

激光诱导击穿光谱微区分析的研究应用进展

孙兰香^{*1,2,3} 汪为^{1,2,3,4} 田雪咏⁵ 张鹏^{1,2,3,4} 齐立峰^{1,2,3} 郑黎明^{1,2,3}¹(中国科学院沈阳自动化研究所, 沈阳 110016) ²(中国科学院机器人与智能制造创新研究院, 沈阳 110016)³(中国科学院网络化控制系统重点实验室, 沈阳 110016) ⁴(中国科学院大学, 北京 100049)⁵(新松机器人自动化股份有限公司中央研究院, 沈阳 110168)

摘 要 激光诱导击穿光谱微区分析通常是指利用紧聚焦激光束在微米尺度范围对样品表面进行分析的技术。相比于常规激光诱导击穿光谱分析,微区分析可以在更小范围、更少样品的情况下提供更加被分析样品丰富的形态、结构、含量信息,因而应用领域广泛。本文介绍了激光诱导击穿光谱微区分析在激光源选择以及光路系统结构方面的应用状况,综述了其在金属、半导体、动植物等领域的应用研究进展,讨论了目前存在的问题,对发展前景和发展方向进行了展望。

关键词 激光诱导击穿光谱; 微区分析; 烧蚀弹坑; 偏析; 评述

1 引言

微区分析,即对微小样品区域化学成分的分析,是分析化学领域的一个重要分支。在激光诱导击穿光谱(LIBS)系统中,微区分析目前还没有明确定义,所烧蚀弹坑的空间分辨率一般在100 μm以内。在累计10个脉冲内,对于Na、Mg元素的检出限可以达到2~100 mg/g,而对于Cu、Si、Ni、Mn、Fe、Al等元素的检出限一般为0.01%~2%^[1~5]。电子束微区分析技术^[6~8]是国际上最普遍采用的微区分析技术,代表性的有电子探针或扫描电镜X射线能谱分析仪,能够给出精细的化学组成信息,但是仅适合小区域样本的分析。随后发展起来的微区分析技术还有离子探针(SIMS)^[9~11]、质子探针(SPM)^[12~14]、同步辐射X射线探针(SRXRM)^[15~17]、激光剥离电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)^[18~20]等技术。SIMS、SPM和SRXRM的设备价格昂贵,对实验环境要求苛刻,使用和运行维护费用高。LA-ICP-MS虽然成本及使用维护费用相对低廉,但由于其需要ICP-MS部分,体积仍然较大。这些技术分析速度慢,样品制备繁琐,且大部分需要高真空环境,无法实现在线检测。

激光诱导击穿光谱微区分析(Micro-laser-induced breakdown spectroscopy,简称MicroLIBS或μLIBS)技术,具有分析速度快、空间分辨率高、分析物质广泛、样品制备简单、使用方便等优点,能够弥补其它常规方法的不足,近年来得到研究者的高度关注^[21]。激光与物质相互作用的微观机理很复杂^[22~25],所产生的等离子体不仅与激光波长^[26,27]、激光的偏振态^[28~31]、激光的能量^[32~34]、激光在样品表面的离焦深度^[35]有关,还与材料表面的物理特性^[36,37]、环境气体^[1,38,39]等因素有关。在具体的微区分析过程中,由于激光烧蚀样品的质量少,烧蚀形成的等离子体的生命周期短,大大增加了信号的检测难度^[40~45],而且在保证光谱信号稳定性以及分析结果的一致性方面存在更大困难。本文对μLIBS技术目前发展的状况进行了介绍和总结,对未来的发展方向和发展前景进行了展望。

2 基本原理

在μLIBS测定中,将达到一定阈值(一般为GW/cm²以上)的激光束聚焦在样品表面,样品表面吸收激光的能量,蒸发、汽化、电离,最终形成等离子体^[46];等离子体中的原子、离子会以光的形式向外辐

2018-03-11 收稿;2018-08-13 接受

本文系国家重点研发计划项目(No. 2017YFF0106202)、国家自然科学基金项目(No. 61473279)、中国科学院前沿科学重点研究计划项目(No. QYZDJ-SSW-JSC037)和中国科学院青年创新促进会项目资助

* E-mail: sunlanxiang@sia.cn

射能量,根据各元素所产生的特征谱线的波长和强度就能测定样品中所含物质的种类和含量^[47~51]。

在 μLIBS 的研究中,激光烧蚀弹坑的形貌和特征光谱信号的有效探测是关注的重点。由于激光光束一般为高斯光束,根据光学衍射极限理论,激光光束经“理想”透镜聚焦后在样品表面形成的焦斑的直径表达式为^[52]:

$$d = 4\lambda f / \pi D \quad (1)$$

其中, λ 为激光波长, f 是透镜焦距, D 为激光的通光直径。

由公式(1)可见,采用短波长、宽束腰的激光以及短焦距透镜,会更有利于减小聚焦焦斑。但是,激光烧蚀弹坑的尺寸并不完全取决于激光聚焦的焦斑,还与激光与物质之间相互作用时产生的热效应密切相关。而这种热效应依赖于激光能量、脉冲宽度、以及靶材的物理化学性质,实际烧蚀弹坑的尺寸常大于理论焦斑数值^[52,53]。此外,由于飞秒激光的非线性效应,该公式可能不适用。

3 μLIBS 系统结构对弹坑空间分辨率的影响

图 1^[54]展示了 μLIBS 系统的基本结构。其中,影响烧蚀弹坑空间分辨率的关键组成部分是激发源和光路系统^[50,55]。

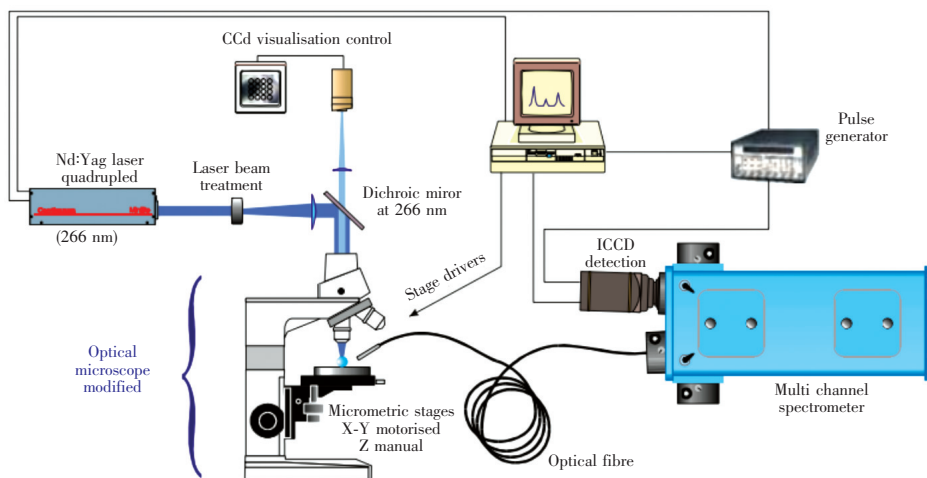


图 1 激光诱导击穿光谱微区分析设备的基本结构^[54]

