



清华大学
Tsinghua University

基于激光诱导击穿光谱 (LIBS) 的表面分析技术

Surface Analysis Techniques Based on
Laser Induced Breakdown Spectroscopy





目录 CONTENTS

- 1/ 系统简介
- 2/ 关键技术
- 3/ 应用现状
- 4/ 发展趋势





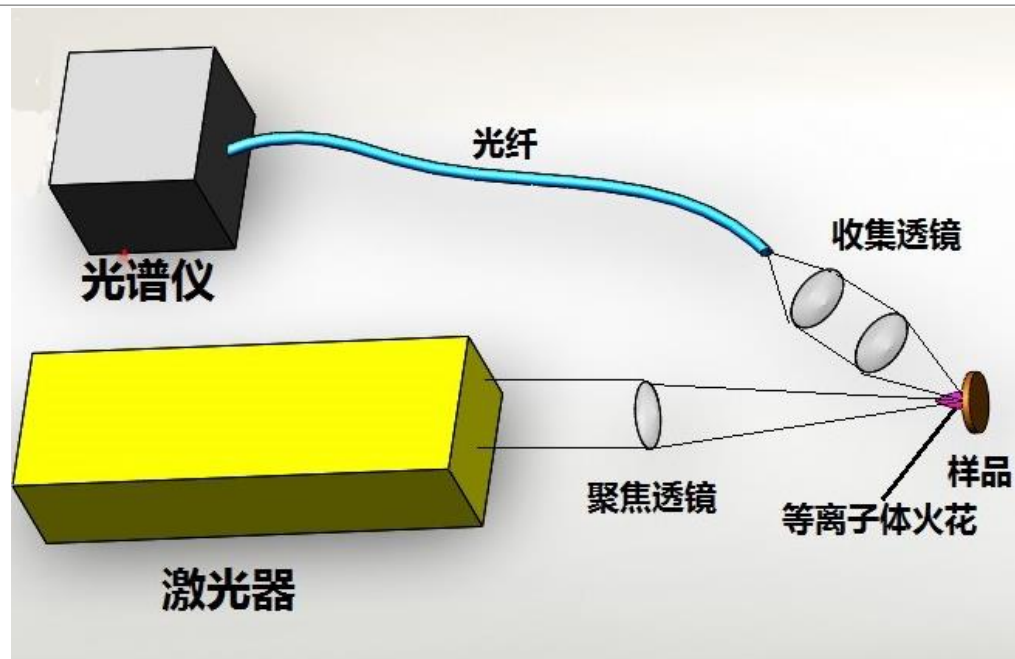
- 激光诱导击穿光谱（LIBS, Laser Induced Breakdown Spectroscopy）技术，是基于对物质等离子体的发射光谱的探测，来分析物质成分的方法：
 - 利用高能短脉冲激光聚焦到被测样品上，激发样品产生高温等离子体
 - 样品物质的电子跃迁至高能态，返回初始能态时发出特定光谱辐射
 - 利用光谱仪对该光谱进行分析研究，可得到被测物质的成分与浓度

- LIBS技术的优点：
 1. 快速直接分析，样品制备简单
 2. 可以检测几乎所有元素
 3. 可以同时分析多种元素
 4. 被测物形态多样性： 固态、液态、气态
 5. 仪器便携，易拓展到实验室外
 6. 支持原位检测



LIBS系统的组成

- 激发光源
- 收集光路
- 光谱仪
- 数据采集处理



组成:

激发光源: 调Q YAG固体激光器, 波长1064nm、532nm、266nm; 脉冲能量: 25~100mJ;

脉冲宽度: ~10ns; 聚焦光斑直径: ~0.1mm

收集光路: 通过透镜或透镜组合, 耦合进光纤, 大数值孔径, 高收集效率

光谱仪: 紫外可见光波段, 高分辨率, 采集时间延时可调

数据处理: 时序控制、数据预处理、算法模型、界面显示



LIBS技术原理:

$$I_{ul} = \frac{4\pi Gh\nu_{ul}g_uA_{ul}N_0}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_u}{kT}\right)$$

G : 系统参数; h :普朗克常量;
 k :玻尔兹曼常数; ν_{ul} : 跃迁频率;
 g_u : 能级简并度; E_u : 跃迁的能量;
 A_{ul} :跃迁几率; T : 激发温度
 $Z(T)$: 配分函数

