杂质颗粒由于导热系数低、尺寸小,可以降低样品的击穿阈值,从而局部提高激光的辐照度。如果两种固体样品同时被激光烧蚀,击穿阈值较低的固体首先会被激光击穿,这样可以提高两种固体接触区域的温度,从而激发样品产生更多的等离子体,这样可以增强样品等离子体的发射光谱强度。

纳米金粒子增强样品发射光谱主要是由于粒子烧蚀阈值低,粒子的击穿阈值与粒子的尺寸有关,因此研究了不同尺寸的纳米金粒子对发射光谱的影响。

图 3 为不同粒径纳米金粒子作用下,铜样品等离子体的光谱发射强度变化的情况。采用 30 mJ 的激光能量,延时时间为 1 μ s,光斑直径为 200 μ m,分别对波长为 510.5、515.3、521.8 nm 的谱线进行分析。

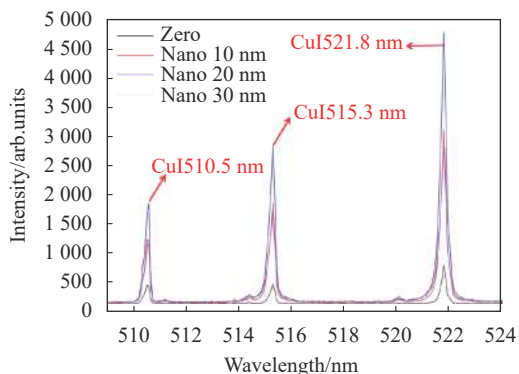


图 3 不同粒径纳米金作用下铜谱线光谱强度

Fig.3 Spectral intensities for the wavelengths of Cu under different size of Au-NPs

在相同粒径纳米金作用下，521.8 nm 的波长增强最强。粒径为 20 nm 的纳米金作用下的增强效果最明显。

通过以上分析，可以得到纳米金粒径为 20 nm 时光谱增强效果最好。文中将粒径为 20 nm 的纳米金粒子定义为最优尺寸的纳米金粒子，下面提到的纳米金粒子都为最优尺寸的纳米金粒子。

2.3 增强因子

为了研究纳米金粒子与柱形腔体联合作用对等离子体发射光谱的影响，文中在无约束作用、纳米金粒子作用、柱形腔体作用以及柱形腔体与纳米金粒子联合作用下，对铜样品等离子体发射光谱进行了测量与研究。选取铜 515.3 nm 为特征谱线进行分析，用增强因子来描述等离子体光谱增强效果，文中定义增强因子为相同实验设置条件下有约束的光谱强度与无约束的光谱强度之比。图 4 显示了不同条件(纳米金粒子作用、柱形腔体作用、柱形腔体与纳米金联合作用)下增强因子随激光能量变化的关系。从图 4 中可以看出，纳米金粒子作用、柱形腔体作用以及柱形腔体与纳米金联合作用下光谱强度都得到了增强，柱形腔体的增强效果优于纳米金粒子增强效果，联合作用下增强效果最明显。随着激光能量的增加，不同约束增强因子呈现先增加后减小的趋势，激光能量大约在 40 mJ 时，增强效果最好，40 mJ 之后呈现递减趋势。这说明纳米金粒子与柱形腔体联合作用时，增强效果并不是简单的叠加。当激光能量为 20~40 mJ 时，增

强因子增加，这是因为随着激光强度的增加，使得样品的烧蚀度增加，产生了更强的等离子体，在 40 mJ 之后，增强因子呈现递减，这很可能是由于纳米金粒子的数量有限，当达到一定的能量时，纳米金粒子的烧蚀已经接近完成，进一步增加脉冲能量并不能激发更多的等离子体。另一方面，随着激光能量的增加，等离子体的电子密度增大，通过逆韧致辐射减弱了激光作用于样品的能量，使得增强因子减小。设定激光能量为 40 mJ，延迟时间为 1 ms，光斑直径为 200 μm 时，不同约束下铜样品等离子体谱线 Cu: 515.3 nm 的增强因子分别为 7.3、20.6、31.3。