Fig. 1 Illustration of basic structure of micro-laser-induced breakdown spectroscopy (MicroLIBS or μLIBS) equipment^[54]

3.1 激发源

在微区分析中,固体激光器使用和维护方便,因而到应用广泛。常用的固体激光器有灯泵固体激光器 (Flash lamp pumped solid state lasers, FLPSS)^[56] 和半导体泵浦固体激光器 (Diode pumped solid state laser, DPSS)^[57]。FLPSS 激光器输出能量大,一般通过光阑或能量衰减器对激光光束进行处理,能量损失大。DPSS 激光器光束质量好,重复频率和能量转换效率高,更有利于形成小尺寸的烧蚀坑,因而在 μLIBS 的应用中更普遍,也更具有发展前景。

纳秒脉冲激光器价格低廉,技术成熟,在 LIBS 系统及 μLIBS 系统中的应用最普遍。在以纳秒脉冲激光作为激发源的系统中,波长是影响烧蚀弹坑尺寸的重要因素。杨春等^[45]利用波长为 1064 nm 的纳秒激光器对 34CrNiMo6 钢中的 MnS 夹杂物和重轨钢中的 Si-Al-Ca-Mg 复合夹杂物进行表征,所得到的烧蚀弹坑直径约为 80 μm ,烧蚀深度约为 1 μm 。由公式(1)可知,短波长激光有利于减小弹坑的尺寸。此外,激光与物质相互作用过程中,短波长激光光子能量较大,在大部分物质中更容易被吸收,在靶材料表面所形成的等离子体中,反射透射现象比长波长激光弱,因而对烧蚀坑周围的形貌改变较小^[58]。西班牙马拉加大学 Hidalgo 等^[59]利用波长为 337.1 nm 的纳秒氮气激光器,在太阳能电池板上得到的最小弹坑为 40 μm 。Fabre 等^[60]利用激光能量为 4 mJ、波长为 266 nm 的纳秒激光器对珊瑚骨骼进行了分

析,所获得的最小弹坑为 5 μm 。Menut 等^[54]在导体和半导体上都实现了 3 μm 的弹坑分辨率,采用的激光波长为 266 nm。

超短脉冲(皮秒、飞秒)是实现高分辨率弹坑的有力手段,在 μLIBS 系统中更具有应用潜力。由于皮秒、飞秒等超短脉冲激光功率密度大、作用时间短,在焦斑处产生的热来不及向周围扩散,能有效减少热影响区域,有利于提高烧蚀效率和空间分辨率。特别是对于飞秒激光器,烧蚀坑大小可与光斑尺寸基本保持一致^[61],可视为“冷烧蚀”^[58,62~64],在微区分析中的应用日趋广泛。Gornushkin 等^[65]首次使用皮秒微片激光器,在激光波长 1064 nm、脉宽 550 ps、脉冲能量 7 μJ 条件下,在 Si、Pb 薄板上得到的弹坑直径分别为 10 和 15 μm ,烧蚀深度分别为 12 和 18 μm 。Cravetchi 等^[66]使用掺 Ti 的蓝宝石飞秒激光器对铝合金样品微区分析,激光的能量为 0.2 ~ 60.0 μJ ,脉宽为 130 fs,波长为 800 nm,所得弹坑的直径约 10 μm 。Wessel 等^[67]利用波长 800 nm、脉宽 35 fs 的飞秒激光对 AlTi 合金中的微裂带进行了分析,所获得的弹坑直径小于 2 μm 。基于飞秒激光器独特的性能,在亚微米尺度研究方面,Hwang 等^[68]利用波长 400 nm、脉宽 100 fs 的激光,在铬薄膜上实现的最小弹坑直径为 470 nm。Zorba 等^[69]利用波长 400 nm、脉宽 100 fs 的激光,在透明的云母基体上探测到了 Na 元素和 K 元素的发射谱线,最小弹坑直径为 450 nm。Assion 等^[70]在对向日葵叶片 Ca^{2+} 分布研究中,采用波长 790 nm、脉宽 30 fs 的激光,获得的最小弹坑直径低至 100 nm。

为了获得更高的光谱信号强度以及更低的检出限,研究者在单脉冲激光诱导击穿光谱的基础上,开发了双脉冲 μLIBS 技术。Grassi 等^[71]利用纳秒双脉冲 LIBS 测量了欧元硬币中 Cu、Ni、Zn 等元素的三维分布,所得到的弹坑直径为 40 μm 。Pagnotta 等^[72]采用双脉冲 LIBS 对古罗马混凝土中 Na、Mg、Al、Si 等元素的分布做了研究,所获得的弹坑直径为 20 μm 。为了进一步提高 μLIBS 的分析性能,双脉冲 μLIBS 系统结构中进一步结合了超短脉冲激光。王福娟等^[73]将一台脉宽 30 ps 的激光器进行了分束处理,一束激光经过二倍频后波长为 532 nm,用于烧蚀,并剥离出微量样品,然后利用另一束 1064 nm 的激光对剥离出的样品进行二次激发,所得的烧蚀坑洞的直径小于 10 μm ,且铜原子 324.75 nm 的分析线的强度比单束激光激发增强了 86 倍。Lu 等^[74]提出了一种基于 fs-ns 双脉冲增强信号的方法,对 Si 片进行检测,相比于单脉冲 fs-LIBS 的探测,灵敏度提高了约 300 倍,探测的检出限降低了 30 倍,所获得的弹坑直径小于 2 μm 。

