

## 激光诱导击穿光谱技术相关物理机制研究进展

刘瑞斌 殷允嵩

### Research progress on the related physical mechanism of laser-induced breakdown spectroscopy

LIU Rui-bin, YIN Yun-song

引用本文:

刘瑞斌, 殷允嵩. 激光诱导击穿光谱技术相关物理机制研究进展[J]. *中国光学*, 2024, 17(1): 19–37. doi: 10.37188/CO.2023–0019

LIU Rui-bin, YIN Yun-song. Research progress on the related physical mechanism of laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Optics*, 2024, 17(1): 19–37. doi: 10.37188/CO.2023–0019

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CO.2023–0019>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 激光诱导击穿光谱增强机制及技术研究进展

Advances in signal enhancement mechanism and technology of laser induced breakdown spectroscopy

*中国光学 (中英文)*. 2017, 10(5): 619 <https://doi.org/10.3788/CO.20171005.0619>

#### 激光诱导击穿光谱技术对烟草快速分类研究

Fast classification of tobacco based on laser-induced breakdown spectroscopy

*中国光学 (中英文)*. 2019, 12(5): 1139 <https://doi.org/10.3788/CO.20191205.1139>

#### 新型便携式激光诱导击穿光谱系统综述

Review of new type portable laser-induced breakdown spectroscopy system

*中国光学 (中英文)*. 2017, 10(4): 426 <https://doi.org/10.3788/CO.20171004.0426>

#### 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

Fast recognition and classification of tetrazole compounds based on laser-induced breakdown spectroscopy and raman spectroscopy

*中国光学 (中英文)*. 2019, 12(4): 888 <https://doi.org/10.3788/CO.20191204.0888>

#### 超短脉冲激光诱导周期性表面结构

Laser-induced periodic surface structures with ultrashort laser pulse

*中国光学 (中英文)*. 2018, 11(1): 1 <https://doi.org/10.3788/CO.20181101.0001>

#### 光镊技术在气溶胶物理化学表征中的应用

Application of optical tweezers technology in physical chemistry characterization of aerosol

*中国光学 (中英文)*. 2017, 10(5): 641 <https://doi.org/10.3788/CO.20171005.0641>

文章编号 2097-1842(2024)01-0019-19

## 激光诱导击穿光谱技术相关物理机制研究进展

刘瑞斌\*, 殷允嵩

(北京理工大学物理学院, 北京 100081)

**摘要:** 激光诱导击穿光谱技术 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) 是利用强脉冲激光与物质相互作用所产生的等离子体光谱来实现对物质组成元素定性和定量分析的一种新方法。在脉冲激光诱导等离子体的过程中, 不同的激光参数 (能量、脉宽、波长)、检测过程中的环境条件以及材料本身的特性等, 对激光诱导等离子体的物理机制都有不同程度的影响, 进而影响 LIBS 定量分析的结果。本文综述了现阶段 LIBS 技术中包括 LIBS 基本原理、激光参数区别、环境和材料特性差异所涉及的物理机制。为深入理解激光与物质相互作用、提升 LIBS 检测能力提供了依据。

**关键词:** 激光诱导击穿光谱 (LIBS); 物理机制

中图分类号: O433.1; O433.4

文献标志码: A

doi: 10.37188/CO.2023-0019

## Research progress on the related physical mechanism of laser-induced breakdown spectroscopy

LIU Rui-bin\*, YIN Yun-song

(School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

\* Corresponding author, E-mail: liusir@bit.edu.cn

**Abstract:** Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is a new method for qualitative and quantitative analysis of the constituents of a material using plasma spectra produced by the interaction of a strong pulsed laser with the material. In the process of pulsed laser-induced plasma, different laser parameters (energy, pulse width, wavelength), environmental conditions during the detection process and the properties of the material itself have different degrees of influence on the physical mechanism of laser-induced plasma, which in turn affects the results of LIBS quantitative analysis. We review the physical mechanisms of LIBS technology in the current state, including the basic principles of LIBS, the differences in laser parameters, and the physical mechanisms involved in the differences in environmental and material properties. It provides a basis for a deeper understanding of laser-matter interactions and for improving the detection capabilities of LIBS.

**Key words:** Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS); physical mechanism

收稿日期: 2023-02-10; 修订日期: 2023-04-04

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (No. 2018YFC2001100)

Supported by the National Key Research and Development Project (No. 2018YFC2001100)

## 1 引言

激光诱导击穿光谱技术 (LIBS) 利用脉冲激光与物质相互作用产生等离子体, 再通过对等离子体辐射光谱的分析, 实现对物质所含元素的定性和定量分析。LIBS 技术因具有无需进行样品制备、可全元素实时快速分析、检测过程绿色安全无辐射等优点, 已被广泛应用于生物医学<sup>[1-2]</sup>、工业应用<sup>[3-5]</sup>、文化遗产<sup>[6-7]</sup> 和环境<sup>[8-10]</sup> 等领域。在 LIBS 技术应用中, 激光与物质相互作用的机理研究至关重要。其是实际应用中相关设备优化、成本控制、提升量化分析精度的重要基石。通过对 LIBS 技术中所涉及到的激光与物质相互作用的物理过程和机理的研究, 能为 LIBS 技术的应用提供理论支撑。很多研究者已经利用不同的技术手段对 LIBS 中涉及到的激光与物质相互作用的物理过程和机理进行了深入的研究。在理论仿真方面, Bogarts A 等人<sup>[11]</sup> 基于热传导和流体力学对纳秒激光烧蚀金属铜的过程进行了计算和仿真, 计算发现烧蚀初期样品表面的温度和压力场分布是等离子体羽流后期膨胀的“初始条件”, 同时, 等离子体屏蔽效应对烧蚀过程同样具有不可忽视的影响; Vasantgadka N A 等人<sup>[12]</sup> 利用有限元方法对纳秒脉冲激光烧蚀材料的深度进行了预测, 计算过程详细考虑了激光能量的高斯分布、材料不同物理状态下的动态吸收系数、等离子体屏蔽效应对烧蚀结果的影响; Zhang Y 等人<sup>[13]</sup> 在一维空间上综合考虑了等离子体羽流膨胀和热传导模型, 仿真计算了纳秒脉冲激光对铝的烧蚀作用, 并将计算结果和实验结果进行了对比; Wang Y D 等人<sup>[14]</sup> 利用数值模拟方法对纳秒脉冲激光诱导出激波的时空演化过程进行了细致的研究, 激光能量密度从  $3.4 \text{ J}/\text{CM}^2$  上升至  $4.3 \text{ J}/\text{CM}^2$  时, 产生的冲击波峰值超压范围达到  $110 \text{ MPa} \sim 167 \text{ MPa}$ 。在实验方面, 已有相关研究者通过时间分辨图像对激光烧蚀后等离子体的形成过程以及羽流形成过程给出了详细的说明<sup>[15-19]</sup>。为了提高 LIBS 技术的分析能力, 研究了实验参数 (如脉冲能量、脉冲持续时间和激光波长等) 对 LIBS 定量分析技术的影响<sup>[20-26]</sup>。这些参数决定了激光与物质相互作用的效果以及所产生的等离子体的性质, 随着

激光能量的增加, 某些金属元素的电子温度也在增加, 其光谱强度增强的同时, 背景辐射也在增加, 且过大的能量可能会导致信号饱和, 适得其反。对于高于等离子体形成阈值的能量, 不同脉冲持续时间在发射线强度和寿命方面的区别较小。其中皮秒脉冲激发光相比纳秒脉冲激发光的激光诱导击穿光谱衰减的更快, 同时具有较低的背景辐射。266 nm 的红外激光作用样品时, 光谱的发射强度较低, 烧蚀的质量较少。1064 nm 的紫外激光辐照通常会产生一个更均匀的烧蚀坑, 转化为更好的光谱信号, 进而得到更高的精度。除此之外, Gottfried 等引入了“等离子体化学”的概念, 通过激光诱导冲击波实验方法对等离子体内可能发生的化学反应进行研究, 通过时间分辨光谱分析等离子体内部的化学反应过程<sup>[27]</sup>。但对于等离子体内部涉及到的化学反应动力学过程和内在演化的详细机制尚不清楚。一方面, 由于热力学条件的变化范围很广, 涉及从烧蚀开始时的高温高压环境到长时间烧蚀后热量与烧蚀表面的稀薄气体环境发生热量的相互传导, 然而许多可能的物理化学过程只能在特定的压力和温度条件下获得, 这使得在大气环境中, 物质被烧蚀的化学动力学过程相当复杂。另一方面, 激光诱导等离子体的参数 (等离子体温度、等离子体密度等) 在很大程度上取决于入射激光通量、激光波长、环境气体种类和环境压力等条件。因此在对等离子体研究的过程中, 必须综合考虑短时间尺度 (纳秒 ns/皮秒 ps/飞秒 fs,  $1 \text{ ns}=10^{-9} \text{ s}$ ,  $1 \text{ ps}=10^{-12} \text{ s}$ ,  $1 \text{ fs}=10^{-15} \text{ s}$ )、小空间尺寸下的 ( $< 0.1 \text{ mm}$ ) 等离子体特征参数及等离子体羽流和环境相互作用的演化过程。

本文简述了 LIBS 基本原理, 详细介绍了激光诱导等离子体的演化过程。随后总结了实验参数 (如激光参数、实验环境参数、样品本身性质等) 对激光与物质相互作用的物理机制的不同影响。为 LIBS 技术进行广泛的实际应用提供了理论参考。

## 2 LIBS 的基本原理

LIBS 是指通过将一束具有高能量、窄脉宽 (ns/fs) 的脉冲激光聚焦到待测样品表面上, 激光

和样品发生相互作用后,产生由自由电子、高激发态原子、离子、分子组成的高温高密度等离子体,最后通过分析等离子体的辐射光谱实现对物质元素定性和定量分析。激光诱导等离子体的过程主要包括激光烧蚀样品、等离子体的产生、等离子体辐射和膨胀(伴随等离子体屏蔽)、等离子体冷却、湮灭。文献[28-30]对LIBS的基本原理和实验设置等方面进行了全面描述。

### 2.1 激光烧蚀

当高功率脉冲激光聚焦到材料表面时,激光与材料表面发生相互作用导致材料表面被烧蚀、去除。单位能量对待测物质质量的去除大小可以用激光的烧蚀率 $\eta_{abl}(\text{g/J})$ 表示,其公式为:

$$\eta_{abl} = \frac{\rho\delta}{\Phi_0}, \quad (1)$$

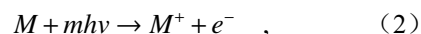
式中, $\rho(\text{g/cm}^3)$ 为材料的密度, $\delta(\text{cm})$ 为趋肤深度, $\Phi_0(\text{J/cm}^2)$ 为激光通量。

激光烧蚀材料的过程非常复杂。该过程主要受激光参数、材料性质和等离子体化学等因素影响。在激光与材料作用的初始阶段,材料会吸收激光能量,在几个皮秒时间内,吸收光子能量后被激励的电子会将能量传递给晶格,通过晶格振动使热量在整个物质体系扩散,时间在 $10^{-11}$ 数量级范围内<sup>[31]</sup>。接触激光的区域温度迅速升高,当该部分温度达到熔点时,材料便立即熔化,该过程中吸收的光能主要转化为热能。随后材料继续吸收激光的能量,其表面将会气化。在激光脉宽时间内,激光辐照区域因样品气化和热对流而耗散热量的速率远远小于热量在此区域沉积的速率,因此在脉冲激光的持续作用下,能量在物质内部会不断地累积,当能量累积到一定程度时,初始等离子体便由物质表面的爆炸所形成。入射脉冲激光与这些喷溅出来的物质继续作用,溅射物质持续吸收激光能量发生再电离,进而形成更高电离度的等离子体<sup>[32]</sup>。