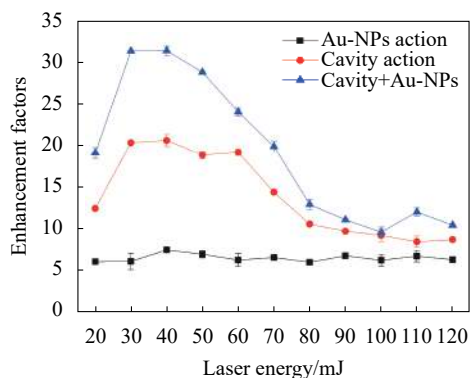


图 4 不同约束下铜 (Cu:515.3 nm) 谱线增强因子

Fig.4 Enhancement factor under different confinement (Cu:515.3 nm)

2.4 电子温度

在 LTE 条件下，忽略谱线的自吸收效应，等离子体的电子温度由公式 (1) 确定：

$$\ln \frac{\lambda_{mn} I_{mn}}{g_m A_{mn}} = -\frac{E_m}{k_b T} + C \Theta \quad (1)$$

式中： m 与 n 分别代表跃迁的上下能级； I_{mn} 为发射光谱相对强度； λ_{mn} 为波长； A_{mn} 为跃迁概率； E_m 为能量； g_m 为高能级统计权重； k_b 为玻尔兹曼常数； T 为电子温度。在目前实验条件下，可以利用铜谱线 (Cu: 510.5 nm, 515.3 nm, 521.8 nm 与 578.1 nm) 来确定电子温度。 E_m 、 A_{mn} 与 g_m 可以从 NIST 库中查到。

图 5 为不同作用条件下，电子温度随积分时间的变化关系。图 5(a) 为无约束条件下，电子温度随延迟时间变化的关系图。由于等离子体的电子温度主要由电子在跃迁过程中吸收的光子能量决定^[14]，纳米金粒子是通过降低样品击穿阈值来达到增强光谱的目的，所以纳米金粒子作用对电子温度的影响并不显

著,如图 5(b)所示。图 5(c)显示了在柱形腔体约束下,电子温度随积分时间变化的关系图,等离子体的产生伴随着冲击波的产生,冲击波通过腔体墙反射压缩等离子体导致粒子密度增大,进而增加了粒子之间的碰撞次数,促进能量吸收,从而提高等离子体的温度。在图 5(d)中,电子温度波动很大,这是因为铜线 521.8 nm 在纳米金粒子与柱形腔体的联合作用下,谱

线强度饱和,使光谱强度显示值相对降低,导致计算出的电子温度下降,进而导致电子温度变化趋势的波动。图 5 整体上看,电子温度随延迟时间呈现先增加后减小的趋势,这是因为等离子体的产生也需要一定的时间,当产生的等离子体达到最大值后,随着时间的延迟,逐渐消失,使得电子温度随延迟时间呈现先增加后减小的趋势。