3.2 光路系统

光路系统主要包括激光聚焦光路和等离子体光谱收集光路。与常规 LIBS 系统相比,激光聚焦光路一般集成了光学显微镜系统,主要用于对激光光束紧聚焦,以及对样品分析区域进行放大观察。在实际应用中,为了获得较小焦斑,提高烧蚀弹坑的分辨率,在光路设计中,一方面会通过激光整形扩束系统减小激光的发散角,提高光束质量^[75,76];另一方面选用短焦的显微物镜对光束进行聚焦。

显微物镜克服了单透镜的成像缺陷,其质量直接影响聚焦弹坑的分辨率。高质量的显微物镜已经很完善,其视场中心的分辨率与理论值的区别可忽略不计。根据公式(1),高质量显微物镜的焦距是影响弹坑尺寸的关键参数,与弹坑直径成正比。显微物镜的放大倍数间接反映了焦距长短,通常,放大倍数越大,焦距越短,放大倍数越小,焦距越长。在 μLIBS 实验中,考虑透镜焦长和通光口径等因素,一般在透镜焦长与通光口径之间进行折中选择。Godwal 等^[2]采用波长为 266 nm 的纳秒激光束,通过 10 倍的物镜聚焦后形成一个 10 μm 的光斑,对直径 28 μm 的液滴进行检测,探测到的 Na 元素的检出限为 60 mg/g。Fabre 等^[60]也利用波长为 266 nm 的纳秒激光束,通过 25 倍的聚焦镜头,在珊瑚骨骼上形成的最小弹坑直径为 5 μm 。此外,采用飞秒激光器与近场光学显微镜相结合,能够克服光学衍射极限的限制,而且为飞秒激光提供了紧聚焦条件,可在采集到等离子体发射光谱的前提下获得亚微米级烧蚀坑^[62~70]。

等离子体发射光谱收集方式包括垂直收集和侧位收集^[55]。垂直收集时,激光聚焦与信号收集采用同一物镜完成,光学系统中不可避免地引入了二相色镜或镀膜反射镜。由于显微物镜焦距短,且等离子体信号弱,加大了系统结构设计以及信号采集难度,因而在微区分析中,选用侧位收集更简单易行。此外,由于 μLIBS 的弹坑尺度一般在 1 ~ 100 μm ,样品表面不平整,对实验结果有很大的影响,因此,在搭

建 μ LIBS 系统时,一些系统还会设计焦平面调节装置,保证聚焦平面的一致性^[77]。

4 μ LIBS 的应用研究现状

作为一种高效、方便的光谱分析技术,激光诱导击穿光谱微区分析技术早在 20 世纪 90 年代就有报道,如今其应用已经遍布金属、动植物、半导体及其它多个领域。表 1 列出了 μ LIBS 的研究和应用情况,包括不同应用对象,激光烧蚀弹坑的直径,检出限,激光参数等信息。

表 1 μ LIBS 的基本应用情况
Table 1 Application of μ LIBS technology

样品 Samples	检测元素 Detecting element	激光波长 Laser wavelength (nm)	脉宽 Pulse width	激光能量 Laser energy	最小弹坑直径 Minimum crater diameter	检出限 LOD	参考文献 Reference
铝合金 Aluminium alloy	Cu, Mg, etc.	1064	30 ps		<10 μ m		[73]
低合金钢 Low alloy steel	Mn	532	5 ns	50 μ J	20 μ m	0.10%	[5]
铁 Steel	酸不溶铝 Acidinsol-uble aluminum	1064	5.3 ns		80 μ m		[44]
HP-40 不锈钢 Stainless steel HP-40	Cr, Pb, etc.	532	7 ns	2.2 mJ	20 μ m		[82]
铅、硅、铜薄片 Pb, Si, Cu sheet	Pb, Si, Cu, etc.	1064	550 ps	7 μ J	10 ~ 15 μ m		[65]
AlTi 合金 AlTi alloy	微裂纹带 Microcra-ck zone	800	35fs	100 nJ	<2 μ m		[67]
向日葵茎 Sunflower stem	Ca ²⁺	790	30fs	1 mJ	100 nm		[70]
灯芯草 Juncus effusus L.	Ca, Mg, etc.	1064	3 ~ 5 ns		30 μ m		[75]
太阳能电池板 Solar panels	C	337.1	10 ns		30 μ m		[76]
硅薄膜 Si film	Si	343+ 355	500 fs+6 ns		<2 μ m		[74]
印刷电路板 Printed circuit board	Cu	532	10 ns	5 mJ	25 μ m		[90]
流体 Fluid	Na	266	10 ns	200 μ J	10 μ m	60 mg/kg	[2]
纸 Paper	Ca, Si, etc.	193	10 ns		100 μ m		[92]

4.1 金属分析领域的应用

μ LIBS 在金属分析中的应用主要是对金属元素进行定量分析以及偏析和夹杂的研究。在定量分析方面,由于 μ LIBS 烧蚀的物质的量少,光谱信号弱,受基体的影响,光谱强度波动较大,相比大弹坑更难实现低检出限指标。Rieger 等^[3]利用能量 50 ~ 300 μ J、脉宽 10 ns 的 KrF 激光器对铝合金样品中 Mg、Mn、Si、Cu 等元素进行分析,测得的元素的检出限为 2 ~ 450 mg/g。Freedman 等^[4]利用脉宽 500 ps 的微片激光器对 30 个不同铝合金样品进行定量分析,最小弹坑直径 20 μ m,获得 Fe、Mg、Mn、Ni、Si、Zn 元素的检出限范围为 0.05% ~ 0.14%,Cu 元素的检出限大于 0.3%。Cristoforetti 等^[1]使用脉宽 9 ns 的二极管泵浦 Nd:YAG 激光器,对标准铝合金样品中 Mg、Si、Cu、Ti、Mn 等元素进行了定量分析,检出限为 2 ~ 490 mg/g,弹坑直径 15 μ m。王旭朝等^[5]对低合金钢中 Mn 进行了分析,检出限为 0.1%,弹坑直径 20 μ m。综上,目前 μ LIBS 系统对大部分元素分析的检出限能够达到 10² mg/g 量级,比常规的 LIBS 分析高 1 ~ 2 个数量级。这种差距不仅是因为 μ LIBS 中的等离子体信号弱,而且也与其生命周期短有关。

