

半球形表面周期微结构制造与激光诱导击穿光谱信号增强机理*

姜银花^{1)†} 王增辉²⁾ 李钰丰²⁾ 陈钰琦²⁾ 李润华²⁾

1) (广西民族大学物理与电子信息学院, 南宁 530006)

2) (华南理工大学物理与光电学院, 广州 510641)

(2025年9月7日收到; 2025年10月26日收到修改稿)

为了探索在固体表面制作周期微结构的快速、低成本的新方法, 并了解表面周期微结构对激光诱导击穿光谱 (LIBS) 信号增强的物理机制, 本文利用 200 目的球形铜粉在聚氯乙烯片上压印出半球形表面周期微结构, 再利用电镀方法制作出复制有该微结构的镍板. 通过对比观测光滑表面镍板和带有半球形表面周期微结构的镍板不同的 LIBS 信号增强效果、测量其等离子体的温度和电子密度变化, 分析得出样品被照射表面积增大是半球形表面周期微结构引起 LIBS 信号增强的主要原因. 与具有一定深度的圆柱形表面周期微结构的实验现象和信号增强机制进行对比分析, 表明微结构的深度有助于获得更好的信号增强效果, 为后续的微结构参数设计提供了有益的参考. 最后应用表面增强 LIBS 技术分析了水中的铅元素. 结果表明, 当前条件下, 带有半球形表面周期微结构的镍板与光滑表面的镍板相比, 基于 Pb I 405.78 nm 分析线, 铅的分析灵敏度可改善约 23 倍, 重复测量时信号强度的可重复性也获得了一定程度的改善.

关键词: 激光诱导击穿光谱, 表面增强, 表面周期微结构, 信号增强机理

DOI: 10.7498/aps.75.20251223

CSTR: 32037.14.aps.75.20251223

1 引言

激光诱导击穿光谱 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 是一种新型的原子发射光谱元素分析技术. 其与传统的 X 射线荧光、电感耦合等离子体-光学发射/质谱技术相比, 在分析速度、轻元素分析、原位在线分析等方面具有明显的优势, 因而获得了广泛的应用.

受限于 LIBS 技术自身的原因, LIBS 在元素分析灵敏度方面还存在一些不足, 因此国内外学者发展出了多种技术来增强 LIBS 的光谱信号强度, 以提高 LIBS 的光谱分析灵敏度. 常见的包括双脉

冲激发^[1-3]、火花放电增强^[4]、空间受限增强^[5-7]、磁场增强^[8]、微波增强^[9,10]、纳米粒子增强^[11]以及激光诱导荧光光谱联用^[12,13]等.

在分析液体样品时, 人们还发展出了表面增强 LIBS (surface-enhanced LIBS, SENLIBS) 技术^[14]. 该技术是将少量待分析液体样品滴在某种固体基底表面, 烘干水分后再开展 LIBS 分析, 由于没有水的干扰以及得益于固体表面所提供的信号增强效应, 对液体样品的高灵敏元素分析有很大的帮助^[15-17]. 为了改善 SENLIBS 的光谱分析行为, 特别是提高液体样品在基底表面分布的均匀性, 降低“咖啡环”效应的影响, 有研究在固体基底表面刻蚀出不同的微纳结构. Bae 等^[18]利用激光在硅片表面刻线, 发现

* 广西民族大学引进人才科研启动项目 (批准号: HT250000120)、广西壮族自治区“青苗计划” (批准号: RZ2400003294) 和国家自然科学基金 (批准号: 12174117) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yhj@gxnmzu.edu.cn

可以改善液体在硅片表面分散的均匀性; Matsumoto 等^[19,20]利用等离子体刻蚀法在多孔硅表面刻蚀出不同深度的微结构,并研究了刻蚀深度对 SENLIBS 的光谱分析行为的改善效果; 陈凭等^[21]研究了表面粗糙度对 LIBS 信号的影响; Kaplan 等^[22]在硅片上刻蚀出不同的表面周期微结构并用于 SENLIBS 分析; Wang 等^[23]基于飞秒刻蚀技术在铜片表面制造周期微纳结构并用于 SENLIBS 分析、获得了较高的信号增强因子.

上述基于固体基底表面微结构化的 LIBS 研究仍然存在一些需要解决的问题. 首先,上述工作在固体表面制造周期性的微纳结构时,都是利用某刻蚀技术逐片的刻蚀,因而制造效率低、成本高. 由于 LIBS 技术是“有损”检测技术,固体基底无法重复使用,导致基于表面微纳结构化的 SENLIBS 的实际操作成本高,因而限制了该技术的推广应用. 其次,对于微纳结构化表面所导致的信号“二次”增强机理还缺少细致的研究.

为此,本文将介绍一种简易的在金属基底上制造半球形表面周期微结构的工艺和方法,即利用球形金属粉在聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 片表面压印出半球形的表面周期微结构,然后通过电镀的方法将该结构复制到镍板的表面. 实验对比观测和分析了有表面结构的镍板和光滑表面镍板的 LIBS 信号强度、观测了表面周期微结构对靶元素的信号增强效果; 测量了相同激发条件下所产生的等离子体的温度和电子密度,分析了其信号增强机理; 还利用制作的带有表面周期微结构的镍板作为信号增强基底,基于 SENLIBS 技术分析了水中铅元素,并与光滑表面镍板的分析效果进行对比. 显示了半球形表面微结构镍板在用于溶液样品元素分析时的优势和应用潜力.