在实验条件一定时, 测量光谱强度
与样品元素含量之间存在确定关系



$$I_{ul} \propto N_0$$

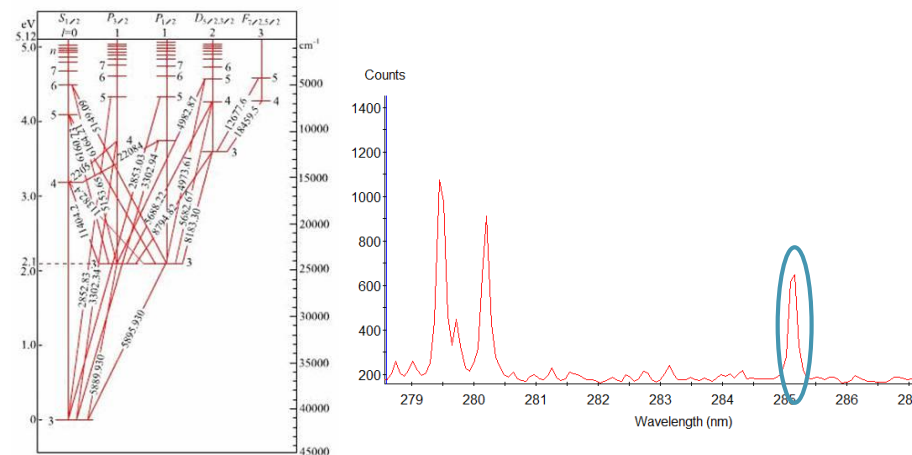


元素定性分析:

元素跃迁对应波长确定的特征谱线

$$E_u - E_l = h \frac{c}{\lambda_{ul}}$$

光谱中特征谱线存在
→ 样品中存在对应元素





■ 元素定量检测
$$I_{ul} = \frac{4\pi Gh\nu_{ul}g_uA_{ul}N_0}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_u}{kT}\right)$$

不同激发态的配分函数Z不同、温度T不同

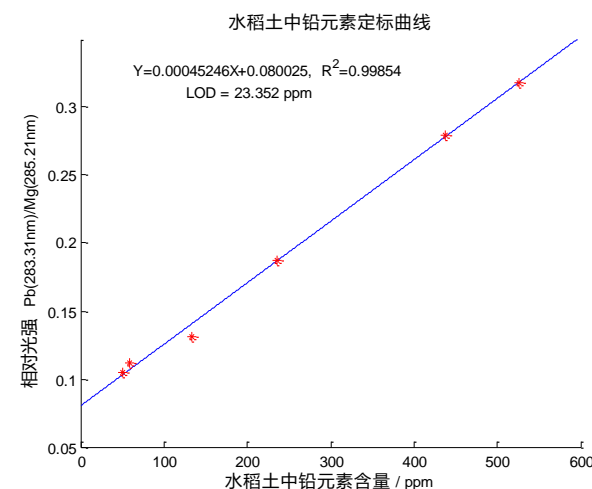
内标法

待测元素A,参考元素B, $E_A \approx E_B$

$$I_R = \frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A}{N_B} \frac{\nu_A \frac{g_A A_A}{Z_A}}{\nu_B \frac{g_B A_B}{Z_B}} e^{-\frac{(E_A - E_B)}{kT}}$$

$$I_R = a \frac{C_A}{C_B}$$

相对光强 I_R 与待测元素含量 C
存在线性关系 → 定标曲线



水稻土中Pb元素定标曲线



系统主要组成部分

一、激发模块

- 利用激光使被测样品的局部电离，产生等离子体
- 高能激光脉冲瞬时功率密度可达 $10\text{MW}/\text{cm}^2$
 1. 少量原子产生多光子电离，产生初始自由电子
 2. 激光加速电子，雪崩电离产生等离子体
- 另一种说法，激光烧蚀样品表面，产生的瞬间高温，使样品表面小部分物质瞬间气化，并进一步电离形成等离子体