### 2.2 等离子体的产生

激光烧蚀过程中,激光脉冲持续对聚焦区域进行加热,靶材表面的温度迅速升高继而发生熔融、气化(相变),使得烧蚀的材料脱离靶面并迅速向外膨胀。材料发生气化后会继续吸收激光能量,当能量大于材料击穿阈值时,其中少部分粒子发生电离产生等离子体。从微观角度,等离子体

的形成分为:初始状态等离子体的形成以及等离子体的雪崩电离<sup>[32]</sup>两个过程。初始等离子体的形成主要包括多光子吸收和逆韧致吸收两个过程。多光子吸收是指当高功率密度激光入射时,处于束缚态的电子将一次性地吸收多个光子能量而发生电离,电子从束缚态电离至自由态。通常在短波长激光和物质相互作用时,多光子电离占据主要优势<sup>[32]</sup>。该电离过程可以表示为:



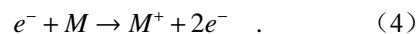
其中, $m$ 是原子电离时所需要的光子个数。

受原子或离子势场的影响,处于自由态的电子在运动过程中动能会降低,同时产生辐射,这种现象称为韧致辐射。电子吸收激光能量并通过碰撞的形式将能量传递给离子或其他粒子的过程被称为逆韧致吸收。该过程可以表示为:

$$\alpha_{IB} = 1.37 \times 10^{-35} \lambda^3 N_e^2 T_e^{-1/2}, \quad (3)$$

其中, $\alpha_{IB}$ 为逆韧致吸收系数,单位为 $(\text{cm}^{-1})$ , $T_e$ 为等离子体电子温度, $N_e$ 为等离子体电子密度, $\lambda$ 为激光波长。与多光子吸收不同,在激光波长较长时,逆韧致吸收效应逐渐占据主导地位<sup>[32]</sup>。

当初始的等离子体形成之后便会开始等离子体的雪崩电离过程。等离子体的雪崩电离是指当电子的动能超过电子的束缚能时,电子由束缚态变成了自由态,产生了新的自由电子。由于激光持续时间相对上述过程更长,新产生的自由电子又会被脉冲激光继续加热,继续获得动能,再次和束缚电子发生碰撞,在激光作用期间,持续不断的产生新电离的自由电子,周而复始。当激光能量较大,功率较高时,自由电子的密度将会以指数函数的趋势增加,形成雪崩式电离<sup>[32]</sup>,用公式表示为:



### 2.3 等离子体继续膨胀

在等离子体和脉冲激光相互作用结束之后,等离子体内部包含大量的热电子、离子和原子。这些粒子会以冲击波的形式向四周快速膨胀<sup>[33]</sup>,并且以椭球型沿着激光相反方向膨胀。在非真空环境下,当等离子体内的电离密度不断增加,直至达到某个临界值时,等离子体将会压缩周围环境气体产生冲击波。等离子体周围的环境气体也被一并加热,并向等离子体传递能量,等离子体吸收后继续膨胀,形成自维持的吸收过程<sup>[33]</sup>。



## 2.4 等离子体冷却和辐射

在等离子体形成的初始阶段,光谱中具有连续背景的韧致辐射和复合辐射占据主导地位。其中韧致辐射是电子从一个自由状态跃迁到另一个自由状态,即自由-自由跃迁。高能自由电子在运动过程中受到碰撞减速进而辐射出光子。而复合辐射是由自由电子状态到束缚电子状态转换的过程,自由电子在运动过程中被离子和原子捕获,以光子的形式释放能量<sup>[33]</sup>。高能脉冲激光与靶材作用期间,激光烧蚀区域是由固相、液相、气相、等离子体相自内而外组成的渐变区域。此外,在激光作用期间,等离子体能够持续吸收激光能量,从而一直维持高温高压的状态,使各相之间温度不会发生突变。当激光脉冲结束后,等离子体由于失去外界能量来源,将迅速与周围环境发生热交换,导致等离子体的高温高压状态无法继续维持。在液相区域,因为等离子体内部气压的急剧下降,会使得气化温度迅速降低,进而导致部分液相出现“过热”状态,随即发生剧烈的沸腾现象,而且在该过程中液相会迅速脱离靶材,该过程称为“相爆炸”。被激光烧蚀后,最终通常会在材料表面形成陨坑。这些陨坑主要是由一部分物质熔融、汽化后形成的,同时在陨坑周围仍然残留了部分熔融物<sup>[33]</sup>。陨坑的形状和大小由材料自身的特质、脉冲激光的性质以及所处的环境气体共同决定。

从光谱上看,韧致辐射、复合辐射等会产生连续背景辐射,只有当韧致和复合辐射强度逐渐减弱,才可以看到原子和分子在束缚能级间跃迁形成的离子、原子线状光谱。连续背景辐射持续时间达  $\mu\text{s}$  量级,但衰减比较快,而分立的离子和原子谱线强度缓慢变强,一般需要几百 ns,离子和原子分立谱线较强。在 LIBS 实验中,通常会根据不同的样品,选择合适的延时时间和积分时间,从而得到较高信噪比的光谱。通过设置不同的延时时间可获得时间分辨的 LIBS 光谱,进一步了解等离子体的演化过程,从而分析激光诱导等离子体内的物理演变规律及化学反应机制。

## 3 LIBS 的影响因素

### 3.1 双脉冲对 LIBS 的影响

通过双脉冲激光诱导击穿光谱 (Double Pulse

LIBS) 技术,可以有效地提升信号的强度和稳定性。这是一种比传统单脉冲激光诱导击穿光谱更有效的方法。

常用的双脉冲激光诱导击穿光谱实验的配置主要有两种:共线式(共轴式)双脉冲聚焦方式、正交式双脉冲聚焦方式。共线结构是指通过数字延时器等装置来控制两束脉冲激光的 Q 开关或者调节两束激光的光程差,让两束激光以一定的时间间隔先后聚焦于样品表面,如图 1(a) 所示。正交结构是指通过延时器控制两束相互垂直的激光以特定时间间隔入射到样品表面,其中一束激光垂直入射并聚焦于样品表面,另一束激光平行入射并聚焦于样品表面。正交结构可细分为预激发结构(图 1(b)) 和再加热结构(图 1(c)) 两种:在预激发结构中,与样品表面平行的第一束激光首先聚焦于样品正上方,在样品表面产生等离子体的同时构建特殊的气体环境,形成预激发的效果,随后第二束激光垂直入射样品表面,两束激光相互作用产生等离子体;对于再加热结构,与样品垂直的激光经聚焦后率先到达样品表面与样品相互作用,产生等离子体,随后与样品平行的激光聚焦到样品表面对前一束激光诱导产生的等离子体进行再(二)次激发、再次加热。通常情况下,共线式结构能够更好地增强激光等离子体信号,但正交配置结构可以在信号稳定性和信噪比方面获得更好的效果。图 1(d) 为交叉型双脉冲激光配置,这种配置方式比较简单,且在实际实验中能更容易接收到等离子体光谱信号<sup>[32]</sup>。

在过去的十几年里,很多研究者们关注于对 DP-LIBS 的改进和应用<sup>[34-41]</sup>。Mukherjee P 等人<sup>[42]</sup>将信号增强归因于等离子体羽流的膨胀和较高的等离子体温度。Rizwan A 等人<sup>[43]</sup>则通过控制延迟时间、两束脉冲的能量比得到了不同的等离子体电子温度。他们提出谱线增强是由于等离子体羽流的再加热效应以及延迟的第二束激光脉冲与稀薄介质中的目标物质的相互作用导致的<sup>[44-45]</sup>。Viskup R 等人<sup>[46]</sup>认为脉冲之间的延迟时间会导致等离子体膨胀动力学存在较大差异,这对谱线强度有剧烈的影响,他们认为最佳的延迟时间和基体的类型以及所研究单个元素谱线有关。Bhatt C R 等人<sup>[47]</sup>也认为在共线型的 DP-LIBS 中两个激光脉冲之间的延时长短对光谱信号的增强和元素检出限的提高有很大影响。对于稀土元

素 Eu 和 Pr 来说, 发现预激发 (图 1(b)) 对信号增强有较大的贡献, 这种增强并不依赖于第一束激光能量的大小。然而, 对于 Gd 和 Y 而言, 当第二激光能量保持不变时, 第一脉冲的激光能量似乎决定了最佳的脉冲延迟时间。

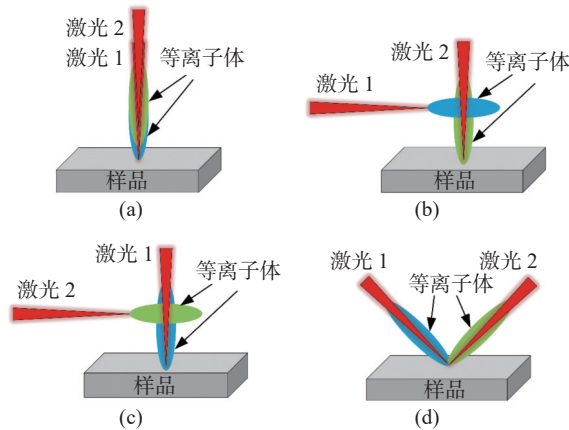


图 1 共线型、正交型以及交叉型双脉冲激光配置图<sup>[32]</sup> (激光 1 先入射激光 2 后入射)(改编自文献 [32])

Fig. 1 Collinear, orthogonal and crossed dual-pulse laser configurations<sup>[32]</sup> (laser 2 is incident after laser 1) (Adapted from Ref. [32])

Noll R 等人<sup>[48]</sup> 和 Angel S M 等人<sup>[41]</sup> 将信号增强归因于等离子体羽流体积增大和材料烧蚀质量增加。而 Sattmann R 等人<sup>[49]</sup> 和 Cristoforetti G 等人<sup>[50]</sup> 则认为信号增强与延迟激光对等离子体的再加热和电子密度的变化有关。Gautier C 等人<sup>[51]</sup> 提出了新的激光与等离子体相互作用机制。他们认为谱线增强不仅与第一束脉冲产生的等离子体吸收第二脉冲能量的能力有关, 而且还与样品发射线的激发能级有关。

Heilbrunner H 等人<sup>[52]</sup> 认为双脉冲 LIBS 信号的增强除了与延迟脉冲激光对等离子体的再加热有关外, 还受光斑大小的影响, 光谱增强效果在光斑尺寸最大时最为明显。此外, 他们还将谱线增强解释为: (1) 在第一束激光脉冲作用下, 样品表面上方产生“大气效应”(在样品表面上方形成一种瞬态的精细大气)。在这种大气中, 第二激光脉冲的消光小于环境大气中的消光, 第二等离子体由于具有更快的膨胀速度和更大的等离子体体积, 因此其发射更强<sup>[53]</sup>。(2) 在双脉冲激发的情况下, 信号增强的原因是由于等离子体屏蔽降低, 而不是因为第二激光脉冲对等离子体再加热。

Wang Y<sup>[54]</sup> 等人探讨了共线构型 fs/ns DP-LIBS 的优点, 认为 fs 脉冲能够有效地耦合样品, 而 ns

脉冲更适合对产生的等离子体进行再加热。这涉及到激光脉冲宽度对 LIBS 技术的影响, 将在下一个小节中进一步论述。

Cristoforetti G<sup>[55]</sup> 利用不同压力下的正交双脉冲结构研究了 Nd:YAG 激光在空气中烧蚀靶材铝的质量去除机理。在较低的激光通量下 (低于  $30 \text{ J/cm}^2$ ), 激光的屏蔽效率不高, 质量去除的机制主要是相爆炸。随着激光通量的增加, 激光屏蔽效应开始增强, 自吸收效应明显加强, 开始逐渐占主导地位。在更高的激光通量 (约  $315 \text{ J/cm}^2$ ) 下, 激光屏蔽似乎发生饱和, 烧蚀质量以蒸汽的形式增加, 这可能是开始了一个新的相爆炸。在正交双脉冲结构中得到的线强度、雾化质量和坑体积的变化趋势与在较低气压下得到的结果相似, 这证实了较低的激光屏蔽是导致强度变高和质量去除率增加的主要原因。