2 实验

2.1 基于压印法制备半球形表面周期微结构

本工作基于压印法和电化学镀镍法在镍板表面制造规则的表面周期微结构. 压印法的优点是无需运用刻蚀的技术,可以方便地在固体表面制造出半球形的表面周期微结构. 首先,从市场上购买到直径 200 目 (74 μm) 的球形铜粉和厚度为 2 mm

的 PVC 片,先将 PVC 片切成 30 mm \times 40 mm 的方片,然后再将球形铜粉均匀地平敷于 PVC 片的表面,厚度大约 2 mm,在 15 T 的压力下压 3 min 后将 PVC 片取出,未嵌入的铜粉可以直接分离开来,嵌入到 PVC 片表面的不易脱离的铜粉颗粒则可以利用双面胶将其清除. 此时就在 PVC 片的表面压印出了比较规则的半球形的表面周期微结构. 实验中,我们还尝试了用不同粒径 (180 μm , 39 μm , 31 μm 和 22 μm) 的球形铜粉在 PVC 片的表面压印微结构. 实验发现,当粒径太大 (180 μm) 时,可以压印出非常好的半球形表面微结构. 但是考虑到激光聚焦后光斑直径的问题,没有采用这种尺寸的微结构来测试 LIBS 的信号增强效果; 另一方面,而当铜粉的粒径太小时,压印的结果则不太理想. 这可能与小粒径的铜粉在外力作用下,受挤压后变得更致密有关,因而在 PVC 片的表面显示不出明显的周期微结构.

第 2 步,利用阴极溅射设备在 PVC 片的表面喷镀一层大约 100 nm 厚的铂金导电层,然后利用电化学镀镍的技术在其表面镀上大约 200 μm 厚的镍层. 镍板的厚度是用螺旋测微器来测量的. 对于有半球形微结构的镍板,厚度定义为半球顶点到镍板下表面的距离. 实践中,通过第 1 次电镀出的镍板厚度与面积及电镀的总毫安时数的关系,可以分别计算出两种不同镍板的厚度达到 200 μm 时各自所需要的总毫安时数,下一次电镀时就可以进行精细调整. 并且电镀出来的镍板厚度还可以再用螺旋测微器进行最终测定,可使厚度的偏差低于 $\pm 30 \mu\text{m}$. 大量的实验数据统计结果表明,当厚度相差 50 μm 时,LIBS 信号强度的差异约为 3%,小于 LIBS 信号强度自身波动的约 6% 的范围. 所以本实验中,通过精准控制电镀出的镍板厚度,可以有效降低镍板厚度差异在实验中所造成的对 LIBS 信号强度的影响.

电镀时 PVC 片作为阴极,高纯度的镍板作为阳极,电镀液的 pH 值为 4.5,温度为 55 $^{\circ}\text{C}$. 电镀完成后将阴极取出,用清水冲洗干净后将镍板和 PVC 片分离,即可以得到在表面有半球形周期微结构的镍板. 图 1 是该镍板的扫描电子显微镜 (SEM) 图. 用于对照实验的光滑表面的镍板是利用表面光滑的软质 PVC 片,采用完全相同的电镀工艺镀制的.

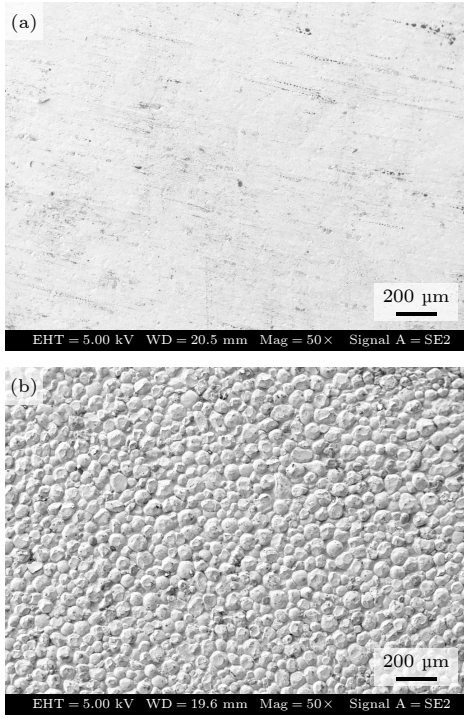


图 1 电镀出的镍板表面 SEM 图 (a) 光滑表面镍板; (b) 微结构表面的镍板

Fig. 1. SEM images of the nickel plates prepared by electroplating method: (a) Flat surface nickel plate; (b) surface micro-structured nickel plate.