偏析和夹杂分布状态对金属材料的性能有着重要影响。传统方法中,宏观分析一般先酸蚀样品表面,再利用低倍显微镜观察,适合大工件分析,只能粗略给出缺陷等级;微观分析通常采用电子探针或扫描电镜 X 射线能谱分析仪,能够给出精细的化学组成信息,但是分析的面积很小,仅适合几个平方毫米区域分析。而 μ LIBS 技术可以实现大工件快速的扫描分析,精细化程度堪比电子探针 X 射线能谱分析仪,在此方面的应用备受关注。Bette 等^[78] 在 11 min 内实现了 1 cm $\times$ 1 cm 范围的钢铁样品的 250000 个点的扫描,通过绘制了 O、N、Al、Mn 等元素的分布图,确定了钢铁中氧化物、氮化物等夹杂物的分布。Boué-Bigne^[79] 对钢坯中的 Mn 和 C 元素的偏析进行了分析,所得的 Mn 元素的偏析图如图 2 所示,弹坑最小分辨率为 13 μ m。Boué-Bigne^[80] 还对钢铁样品中的 Si、Mg、Al、Mn、Ca、Ti 的氧化物夹杂进行了分析,相比扫描电镜能谱法,检测时间缩短了 24 倍。Loebe 等^[81] 分析了 Fe、Ti、Cu、Co、Cr、Mn、Si 等元素光谱强度在钨铬钴合金焊料处的瞬态变化,弹坑分辨率为 8 μ m。Wessel 等^[67] 利用飞秒激光对 AlTi 合金中微裂带的扩张进行了分析,弹坑尺寸小于 2 μ m。此外, Pinto 等^[82] 对 HP-40 不锈钢的表面各元素分布进行了分析。

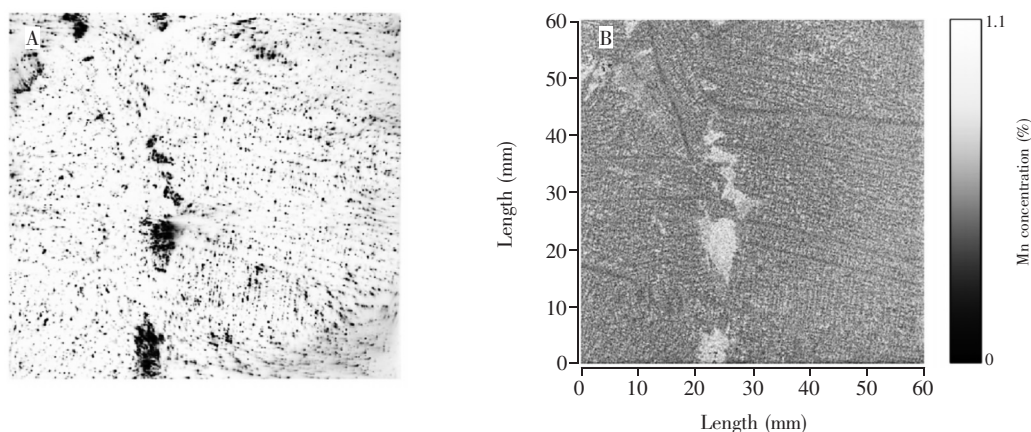


图2 Mn 元素硫印法(A)和 μ LIBS(B) 所得的偏析图^[79]

Fig. 2 Comparison of sulphur print (A) and the Mn μ LIBS map (B)^[79]

钢铁研究总院在钢铁偏析和夹杂表征方面都进行了大量研究。但相比国外而言,弹坑的分辨率大 1~2 个数量级。张勇等^[83] 利用 μ LIBS 技术对钢铁中低合金板坯进行扫描分析,在弹坑直径 100 μ m 条件下绘制了 10 mm $\times$ 10 mm 面积的 C、Si、Mn 等元素的浓度分布图。李冬玲等^[84] 将原位统计分布分析技术与 LIBS 相结合,对热轧高碳 77B 盘条钢中的 C、Mn、Cr、Si 等元素的偏析进行了统计定量分析。杨春等^[44,45] 利用 μ LIBS 对钢中酸不溶铝、MnS 夹杂物及 Si-Al-Ca-Mg 复合夹杂物进行了表征。

4.2 动植物微区分析

对动植物微区分析中,可通过判断动植物组织中元素的分布,研究动植物生长过程中对某些元素的依赖性,从而研究动植物的生长习性。

Assion 等^[70] 比较了 ns-LIBS(激光器脉宽为 6 ns、能量为 30 mJ,波长为 355 nm)和 fs-LIBS(脉冲宽度时间为 30 fs,波长为 790 nm,能量 1 mJ)对向日葵茎干外表皮中 Ca^{2+} 的分布进行了研究。实验表明, Ca^{2+} 的检出限在这两种激光脉冲的作用方式下相当,对于 ns-LIBS,烧蚀的物质的量对于每发激光都有很大的变化,在产生等离子体所需要的激光功率密度下,外周围的表皮细胞全部被摧毁;但在 fs 激光的情况下,连续背景辐射大大减少,并且激光烧蚀阈值大大降低,并能够得到精确的烧蚀形状和烧蚀深度,对细胞没有破坏性,激光烧蚀弹坑所得到的横向分辨率为 100 nm。此实验表明了飞秒激光在对于植物样品分析中的实用性,对于后续分析有很强的借鉴意义。

Liu 等^[75] 通过绘制 Mg、Ca、Ba、Na 元素谱线强度的分布,对来自 12 个地区的灯芯草中矿物质分布进行了研究,为 μ LIBS 在中草药研究中的应用提供了一种新途径。

由于向日葵植株对土壤中的重金属元素具有很强的富集作用,因而,通过对向日葵植株的研究监测土质具有十分重要的意义。Kaiser 等^[85] 探究了 Pb 和 Cd 元素在向日葵叶片中的吸收速率以及其在叶片

上的分布。此外, Kaiser^[86] 和 Galiova^[87] 等研究了向日葵组织中的 Pb 含量的变化对其它营养元素的影响, 结果表明, 随着向日葵组织中铅含量升高, 一些营养元素 (K、Mn) 在植物叶片中的运输和储存会发生很大变化。