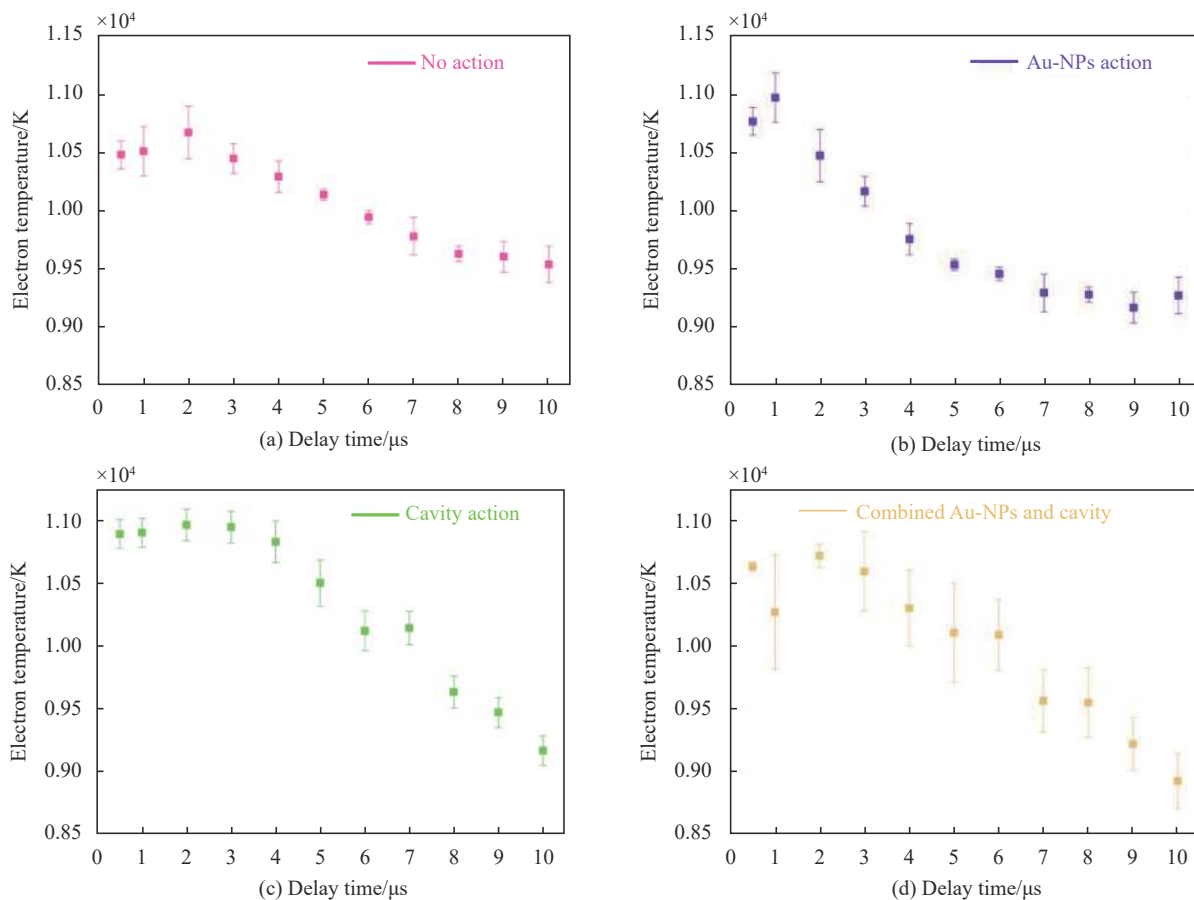


图 5 不同约束下电子温度随延迟时间变化

Fig.5 Electron temperature vs the delay time under different confinements

2.5 信噪比

信噪比是描述激光诱导击穿光谱技术灵敏度的最重要参数之一。文中选取谱线 Cu: 515.43 nm 为特征谱线,信号强度的积分值为信号值,信号周围相等波段积分值为噪声值,二者之比即为信噪比。在不同约束条件下,设定延迟时间为 1 ms,改变激光脉冲能量,计算铜样品等离子体光谱信噪比结果如图 6 所示。从图 6 可知,随着激光能量的增加,等离子体光谱的信噪比整体上呈现先增大后减小的现象。当激

光能量为 50 mJ 时,信噪比达到最大,这是因为当激光能量较小时,背景噪声有相对较快的增加速度,随着激光能量的增加,背景值变化相对缓慢,信号值变化相对快,信噪比升高,当激光能量达到一定值,信号值接近饱和,激光能量的增加会使背景噪声也增加,信噪比下降。在同一激光能量下,纳米金粒子作用、腔体约束都能提高信噪比,腔体约束优于纳米金作用,二者联合作用下,信噪比最佳。