2.2 实验装置

用于本研究的 LIBS 实验装置如图 2 所示. 一台电光调 Q 的 Nd:YAG 激光器 (镭宝, Dawa 300 型) 用作 LIBS 的激发光源. 激光器的工作波长为 1064 nm, 脉宽 10 ns, 实验中一般采用 2 Hz 的重复频率, 典型的激光脉冲能量为 30—80 mJ. 激光输出光斑的直径 8 mm. 镍板被固定于一个可以做二维平移的运动平台上, 实验时平台的平移速度为 0.5 mm/s. 用焦距为 125 mm 的球面石英透镜 L1 将激光聚焦于镍板的表面激发出激光诱导等离子体, 等离子体的光学辐射经透镜组 L2, L3 收光后成像于一台光纤光谱仪 (Avantes, AvaSpec-ULS2048-3-USB2 型) 的光纤的入射端面. 该光谱仪的波长范围为 196—550 nm, 波长分辨率优于 0.15 nm, 其探测元件为 CCD (charge-coupled device). 该光谱仪工作于 LIBS 信号采集模式. 激光器和光谱仪的时序由一台脉冲延时信号发生器 DG535 控制, 在 LIBS 的信号采集时, 选择 1.5 μs 的采样延时和 2 ms 的采样门宽. 采集到的光谱信号传输到一台笔记本电脑进行后续的处理.

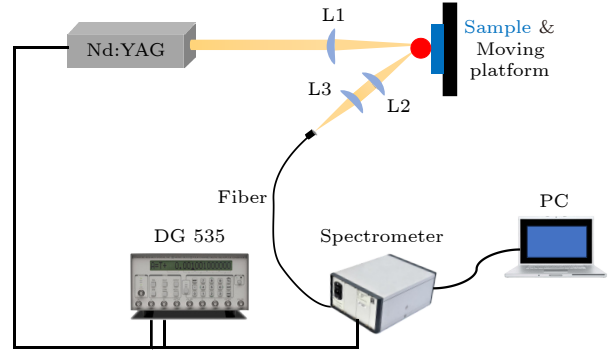


图 2 LIBS 实验装置图

Fig. 2. Experimental setup of LIBS in this work.

3 结果与讨论

3.1 表面微结构导致的 LIBS 信号增强

图 3 所示为在激光脉冲能量为 60 mJ 时, 记录到的光滑表面的镍板和带有半球形表面微结构镍板的局部 LIBS 光谱对照图. 该光谱为 20 个激光脉冲所产生的 LIBS 光谱结果的平均值; 多次重复测量中, 光滑表面镍板和带有半球形表面微结构镍板 LIBS 光谱中, 以 Ni I 352.417 nm 线为代

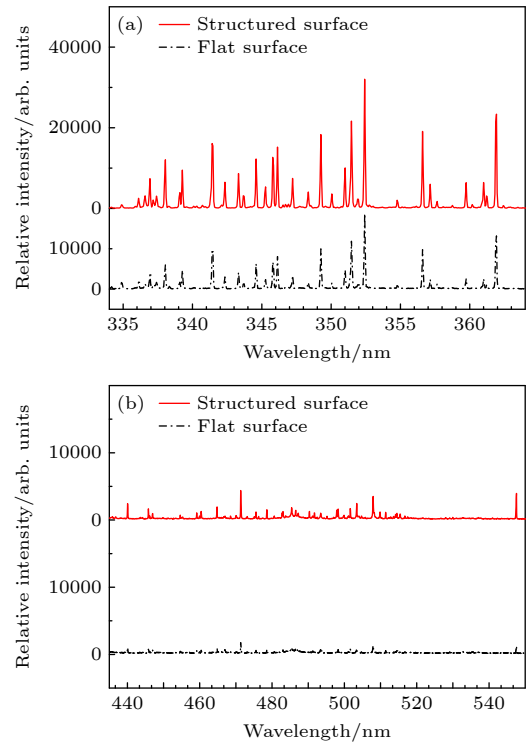


图 3 两种不同表面的 Ni 靶的局部 LIBS 光谱, 图中的谱线都是镍的谱线 (a) 334—364 nm; (b) 430—550 nm

Fig. 3. Comparison of the recorded LIBS spectra of two Ni targets with different surface morphology, all lines are atomic lines of nickel: (a) 334—364 nm; (b) 430—550 nm region.

表的镍原子谱线强度的 RSD (relative standard deviation) 分别约为 6.2% 和 7.3%. 表面具有微结构的信号强度起伏稍高于光滑表面. 在 334—364 nm 区间的谱线主要是上能级较低的镍原子谱线. 比较半球形微结构表面镍板与光滑表面镍板的 LIBS 光谱, 前者的信号强度普遍是后者的 1.5—1.7 倍; 430—550 nm 的谱线强度相对较弱, 主要是上能级较高的镍原子谱线, 有结构的镍板的信号强度是光滑表面镍板的 3—6 倍.

3.2 等离子体参数测量

为了理解周期微结构的表面对 LIBS 信号增强的内在物理机制, 建立了在两种镍板表面所产生的激光等离子体的玻尔兹曼平面图, 如图 4 所示. 尽管镍的谱线非常丰富, 但是为了避免谱线自吸收对光谱强度的影响, 应避免选择下能级较低的镍原子谱线, 而应该挑选下能级较高的镍原子谱线来绘制玻尔兹曼图. 表 1 为图 4 中镍原子谱线所对应的各参数. 对玻尔兹曼图中的数据点进行线性拟合, 依据直线的斜率可以计算出等离子体的温度分别为 (7753 ± 233) K 和 (8184 ± 245) K. 与在光滑表面镍板上产生的等离子体的温度相比, 在具有半球形表面微结构的镍板上产生的等离子体的温度降低了 431 K. 这与我们之前在圆柱状周期微结构表面所观测到的实验结果相反 [24]. 需要说明的是, 温度的测量误差是通过多次反复测量结果的起伏来估计的, 并且有半球形微结构的镍板的等离子体的温度低于光滑表面镍板的等离子体的温度; 另外, 由于光纤光谱仪在记录光谱数据时, 采样门的宽度为 2 ms, 相当于记录了全部原子发光维持时间 (通