Prochazka D 等人<sup>[56]</sup> 在正交型 DP-LIBS 的基础上引入了第三个激光脉冲, 第三束激光脉冲用于再加热, 从而实现等离子体发射再增强。与 DP-LIBS 相比, 3P-LIBS (Triple-pulse LIBS) 光谱信号的信背比 (信号与背景比率) 增加了 5 倍, 与常规 SP-LIBS (Single-pulse LIBS) 相比, 信背比增加了 228 倍。

Choi I 等人<sup>[57]</sup> 发现在较长的时间延迟下, 尽管等离子体温度有所升高, 但谱线发射强度并没有增强, 他们认为可能是因为第二束激光和等离子体之间的相互作用太弱, 电子、光子的弛豫时间过长<sup>[58]</sup>, 无法重新加热等离子体导致的。除此之外, 他们还发现等离子体电子密度会随着延迟时间的增加先迅速减小到最低值, 然后再增大。他们认为这是由于第二束脉冲引起了冲击波的反射所导致的。首先, 第一束脉冲激光产生的等离子体在空气环境中膨胀, 而后第二束激光脉冲在第一束激光脉冲所产生的稀薄环境背景下开始作用<sup>[59-60]</sup>, 第二个激光脉冲产生的冲击波从第一个脉冲产生的等离子体与周围空气之间的界面反射回来, 所以第二个等离子体比第一个等离子体膨胀得更快。这种后向反射冲击波压缩烧蚀物质导致电子密度增加, 而电子密度的增加又会引起斯塔克效应, 最终导致谱线宽度变宽。

### 3.2 脉冲宽度对 LIBS 的影响

除了上述双脉冲方法会对 LIBS 性能产生影响外, 脉冲脉宽也在很大程度上影响 LIBS 的分

析性能。近年来,随着超短脉冲激光技术的飞速发展,超短脉冲激光也开始应用于 LIBS 技术。在较短脉冲持续时间下(如皮秒(ps)、飞秒(fs)),材料的烧蚀过程与随后产生等离子体的物理机制与纳秒(ns)激光的物理机制有着明显不同。在低强度、短激光脉冲与金属靶相互作用的过程中,由于逆韧致吸收,激光能量被自由电子吸收,吸收的能量被用于电子系统内的热化、晶格能量的转移等方面。

Chicbkov B N 等人<sup>[61]</sup>从理论角度说明了在 fs、ps 和 ns 三种不同脉冲持续时间下低激光通量烧蚀金属靶的物理机制。对于 fs 激光脉冲,激光脉冲烧蚀的时间尺度很短,因此烧蚀过程是直接由固体向蒸汽(或固体-等离子体)转变。在这种情况下,晶格在 ps 时间尺度上加热,进而产生蒸汽和等离子体相,随后在真空中快速膨胀。在上述这些过程中,热传导进入目标的能量可以在一级近似下忽略,并不会产生熔融物质。对于 ps 激光脉冲,激光烧蚀伴随着电子热传导和目标内熔融区的形成。烧蚀过程在表面也是一种直接的固体-蒸汽(或固体-等离子体)转变,但目标靶材内有液相的存在。在 ns 激光脉冲烧蚀的情况下,由于脉冲激光与材料相互作用时间较长,热量有足够的时间转移到目标靶材,所以会产生相对较大的熔融材料层。

Von der linde D 等人<sup>[31]</sup>解释了在不同时间尺度下材料的激发特性。激光-固体的相互作用是多光子激发过程(因为非线性吸收的概率随着激光强度的增加而剧烈增加),即电子通过吸收光子从平衡态跃迁到某些激发态,激发机制可能是双光子或高阶多光子电子跃迁。最初的电子激发之后的变化是一个复杂的二次过程,最终结束于材料的最终结构变化。时间尺度如图 2 所示。可见在  $10^{-14}$  s 的时间尺度上发生了电子失相。该过程改变了激发态的相,但这并不会影响电子能量分布。在  $10^{-13}$  s 的时间尺度上是电子热化过程。在该过程中电子通过载流子的相互作用达到了准平衡。准平衡电子通过声子发射在  $10^{-13}$  s 到  $10^{-12}$  s 的时间尺度上冷却。这一过程主要是声子-声子的弛豫过程。当时间到达  $10^{-12}$  s 左右时会会有一个明显的分界线来区分非热过程和热过程,即在激光能量沉积后的几 ps 内,能量分布已足够接近热

平衡。热化后,能量空间分布可以用温度分布来表征。之后在  $10^{-11}$  s 的时间尺度上发生热扩散,这取决于材料的热输运系数和光学性质。当沉积的能量达到材料的熔点,材料便会开始由固态向液态转变。

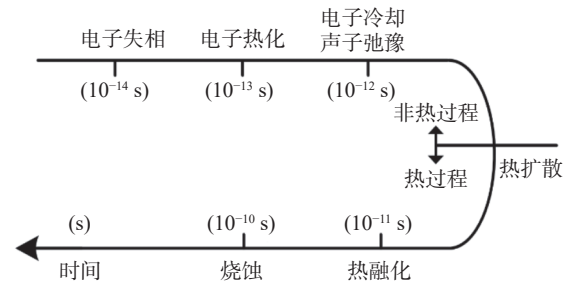


图 2 各种二级过程的时间尺度<sup>[31]</sup>(改编自文献<sup>[31]</sup>)  
Fig. 2 Time scale of the various secondary processes<sup>[31]</sup>  
(Adapted from Ref. <sup>[31]</sup>)

Elhassan A 等人<sup>[62]</sup>在 fs 激光诱导青铜样品等离子体的时间分辨光谱中发现连续背景辐射出现在早期。这种连续发射是由于韧致辐射过程、电子与离子、原子的碰撞以及电子与离子的复合等造成的。之后由于等离子体的膨胀、冷却及其电子复合,使得连续背景辐射急剧下降,然后随着时间的增加,特征谱线强度也随之衰减。

用 fs 和 ns 脉冲激光激发得到的谱线强度与激光脉冲持续时间有直接的比例关系,但在相同的延迟时间下,ns 脉冲激光的谱线强度更大。此外,连续背景辐射在 fs 脉冲激光下比在 ns 脉冲激光下衰减得更快。这反映了在 ns 脉冲激光下激光与物质喷射的等离子体羽流存在着相互作用。

对于等离子体的电子密度而言,在激光作用后的短时间内,ns 激光脉冲等离子体的电子密度相对 fs 激光脉冲更大。但随着延迟时间的增加,ns 和 fs 激光脉冲激发的等离子体电子密度均会下降。这种现象可以用等离子体冷却机制来解释,即对于 fs 和 ns 激光脉冲,在激光脉冲结束时,等离子体具有相同的冷却机制:(1)对周围空气和未烧蚀目标进行热传导;(2)等离子体膨胀并对周围空气做功;(3)辐射损失<sup>[63]</sup>。

与等离子体电子密度不同的是,fs 和 ns 激光脉冲的等离子体温度随时间的变化情况大致相似,都随着延迟时间的增加而衰减。但是由于能量沉积机制<sup>[64]</sup>,ns 脉冲激光产生的等离子体在早期开始时比 fs 脉冲激光产生的等离子体温度高



近 2 倍, 随后 ns 激光脉冲所产生的等离子体温度快速衰减。此后, ns 脉冲激光产生的等离子体温度略高于 fs 脉冲激光产生的等离子体温度。

Le Drogoff B 等人<sup>[63]</sup>研究了在 5 ps 激光脉冲下镁铝合金所产生等离子体的时间分辨光谱。他们发现在早期 (<50 ns), 等离子体发射主要是连续背景辐射, 随着延迟时间的增加, 连续背景辐射会下降, 原子特征谱线增强。

在相同的延迟时间下, 等离子体温度会随激光脉冲宽度的增加而升高, 文献 [41] 在黄铜以及钢样品中证明了这种趋势。而对于初始等离子体温度而言, 脉冲宽度越大, 初始温度越高。由于吸收的激光能量会完全沉积在物质中, 不会发生进一步的等离子体加热效应, 故等离子体的冷却时间也越长。他们对于等离子体冷却机制的解释与 Elhassan A 等人<sup>[62]</sup>相同。

Emmert A 等人<sup>[65]</sup>使用纳秒 Nd: YAG(1 064 nm) 和飞秒 Ti: 蓝宝石 (800 nm) 激光脉冲对贫铀金属产生的光谱做了对比。在连续辐射背景下两者光谱均表现出尖锐的特征, 并且 fs-LIBS 光谱中特征谱线的信背比与 ns-LIBS 光谱相似。即激发来自处于局部热力学平衡状态下的热等离子体。在 fs-LIBS 光谱中, 等离子体温度低, 没有任何明显的连续等离子体发射, 而且特征谱线出现较早, 但寿命较短 (200 ns)。实验中还发现, 铀的发射对 fs 脉冲的相位很敏感。这也是 fs 脉冲非平衡激发的证据。

Miloshevsky A 等人<sup>[66]</sup>在气压为  $50.66 \times 10^3$  Pa 和  $101.32 \times 10^3$  Pa 的氩气背景下分别利用阴影成像、ICCD 成像和流体力学 (CFD) 建模研究了 fs 激光烧蚀 Al 的等离子体羽流的膨胀过程。他们分析了膨胀羽流中温度、压力、密度和速度  $y$  分量的时空演化规律。作者将以上结果与他们以前使用 ns 激光烧蚀 Al 的数据<sup>[67]</sup>进行了比较。在  $101.32 \times 10^3$  Pa 的氩气环境下, 膨胀过程中 fs 和 ns 羽流的整体形状非常相似, 羽流在膨胀结束时都呈近似球形。这是因为等离子体与背景氩气气体的相互作用减缓了其正向膨胀。此外, 烧蚀过程受所用激光的脉冲持续时间和脉冲能量的影响较大。由于研究中使用的 fs 激光器 (5 mJ) 的脉冲能量明显低于 ns 激光器 (100 mJ) 的脉冲能量, 因此在 fs 激光羽流中, 压力、温度、质量密度和速度的值较小, 并且在相同的时间尺度上变化和衰

减得更快。在 2000 ns 内, ns 激光产生的羽流比 fs 激光产生的羽流扩大了 3 倍。这是由于在较长的 ns 脉冲期间沉积的能量比 fs 脉冲能量高出许多倍。

Rao E N 等人<sup>[68]</sup>利用 fs 和 ns 激光诱导击穿光谱研究了 7 种新型爆炸分子 (硝基咪唑) 中 CN、C<sub>2</sub> 和 NH 分子和 C、H、O 和 N 原子在空气和氩气中的发射谱线。结果表明: 在 fs 光谱中分子发射谱线强度更强, 而在 ns 光谱中原子发射谱线强度更强。在氩气中, C<sub>2d</sub> 的 Swan(碳分子斯簧) 分子带强度最强; 而在空气中, CN 的 violet(紫外) 分子带最强。同时, 他们还对比了 fs 和 ns 激光脉冲诱导的等离子体进行了时间分辨光谱研究。研究发现: 取代基的数量和位置对光谱中分子谱线强度的影响很大, 尤其是硝基基团。除此之外, 他们还发现 C<sub>2</sub> 的发射强度与分子中氧原子所占百分比之间存在很强的负相关性。总的来说, 通过原子化/碎裂比可以作为鉴别高能材料性能的指标。