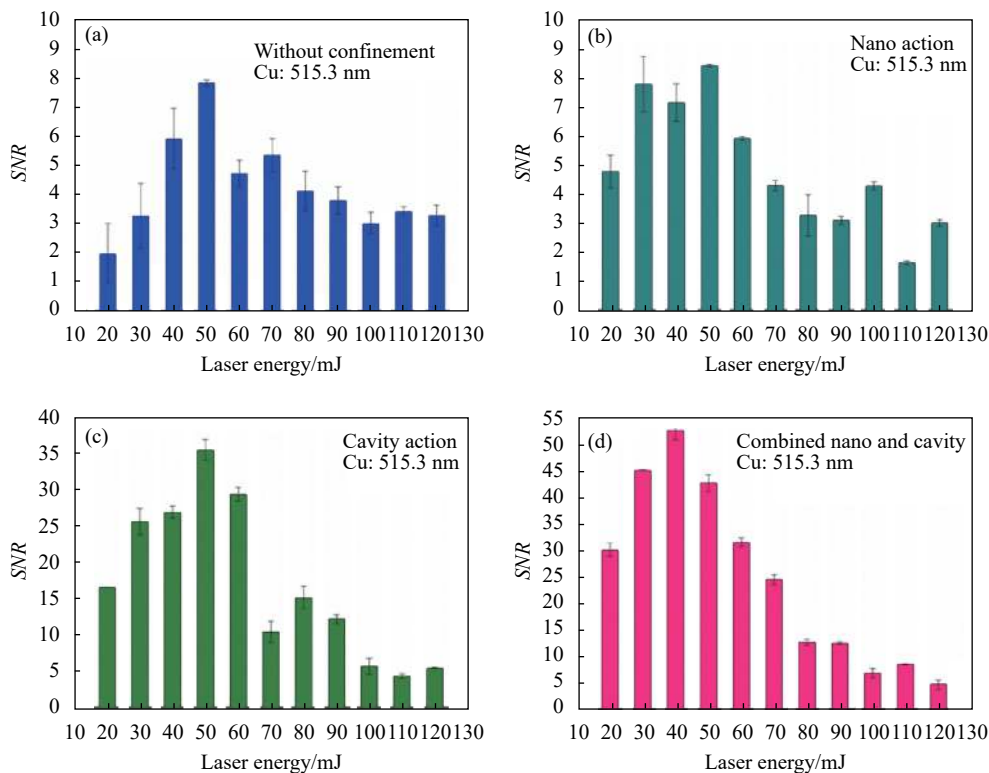


图 6 不同作用下信噪比随激光能量变化

Fig.6 SNR varying with laser energy under different actions

3 总 结

针对柱形腔体与纳米金粒子联合作用增强铜样品等离子体发射光谱强度等问题,文中首先在实验中获得柱形腔体的最优尺寸为直径 5 mm,高度 4 mm;纳米金的最优粒径为 20 nm。在最优柱形腔体与最优粒径纳米金作用下,对光谱强度、电子温度、信噪比等参数进行了分析研究。与无约束条件相比,纳米金粒子与柱形腔体都能增强光谱强度,增强效果柱形腔体优于纳米金,在联合作用下,光谱增强效果最好,增强因子可达 31.3。柱形腔体约束作用对电子温度有明显的影响,而在纳米金单独作用下,电子温度变化不大,在联合作用下,部分谱线出现光谱强度饱和现象,使计算出的电子温度波动很大。光谱信噪比随激光能量的变化显示,当激光能量为 50 mJ 时,信噪比达到最大值,二者共同作用下,信噪比达到最佳。针对柱形腔体与纳米金粒子联合作用增强铜样品等离子体发射光谱强度等问题,还有电子密度、检出限以及定量分析方法等问题没有研究,后续将进一步对这些问题做相应的分析与研究。

参考文献:

- [1] Ren Jia, Gao Xun. Detection of heavy metal Pb in soil by filament-nanosecond laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Opt Precision Eng*, 2019, 27(5): 1069-1074. (in Chinese)
任佳, 高勋. 飞秒细丝-纳秒激光诱导击穿光谱技术对土壤重金属Pb元素检测[J]. *光学精密工程*, 2019, 27(5): 1069-1074.
- [2] Li Xiongwei, Wang Zhe, Liu Hanqiang, et al. Quantitative analysis of heat value of coal by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 46(7): 0734001. (in Chinese)
李雄威, 王哲, 刘汉强, 等. 基于激光诱导击穿光谱的燃煤热值定量分析[J]. *红外与激光工程*, 2017, 46(7): 0734001.
- [3] Wang Xianshuang, Guo Shuai, Xu Xiangjun, et al. Fast recognition and classification of tetrazole compounds based on laser-induced breakdown spectroscopy and raman spectroscopy [J]. *Chinese Optics*, 2019, 12(4): 888-895. (in Chinese)
王宪双, 郭帅, 徐向君, 等. 基于激光诱导击穿光谱和拉曼光谱对四唑类化合物的快速识别和分类实验研究[J]. *中国光学*, 2019, 12(4): 888-895.
- [4] Li An, Wang Liangwei, Guo Shuai, et al. Advances in signal enhancement mechanism and technology of laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Optics*, 2017(5): 101-