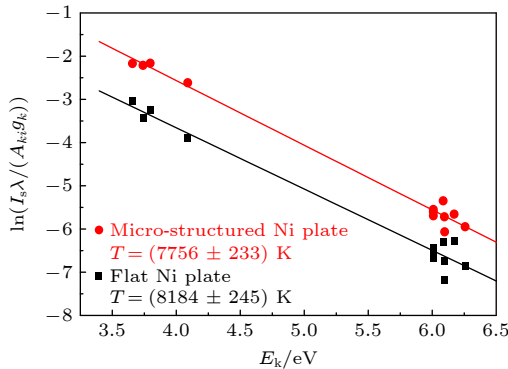


图 4 两种表面的 Ni 靶的等离子体的玻尔兹曼图
Fig. 4. Boltzmann plots of Ni plasma generated on targets with different surface morphology.

常小于 20 μs) 内的光谱信号, 所以依据图 3 估计的等离子体温度不是瞬时温度, 而是整个等离子体的显现温度 (apparent temperature) [25].

表 1 图 4 中 Ni 原子谱线及对应的跃迁参数
Table 1. List of the selected Ni atomic lines in Fig.4 and the corresponding transition. parameters.

| λ_{ki}/nm | $A_{ki}/(10^7 \text{ s}^{-1})$ | g_k | E_k/eV |
|--------------------------|--------------------------------|-------|-----------------|
| 367.415 | 0.2 | 5 | 3.80 |
| 373.681 | 0.14 | 5 | 3.74 |
| 383.169 | 0.15 | 3 | 3.66 |
| 440.155 | 3.8 | 11 | 6.01 |
| 447.048 | 1.9 | 7 | 6.17 |
| 464.866 | 2.4 | 9 | 6.09 |
| 478.654 | 1.8 | 11 | 6.01 |
| 498.016 | 1.9 | 11 | 6.09 |
| 501.759 | 2 | 11 | 6.01 |
| 503.537 | 5.7 | 9 | 6.10 |
| 511.540 | 2.2 | 9 | 6.26 |
| 547.691 | 0.95 | 3 | 4.09 |

为了测量两种不同表面的镍板上产生的激光等离子体的电子密度, 实验记录了等离子体激发空气中的水分子所产生的氢 H_α 谱线, 如图 5 所示.

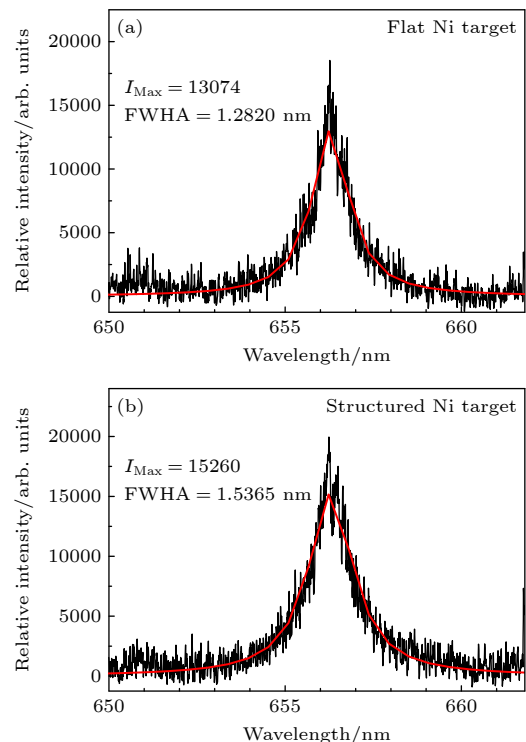


图 5 等离子体中观测到的氢 H_α 谱线的洛伦兹拟合结果 (a) 光滑表面 Ni 靶; (b) 半球形结构的 Ni 靶

Fig. 5. Lorentzian fitting results of the observed H_α line of hydrogen from plasma: (a) Flat surface Ni target; (b) Ni target with hemispherical micro-structure on its surface.

该光谱采用中阶梯光谱仪 (LTB, model Aryelle Butterfly 400) 记录, 提前对光谱仪的光谱响应函数进行了校准. 该谱仪的光谱分辨优于 0.027 nm, 对于 H_{α} 谱线的增宽而言, 基本上可以忽略不计, 因此可以用洛伦兹函数来拟合其 Stark 增宽. 拟合结果也示于图 5 中. 对比可见, 具有半球形周期微结构的镍板表面所产生的等离子体的 H_{α} 谱线的宽度和峰值强度均大于光滑表面的镍板. 等离子体的电子密度可以依据下式得出^[24]:

$$FWHA = 1.098 \text{ nm} \times \left(\frac{N_e}{10^{17} \text{ cm}^{-3}} \right)^{0.67965}, \quad (1)$$

其中 FWHA 是半面积全宽, N_e 为等离子体的电子密度. 由此计算出光滑表面镍板和半球形表面微结构镍板上形成的等离子体的电子密度分别为 1.26×10^{17} , $1.64 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 可见表面有半球形微结构时, 等离子体的电子密度比光滑表面的有所增大.