与 Rao E N 等人<sup>[68]</sup>的研究类似, Kalam S A 等人<sup>[69]</sup>为了研究不同官能团及其位置对 LIBS 的影响, 分别用 fs-LIBS 和 ns-LIBS 技术研究了 6 种新型高能材料 (HEMS)。所研究的 HEMS 是三唑取代硝基芳烃衍生物的功能和结构异构体。在邻位和对位均有甲基 (-CH<sub>3</sub>)、甲氧基 (-OCH<sub>3</sub>) 和氨基 (-NH<sub>2</sub>)。在 ns-LIBS 和 fs-LIBS 光谱中, 都发现了 C、H、N 和 O 的原子线以及 CN 和 C<sub>2</sub> 分子带。分子特征谱线在 fs-LIBS 光谱中突出, 而原子发射线在 ns-LIBS 光谱中占主导地位。除此之外, 他们还在空气中和氩气中通过 fs-LIBS 和 ns-LIBS 研究了 CN 和 C<sub>2</sub> 分子的形成方式以及发射强度与 C-C、C=C、C-N 和 C=N 键和氧原子所占的百分比之间的相关性。结果表明: 对于 fs 脉冲, CN 分子主要是由天然 CN 键形成的, 而 C<sub>2</sub> 主要是由 C-C、C=C 键的碎裂形成的。而在 ns 脉冲烧蚀的情况下, CN 和 C<sub>2</sub> 是由其他二次激发源形成的。

Kalam S A 等人<sup>[69]</sup>还研究了 HEMS 中 CN/C<sub>2</sub> 比值对光谱发射特征的影响, 揭示了取代基类型和位置在光谱发射中的作用。负电性原子带走了电子, 导致芳香环中电子密度减少, 导致了较高的 CN/C<sub>2</sub> 比, 增加了原子化的几率。此外, -NH<sub>2</sub> 基团的位置对芳香环的稳定性起着至关重要的作用, 当 -NH<sub>2</sub> 基团处于对位时会增加原子化的概率。



Serrano J 等人<sup>[70]</sup>通过 fs-LIBS 和 ns-LIBS 研究了激光脉冲持续时间对双原子自由基形成的影响。研究表明,与 ns-LIBS 相比,fs-LIBS 更好地反映了分子固体的结构。激光脉冲持续时间决定了由蒸发分子所产生的碎片和原子。由 fs 脉冲形成的大量的分子碎片直接与随后产生的双原子分子一起形成等离子体。而在 ns 烧蚀状态下,只要分子的原子化优先于分子的渐进分解,原子重组和单个取代过程会主导双原子自由基等离子体的形成。因此,与 ns-LIBS 相比,fs-LIBS 能更好地反映出双原子分子的发射强度与分子结构之间的相关性。

Suliyanti M M<sup>[71]</sup>研究了 ns-LIBS 和 fs-LIBS 的激发机理和相应的发射光谱。(1)研究了 Cu 和 Zn 在 0.65 kPa 氩气环境中的 fs-LIBS 和 ns-LIBS 光谱。两者谱线发射种类相同,ns-LIBS 的谱线强度大约是 fs-LIBS 的 4 倍,但是 ns-LIBS 的背景很高,这就导致 ns-LIBS 中谱线的信噪比远低于 fs-LIBS。(2)在不同的空气压力下,研究了 Cu 板的谱线强度以及等离子体温度。对于 Cu I 521.8 nm 和 Cu I 510.5 nm 谱线,fs-LIBS 和 ns-LIBS 的谱线强度随空气压力的变化趋势相似。两者等离子体温度随空气压力的变化趋势也相似。在相同压力下,ns-LIBS 的等离子体平均温度大于 fs-LIBS 的等离子体平均温度。(3)研究了 fs-LIBS 和 ns-LIBS 等离子体冲击波前沿位置 (R) 随时间 (T) 的变化曲线,如图 3 所示。结果表明,变化曲线遵循线性对数  $\log(R)$ - $\log(T)$  关系,斜率均为 0.4,满足 Sedov 冲击波传播方程。

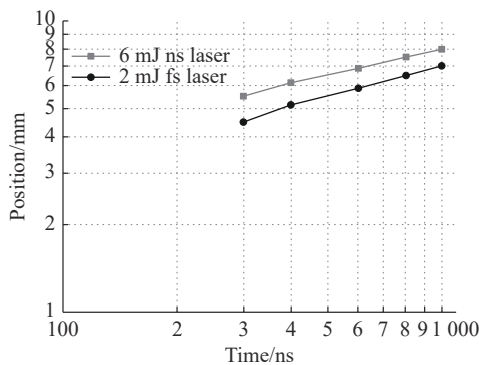


图 3 等离子体冲击波前沿位置 (R) 随时间变化的  $\log(R)$ - $\log(T)$  图<sup>[71]</sup>

Fig. 3  $\log(R)$ - $\log(T)$  plot of plasma shock front position (R) as a function of time<sup>[71]</sup>. Reprinted with permission from Ref.[71] ©Journal of Laser Applications.

### 3.3 激光能量和波长对 LIBS 的影响

对于 LIBS 来说,实际传递给样品单位面积的能量比能量绝对值更重要。因此,用辐照度 (irradiance, 单位  $\text{W}/\text{cm}^2$ ) 或激光通量 (fluence, 单位  $\text{J}/\text{cm}^2$ ) 作为激光与物质相互作用的能量参数。下面介绍激光辐照度/激光通量对谱线强度、等离子体温度以及电子密度的影响。

Sarkar A 等人<sup>[72]</sup>研究了钒的 4 种氧化物 VO,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  在不同延迟时间 (0–8  $\mu\text{s}$ ) 和能量 (50 mJ、70 mJ 和 95 mJ) 下的等离子体电子数密度 ( $N_e$ ) 和温度 ( $T_e$ ) 的关系。如图 4、图 5 所示,等离子体温度和电子数密度随延迟时间的增加逐渐减小并符合幂次定律。在同一延迟时间下,激光能量越高 (50 mJ、70 mJ、95 mJ)  $T_e$  和  $N_e$  越大。这是因为沉积的激光能量越大,电子获得的动能越大。激光能量越大时,  $T_e$  随着延迟时间的增加而衰减的更快。这是因为更高的温度会导致等离子体膨胀的更快,从而导致等离子体温度下降的更快。与  $T_e$  相反,激光能量越大时,  $N_e$  随着延迟时间的增加衰减的更慢。因为随着激光能量的增加,材料烧蚀量增加,  $N_e$  可以维持的时间更长。另外,对于所有氧化物来说,  $N_e$  的衰变速率比  $T_e$  快得多。

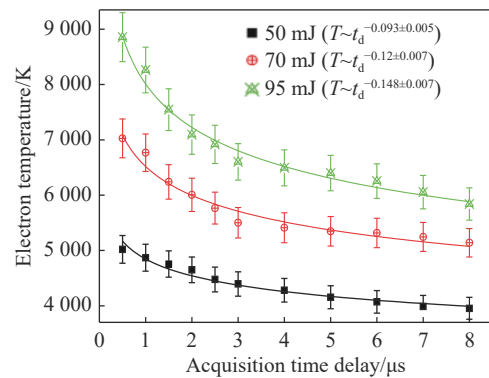


图 4 在激光能量为 50 mJ、70 mJ 和 95 mJ 时, VO 的等离子体温度 ( $T_e$ ) 与采集延时 ( $t_d$ ) 的函数关系<sup>[72]</sup>

Fig. 4 The plasma temperature ( $T_e$ ) of VO as a function of acquisition time delay ( $t_d$ ) when laser energy is 50 mJ, 70 mJ, and 95 mJ<sup>[72]</sup>. Reprinted with permission from Ref.[72] © Journal of Atomic and Molecular Physics.

Abdelhamid M 等人<sup>[73]</sup>设定透镜到样品的距离与透镜本身焦距之差为工作距离 (WD), 当样品表面在透镜焦距处时,  $\text{WD} = 0$ ; 当  $\text{WD} > 0$  时, 光束聚焦在样品内部。通过改变 WD 研究激光辐照

度对  $N_e$  和  $T_e$  的影响。所用样品为铜衬底上沉积有  $1\ \mu\text{m}$  厚的金薄膜 (Au/Cu 样品)。研究发现, 随着工作距离的增加, 激光辐照度的减小,  $T_e$  和  $N_e$  几乎恒定。Luo W F 等人<sup>[74]</sup> 采用  $532\ \text{nm}$  激光器研究了在激光辐照度逐渐增加的情况下标准铝合金标样的等离子体性质。发现, 谱线强度、 $N_e$  和  $T_e$  均随激光辐照度的增大而增大, 直至饱和。这两种变化均可归因为等离子体屏蔽。Vadillo I M 等人<sup>[75]</sup> 也通过测量各种金属箔样品的烧蚀速率研究了等离子体屏蔽效应。在较低激光通量下, 平均烧蚀速率随着激光通量的增大而增大, 而在较高激光通量下平均烧蚀速率达到阈值。Harilal S S 等人<sup>[76]</sup> 已经证明在低辐照度下, 逆韧致辐射引起的吸收可忽略, 并且随激光辐照度的增加, 吸收呈指数增长, 在高辐照度下达到饱和。

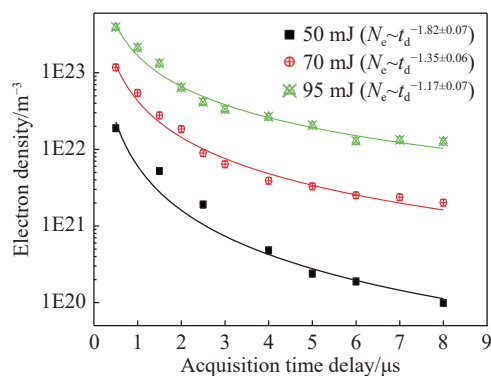


图 5 在激光能量为 50 mJ、70 mJ 和 95 mJ 时,  $\text{V}_2\text{O}_3$  的电子密度 ( $N_e$ ) 与采集延时 ( $t_d$ ) 的函数关系<sup>[72]</sup>

Fig. 5 The electron density ( $N_e$ ) of  $\text{V}_2\text{O}_3$  as a function of acquisition time delay ( $t_d$ ) when laser energy is 50 mJ, 70 mJ, and 95 mJ<sup>[72]</sup>. Reprinted with permission from Ref.[72] ©Journal of Atomic and Molecular Physics

Cristoforetti G 等人<sup>[77]</sup> 证明了随着激光能量的增大, 烧蚀现象经过了四个阶段。在第一阶段, 激光能量足够烧蚀样品, 但烧蚀样品的电离率很低, 其温度不足以电离周围的气体。因此, 这一阶段随着激光辐照度增加, LIBS 信号强度增强。之后是激光支持的爆轰过程<sup>[78]</sup>。如果这一过程在脉冲结束前到达, 则剩余的那部分激光能量会因为等离子体屏蔽, 而不能到达材料表面<sup>[79]</sup>。在这一阶段, 主要吸收机制是逆韧致辐射。虽然等离子体温度随激光通量的增大而增大, 但烧蚀质量会下降。这是因为部分激光能量被等离子体吸收, 致使谱线强度也会有所下降。随着激光通量的增

加, 等离子体屏蔽会持续作用。第三个阶段烧蚀质量会再次增加, 但等离子体温度基本不变。在该阶段, 由于被吸收的激光能量主要用于维持等离子体膨胀, 谱线强度会缓慢增加。过了第三个烧蚀阶段后等离子体屏蔽效应将达到饱和。随后进入第四个阶段, 烧蚀坑体积继续增大且无明显规律, 谱线强度和等离子体温度也在增大。

除上述激光通量对等离子体温度和电子密度的影响之外, Cirisan M 等人<sup>[80]</sup> 还使用  $1064\ \text{nm}$ 、 $0.974\ \text{J}$  纳秒激光器研究了 Al、Ti 和 Fe 样品等离子体的结构和动力学特征。发现: 在较高辐照度时, 烧蚀质量增加, 等离子体内部由于具有更高的能量而呈半球状向外膨胀; 而在辐照度较低时, 等离子体则趋向于盘状。