在动物组织研究中, Fabre 等^[60] 对珊瑚骨骼纵向剖面进行微区分析, 测得 Mg/Ca 的含量主要在 400 ~ 600 mmol/mol 之间, 并发现 Mg/Ca 和 Sr/Ca 的比值含量有明显的时间依赖性。此方法可用于年代学研究。此外, 李远东等^[43] 利用 μ LIBS 对贝类生物中的 Ca 元素进行了分析, 说明该技术可以对海洋生态系统进行很好的监测。

4.3 半导体上的应用

μ LIBS 在半导体中的应用, 一般是以半导体硅片作为基底, 在微米尺度下检测硅片上元素的分布。Vadillo 等^[76] 利用能量为 3.65 J/cm², 波长为 337.1 nm 的氮气激光器对太阳能电池板表面碳杂质的三维分布进行分析, 所得的弹坑的横向分辨率为 30 μ m。Taschuk 等^[88] 利用能量为 (84 $\pm$ 7) μ J, 脉冲宽度为 120 fs, 波长为 400 nm 的激光对 Si 芯片上的指纹进行了检测, 通过观察 Si 芯片上 Na 和 Si 元素的发射谱线强度, 探测指纹脊形貌 (图 3)。实验还发现, 从指纹上转移的一层油能有效抑制 Si 基底上的信号, 从而提供了一种利用 Si 元素的发射谱探测潜在指纹的方法。此外, 该团队还研究了飞秒激光脉冲在能量低于 15 mJ 时硅片上 Na 元素谱线强度分布的变化, 测得 Na 元素分析最低的单脉冲激光能量为 3.5 μ J^[89]。该方法为侦查案件提供了一种新思路, 但在实际应用中, 还有待进一步研究。

4.4 其它领域的应用

由于 μ LIBS 技术具有强大的灵活性与适应性, 在印刷电路板^[90]、微流体^[2]、脉矿分析^[91]、有害环境^[54,56]、纸张检测^[92]、玻璃缺陷检测^[81,93] 等领域都展现出很好的应用效果。表 1 列出了这些应用的基本情况, 这里不再赘述。需要说明的是, 该方法目前还存在设备昂贵、对材料表面平整度要求高、检出限不理想、光谱信号重现性差等问题, 这些应用也仅在实验研究中被报道, 还未实现商用化^[94,95]。

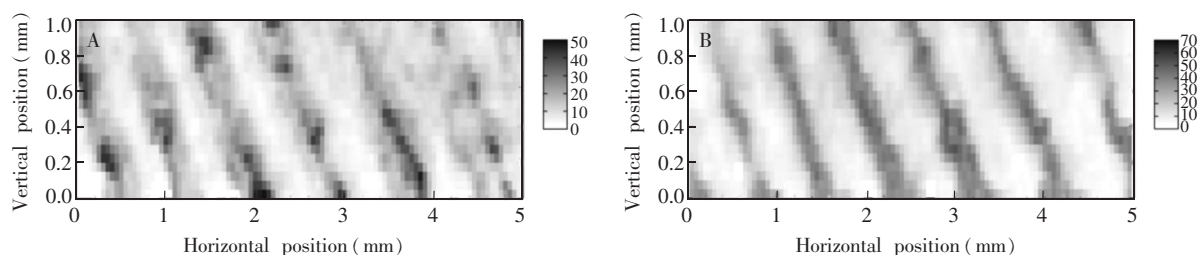


图 3 潜在的指纹分布: (A) Na 光谱信噪比; (B) Si 光谱信噪比^[88]

Fig. 3 Map of latent fingerprint: (A) Na SNR signals and (B) Si SNR signals^[88]

5 结论

与传统微区分析方法相比, 激光诱导击穿光谱微区分析方法具有样品制备简单、对实验环境要求低、适应更广泛的物质分析、使用和运行费用低、分析速度快等优点, 因此备受关注, 并取得了很好的研究成果。这些研究成果主要体现在: (1) 通过超短脉冲激光以及双脉冲 LIBS 等技术, 微区分析的弹坑空间分辨率越来越高, 部分研究可以实现直径 <1 μ m 的弹坑。 (2) 应用领域不断在扩展, 包括各种金属、半导体、动植物、陶瓷、文物等, 通过表面元素的分布分析可以获得偏析、夹杂、指纹、动植物的生长习性和文物的识别判定等应用。

目前, LIBS 微区分析研究还存在一些问题。首先, 在微米空间尺度下, 定量分析精度需要进一步提高。在微米尺度下, 因样品表面的粗糙度、平整度以及均匀性都对微等离子体的形成产生重大影响, 所以基体效应更明显。但到目前为止, 在此方面的研究成果还很少。在缺少这些理论依据的情况下, 样品处理流程没有标准化, 导致实际应用中信号的重复性难以保障。其次, 微区分析的检出限需要进一步下降。由于微区分析下所激发的物质的量相对少, 等离子体发射信号弱, 因此元素浓度的检出限相比常规

分析通常高1个数量级以上,导致微量元素的探测很困难。第三,非平面结构件的分析还需要开展研究。直线斜面的扫描分析可以用自动对焦维持信号的一致性^[77],但对于非直线斜面的扫描分析是更广泛的一种应用,如金属结构件、骨骼、陶瓷等,这些非平面应用的信号一致性问题非常值得研究。