影响因素

- 激光脉冲的脉冲总能量、功率密度、聚焦面积、脉冲时间
- 样品材料性质、表面形态、样品环境气压

典型激光器

- YAG 调Q固体激光器，
- 半导体泵浦的固体激光器
- 双脉冲激光



二、收集模块

硬件的系统性能优化—提高检测灵敏度

元素含量越低，谱线越弱，所以，提高**信背比**是提高检测灵敏度的主要途径，等离子体温度为根本因素；关注元素谱线强度和背景连续谱强度

影响等离子体温度因素：

- 控制采集延时—背景连续谱下降快，特征谱线下降慢，所以存在**最佳延时**
- 调节激光脉冲能量—存在**最优的激光脉冲能量**，使**信背比最大**
- 收集光路对准等离子体**火花最佳位置**—噪声较低且谱线强度稳定
- 样品基底、环境气体等



三、样品台（室）

样品置于可三维精密调节的平移台。

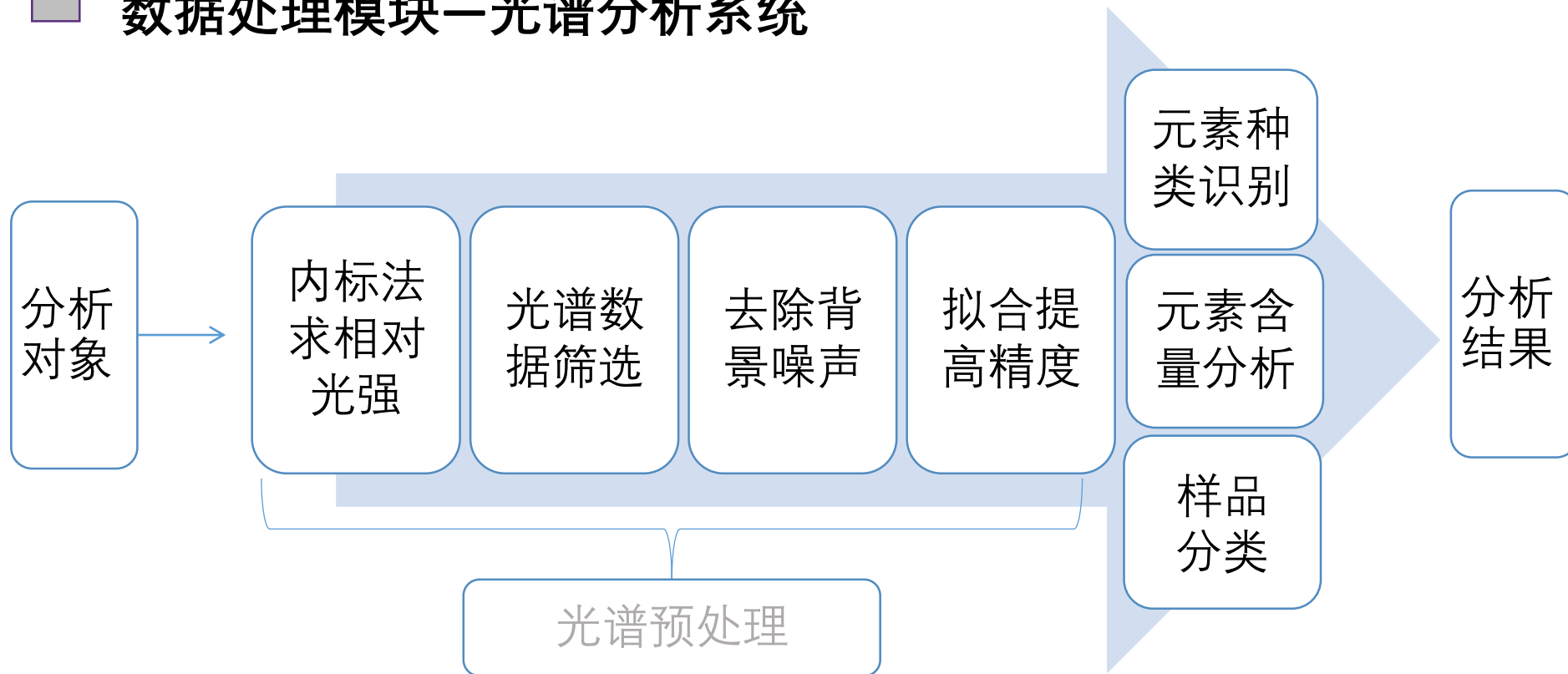
样品室按需配置成充惰性气体、真空，或者增加磁场等。

样品形态一般可以是固态、液态、气态。

- 固态样品切割成合适大小，表面平整
- 粉末状样品压成片状
- 液态和气态置于合适容器中

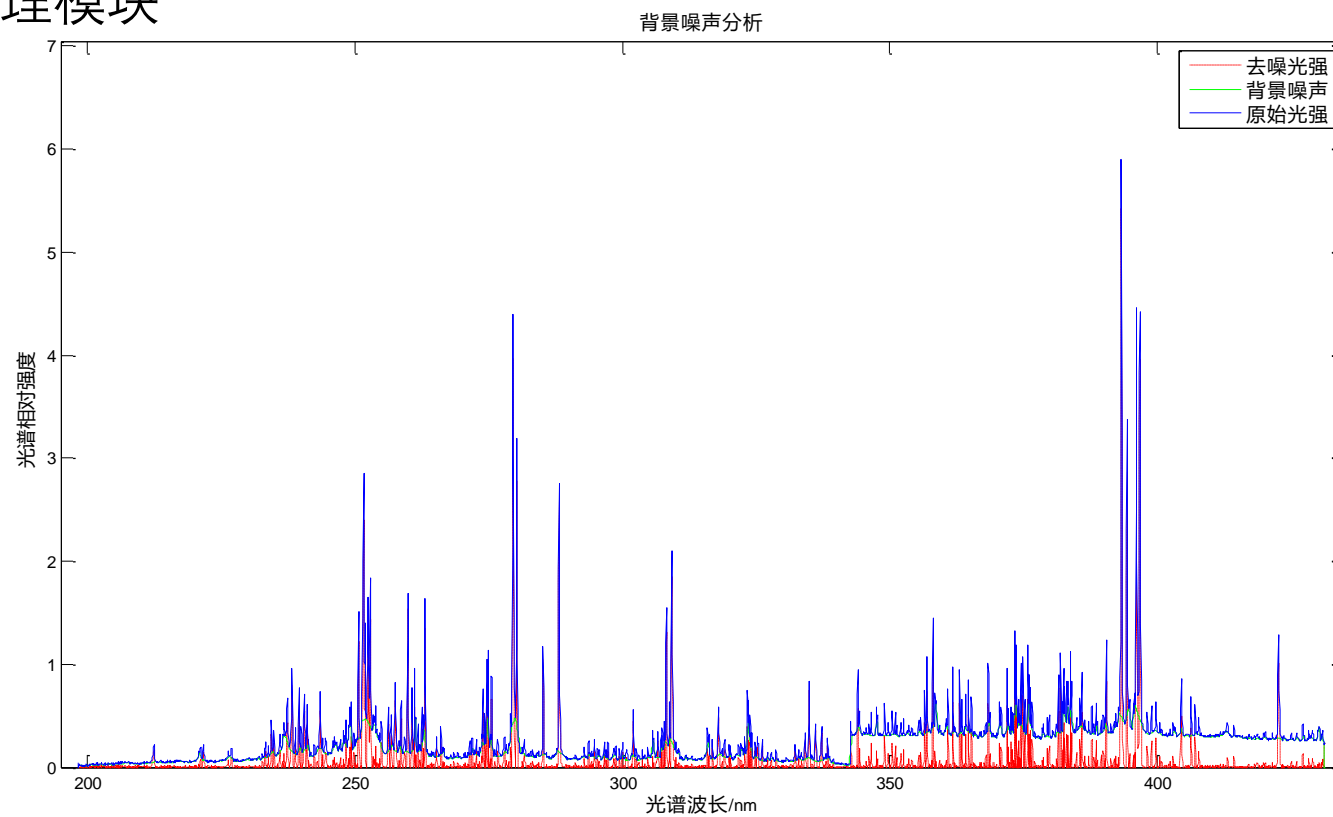


数据处理模块—光谱分析系统





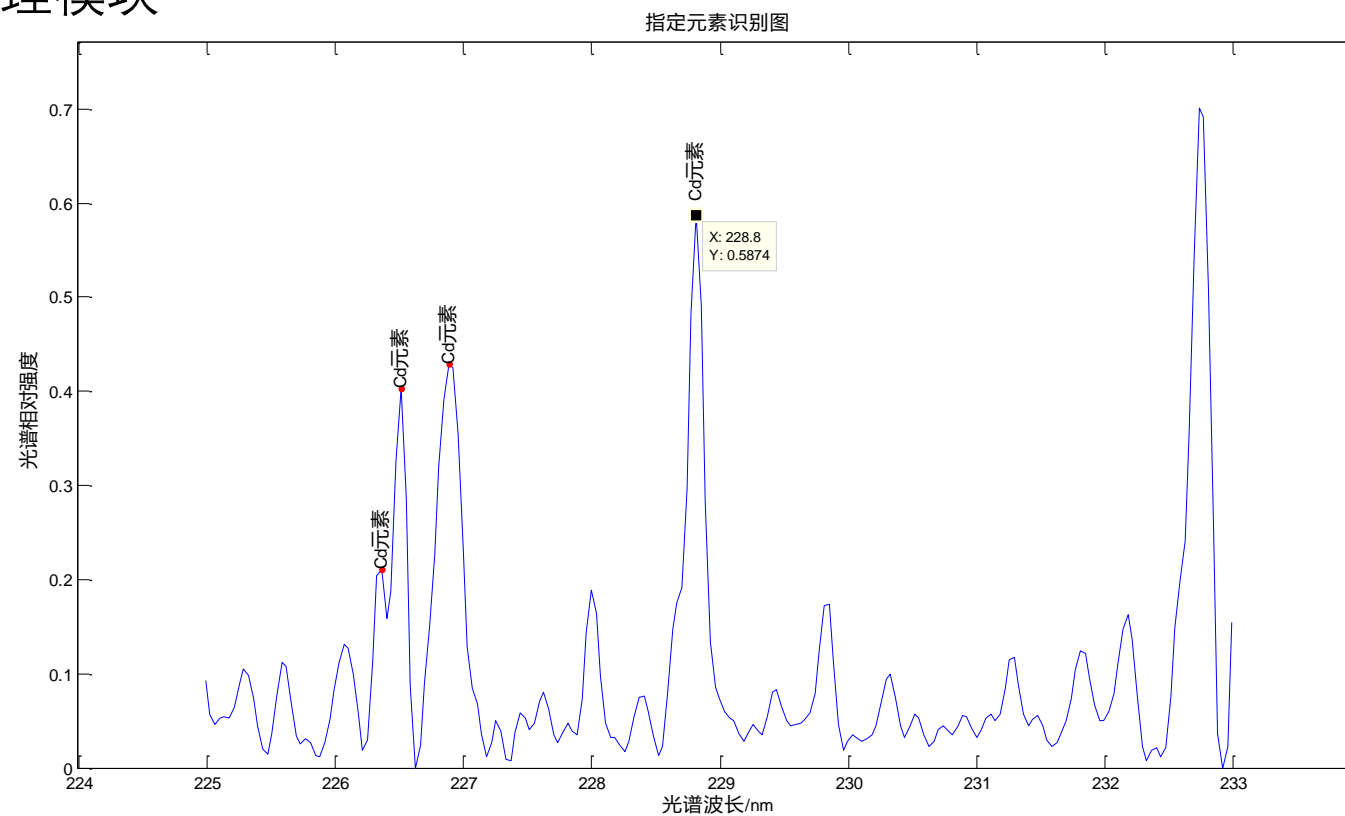
数据处理模块



去除噪声和连续谱基底



数据处理模块



元素识别



工业领域:

- 冶金行业
- 矿石开采
- 石化行业
- 核电行业
- 新材料成分研究



农业-环境领域:

- 土壤中重金属元素含量检测
- 农田中氮磷钾含量检测
- 作物农药残留检测