等离子体的形貌及演化规律会受激光能量密度的影响, 而其又会影响等离子体光谱的自吸收效应。薄而均匀的等离子体在一定程度上能降低自吸收效应, 也能在一定程度上降低等离子体的波动性, 提高光谱信号的稳定性<sup>[81]</sup>。

除激光能量外, 激光波长也会对 LIBS 性质产生影响。Hanif M 等人<sup>[82]</sup> 使用波长为  $1064\ \text{nm}$ 、最大能量为  $400\ \text{mJ}$  及波长为  $532\ \text{nm}$ 、最大能量为  $200\ \text{mJ}$  的激光器研究了 Cu 样品的等离子体。结果发现: 在不同波长条件下, 在样品表面,  $N_e$  和  $T_e$  均有最大值, 而随着工作距离的增大,  $T_e$  和  $N_e$  不断减小。这是因为靠近样品表面的区域会不断吸收激光辐射的能量。

使用不同波长激光所产生的等离子体, 其吸收机制也存在一定区别。与使用波长为  $532\ \text{nm}$  的激光激发样品相比, 使用波长为  $1064\ \text{nm}$  的激光激发样品所得到的等离子体光谱强度要更高。这是因为当入射激光波长为短波长时, 多光子电离是产生等离子体的主要原因。当入射激光为长波长时, 逆韧致吸收是产生等离子体的主要原因。多光子电离过程中入射的激光光子直接被电子吸收, 产生电离, 而逆韧致吸收过程中入射光子先转换为热能, 导致原子发生剧烈碰撞, 进而引起电离。

Dittrich K 和 Wennrich R<sup>[83]</sup> 也发现质量烧蚀率随激光波长的减小而增大。一般来说, 紫外激光激发等离子体时具有较高的熔化效率, 用紫外激光激发的等离子体光谱还有较低的背景辐射和

更高的再现性<sup>[84-88]</sup>。使用红外激光激发等离子体,会有比较高的等离子体温度和电子密度以及较大的等离子体膨胀体积。这是因为红外激光更容易被等离子体吸收或与之发生作用。另外,使用红外光源时烧蚀通量(实现烧蚀单位面积所需最小能量)会更低<sup>[89-90]</sup>。对于金属来说,当激光波长减小时,金属材料表面反射系数  $R$  也会减小<sup>[91-92]</sup>。例如,对于金属 Cu,激发波长为 1064 nm 时反射系数为 0.976;而当激发波长为 266 nm 时,反射系数为 0.336<sup>[92]</sup>。由此可知,金属在紫外激光激发时吸收的能量更多。

### 3.4 环境气体对 LIBS 的影响

在 LIBS 中,背景气体和压力会通过影响激光烧蚀、等离子体的膨胀、等离子体冷却等过程继而影响光谱的特征,如谱线强度和展宽等。

Lee Y I 等人<sup>[93-94]</sup>使用 1064 nm 的 ns 脉冲激光研究了不同种类气体(氩气、氦气、氩气、氮气和空气等)及不同压力对激光烧蚀和等离子体发射的影响。其中,烧蚀效率在氩气中最高;烧蚀坑的体积在氩气背景下最小,烧蚀质量最低,但在 200 hPa 压力下,氩气中的 LIBS 强度最高。当背景压力降低到大气压以下时,不同背景气体下烧蚀坑的体积均会达到最小值。Lee Y I 等人<sup>[95-96]</sup>使用 ns 脉冲研究了氩气、氦气和氩气背景下压力( $1.33 \times 10^3 \sim 101.32 \times 10^3$  Pa)对 LIBS 谱线的发射强度、自吸收效应和谱线展宽的影响。由于氩气的电离电位低于氦气和氩气,这会导致等离子体羽流中的电子密度更高,因此在氩气中谱线展宽会更宽。当压力从  $101.32 \times 10^3$  Pa 降低到  $1.33 \times 10^3$  Pa 时,在空气和氩气背景下,谱线强度分别增加了 7 倍和 11 倍,但在氩气背景下并没有明显的增强。

还有一些研究者使用 fs 和 ns 激光研究了金属样品的等离子体性质。Aragón C 等人<sup>[97]</sup>在大气压下,分别在空气、氩气和氩气中使用 ns 脉冲研究了钢样品的等离子体的电子密度和温度。氩气中等离子体温度和电子密度值最高,氩气中最低,并且在氩气中等离子体参数衰减得更快。Bashir S 等人<sup>[98]</sup>在氩气、空气和氩气条件下研究了金属 Cd 的等离子体性质。结果发现在氩气中等离子体温度和电子密度均为最高,在空气中次之,氩气中最低。这是因为不同气体的热力学特征不同,等离子体对脉冲能量的吸收能力也会有

所不同。例如在 26.7 °C 时,由于氩气的导热率更大,因此在氩气环境下等离子体冷却的更快,导致等离子体温度最低。一般情况下,由于氩气导热性低,因此在氩气中谱线强度更强,等离子体温度更高。此外谱线强度、等离子体温度和电子数密度随着环境气体压力的升高还表现出先增加后减小的规律,这一规律与烧蚀材料无关。其原因在于:当环境压力较高时,等离子体中电子与背景气体原子的弹性碰撞频率增加,逆韧致辐射超过了自由电子能量的增长速率,导致高压下温度降低。Maretic V 等人<sup>[99]</sup>使用 ns 和 fs 激光脉冲在氩气环境下研究了黄铜样品 LIBS 的性能。分别在 40 hPa 和 900 hPa 下进行了曲线校准,结果表明在 40 hPa 下使用 fs 脉冲,线性和精度结果最佳。

除此之外,还有一些研究者研究了不同环境气体对自吸收以及等离子体屏蔽效应的影响。Maretic V 等人<sup>[100]</sup>在空气和氩气环境下,研究了重晶石玻璃中 Na 共振线线形随时间的变化关系。在早期,等离子体温度和电子密度很高,谱线展宽主要源于斯塔克效应。随着延迟时间的增加,中性原子电子数密度增加,谱线的强度比降低。氩气和空气谱线的区别在于:(1)在较长的延迟时间时,在氩气中电子数密度更大,但在空气中 Na 共振线更宽;(2)随着延迟时间的增加,空气中出现自吸收而氩气中无自吸收。自吸收表明等离子体温度和电子数密度在空间中不均匀分布,等离子体外围吸收了等离子体内核的能量。而在氩气保护下等离子体温度分布更均匀,内核能量不易被边缘等离子体吸收,从而减少了自吸收效应。Wang S 等人<sup>[101]</sup>也研究了环境气体对自吸收的影响。他们在空气、氩气、氩气环境下,对比了 Al 396.2 nm 处的谱线,发现在 30 kPa 以下的压强,氩气环境自吸收明显,其次是空气,在氩气环境中自吸收最弱。

Gravel J F Y 等人<sup>[102]</sup>研究了黄铜样品在不同气体环境下的等离子体屏蔽效应,在薄黄铜片样品上穿孔所需要的激光照射次数与辐照度大小有关。当辐照度较小时,随着辐照度的增加,穿透样品所需激光照射数减少,即烧蚀速率与激光辐照度成比例,且不受环境气体的影响。当激光辐照度较大时,随着辐照度增加,因为在较高的辐照度



下等离子体屏蔽增加, 会使穿透样品所需激光照射数增加。此外, 氙气和氦气曲线差异很大。对氙气来说, 当辐照度大于  $8 \text{ GW/cm}^2$  时, 几乎不可能穿透样品。因为氙气更容易被离化, 激光能量会被离化的氙气等离子体吸收。因此, 等离子体屏蔽效应与环境气体的电离能及电子数密度有关, 氙气的电离能比氦气低, 所以氙气更容易被电离, 激光能量被电离的氙气等离子体吸收, 其等离子体屏蔽效应也更明显。

### 3.5 靶材性质对 LIBS 的影响

基体效应是影响 LIBS 技术进行精准定量分析的主要因素之一。Aguilera J A 等人<sup>[103]</sup>在大气条件下, 使用等离子体温度、电子密度、等离子体中粒子数总密度、等离子体的长度以及等离子体的垂直辐射面积等参数研究了空气中以 Ni、Cu 和 Al 为基体的基体效应对 LIBS 结果的影响。结果发现在只考虑金属样品时, 基体效应对等离子体参数的影响很弱; 但是对于物理性能差异较大的材料, 等离子体参数的变化会更大。Yao SH CH 等人<sup>[104]</sup>为了探究基体效应对煤中元素进行定量检测的影响, 将 9 种不同的煤粉与不同比例的 KBr 粘结剂混合后压制成片, 研究了 KBr 粘结剂对比对激光诱导等离子体的影响。结果显示, 等离子体温度随着 KBr 粘结剂浓度的增加而降低, 当 KBr 的质量分数为 60% 时, 9 种不同煤样等离子体温度差异最小。

Viskupt R 等人<sup>[105]</sup>使用  $1064 \text{ nm}$  脉冲激光研究了 FeO 样品在粉末、粉末压片及烧结后 3 种不同形态下的光谱强度和等离子体性质。结果发现, 定性分析下光谱强度与样品形态无关。但是由于不同形态的样品压实程度不同, 因此在激光作用后等离子体羽流动力学和从样品表面喷溅的粒子形态不同。粉末形态样品的等离子体羽流比其它两种形态下的等离子体羽流更加均匀, 而且在粉末和压片形态下样品表面还会喷射出粒子和粒子团簇。Anzano I M 等人<sup>[106]</sup>也研究了样品在粉末或压制成片的形态下的基体效应。结果表明当激光作用在粒子直径大于  $100 \text{ nm}$  的粉末状样品上时, 基体效应并不存在。Labutin T A 等人<sup>[107]</sup>也研究了 Al-Li 合金和锂铁氧体样品硬度和等离子体参数之间的关系。结果发现样品的物理性质、结构以及组分都会对等离子体参数产生影

响, 并且烧蚀质量与硬度成反比。对于铁氧体等等离子体温度的差别是由于它们的物理性质和结构不同, 与样品组分的变化无关。而对于铝合金而言, 它们的组分变化会引起硬度的变化, 这两个因素都会影响等离子体的性质。

除基体效应外, 靶材温度也会影响光谱强度和等离子体性质。SHAO J F 等人<sup>[108]</sup>用飞秒脉冲研究了温度在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ~ $200 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内的黄铜样品的时间分辨光谱。结果表明, 光谱强度随着温度的升高而增强。Guo J 等人<sup>[109]</sup>测得 Si(I) 在  $390.55 \text{ nm}$  处  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  时的谱线强度是  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  时的 1.5 倍, 证明了增加靶材温度会使谱线强度增强。

这种规律是由以下 3 种原因引起的: (1) 样品表面反射率降低。在局部热力学平衡下原子谱线强度主要由烧蚀总质量和等离子体温度决定<sup>[110-111]</sup>, 但由于等离子体温度很高 ( $\sim 10^4 \text{ K}$ ), 所以靶材温度对等离子体温度的影响很小, 因此最终谱线强度主要受最大烧蚀质量的影响<sup>[112]</sup>。影响最大烧蚀质量的主要因素是目标温度和样品表面的反射率。这是因为对于固定的脉冲激光能量, 材料表面反射率与脉冲激光及样品表面的实际耦合能量具有一定的负线性关系, 并且材料反射率随材料温度的升高而降低<sup>[50]</sup>, 因此材料温度越高反射率越低, 脉冲激光与样品表面的实际耦合能量越大, 烧蚀质量越大, 原子谱线强度就越大。(2) 烧蚀阈值降低。材料的烧蚀阈值随着样品温度的升高而降低, 因此随着烧蚀质量增加, 材料的原始内能增加。所以等离子体温度会升高<sup>[113]</sup>。(3) 空气密度降低。样品周围的空气温度因为样品表面被加热而升高, 导致周围的空气密度降低, 使得空气中的粒子与等离子体的碰撞减少, 能量损失减少, 等离子体光谱强度增大。还有一些文献将谱线增强归因于等离子体羽流的膨胀动力学, 通过增加样品温度改变了周围空气的流体动力学效应, 从而改善等离子体羽流的膨胀<sup>[67, 114-115]</sup>。