3.3 半球形表面周期微结构导致的 LIBS 信号增强机理

由前面的实验结果可以看出, 对于原子谱线, 半球形表面微结构所导致的信号增强因子在 1.5—6 倍之间, 上能级较高的谱线所获得的信号增强因子比上能级较低的谱线的更高. 激光等离子体的光学辐射信号增强一般有以下 3 种机制: 一是样品剥离质量的增大导致参与跃迁的总粒子数的增加; 二是等离子体温度升高导致上能级粒子布居数的增大; 三是由于粒子间的碰撞所导致的上能级粒子布居数的增大. 对于半球形表面周期微结构, 由于其对应的等离子体的温度反而比光滑表面的要低, 机制二并不适用. 因此所观测到的信号增强仅仅由机制一和机制三所引起, 具体分析如下.

对于半球形周期微结构而言, 由于每一个半球的表面积刚好是其底面积的 2 倍, 因此当激光照射在半球表面时, 镍板被照射的面积是光滑表面镍板的 2 倍. 只要激光的能流密度高于镍的剥离阈值, 半球表面各处的样品均会被剥离出来, 只是由于侧面的能流密度相对较低, 导致样品的总剥离量增大倍数低于面积增大的倍数, 这可以解释上能级较低的镍原子谱线的信号增强倍数位于 1.5—1.7 之间 (见图 3(a)); 样品剥离质量的增大也可以解释等离子体电子密度的增大. 上能级较高的镍原子谱线的信号增强因子高于 2, 一方面是由于总剥离质量的增大导致上能级粒子布居数的增大 (低于 2 倍), 另

一方面则是由于粒子之间所增加的碰撞导致上能级布居数的增大. 图 6 对比显示了 20 个激光脉冲连续击打光滑表面镍板和具有微结构表面的镍板后在镍板表面烧蚀出来的坑洞的 SEM 图. 由图 6(b) 可以看出, 除了在中烧出了一个坑, 周围突出的半球也有被严重烧蚀的痕迹, 而图 6(a) 中外围被烧蚀的痕迹较浅. 尽管难以定量估计出样品的烧蚀质量, 可以大致判断出有结构的镍板被烧蚀的程度高于光滑表面的镍板, 尤其是突出的半球部分. 这也可以作为有半球形微结构表面的镍板与光滑表面镍板相比具有较高烧蚀质量的佐证.

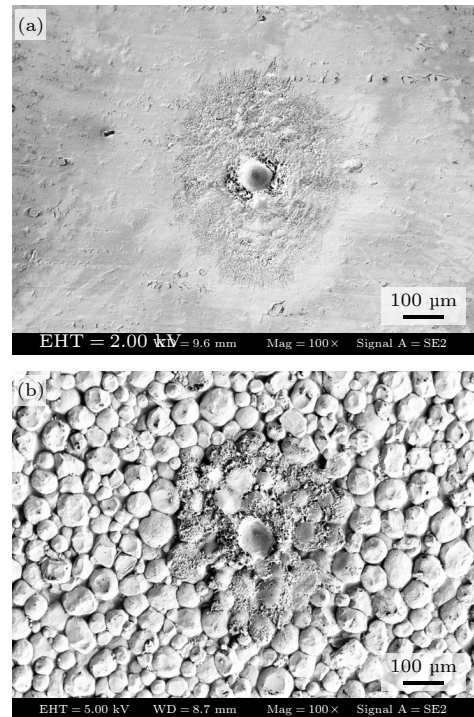


图 6 连续 20 个激光脉冲在镍板表面烧蚀出的坑洞的扫描电镜图 (a) 光滑表面镍板; (b) 具有半球形表面微结构的镍板

Fig. 6. SEM images of the craters generated by consecutive 20 laser shots on the surfaces of different nickel plates: (a) Flat surface Ni plate; (b) Ni plate with hemispherical micro-structure on its surface.

Wang 等^[24] 利用电镀的技术在镍板表面制造出了直径 20 μm 、深 15 μm 、周期 40 μm 的圆柱形周期微结构, 图 7 显示了带有该微结构的镍板的 SEM 图. 结果显示镍板的 LIBS 信号增强效果更为显著, 且有结构的镍板的等离子体的温度高于光滑表面镍板. 分析其原因, 应该是结构不同导致的不同结果. 本文报道的半球形表面微结构是一种浅表结构, 激光射在其表面时, 光线很容易反射回空中,

不会二次接触到旁边的微结构的侧表面, 激光不能二次加热等离子体. 由于平均能流密度降低, 导致所激发的等离子体的温度与激发光滑表面时反而降低. 但是前述的直径 $20\ \mu\text{m}$ 、深 $15\ \mu\text{m}$ 、周期 $40\ \mu\text{m}$ 的圆柱形周期微结构具有一定的深度, 当激光射入其沟槽中时, 会被底部和圆柱体的侧面反射. 深度越深, 越不容易逃逸到空中, 因此一方面增大了样品(镍板)的照射表面积, 另一方面, 延长了激光与初生的等离子体的相互作用时间, 导致有更多的激光能量被等离子体所吸收, 最终导致等离子体温度的升高. 而等离子体温度的升高又提高了上能级的粒子布居数, 从而导致谱线强度的增强(机制二). 这就较好地解释了直径 $20\ \mu\text{m}$ 、深 $15\ \mu\text{m}$ 、周期 $40\ \mu\text{m}$ 的圆柱形周期微结构镍板的 LIBS 信号增强效果优于半球形表面周期微结构, 且其等离子体温度高于光滑表面镍板的原因. 由此可见, 要想获得好的信号增强效果, 需要增大表面周期微结构的深度. 这对后续进一步优化调控用于 LIBS 信号增强的表面周期微结构具有一定的指导意义.