- 水污染检测



反恐安全:

- 美国陆军研究实验室
- 开发LIBS设备进行爆炸物鉴定与种类分析
- 大型设备可是检测距离扩大到100m



其他领域:

- 考古及文物鉴定
- 生物医学
- 食品药品
- 宇宙空间探索



LIBS具有广阔的发展前景

- 科研领域广泛



- 市场价值巨大



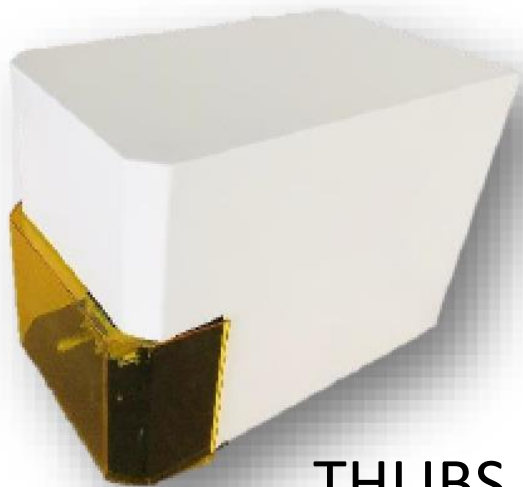
- LIBS具有迫切的应用需求

- 实时在线、远程非接触、极限环境检测，LIBS具有不可替代性
- 亟需快速检测大量样品的应用场景，LIBS具有天然的优势

LIBS相关 应用领域	文献占比 2010-2015
工业生产	49%
生物医药	11%
环境地理	19%
纳米材料	4%
考古文物	4%
法医鉴定	7%
特种环境	6%