SHAO J F 等人<sup>[108]</sup>证明: 随着靶材温度的升高, 等离子体温度升高, 电子密度降低。与低温样品相比, 高温样品相当于进行了预热, 故可以使喷射的等离子体温度升高, 进而导致粒子内的碰撞更强, 因此等离子体的电子温度会增加。而对于电子密度, 由于空气密度与大气环境温度成反比<sup>[116]</sup>, 因此, 当样品温度升高时, 周围的空气密度减小,

等离子体膨胀更加剧烈,所以等离子体电子密度减小。

### 3.6 等离子体寿命对 LIBS 的影响

激光诱导样品产生的等离子体寿命通常在微秒量级,对其时间演化过程进行了解有利于优化信号采集。李捷等人<sup>[117]</sup>应用 100 ns 光学门宽时间分辨率的 ICCD,通过实验得到了等离子体的时间演化特性曲线,分析了激光作用固体样品后各待测元素的演化过程。Ca 393.4 nm 谱线在延时约 800 ns 时强度达到最大,其后开始衰减。而 Na 589.0 nm 谱线则在延时约 1200 ns 达到最大,随后开始衰减。

由于激光诱导产生的等离子体特性强烈依赖于周围压力。Choi S J 等人<sup>[118]</sup>研究了 6 种不同的样品 (C、Ni、Cu、Sn、Al、Zn) 在不同压强条件下的等离子体寿命,在 133.32 Pa 观察到等离子体寿命的最大值。在 133.32 Pa 下观察到的特殊情况是除了碳以外,所有目标的寿命都随着压力的降低而均匀下降。由于等离子体快速膨胀,其寿命随着压力的降低而均匀下降。随着压力从 133.32 到 1.33 Pa 持续降低,寿命也随之降低。在 1.33 Pa 以下,等离子体的寿命不再受压力变化的影响。其可能的原因是每个样品的等离子体寿命的最大值取决于等离子体冷却和屏蔽效应。

### 3.7 延时时间和积分时间对 LIBS 的影响

在常规 LIBS 测量中,光谱采集的延迟时间是通过抑制连续辐射背景来优化信噪比的重要参数。Fu Y T 等人<sup>[119-120]</sup>表明等离子体形态在等离子体演化的早期阶段可重复,而在后期阶段可重复性要低得多。对于钛合金,LIBS 光谱信号首先在等离子体演化早期阶段会出现较高波动,在 800 ns 的延迟时间附近可重复性最高,此后随着等离子体的不断演化,信号重复性变差。Ti II 332.945 nm 线的强度和 SNR 在 1  $\mu$ s 内随着延迟时间的增加而增加,在 1  $\mu$ s 后逐渐减小。而光谱强度的波动由每次发射的相对标准偏差 (Relative Standard Deviation, RSD) 表示, RSD 在 1  $\mu$ s 以内呈下降趋势,在 1  $\mu$ s 后呈上升趋势。从光谱的角度来看,光谱采集的最佳时间窗口位于 1  $\mu$ s 左右的延迟时间。

王阳恩等人<sup>[121]</sup>利用激光诱导击穿光谱仪对 GBW07716 合成灰岩标准样品进行测试,并

分析了 Ni I 305.432 nm、Ni I 313.411 nm, Ni I 351.505 nm 等 3 条谱线强度随延迟时间的变化情况。结果表明,谱线随延迟时间的变化趋势主要与能级寿命有关,而不是跃迁几率  $A_{ij}$ 。当延迟时间大于 2  $\mu$ s 时,由同一高能级辐射所产生的谱线随延迟时间的变化趋势相同,而从不同高能级跃迁到同一低能级的谱线随延迟时间的变化趋势不相同。

郑培超等人<sup>[122]</sup>利用 1064 nm 波长的调 Q 纳秒级 Nd:YAG 脉冲激光激发铝合金样品产生等离子体,利用 ICCD 采集了不同延迟时间下的等离子体图像。发现:激光诱导所产生的铝合金等离子体的寿命大约为 30  $\mu$ s,等离子体呈现明显的分层结构,并且不同区域的面积和温度在等离子体的时间演化过程中呈现不同的特征。

Kyuseok 等人<sup>[123]</sup>通过时间分辨激光诱导击穿光谱研究了激光诱导铜等离子体中 3 种发射线 (510.55、515.32 和 521.82 nm) 的谱线展宽机制。515.32 和 521.82 nm 的谱线随着延时时间的增加,线宽显著减小,而 510.55 nm 处的线宽略有减小。3 个过渡线的不同线展宽行为归因于发射过程中涉及的能级的斯塔克展宽和类里德堡原子特性。

当延时时间较短时,等离子体没有充分形成,所得到的光谱信号较小;而当延时时间过长时,等离子体可能因为散射或扩散而消失,同样会降低光谱信号的强度。因此,选择适当的延时时间可以获得更准确的光谱信息。

等离子体寿命的变化会影响光谱信号的宽度和强度。当等离子体寿命较短时,产生的光谱信号较窄且信号强度较弱;而当等离子体寿命较长时,产生的光谱信号将更宽且信号强度更大。

除延迟时间外,积分时间对光谱的强度和噪声也有直接影响。较短的积分时间可能会导致噪声增加;而较长的积分时间则会提高信号质量,使光谱信号的信噪比上升,但测量速度会降低。因此,需要在保证信号质量的前提下,选择适当的积分时间以平衡信号强度和测量速度。

综合来说,延时时间和积分时间的选择需要根据实验需要和测量条件进行综合考虑,以获得准确、可靠的光谱信息。LIBS 定量分析的影响因素以及受影响特性见表 1。

表 1 LIBS 定量分析性能的物理机制影响因素及受影响特性

Tab. 1 Influencing factors and affected properties of physical mechanisms for LIBS quantitative analysis performance

影响因素	受影响特性
双脉冲	①等离子体的寿命, 第一束激光剥蚀出的颗粒不仅被第一束激光产生的等离子体激发, 还被第二束激光产生的等离子体再次激发, 等离子体寿命被延长; ②电子温度, 第一束激光产生的等离子体对样品进行加热, 使得第二束激光剥蚀量增加, 电子温度升高; ③样品表面气体环境密度, 第一束激光产生的高温和等离子体的膨胀使样品表面产生一个大气密度较低的区域, 第二束激光在此区域内对剥蚀颗粒进行激发可以获得更好的信号强度
脉冲宽度	①在相同的延迟时间下, 等离子体温度会随激光脉冲宽度的增加而升高; ②在相同的延迟时间下 ns 脉冲激光的谱线强度比 fs 脉冲激光的谱线强度更高; ③对于 fs 激光脉冲, 烧蚀过程是直接由固体向蒸汽(或固向等离子体)转变, 不存在热传导过程; 对于 ps 激光脉冲, 激光烧蚀伴随着电子热传导和目标内熔融区的形成; 对于 ns 激光脉冲, 会产生相对较大的熔融材料层
激光能量	①在同一延迟时间下, 激光能量越高等离子体温度和电子数密度越大; ②随着激光能量的增加, 吸收呈指数增长, 在高能量下达到饱和; ③在较高能量时, 烧蚀质量增加, 等离子体内部具有更高的能量而呈半球状向外膨胀; 而能量较低时, 烧蚀质量较小, 等离子体趋向于盘状
环境气体	①环境气体对等离子体的屏蔽效应影响很大, 相比于空气环境氩气产生较高的等离子体温度, 高的电子密度, 消融速率较低, 被探测元素的辐射强度较高; ②在低的环境压力下, 消融蒸汽可以自由的扩散, 等离子体外部比内部的温度低, 因为外部损失的能量较大。当提高压力时, 由于环境气体限制了能量损失, 使能量扩散更均一
靶材性质	①在只考虑金属样品时, 基体效应对等离子体参数的影响很弱; ②样品的物理性质和结构以及组分都会对等离子体产生影响, 并且烧蚀质量与靶材硬度成反比。③靶材温度也会影响光谱强度和等离子体性质, 谱强度随着温度的升高而增强
等离子体寿命	①等离子体寿命的变化会影响光谱信号的宽度和强度。当等离子体寿命较短时, 产生的光谱信号较窄且信号强度较弱, 而当等离子体寿命较长时, 产生的光谱信号将更宽且信号强度更大
延时时间和积分时间	①当延时时间较短时, 等离子体没有充分形成, 所得到的光谱信号较小; 而当延时时间过长时, 等离子体可能因为散射或扩散而消失, 同样会降低光谱信号的强度。②较短的积分时间可能会导致噪声的增加, 而较长的积分时间则会提高信号质量, 提高光谱信号的信噪比, 但会降低测量速度

## 4 结 论

本文综述了 LIBS 技术的基本原理, 在介绍等离子体演化过程的同时重点讨论了激光参数、环境、样品本身、等离子体寿命, 延迟时间, 积分时间等因素对 LIBS 定量分析性能的影响物理机制, 包括:

(1) 在双脉冲不同配置方式下, 谱线增强、等离子体特征变化的机理解释;

(2) 不同的脉冲宽度对激光烧蚀样品的烧蚀机制、诱导出等离子体机制和在不同应用领域使用不同脉宽激光方面的区别;

(3) 激光通量和波长对谱线强度、等离子体温度和电子密度的影响;

(4) 在不同的背景气体和压力下, 讨论了激光烧蚀、等离子体膨胀、等离子体冷却等过程, 进而讨论了对光谱特征, 如连续光谱、分立谱线强度和谱线展宽等的影响;

(5) 在样品本身方面, 讨论了基体效应、样品形态和样品温度对谱线强度和等离子体性质的影响;

(6) 等离子体光谱采集时, 可以结合待测样品的等离子体寿命, 选择合适的延时时间和积分时间, 以得到光谱最佳的信噪比。

目前, LIBS 技术在各个领域的应用越来越广泛, 我们认为在 LIBS 的发展道路上, 对激光诱导等离子体物理机制的基础研究仍然至关重要, 以上这些物理机制的研究对未来 LIBS 技术的日臻成熟和大规模商业化应用提供了强有力的理论支撑。

## 参考文献:

- [1] KUMAR A, YUEH F Y, SINGH J P, *et al.*. Characterization of malignant tissue cells by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2004, 43(28): 5399-5403.
  - [2] GALIOVÁ M, KAISER J, NOVOTNÝ K, *et al.*. Investigation of heavy-metal accumulation in selected plant samples using laser induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Applied Physics A*, 2008, 93(4): 917-922.
  - [3] BLEVINS L G, SHADDIX C R, SICKAFOOSE S M, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy at high temperatures in industrial boilers and furnaces[J]. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6107-6118.
  - [4] 程军杰, 曹智, 杨灿然, 等. 便携式远程激光诱导击穿光谱系统及其定量分析性能[J]. *应用化学*, 2022, 39(9): 1447-1452.
- CHENG J J, CAO ZH, YANG C R, *et al.*. Quantitative analysis with a portable remote laser-induced breakdown spectroscopy system[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2022, 39(9): 1447-1452.