References

- 1 Cristoforetti G, Legnaioli S, Palleschi V, Salvetti A, Tognoni E, Benedetti P A, Brioschi F, Ferrario F. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2006**, 21(7): 697–702
- 2 Godwal Y, Taschuk M T, Lui S L, Tsui Y Y, Fedosejevs R. *Laser Particle Beams*, **2008**, 26(1): 95–104
- 3 Rieger G W, Taschuk M, Fedosejevs R, Tsui Y Y. *Appl. Spectrosc.*, **2002**, 56(6): 689–698
- 4 Freedman A, Jr F J I, Wormhoudt J C. *Spectrochim. Acta B*, **2005**, 60(7-8): 1076–1082
- 5 WANG Xu-Chao, HAO Zhong-Qi, GUO Lian-Bo, LI Xiang-You, ZENG Xiao-Yan, LU Yong-Feng. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2017**, 37(4): 1254–1258
王旭朝, 郝中骐, 郭连波, 李祥友, 曾晓雁, 陆永枫. 光谱学与光谱分析, **2017**, 37(4): 1254–1258
- 6 Young C H, Moch J G, Johnson S S, Luo Z P. *Microsc. Microanal.*, **2016**, 22(S3): 452–453
- 7 Imashuku S, Wagatsuma K. *Rev. Sci. Instrum.*, **2017**, 88(2): 023117
- 8 Hristu R, Stanciu S G, Tranca D E, Stanciu G A. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 346: 342–347
- 9 Lan Z, Li X H, Zhu M, Li Q L. *Precambrian Res.*, **2015**, 263: 123–141
- 10 Reshma P S, Shailashree V T, Acharya S, Aithal P S. *Inter. J. Technol. Manag.*, **2016**, 5(7): 771–787
- 11 Kim K J, Moon D W. *Surf. Interface Anal.*, **2015**, 26(1): 9–16
- 12 Ménez B, Philippot P, Foriel J, Simionovici A, Bonnonmosbah M, Bohic S. *J. Infect. Dis.*, **2017**, 132(3): 256–261
- 13 Lapin A S, Rebrov V A, Kolin'ko S V, Salivon V F, Ponomarev A G. *Tech. Phys.*, **2016**, 61(9): 1411–1417
- 14 Jeynes J C G, Jeynes C, Palitsin V, Townley H E. *Nanotechnology*, **2016**, 27(28): 285103
- 15 Sun D R, Xu G L, Zhang B B, Du X Y, Wang H, Li Q J, Zhou Y F, Li Z J, Zhang Y, He J. *J. Synchrotron Radiat.*, **2016**, 23(3): 830–835
- 16 Adams M S, Dillon C T, Vogt S, Lai B, Stauber J, Jolley D F. *Environ. Sci. Technol.*, **2016**, 50(16): 8827–8839
- 17 Osawa H, Ohkochi T, Fujisawa M, Kimura S, Kinoshita T. *J. Synchrotron Radiat.*, **2017**, 24(3): 560–565
- 18 Chen W T, Zhou M F, Li X, Gao J F, Hou K. *Ore Geol. Rev.*, **2015**, 65: 929–939
- 19 George L, Cook N J, Ciobanu C L, Wade B P. *Am. Mineral.*, **2015**, 100(2-3): 548–569
- 20 Liu P P, Zhou M F, Chen W T, Gao J F, Huang X W. *Ore Geol. Rev.*, **2015**, 65: 853–871
- 21 Guo Hong-Li, Lin Qing-Yu, Wang Shuai, Xu Tao, Guo Guang-Meng, Tian Di, Duan Yi-Xiang. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2016**, 44(11): 1639–1645
郭红丽, 林庆宇, 王帅, 许涛, 郭广盟, 田地, 段忆翔. 分析化学, **2016**, 44(11): 1639–1645
- 22 Popov Y, Galstyan A, Mota-Furtado F, O'mahony P F, Piroux B. *Eur. Phys. J. D*, **2017**, 71(4): 93
- 23 Borisenko L A, Koutsenko A V, Mikhailov Y A, Nikitina L A, Orekhov A S, Sklizkov G V, Chekmarev A M. *J. Russian Laser Res.*, **2016**, 37(4): 374–381
- 24 Torrisi L. *Radiat. Effects Defects Solids*, **2015**, 170(4): 239–240
- 25 Rao S V. *Pramana*, **2014**, 82(1): 97–109
- 26 Shaikh N M, Hafeez S, Rashid B, Baig M A. *Eur. Phys. J. D*, **2007**, 44(2): 371–379
- 27 Scaffidi J, Pearman W, Carter J C, Angel S M. *Appl. Spectrosc.*, **2006**, 60(1): 65–71
- 28 LI Zhi-Ming, WANG Xi, NIE Jin-Song. *Acta Phys. Sin.*, **2017**, 66(10): 191–197
李志明, 王玺, 聂劲松. 物理学报, **2017**, 66(10): 191–197
- 29 Liu Y, Singha S, Witt T E, Cheng Y, Gordon R J. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 93(16): 161502
- 30 Zhao Y, Singha S, Liu Y, Gordon R J. *Optics Lett.*, **2009**, (No. 4): 494–496
- 31 Penczak J S, Gordon R J, Liu Y. *Optics Lett.*, **2010**, 35(2): 112–114
- 32 Vadillo J M, Garcia C C, Alcantara J F, Laserna J J. *Spectrochim. Acta B*, **2005**, 60(7): 948–954
- 33 Cabalin L M, Laserna J J. *Spectrochim. Acta B*, **1998**, 53(5): 723–730
- 34 Russo R E, Mao X L, Liu C, Gonzalez J. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2004**, 19(9): 1084–1089