目前已有几款LIBS产品：



THLIBS





双激发LIBS元素分析技术在地学中的应用

矿物岩石的研究中，传统的地学分析仪器对于贫矿石元素检测较为困难：例如光学显微镜、电子探针、电子扫描显微镜、LIF或XRF技术等。对其中的U元素进行分析，困难在于：

- 元素分布很不均匀，有价值的信息经常隐藏于样品某一小区域内；
- 矿石中的U、Zr、Ti、Nb呈不规则的伴生或者隔离分布，难以检测到有效信息，但是其伴生分布信息对于矿业科学来说非常关键；
- 颗粒体积 (μm) 小；
- 一些金属相为胶态。

LIBS元素分析技术，是当前克服上述困难最为有效的技术。

可以对元素的样品表面空间分布做Mapping---都是传统方法无法比拟的优势。

双激发LIBS元素分析技术：两次激光脉冲激发，采用低能量的532 nm二倍频激光烧蚀并剥离出微量样品，然后采用较高能量的延时1064 nm激光对剥离出的样品进行二次激发



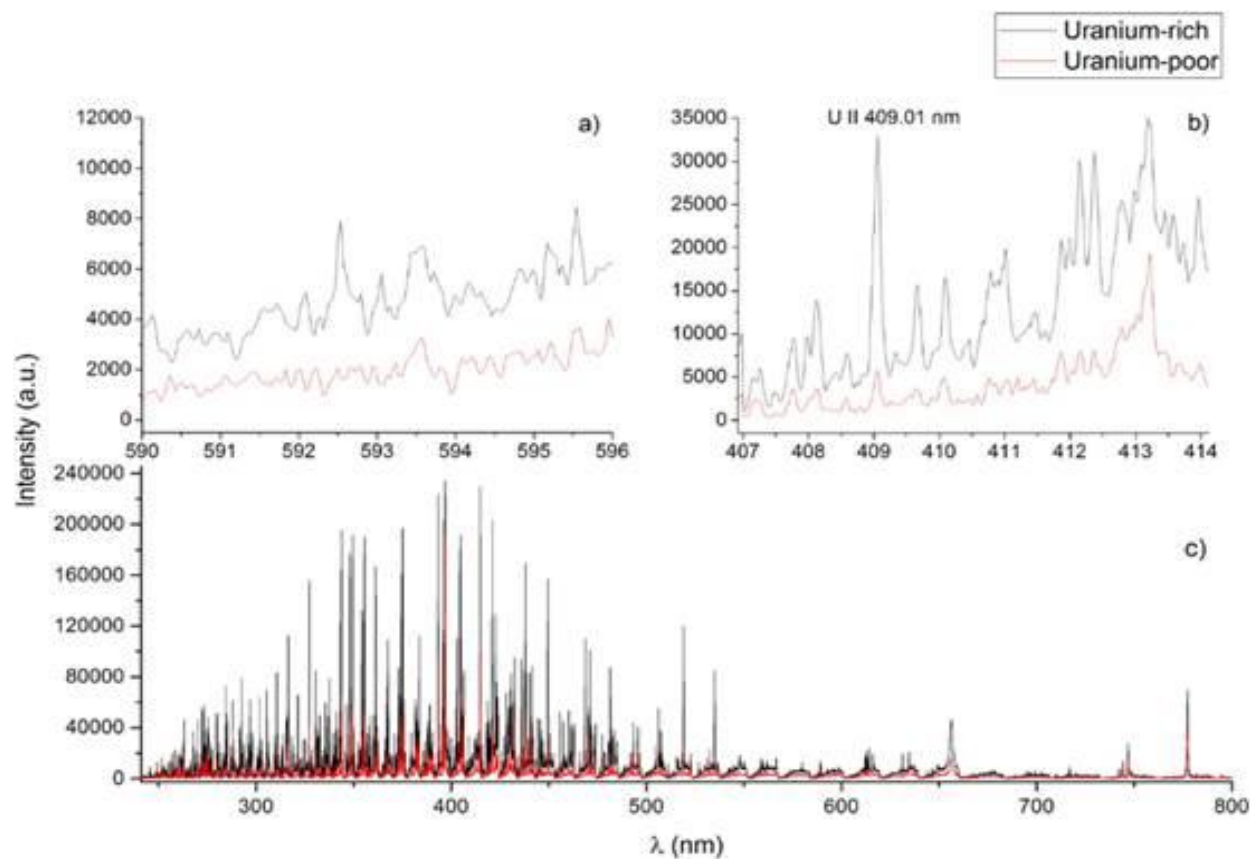
双激发LIBS元素分析技术在地学中的应用