- [5] 黄慧, 周亦辰, 彭宇, 等. 基于量子级联激光器中红外光谱技术的幽门螺旋杆菌呼气诊断的可行性研究[J]. 分析化学, 2022, 50(9): 1328-1335.  
HUANG H, ZHOU Y CH, PENG Y, *et al.*. Feasibility study of breath diagnosis in *Helicobacter pylori* based on quantum cascade laser mid-infrared spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(9): 1328-1335.
- [6] GRÖNLUND R, LUNDQVIST M, SVANBERG S. Remote imaging laser-induced breakdown spectroscopy and remote cultural heritage ablative cleaning[J]. *Optics Letters*, 2005, 30(21): 2882-2884.
- [7] POULI P, MELESSANAKI K, GIAKOUMAKI A, *et al.*. Measuring the thickness of protective coatings on historic metal objects using nanosecond and femtosecond laser induced breakdown spectroscopy depth profiling[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(7-8): 1163-1171.
- [8] HUSSAIN T, GONDAL M A. Detection of toxic metals in waste water from dairy products plant using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, 80(6): 561-565.
- [9] 李悦, 张国霞, 蔡朝晴, 等. 大气压辉光放电结合圆柱约束增强激光诱导击穿光谱应用于土壤中稀土元素的检测[J]. 分析化学, 2022, 50(9): 1384-1390.  
LI Y, ZHANG G X, CAI ZH Q, *et al.*. Atmospheric pressure glow discharge combined with cylindrical confinement enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for determination of rare earth in soil[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(9): 1384-1390.
- [10] 李岩, 祁昱, 李赫. 拉曼光谱在感染性疾病诊断中的应用进展[J]. 分析化学, 2022, 50(3): 317-326.  
LI Y, QI Y, LI H. Advances of Raman spectroscopy in diagnosis of infectious diseases[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(3): 317-326. (in Chinese)
- [11] BOGAERTS A, CHEN ZH Y, GIJBELS R, *et al.*. Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2003, 58(11): 1867-1893.
- [12] VASANTGADKAR N A, BHANDARKAR U V, JOSHI S S. A finite element model to predict the ablation depth in pulsed laser ablation[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 519(4): 1421-1430.
- [13] ZHANG Y, ZHANG D X, WU J J, *et al.*. A thermal model for nanosecond pulsed laser ablation of aluminum[J]. *AIP Advances*, 2017, 7(7): 075010.
- [14] WANG Y D, LIU CH, LI CH L. Evolution of ns pulsed laser induced shock wave on aluminum surface by numerical simulation[J]. *Results in Physics*, 2021, 22: 103920.
- [15] LIN X M, SUN H R, LIN J J. Comparison of SP-LIBS and DP-LIBS on metal and non-metal testing based on LIBS[J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10457: 430-438.
- [16] IKEDA Y, SORIANO J K, KAWAHARA N, *et al.*. Spatially and temporally resolved plasma formation on alumina target in microwave-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2022, 197: 106533.
- [17] MOHAMED W T Y. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera[J]. *Optics & Laser Technology*, 2008, 40(1): 30-38.
- [18] WERHEIT P, FRICKE-BEGEMANN C, GESING M, *et al.*. Fast single piece identification with a 3D scanning LIBS for aluminium cast and wrought alloys recycling[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(11): 2166-2174.
- [19] SHAO X X, ZANG CH X, LIN X M. A method for detecting the stability of lasers based on LIBS plasma morphology[C]. *2017 Chinese Automation Congress (CAC)*, IEEE, 2017: 1715-1720.
- [20] SAMEK O, KUROWSKI A, KITTEL S, *et al.*. Ultra-short laser pulse ablation using shear-force feedback: Femtosecond laser induced breakdown spectroscopy feasibility study[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(7-8): 1225-1229.
- [21] ELAND K L, STRATIS D N, LAI T SH, *et al.*. Some comparisons of LIBS measurements using nanosecond and picosecond laser pulses[J]. *Applied Spectroscopy*, 2001, 55(3): 279-285.
- [22] SEMEROK A, SALLÉ B, WAGNER J F, *et al.*. Femtosecond, picosecond, and nanosecond laser microablation: laser plasma and crater investigation[J]. *Laser and Particle Beams*, 2002, 20(1): 67-72.
- [23] BENEDETTI P A, CRISTOFORRETTI G, LEGNAIOLI S, *et al.*. Effect of laser pulse energies in laser induced breakdown spectroscopy in double-pulse configuration[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005,

- 60(11): 1392-1401.
- [24] LE DROGOFF B, CHAKER M, MARGOT J, *et al.*. Influence of the laser pulse duration on spectrochemical analysis of solids by laser-induced plasma spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58(1): 122-129.
- [25] RIEGER G W, TASCHUK M, TSUI Y Y, *et al.*. Comparative study of laser-induced plasma emission from microjoule picosecond and nanosecond KrF-laser pulses[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2003, 58(3): 497-510.
- [26] CAHOON E M, ALMIRALL J R. Wavelength dependence on the forensic analysis of glass by nanosecond 266 nm and 1064 nm laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2010, 49(13): C49-C57.
- [27] WANG X SH, WAN S SH, HE Y G, *et al.*. Rapid determination of all element in MAPbI<sub>3</sub> thin films using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2021, 178: 106123.
- [28] ARAGÓN C, AGUILERA J A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(9): 893-916.
- [29] CREMERS D A, RADZIEMSKI L J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 2006.
- [30] MIZIOLEK A W, PALLESCHI V, SCHECHTER I. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [31] VON DER LINDE D, SOKOLOWSKI-TINTEN K, BIALKOWSKI J. Laser-solid interaction in the femtosecond time regime[J]. *Applied Surface Science*, 1997, 109-110: 1-10.
- [32] 李业秋. 激光诱导击穿光谱增强特性及应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2019.
- LI Y Q. Laser induced breakdown spectroscopy enhancement characteristic and application research[D]. Changchun: Jilin University, 2019. (in Chinese)
- [33] 刘杨. 样品温度对激光诱导等离子体膨胀动力学的影响[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- LIU Y. The effect of sample temperature on the expansion dynamics of laser induced plasma[D]. Changchun: Jilin University, 2017. (in Chinese)
- [34] GAUTIER C, FICHET P, MENUT D, *et al.*. Study of the double-pulse setup with an orthogonal beam geometry for laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(7): 975-986.
- [35] DE GIACOMO A, DELL'AGLIO M, COLAO F, *et al.*. Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater: basic aspects and analytical approach[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(9): 1431-1438.
- [36] ST-ONGE L, DETALLE V, SABSABI M. Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd: YAG laser pulses[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(1): 121-135.
- [37] ST-ONGE L, SABSABI M, CIELO P. Analysis of solids using laser-induced plasma spectroscopy in double-pulse mode[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 1998, 53(3): 407-415.
- [38] STRATIS D N, ELAND K L, ANGEL S M. Dual-pulse LIBS using a pre-ablation spark for enhanced ablation and emission[J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, 54(9): 1270-1274.
- [39] STRATIS D N, ELAND K L, ANGEL S M. Effect of pulse delay time on a pre-ablation dual-pulse LIBS plasma[J]. *Applied Spectroscopy*, 2001, 55(10): 1297-1303.
- [40] STRATIS D N, ELAND K L, ANGEL S M. Enhancement of aluminum, titanium, and iron in glass using pre-ablation spark dual-pulse LIBS[J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, 54(12): 1719-1726.
- [41] ANGEL S M, STRATIS D N, ELAND K L, *et al.*. LIBS using dual- and ultra-short laser pulses[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 369(3): 320-327.
- [42] MUKHERJEE P, CHEN SH D, WITANACHCHI S. Effect of initial plasma geometry and temperature on dynamic plume expansion in dual-laser ablation[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(11): 1546-1548.
- [43] AHMED R, BAIG M A. A comparative study of enhanced emission in double pulse laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics & Laser Technology*, 2015, 65: 113-118.
- [44] SEDOV L I. *Similarity and Dimensional Methods in Mechanics*[M]. 10th ed. Boca Raton: CRC Press, 1993.
- [45] CRISTOFORETTI G, LEGNAIOLI S, PARDINI L, *et al.*. Spectroscopic and shadowgraphic analysis of laser induced plasmas in the orthogonal double pulse pre-ablation configuration[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic*

- Spectroscopy*, 2006, 61(3): 340-350.
- [46] VISKUP R, PRAHER B, LINSMEYER T, *et al.*. Influence of pulse-to-pulse delay for 532nm double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of technical polymers[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(11): 935-942.
- [47] BHATT C R, HARTZLER D, JAIN J C, *et al.*. Evaluation of analytical performance of double pulse laser-induced breakdown spectroscopy for the detection of rare earth elements[J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 126: 106110.
- [48] NOLL R, SATTMANN R, STURM V, *et al.*. Space- and time-resolved dynamics of plasmas generated by laser double pulses interacting with metallic samples[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(4): 419-428.
- [49] SATTMANN R, STURM V, NOLL R. Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd: YAG laser pulses[J]. *Journal of Physics D:Applied Physics*, 1995, 28(10): 2181-2187.
- [50] CRISTOFORRETTI G, LEGNAIOLI S, PALLESCHI V, *et al.*. Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(12): 1907-1917.
- [51] GAUTIER C, FICHET P, MENUT D, *et al.*. Main parameters influencing the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the collinear beam geometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(6): 792-804.
- [52] HEILBRUNNER H, HUBER N, WOLFMEIR H, *et al.*. Double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for trace element analysis in sintered iron oxide ceramics[J]. *Applied Physics A*, 2012, 106(1): 15-23.
- [53] BABUSHOK V I, DELUCIA JR F C, GOTTFRIED J L, *et al.*. Double pulse laser ablation and plasma: laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(9): 999-1014.
- [54] WANG Y, CHEN A M, WANG Q Y, *et al.*. Study of signal enhancement in collinear femtosecond-nanosecond double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 122: 105887.
- [55] CRISTOFORRETTI G. Orthogonal Double-pulse versus Single-pulse laser ablation at different air pressures: a comparison of the mass removal mechanisms[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(1): 26-34.
- [56] PROCHAZKA D, POŘÍZKA P, NOVOTNÝ J, *et al.*. Triple-pulse LIBS: laser-induced breakdown spectroscopy signal enhancement by combination of pre-ablation and re-heating laser pulses[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(2): 293-300.
- [57] CHOI I, MAO X L, GONZALEZ J J, *et al.*. Plasma property effects on spectral line broadening in double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Physics A*, 2013, 110(4): 785-792.
- [58] RAI V N, YUEH F Y, SINGH J P. Time-dependent single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of chromium in liquid[J]. *Applied Optics*, 2008, 47(31): G21-G29.
- [59] ZENG X ZH, MAO S S, LIU CH Y, *et al.*. Plasma diagnostics during laser ablation in a cavity[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2003, 58(5): 867-877.
- [60] DE GIACOMO A, DELL'AGLIO M, BRUNO D, *et al.*. Experimental and theoretical comparison of single-pulse and double-pulse laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(7): 805-816.
- [61] CHICHKOV B N, MOMMA C, NOLTE S, *et al.*. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids[J]. *Applied physics A*, 1996, 63(2): 109-115.
- [62] ELHASSAN A, GIAKOU MAKI A, ANGLOS D, *et al.*. Nanosecond and femtosecond Laser Induced Breakdown Spectroscopic analysis of bronze alloys[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(4): 504-511.
- [63] LE DROGOFF B, MARGOT J, VIDAL F, *et al.*. Influence of the laser pulse duration on laser-produced plasma properties[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2004, 13(2): 223-230.
- [64] LE DROGOFF B, MARGOT J, CHAKER M, *et al.*. Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(6): 987-1002.
- [65] EMMERT L A, CHINNI R C, CREMERS D A, *et al.*. Comparative study of femtosecond and nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy of depleted uranium[J]. *Applied Optics*, 2011, 50(3): 313-317.