- 122+185. (in Chinese)
李安, 王亮伟, 郭帅, 等. 激光诱导击穿光谱增强机制及技术研究进展[J]. 中国光学, 2017(5): 101-122+185.
- [5] Wang Weidong, Wen Ming, Wang Diangkai, et al. Study on the flow characteristics of interaction of the laser induced plasma hot core and shock wave[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(8): 0806002. (in Chinese)
王伟东, 文明, 王殿恺, 等. 激光等离子体热核与激波相互作用的流动特性研究[J]. 红外与激光工程, 2019, 48(8): 0806002.
- [6] Li Yeiqu, Sun Chenglin, Li Qian, et al. Analysis of the heavy metals in atmospheric particulate matter using dual-pulsed laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(10): 1005006. (in Chinese)
李业秋, 孙成林, 李倩等. 大气颗粒物中重金属的双脉冲激光诱导击穿光谱研究[J]. 红外与激光工程, 2019, 48(10): 1005006.
- [7] Chen Jinzhong, Ma Ruiling, Chen Zhenyu, et al. Enhancement effect of carbon chamber confinement on laser plasma radiation [J]. *Opt Precision Eng*, 2013, 21(8): 1942-1948. (in Chinese)
陈金忠, 马瑞玲, 陈振玉, 等. 碳室约束对激光等离子体辐射的增强效应[J]. 光学 精密工程, 2013, 21(8): 1942-1948.
- [8] Yang Yanwei. Study on the quantitative analysis of magnetic field-enhanced LIBS [J]. *Laser & Infrared*, 2019, 49(8): 945-949. (in Chinese)
杨彦伟. 磁场约束提高LIBS定量分析精度研究[J]. 激光与红外, 2019, 49(8): 945-949.
- [9] Ahmed R, Akthar M, Jabbar A, et al. Signal intensity enhancement by cavity confinement of laser-produced plasma [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2019, 47(3): 1616-1620.
- [10] De Giacomo A, Gaudiuso R, Koral C, et al. Nanoparticle enhanced laser-induced breakdown spectroscopy of metallic samples [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(21): 10180-10187.
- [11] Zhao Xiande, Dong Daming, Jiao Leizi, et al. Detection of pesticide residues on apple based on nanoparticle-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(7): 2210-2216. (in Chinese)
赵贤德, 董大明, 矫雷子, 等. 纳米增强激光诱导击穿光谱的苹果表面农药残留检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(7): 2210-2216.
- [12] Hou Z, Wang Z, Liu J, et al. Combination of cylindrical confinement and spark discharge for signal improvement using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2014, 22(11): 12909-12914.
- [13] Guo Jin, Shao Junfeng, Tang Tingfeng. Optimization of distances between the target surface and focal point on spatially confined laser-induced breakdown spectroscopy with a cylindrical cavity [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(2): 367-372.
- [14] Tang Huijuan, Hao Xiaojian, Hu Xiaotao. Spectral characteristics of laser-induced plasma by combining nanoparticles and magnetic field confinement on Cu [J]. *Optik*, 2018, 114: 625-631.



第一作者简介: 张丽丽 (1987-), 女, 讲师, 博士生, 研究方向为物理光谱分析, 现任吕梁学院物理系大学物理教研室主任, 发表学术论文 10 余篇, 其中被 SCI、EI 收录收录 4 篇, 北大核心 1 篇。申请专利 2 项, 全国高校青年教师物理基础讲课竞赛荣获山西赛区二等奖 3 次, 指导学生参加全国大学生讲课竞赛荣获山西省省二等奖 3 项。Email: Sxllxyzll@163.com