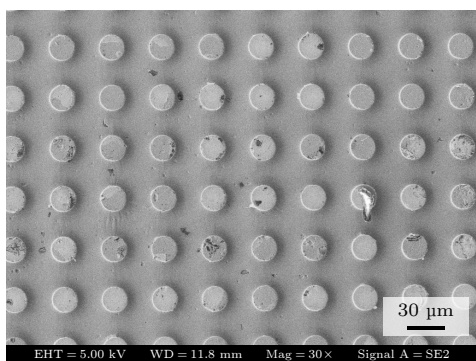


图 7 制造有直径 $20\ \mu\text{m}$ 、深 $15\ \mu\text{m}$ 、周期 $40\ \mu\text{m}$ 的圆柱形表面周期微结构镍板的扫描电镜图

Fig. 7. SEM image of a nickel plate fabricated with a periodic cylindrical surface micro-structure of $20\ \mu\text{m}$ diameter, $15\ \mu\text{m}$ depth and $40\ \mu\text{m}$ period.

3.4 水中痕量铅元素检测

为了对比半球形表面周期微结构镍板与光滑表面镍板在 LIBS 应用分析中的效果, 基于 SENLIBS 技术对比检测了水溶液中的有害重金属铅元素. 实验中首先配制好铅浓度为 $1000\ \text{ppm}$ ($1\ \text{ppm} = 10^{-6}$) 的氯化铅水溶液, 并分步稀释成 100 , 20 和 $10\ \text{ppm}$ 的溶液样品. 然后用电镀保护胶带在两种镍板表面围成一个 $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ 的正方形, 再用移液管将 $50\ \mu\text{L}$ 的溶液滴在正方形的中间, 接着将其放在

红外灯下烘烤 $20\ \text{min}$, 将水分烘干. 实验时将附着有铅元素的镍板固定在样品运动平台上. 记录光谱时, 平台上下移动, 每记录一个光谱, 再人工移动一下样品的水平位置, 然后再记录下一个光谱. 记录光谱数据时, 将 30 个激光脉冲取平均. 图 8(a) 所示为 $380\text{--}410\ \text{nm}$ 波段的两个光谱的对照图, 其中铅的浓度为 $20\ \text{ppm}$. 可以看出, 与光滑表面镍板相比, 半球形表面周期微结构的镍板的 LIBS 信号中, 镍的信号强度的增强因子与图 3 接近; 但是 Pb I $405.78\ \text{nm}$ 分析线的强度增强因子达到了 30.5 . 图 8(b) 是局部放大后的光谱图, 可以看出 Pb I $405.78\ \text{nm}$ 分析线的谱线强度. 为了评估铅的检出限, 统计出了 $404.715\text{--}405.242\ \text{nm}$ 波段背景的标准偏差, 对于微结构表面镍板和光滑表面镍板, 背景的标准偏差分别为 17.9 和 13.6 , 前者的偏差比后者的稍高. 如果依据 3σ 原则来评估铅元素的检出限, 当前探测条件下, 基于半球形表面周期微结构的镍板检出限大约为 $0.12\ \text{ppm}$; 而光滑表

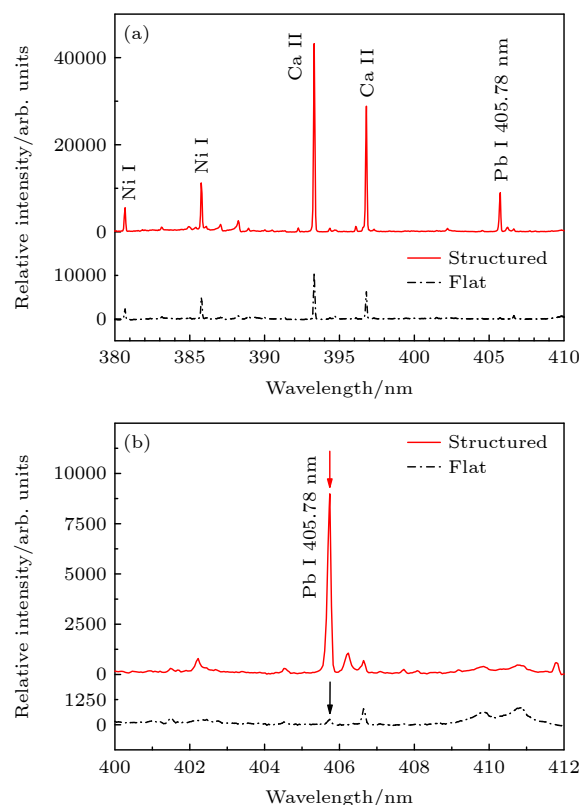


图 8 基于两种不同镍板的 SENLIBS 技术记录的局部光谱对照图, 样品为水溶液, 其中铅元素的浓度为 $20\ \text{ppm}$ (a) $380\text{--}410\ \text{nm}$ 的光谱; (b) 局部放大后 $400\text{--}412\ \text{nm}$ 波段的光谱

Fig. 8. Comparison of spectra recorded in SENLIBS experiments, the sample is aqueous solution containing $20\ \text{ppm}$ lead: (a) Spectra of $380\text{--}410\ \text{nm}$; (b) locally amplified spectra of $400\text{--}412\ \text{nm}$ in order to show lines more clearly.