- 35 XIN Yong, SUN Lan-Xiang, CONG Zhi-Bo, YANG Zhi-Jia. *Metallurgical Analysis*, **2012**, 32(10): 16–20
辛 勇, 孙兰香, 丛智博, 杨志家. 冶金分析, **2012**, 32(10): 16–20
- 36 Mora A, Fonseca J, Martins J, Steigergarção A. *Inter. Symposium Image Signal Proc.*, **2003**, 1: 341–346
- 37 Delucia F C, Samuels A C, Harmon R S, Walters R A, Mcnesby K L, Lapointe A, Winkel R J, Miziolek A W. *IEEE Sensors J.*, **2005**, 5(4): 681–689
- 38 ZHENG Xian-Feng, TANG Xiao-Shuan, FENG Er-Yin, YANG Rui, JI Xue-Han, CUI Zhi-Feng. *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics*, **2002**, 19(3): 267–271
郑贤锋, 唐晓闫, 凤尔银, 杨 锐, 季学韩, 崔执凤. 原子与分子物理学报, **2002**, 19(3): 267–271
- 39 Löbe A, Vrenegor J, Fleige R, Sturm V, Noll R. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, 385(2): 326–332
- 40 Hwang D J, Grigoropoulos C P, Yoo J, Russo R E. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89(25): 254101
- 41 Hwang D J, Jeon H, Grigoropoulos C P. *ASME/JSME 2007 Thermal Engineering Heat Transfer Summer Conference Collocated with the ASME 2007 InterPACK Conference*, **2007**: 357–364
- 42 Hwang D J, Jeon H, Grigoropoulos C P, Yoo J, Russo R E. *J. Appl. Phys.*, **2008**, 104(1): 013110
- 43 LI Yuan-Dong, LU Yuan, QI Fu-Jun, LI Ying, ZHENG Rong-Er. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2016**, 36(7): 2238–2243
李远东, 卢 渊, 仝夫军, 李 颖, 郑荣儿. 光谱学与光谱分析, **2016**, 36(7): 2238–2243
- 44 YANG Chun, JIA Yun-Hai, ZHANG Yong. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2015**, 35(3): 777–781
杨 春, 贾云海, 张 勇. 光谱学与光谱分析, **2015**, 35(3): 777–781
- 45 YANG Chun, JIA Yun-Hai, CHEN Ji-Wen, LI Dong-Ling, LIU Jia, ZHANG Yong. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(11): 1623–1628
杨 春, 贾云海, 陈吉文, 李冬玲, 刘 佳, 张 勇. 分析化学, **2014**, 42(11): 1623–1628
- 46 YUAN Ping, ZHANG Xue-Zhen. *Nuclear Fusion and Plasma Physics*, 1995, (2): 47–53
袁 平, 张雪珍. 核聚变与等离子体物理, **1995**, (2): 47–53
- 47 XU Song-Ning, DUAN Wen-Zhao, NING Ri-Bo, LI Qian, AI Zhuo, JIANG Ran. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2016**, 36(4): 1175–1179
徐送宁, 段文钊, 宁日波, 李 倩, 艾 卓, 姜 冉. 光谱学与光谱分析, **2016**, 36(4): 1175–1179
- 48 QIAN Yan, ZHONG Xia, HE Yong, Whiddon R, WANG Zhi-Hua, CEN Ke-Fa. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2017**, 37(6): 1890–1895
钱 燕, 钟 厦, 何 勇, Whiddon R, 王智化, 岑可法. 光谱学与光谱分析, **2017**, 37(6): 1890–1895
- 49 ZHANG Ting-Ting, SHU Rong, LIU Peng-Xi, WAN Xiong. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2017**, 37(2): 594–598
章婷婷, 舒 嵘, 刘鹏希, 万 雄. 光谱学与光谱分析, **2017**, 37(2): 594–598
- 50 YU Ke-Qiang, ZHAO Yan-Ru, LIU Fei, HE Yong. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2017**, 37(9): 2879–2884
余克强, 赵艳茹, 刘 飞, 何 勇. 光谱学与光谱分析, **2017**, 37(9): 2879–2884
- 51 LIU Shan-Shan, LIN Si-Han, ZHANG Jun, LI Jing, LIU Mu-Hua, ZHANG Wen-Gong. *Laser & Optoelectronics Progress*, **2017**, (5): 330–338
刘珊珊, 林思寒, 张 俊, 黎 静, 刘木华, 张文功. 激光与光电子学进展, **2017**, (5): 330–338
- 52 Noll R. *Laser-induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Germany: Springer-Verlag **2011**: 26–30
- 53 Miziolek A W, Palleschi V, Schechter I. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **2006**, 27(4): 257–290
- 54 Menut D, Fichet P, Lacour J L, Rivoallan A, Mauchien P. *Appl. Optics*, **2003**, 42(30): 6063–6071
- 55 LIN Qing-Yu, DUAN Yi-Xiang. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2017**, 45(9): 1405–1414
林庆宇, 段忆翔. 分析化学, **2017**, 45(9): 1405–1414
- 56 Menut D, Descostes M, Meier P, Radwan J. *Mrs Proceedings*, **2006**, 932: 913–919
- 57 Afgan M S, Hou Z, Wang Z. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2017**, 32: 1905–1915
- 58 Semerok A F, Salle B, Lacour J L, Wagner J F, Petite G, Gobert O, Meynadier P, Perdrix M. *Laser Particle Beams*, **2001**, 20(1): 67–72
- 59 Hidalgo M, Martín F, Laserna J J. *Anal. Chem.*, **1996**, 68(7): 1095–1100
- 60 Fabre C, Lathuiliere B. *Spectrochim. Acta B*, **2007**, 62(12): 1537–1545
- 61 Nouvellon C, Sallé B, Palianov P. *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, 138(98): 311–314