铀矿检测的常规办法及其检测能力一览

分析方法	非接触测量	元素扫描 mapping
ICP-MS	否	否
ICP-AES	否	否
XRFX射线荧光光谱分析	否	可
Raman 光谱分析	可	可
LIF激光诱导荧光	可	可
Gamma 射线光谱分析	可	否
LIBS激光诱导击穿光谱	可	可



双激发LIBS元素分析技术在地学中的应用

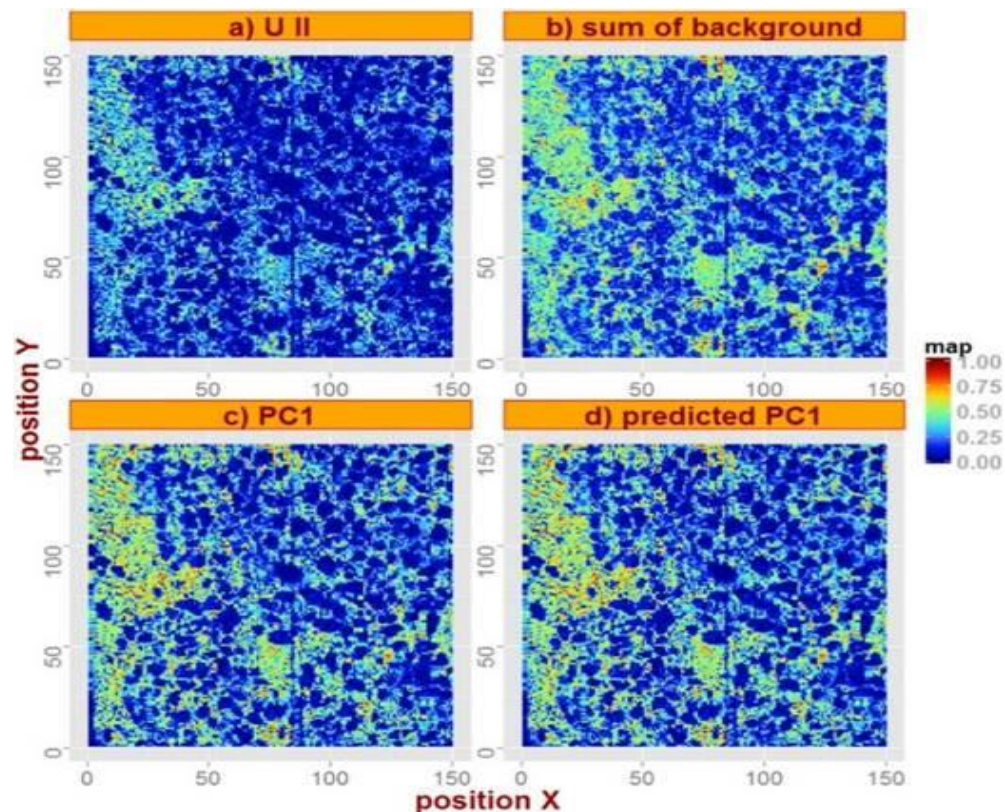


a) 背景(590–595 nm)谱线对比; b)含铀离子特征谱线(409.01 nm)的波段光谱对比; c) 全波段谱线对比



双激发LIBS元素分析技术在地学中的应用

获得Mapping分析结果:



- a) U II@409.01nm特征谱线强度分布; b) 590-595nm 背景区域谱线强度分布,
c) PC1优化算法U II@409.01nm数值分布; d) PC1优化算法590-595nm 背景区域数值分布



清华大学

Tsinghua University