面镍板的检出限大约为 2.8 ppm. 意味着与光滑表面镍板相比, 基于半球形表面周期微结构的镍板, 铅元素的检测灵敏度可以改善约 23 倍. 体现出周期微结构镍板在溶液样品元素分析中具有较高的应用潜力. 实验还基于铅浓度为 20 ppm 的水溶液样品, 评估了 10 次重复测量中的铅的光谱信号强度的稳定性. 结果显示: 对于光滑表面的镍板, 10 次重复测量中, 铅的 405.78 nm 分析线的信号强度的 RSD 达到了 15.5%, 这与“咖啡环”效应导致的铅元素在镍板表面分布的不均匀性以及信号强度偏弱有关. 而对于半球形表面周期微结构的镍板, 相应的 RSD 反而降低至约 12.1% 的水平. 后续可以通过增加光谱采样时的平均次数以及改进制样方法、改善溶液样品在金属基底表面分布的均匀性来改善光谱分析时信号强度的稳定性.

4 结 论

利用球形铜粉可以在聚氯乙烯片的表面压印出半球形周期微结构, 再通过电镀的技术就可以在镍板表面复制出该结构. 压印和电镀的方法简单, 便于快速和大量制作具有表面周期微结构的固体靶材, 以用于高灵敏的 LIBS 元素分析. 通过实验对比观测光滑表面镍板和带有半球形周期微结构镍板的 LIBS 信号强度、等离子体温度和电子密度, 发现半球形表面周期微结构会导致 LIBS 信号增强、电子密度增大, 但是反而使等离子体温度有所降低. 通过对实验现象的分析, 得出对于上述半球形的周期微结构, 其 LIBS 信号增强的物理机制主要是由于样品被激光照射的面积增大导致剥离样品质量增大, 由于激光的平均能流密度降低, 使得等离子体的温度更低. 与已有文献报道的具有一定深度的圆柱形表面周期微结构相比, 发现有深度的周期微结构可以提高等离子体的温度, 这可以解释为激光与固体基底及等离子体发生了更好的相互作用, 导致更多的激光能量转化到等离子体中. 因此增大表面微结构的深度有利于获得更好的信号增强效果. 本文所报道的带有半球形表面周期微结构的镍板, 在用于水溶液样品中有害重金属铅元素分析时, 在检测灵敏度和重复性上可获得比光滑表面镍板更好的分析效果.