- 62 Momma C, Chichkov B N, Nolte S, Alvensleben F V, Tünnermann A, Welling H, Wellegehausen B. *Optics Commun.*, **1996**, 129(1): 134–142
- 63 Linde D V D, Sokolowski-Tinten K, Bialkowski J. *Appl. Surf. Sci.*, **1997**, (109-110): 1–10
- 64 Semerok A, Chaleard C, Detalle V, Lacour J-L, Mauchien P, Meynadier P, Nouvellon C, Sall B, Palianov P, Perdrix M, Petite G. *Appl. Surf. Sci.*, **1999**: 138: 311–314
- 65 Gornushkin I B, Amponsah-Manager K, Smith B W, Omenetto N, Winefordner J D. *Appl. Spectros.*, **2004**, 58(7): 762–769
- 66 Cravetchi I V, Taschuk M T, Tsui Y Y, Fedosejevs R. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, 385(2): 287–294
- 67 Wessel W, Brueckner-Foit A, Mildner J, Englert L, Haag L, Horn A, Wollenhaupt M, Baumert T. *Engineer. Fract. Mech.*, **2010**, 77(11): 1874–1883
- 68 Hwang D J, Jeon H, Grigoropoulos C P, Yoo J. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 91(25): 251118
- 69 Zorba V, Mao X, Russo R E. *Spectrochim. Acta B*, **2011**, 66(2): 189–192
- 70 Assion A, Wollenhaupt M, Haag L, Mayorov F, Sarpe-Tudoran C, Winter M, Kutschera U, Baumert T. *Appl. Phys. B*, **2003**, 77(4): 391–397
- 71 Grassi R, Grifoni E, Gufoni S, Legnaioli S, Lorenzetti G, Macro N, Menichetti L, Pagnotta S, Poggialini F, Schiavo C. *Spectrochim. Acta B*, **2016**, 127: 1–6
- 72 Pagnotta S, Lezzerini M, Ripollseguer L, Hidalgo M, Grifoni E, Legnaioli S, Lorenzetti G, Poggialini F, Palleschi V. *Appl. Spectros.*, **2017**, 71(4): 721
- 73 WANG Fu-Juan, LI Run-Hua, WANG Zi-Xin, ZENG Xue-Ran, CAI Zhi-Gang, ZHOU Jian-Ying. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2017**, 37(1): 236–240
王福娟, 李润华, 王自鑫, 曾学然, 蔡志岗, 周建英. 光谱学与光谱分析, **2017**, 37(1): 236–240
- 74 Lu Y, Zorba V, Mao X, Zheng R, Russo R E. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2013**, 28(5): 743–748
- 75 Liu X N, Huang J M, Wu Z S, Zhang Q, Shi X Y, Zhao N, Jia S Y, Qiao Y J. *Plasma Sci. Technol.*, **2015**, 17(11): 904–908
- 76 Vadillo J M, Palanco S, Romero M D, Laserna J J. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1996**, 355(7–8): 909–912
- 77 Motto-Ros V, Negre E, Pelascini F, Panczer G, Yu J. *Spectrochim. Acta B*, **2014**, 92(2): 60–69
- 78 Bette H, Noll R. *J. Phys. D*, **2004**, 37(8): 1281–1288
- 79 Boué-Bigne F. *Spectrochim. Acta B*, **2008**, 63(10): 1122–1129
- 80 Boué-Bigne F. *Appl. Spectrosc.*, **2007**, 61(3): 333–337
- 81 Loebe K, Uhi A, Lucht H. *Appl. Optics*, **2003**, 42(30): 6166–6173
- 82 Pinto M, Calderón X, Mejía Ospino E, Cabanzo R, Poveda J C. *Surface Characterization of Stainless HP-40 Steel Using Laser Induced μ -Breakdown Spectroscopy (μ -LIBS)[C]*, **2016**: 012111
- 83 ZHANG Yong, JIA Yun-Hai, CHEN Ji-Wen, SHEN Xue-Jing, ZHAO Lei, LI Dong-Ling, LIU Ying, YANG Chun, HAN Peng-Cheng, WANG Hai-Zhou. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2013**, 33(12): 3383–3387
张勇, 贾云海, 陈吉文, 沈学静, 赵雷, 李冬玲, 刘英, 杨春, 韩鹏程, 王海舟. 光谱学与光谱分析, **2013**, 33(12): 3383–3387
- 84 LI Dong-Ling, JIN Cheng, MA Fei-Chao, ZHANG Yong, WANG Hai-Zhou. *Metallurgical Analysis*, **2014**, 34(1): 1–9
李冬玲, 金呈, 马飞超, 张勇, 王海舟. 冶金分析, **2014**, 34(1): 1–9
- 85 Kaiser J, Samek O, Reale L, Liska M, Malina R, Ritucci A, Poma A, Tucci A, Flora F, Lai A, Mancini L, Tromba G, Zanini F, Faenov A, Pikuz T, Cinque G. *Microsc. Res. Tech.*, **2007**, 70(2): 147–153
- 86 Kaiser J, Galiová M, Novotný K, Červenka R, Reale L, Novotný J, Liška M, Samek O, Kanický V, Hrdlička A. *Spectrochim. Acta B*, **2009**, 64(1): 67–73
- 87 Galiová M, Kaiser J, Novotny K, Samek O, Reale L, Malina R, Páleníková K, Liška M, Čudek V, Kanický V. *Spectrochim. Acta B*, **2007**, 62(12): 1597–1605
- 88 Taschuk M T, Tsui Y Y, Fedosejevs R. *Appl. Spectrosc.*, **2006**, 60(11): 1322–1327
- 89 Godwal Y, Kaigala G, Hoang V, Lui S L, Backhouse C, Tsui Y, Fedosejevs R. *Optics Express*, **2008**, 16(17): 12435
- 90 And T K, Lin C T, Yoon Y. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102(22): 4284–4287
- 91 Yoon Y Y, Kim T S, Chung K S, Lee K Y, Lee G H. *Analyst*, **1997**, 122(11): 1223–1227

- 92 Häkkinen H, Houni J, Kaski S, Korppi-Tommola J E I. *Spectrochim. Acta B*, **2001**, 56(6): 737–742
- 93 Wang X, Motto-Ros V, Panczer G, Ligny D D, Yu J, Benoit J M, Dussossoy J L, Peugeot S. *Spectrochim. Acta B*, **2013**, 87(9): 139–146
- 94 HE Xiu-Wen, CHEN Tian-Bing, YAO Ming-Yin, ZHOU Hua-Mao, HU Hui-Qin, WANG Cai-Hong, LIU Mu-Hua. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, **2016**, 44(1): 68–73
何秀文, 陈添兵, 姚明印, 周华茂, 胡慧琴, 王彩虹, 刘木华. 分析化学, **2016**, 44(1): 68–73
- 95 LI An, SHAO Qiu-Feng, LIU Rui-Bin. *Chinese Optics*, **2017**, 10(4): 426–437
李 安, 邵秋峰, 刘瑞斌. 中国光学, **2017**, 10(4): 426–437

Progress in Research and Application of Micro-laser-induced Breakdown Spectroscopy

SUN Lan-Xiang^{*1,2,3}, WANG Wei^{1,2,3,4}, TIAN Xue-Yong⁵, ZHANG Peng^{1,2,3,4}, QI Li-Feng^{1,2,3}, ZHENG Li-Ming^{1,2,3}

¹(Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

²(Institutes for Robotics and Intelligent Manufacturing, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

³(Key Laboratory of Networked Control System, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

⁴(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

⁵(Central Research Institute, SIASUN Robot and Automation Co. Ltd, Shenyang 110168, China)

Abstract The technique of micro-laser-induced breakdown spectroscopy usually refers to analyzing the surface of the sample using a compact focused laser beam in the optical microscope range. Compared to macro-laser-induced breakdown spectroscopy, it can provide more abundant form, structure, and content information in a smaller, less sample condition. Hence, the application field is very wide. In this paper, the basic status of micro-laser-induced breakdown spectroscopy in the selection of laser source and the structure of optical path system were introduced, and its application in metal, semiconductor, animal and plant fields was reviewed. The existing issues and potential development direction were also pointed out.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy; Microanalysis; Ablation crater; Segregation; Review

(Received 11 March 2018; accepted 13 August 2018)

This work was supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2017YFF0106202), the National Natural Science Foundation of China (No. 61473279), the Key Research Program of Frontier Sciences, CAS (NO. QYZDJ-SSW-JSC037) and the Youth Innovation Promotion Association, CAS.