- [66] MILOSHEVSKY A, HARILAL S S, MILOSHEVSKY G, *et al.*. Dynamics of plasma expansion and shockwave formation in femtosecond laser-ablated aluminum plumes in argon gas at atmospheric pressures[J]. *Physics of Plasmas*, 2014, 21(4): 043111.
- [67] HARILAL S S, MILOSHEVSKY G V, DIWAKAR P K, *et al.*. Experimental and computational study of complex shockwave dynamics in laser ablation plumes in argon atmosphere[J]. *Physics of Plasmas*, 2012, 19(8): 083504.
- [68] RAO E N, MATHI P, KALAM S A, *et al.*. Femtosecond and nanosecond LIBS studies of nitroimidazoles: correlation between molecular structure and LIBS data[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(3): 737-750.
- [69] KALAM S A, MURTHY N L, MATHI P, *et al.*. Correlation of molecular, atomic emissions with detonation parameters in femtosecond and nanosecond LIBS plasma of high energy materials[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(8): 1535-1546.
- [70] SERRANO J, MOROS J, LASERNA J J. Molecular signatures in femtosecond laser-induced organic plasmas: comparison with nanosecond laser ablation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(4): 2398-2408.
- [71] SULIYANTI M M, ISNAENI, PARDEDE M, *et al.*. Comparison of excitation mechanisms and the corresponding emission spectra in femto second and nano second laser-induced breakdown spectroscopy in reduced ambient air and their performances in surface analysis[J]. *Journal of Laser Applications*, 2020, 32(1): 012014.
- [72] SARKAR A, SHAH R V, ALAMELU D, *et al.*. Studies on the ns-IR-laser-induced plasma parameters in the vanadium Oxide[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2011, 2011: 504764.
- [73] ABDELHAMID M, GRASSINI S, ANGELINI E, *et al.*. Effect of changing laser irradiance on the laser induced plasma parameters for Au/Cu layered target[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2009, 1172(1): 70-75.
- [74] LUO W F, ZHAO X X, SUN Q B, *et al.*. Characteristics of the aluminum alloy plasma produced by a 1064 nm Nd:YAG laser with different irradiances[J]. *Pramana*, 2010, 74(6): 945-959.
- [75] VADILLO J M, ROMERO J M F, RODRÍGUEZ C, *et al.*. Effect of plasma shielding on laser ablation rate of pure metals at reduced pressure[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1999, 27(11): 1009-1015.
- [76] HARILAL S S, BINDHU C V, ISSAC R C, *et al.*. Electron density and temperature measurements in a laser produced carbon plasma[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82(5): 2140-2146.
- [77] CRISTOFORETTI G, LEGNAIOLI S, PALLESECHI V, *et al.*. Observation of different mass removal regimes during the laser ablation of an aluminium target in air[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(11): 1518-1528.
- [78] PIRRI A N. Theory for momentum transfer to a surface with a high-power laser[J]. *Physics of Fluids*, 1973, 16(9): 1435-1440.
- [79] AGUILERA J A, ARAGÓN C, PEÑALBA F. Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis[J]. *Applied Surface Science*, 1998, 127-129: 309-314.
- [80] CIRISAN M, JOUWARD J M, LAVISSE L, *et al.*. Laser plasma plume structure and dynamics in the ambient air: The early stage of expansion[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(10): 103301.
- [81] ZENG Q D, GUO L B, LI X Y, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy using laser pulses delivered by optical fibers for analyzing Mn and Ti elements in pig iron[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(2): 403-409.
- [82] HANIF M, SALIK M, BAIG M A. Quantitative studies of copper plasma using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2011, 49(12): 1456-1461.
- [83] DITTRICH K, WENNRICH R. Laser vaporization in atomic spectrometry[J]. *Analytical Spectroscopy Library*, 1990, 4: 107-146.
- [84] RUSSO R E, MAO X L, LIU H CH, *et al.*. Laser ablation in analytical chemistry-a review[J]. *Talanta*, 2002, 57(3): 425-451.
- [85] DUCREUX-ZAPPA M, MERMET J M. Analysis of glass by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part 2. Analytical figures of merit[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1996, 51(3): 333-341.
- [86] DURRANT S F. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14(9): 1385-1403.
- [87] LAZIC V, COLAO F, FANTONI R, *et al.*. Laser-induced plasma spectroscopy: principles, methods and

- applications[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2006, 876(1): 309-316.
- [88] CABALÍN L M, LASERNA J J. Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 1998, 53(5): 723-730.
- [89] CABALÍN L, ROMERO D, GARCÍA C C, *et al.*. Time-resolved laser-induced plasma spectrometry for determination of minor elements in steelmaking process samples[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 372(2): 352-359.
- [90] MENUT D, FICHET P, LACOUR J L, *et al.*. Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples[J]. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6063-6071.
- [91] MAO X L, CIOCAN A C, RUSSO R E. Preferential vaporization during laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 1998, 52(7): 913-918.
- [92] FANTONI R, CANEVE L, COLAO F, *et al.* *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*[M]//BARTOLO B, FORTE O. *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*. Dordrecht: Springer, 2006: 229-254.
- [93] LEIS F, SDORRA W, KO J B, *et al.*. Basic investigations for laser microanalysis: I. Optical emission spectrometry of laser-produced sample plumes[J]. *Microchimica Acta*, 1989, 98(4): 185-199.
- [94] SDORRA W, NIEMAX K. Basic investigations for laser microanalysis: III. Application of different buffer gases for laser-produced sample plumes[J]. *Microchimica Acta*, 1992, 107(3): 319-327.
- [95] LEE Y I, SONG K, CHA H K, *et al.*. Influence of atmosphere and irradiation wavelength on copper plasma emission induced by excimer and Q-switched Nd: YAG laser ablation[J]. *Applied Spectroscopy*, 1997, 51(7): 959-964.
- [96] LEE Y I, THIEM T L, KIM G H, *et al.*. Interaction of an excimer-laser beam with metals. Part III: The effect of a controlled atmosphere in laser-ablated plasma emission[J]. *Applied Spectroscopy*, 1992, 46(11): 1597-1604.
- [97] AGUILERA J A, ARAGÓN C. A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure[J]. *Applied Physics A*, 1999, 69(1): S475-S478.
- [98] BASHIR S, FARID N, MAHMOOD K, *et al.*. Influence of ambient gas and its pressure on the laser-induced breakdown spectroscopy and the surface morphology of laser-ablated Cd[J]. *Applied Physics A*, 2012, 107(1): 203-212.
- [99] MARGETIC V, PAKULEV A, STOCKHAUS A, *et al.*. A Comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2000, 55(11): 1771-1785.
- [100] HERMANN J, GERHARD C, AXENTE E, *et al.*. Comparative investigation of laser ablation plumes in air and argon by analysis of spectral line shapes: Insights on calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2014, 100: 189-196.
- [101] WANG S, ZHANG D, CHNE N, *et al.*. Self-absorption effects of laser-induced breakdown spectroscopy under different gases and gas pressures[J]. *Plasma Science and Technology: English Version*, 2023, 25(2): 8.
- [102] GRAVEL J F Y, BOUDREAU D. Study by focused shadowgraphy of the effect of laser irradiance on laser-induced plasma formation and ablation rate in various gases[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(1): 56-66.
- [103] AGUILERA J A, ARAGÓN C, MADURGA V, *et al.*. Study of matrix effects in laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples using plasma characterization by emission spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(10): 993-998.
- [104] YAO SH CH, ZHAO J B, XU J L, *et al.*. Optimizing the binder percentage to reduce matrix effects for the LIBS analysis of carbon in coal[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(4): 766-772.
- [105] VISKUP R, PRAHER B, STEHRER T, *et al.*. Plasma plume photography and spectroscopy of Fe-Oxide materials[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(10): 5215-5219.
- [106] ANZANO J M, VILLORIA M A, RUIZ-MEDINA A, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative spectrochemical analysis of geological materials: effects of the matrix and simultaneous determination[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 575(2): 230-235.
- [107] LABUTIN T A, POPOV A M, LEDNEV V N, *et al.*. Correlation between properties of a solid sample and laser-induced plasma parameters[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(10): 938-949.
- [108] SHAO J F, GUO J, WANG Q Y, *et al.*. Influence of target temperature on femtosecond laser-ablated brass plasma spectroscopy[J]. *Plasma Science and Technology*, 2020, 22(7): 074001.

- [109] GUO J, WANG T F, SHAO J F, *et al.*. Emission enhancement of laser-induced breakdown spectroscopy by increasing sample temperature combined with spatial confinement[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(12): 2116-2123.
- [110] SABSABI M, CIELO P. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization[J]. *Applied Spectroscopy*, 1995, 49(4): 499-507.
- [111] ZHANG D, CHEN A M, WANG X W, *et al.*. Enhancement mechanism of femtosecond double-pulse laser-induced Cu plasma spectroscopy[J]. *Optics & Laser Technology*, 2017, 96: 117-122.
- [112] KUZUYA M, MATSUMOTO H, TAKECHI H, *et al.*. Effect of laser energy and atmosphere on the emission characteristics of laser-induced plasmas[J]. *Applied Spectroscopy*, 1993, 47(10): 1659-1664.
- [113] UJIHARA K. Reflectivity of metals at high temperatures[J]. *Journal of Applied Physics*, 1972, 43(5): 2376-2383.
- [114] LIU Y, TONG Y, WANG Y, *et al.*. Influence of sample temperature on the expansion dynamics of laser-induced germanium plasma[J]. *Plasma Science and Technology*, 2017, 19(12): 125501.
- [115] ESCHLBÖCK-FUCHS S, HASLINGER E S, HINTERREITER M J, *et al.*. Influence of sample temperature on the expansion dynamics and the optical emission of laser-induced plasma[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 87: 36-42.
- [116] ZHANG D, CHEN A M, WANG Q Y, *et al.*. Influence of target temperature on H alpha line of laser-induced silicon plasma in air[J]. *Physics of Plasmas*, 2018, 25(8): 083305.
- [117] 李捷, 陆继东, 林兆祥, 等. 激光诱导击穿固体样品中金属元素光谱的实验研究[J]. *中国激光*, 2009, 36(11): 2882-2887.
- LI J, LU J D, LIN ZH X, *et al.*. Experimental analysis of spectra of metallic elements in solid samples by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2009, 36(11): 2882-2887. (in Chinese)
- [118] CHOI S J, YOHO J J. Laser-induced plasma peculiarity at low pressures from the elemental lifetime perspective[J]. *Optics Express*, 2011, 19(23): 23097-23103.
- [119] FU Y T, HOU Z Y, LI T Q, *et al.*. Investigation of intrinsic origins of the signal uncertainty for laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 155: 67-78.
- [120] FU Y T, GU W L, HOU Z Y, *et al.*. Mechanism of signal uncertainty generation for laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Frontiers of Physics*, 2020, 16(2): 22502.
- [121] 王阳恩. 延迟时间对灰岩中镍元素激光诱导击穿光谱强度的影响[J]. *冶金分析*, 2013, 33(11): 1-5.
- WANG Y E. Influence of delay time on laser-induced breakdown spectroscopy intensity of nickel in limestone[J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, 33(11): 1-5. (in Chinese)
- [122] 郑培超, 刘红弟, 王金梅, 等. 激光诱导铝合金等离子体的时间演化过程研究[J]. *中国激光*, 2014, 41(10): 1015001.
- ZHENG P CH, LIU H D, WANG J M, *et al.*. Study on time evolution process of laser-induced aluminum alloy plasma[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(10): 1015001. (in Chinese)
- [123] SONG K, CHA H, LEE J, *et al.*. Investigation of the line-broadening mechanism for laser-induced copper plasma by time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Microchemical Journal*, 1999, 63(1): 53-60.

#### 作者简介:



刘瑞斌(1977—), 男, 河北承德人, 博士, 教授, 博士生导师, 2007年于中国科学院物理研究所获得博士学位, 主要从事激光光谱学应用、微爆模拟器方面的研究。E-mail: liusir@bit.edu.cn



殷允嵩(1999—), 男, 安徽宿州人, 硕士, 2023年于北京理工大学获得硕士学位, 主要从事激光光谱学应用方面的研究。E-mail: song13965347071@163.com