参考文献

- [1] Babushok V I, DeLucia Jr. F C, Gottfried J L, Munson C A, Miziolek A W 2006 *Spectrochim. Acta B* **61** 999
- [2] Wu Y Q, Liu J, Mo X X, Sun T, Liu M H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 054206 (in Chinese) [吴宜青, 刘津, 莫欣欣, 孙通, 刘木华 2017 *物理学报* **66** 054206]
- [3] Zheng P C, Li X J, Wang J M, Zheng S, Zhao H D 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 125202 (in Chinese) [郑培超, 李晓娟, 王金梅, 郑爽, 赵怀冬 2019 *物理学报* **68** 125202]
- [4] Nassef O A, Elsayed-Ali H E 2005 *Spectrochim. Acta B* **60** 1564
- [5] Shen X K, Sun J, Ling H, Lu Y F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 081501.
- [6] Popov A M, Colao F, Fantoni R 2009 *J. Anal. At. Spectrom.* **24** 602
- [7] Dai Y J, Li M L, Song C, Gao X, Hao Z Q, Lin J Q 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 205204 (in Chinese) [戴宇佳, 李明亮, 宋超, 高勋, 郝作强, 林景全 2021 *物理学报* **70** 205204]
- [8] Rai V N, Zhang H S, Yueh F Y, Singh J P, Kumar A 2003 *Appl. Opt.* **42** 3662
- [9] Liu Y, Baudelet M, Richardson M 2010 *J. Anal. At. Spectrom.* **25** 1316
- [10] Hu Q H, Xu X H, Huang L, Yao M Y, Chen T B, Liu M H, Wang C H 2016 *Spectrosc. Spectral Anal.* **36** 1180 (in Chinese) [胡慧琴, 徐雪红, 黄林, 姚明印, 陈添兵, 刘木华, 王彩虹 2016 *光谱学与光谱分析* **36** 1180]
- [11] De Giacomo A, Gaudiuso R, Koral C, Dell'Aglio M, Pascale O D 2013 *Anal. Chem.* **85** 10180
- [12] Loudyi H, Rifai K, Laville S, Vidal F, Chaker M, Sabsabi M 2009 *J. Anal. At. Spectrom.* **24** 1421
- [13] Li C M, Hao Z Q, Zou Z M, Zhou R, Li J M, Guo L B, Li X Y, Lu Y F, Zeng X Y 2016 *Opt. Express* **24** 7850
- [14] Aguirre M A, Legnaioli S, Almodóvar F, Hidalgo M, Palleschi V, Canals A 2013 *Spectrochim. Acta B* **79**–**80** 88
- [15] Yang X Y, Hao Z Q, Li C M, Li J M, Yi R X, Shen M, Li K H, Guo L B, Li X Y, Lu Y F, Zeng X Y 2016 *Opt. Express* **24** 13410
- [16] Ma S X, Tang Y, Ma Y Y, Chu Y W, Chen F, Hu Z L, Zhu Z H, Guo L B, Zeng X Y, Lu Y F 2019 *Opt. Express* **27** 15091
- [17] Zheng P C, Tan G N, Wang J M, Zhao H D, Liu R N 2019 *Chin. J. Lasers* **46** 0711002 (in Chinese) [郑培超, 谭癸宁, 王金梅, 赵怀冬, 刘冉宁 2019 *中国激光* **46** 0711002]
- [18] Bae D, Nam S H, Han S H, Yoo J, Lee Y H 2015 *Spectrochim. Acta B* **113** 70
- [19] Matsumoto A, Shimazu Y, Yoshizumi S, Nakano H, Yae S 2020 *J. Anal. At. Spectrom.* **35** 2239
- [20] Matsumoto A, Shimazu Y, Nakano H, Murakami K, Yae S 2021 *Spectrochim. Acta B* **178** 106143
- [21] Chen P, Wang X L, Hong X, Wang H, Zhao C L, J Z D, Zou L, Li Y M, Fan J H 2019 *Spectrosc. Spectral Anal.* **196** 109568 (in Chinese) [陈凭, 王希林, 洪骁, 王晗, 赵晨龙, 贾志东, 邹林, 李彦民, 范建华 2019 *光谱学与光谱分析* **196** 109568]
- [22] Kaplan D, Aras N, Yalcin S 2024 *Microchem. J.* **196** 109568
- [23] Wang Q Y, Liu Y T, Jiang L Y, Chen A M, Han J H, Jin M X 2023 *Anal. Chim. Acta* **1241** 340802
- [24] Wang Z H, Li Y F, Chen Y Q, Li R H 2025 *Spectrochim. Acta B* **226** 107139
- [25] Bousquet B, Gardette V, Ros V M, Gaudiuso R, Dell'Aglio M, Giacomo A D 2023 *Spectrochim. Acta B* **204** 106686

Fabrication of semispherical periodic surface micro-structure and its laser-induced breakdown spectroscopy signal enhancement mechanism*

JIANG Yinhua^{1)†} WANG Zenghui²⁾ LI Yufeng²⁾
CHEN Yuqi²⁾ LI Runhua²⁾

1) (*School of Physics and Electronic Information, Guangxi Minzu University, Nanning 530006, China*)

2) (*School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China*)

(Received 7 September 2025; revised manuscript received 26 October 2025)

Abstract

In order to develop a rapid and cost-effective new method to produce periodic microstructures on solid surfaces, and help to understand the physical mechanism of the enhancement of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) signals induced by periodic surface microstructures, in this work, spherical copper powder with about 74 μm in diameter is used to imprint semispherical periodic surface microstructures on polyvinyl chloride (PVC) sheets under a pressure of 15 T. A platinum conducting layer about 100 nm in thickness is coated on the PVC surface by using a vacuum sputter coater and then nickel plates with the replicated microstructures on one surface are prepared using electroplating method. The signal enhancement effect induced by micro-structured surface in LIBS is experimentally observed and compared with that achieved by using flat surface nickel plate, the temperature and electron density of the induced plasma are measured according to Boltzmann plot method and the Stark broadening of H_α line of hydrogen. By systematically analyzing these results, it is concluded that the main physical mechanism of the signal enhancement in LIBS caused by the hemispherical periodic surface microstructure is due to the increased surface area of the sample that can be irradiated by the laser beam, leading to an increase in the mass of the ablated sample material when compared with that of a flat surface irradiated by the same laser beam. Comparative analysis is also conducted with experimental phenomena and signal enhancement mechanisms of using cylindrical periodic surface microstructures with a certain depth (20 μm diameter, 15 μm depth and 40 μm period). It is found that the depth of the microstructure helps to achieve better signal enhancement effects. This provides useful references for subsequent microstructure parameter design in the future. Finally, lead in aqueous solution samples is detected with surface-enhanced LIBS (SENLIBS) technique, while Pb I 405.78 nm line is selected as the analytical line. In comparison with flat nickel substrates, 23-fold detection sensitivity and slightly improved signal reproducibility can be achieved using nickel substrates with hemispherical periodic surface microstructures. The results indicate that nickel plates with hemispherical periodic surface microstructure show better analytical performance than flat nickel plates in elemental analysis of aqueous solution samples by SENLIBS.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy, surface-enhancement, periodic surface micro-structures, signal enhancement mechanism

DOI: [10.7498/aps.75.20251223](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251223)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251223](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251223)

* Project supported by the Scientific Research Initiation Project for Recruited Talent at Guangxi Minzu University, China (Grant No. HT2500000120), the Green Seedling Plan of Guangxi Zhuang Autonomous Region, China (Grant No. RZ2400003294), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12174117).

† Corresponding author. E-mail: yhjiang@gxmzu.edu.cn