

样品温度对双脉冲激光诱导 Al 等离子体特征参数的影响

林晓梅, 钟磊, 林京君*

长春工业大学电气与工程学院, 吉林 长春 130000

摘要 为研究样品温度变化对激光诱导击穿铝(Al)等离子体特征参数的影响,采用双脉冲激光器诱导激发在中频炉中加热的 Al 样品形成等离子体,对比分析了样品温度变化时不同特征谱线强度的变化;分析了 CCD 相机采集的不同样品温度下等离子体羽的形态变化;在局部热力学平衡条件下,用 Boltzmann 斜线法和 Stark 展宽法分析了等离子体电子温度和电子密度随样品温度的演化规律;使用 Lorentz 线型拟合分析了随样品温度变化的不同谱线的半峰全宽(FWHMs)。研究表明,等离子体羽的形态大小变化可以作为其电子温度和电子密度等特征参数随样品温度变化的直观反映;随着样品温度升高,等离子体羽形态、谱线强度、FWHM、电子温度和电子密度都增大至饱和状态,并且样品温度对离子线和原子线的谱线强度和 FWHM 有不同的增强效果。

关键词 激光光学; 双脉冲激光诱导击穿光谱; 样品温度; 等离子体羽形态; 电子温度; 电子密度; 半峰全宽

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.021401

Effect of Sample Temperature on Characteristic Parameters of Double-Pulse Laser Induced Al Plasma

Lin Xiaomei, Zhong Lei, Lin Jingjun

*College of Electrical & Electronic Engineering, Changchun University of Technology,
Changchun, Jilin 130000, China*

Abstract In order to study the effect of sample temperature on the characteristic parameters of laser induced breakdown aluminum (Al) plasma, we use a double-pulse laser to induce the Al sample heated in intermediate frequency furnace to form plasma. And then we analyze the intensity changes of different characteristic spectral lines and the morphology changes of plasma plume collected by CCD camera when the Al sample temperature changes. Under the assumption of local thermodynamic equilibrium, we use Boltzmann oblique line method and Stark broadening method to analyze the evolution law of plasma electron temperature and electron density with the sample temperature. The full widths at half maximum (FWHMs) of different spectral lines varying with different sample temperatures are analyzed by Lorentz linetype fitting. The experimental results show that the morphology and size change of plasma plume is a direct reflection of the change of the characteristic parameters of plasma such as electron temperature and electron density. As the sample temperature increases, morphology of plasma plume, spectral line intensity, FWHM, electron temperature, and electron density will become saturated. For ionic and atomic lines, the sample temperature has different enhancement effects on the spectrum intensity and FWHM.

Key words laser optics; double-pulse laser induced breakdown spectroscopy; sample temperature; morphology of plasma plume; electron temperature; electron density; full width at half maximum

OCIS codes 140.3440; 140.3515; 140.3450

收稿日期: 2017-07-10; 收到修改稿日期: 2017-08-14

基金项目: 国家自然科学基金(51374040)、国家重大科学仪器开发专项(2014YQ120351)

作者简介: 林晓梅(1965—),女,博士,教授,主要从事激光诱导等离子体方面的研究。E-mail: 187049860@qq.com

* 通信联系人。E-mail: 1570498510@qq.com

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术具有对样品破坏性小、无需对待测样品进行复杂的预处理等优点,近年来受到众多学者的关注。利用 LIBS 技术对固体、液体和气体样品材料的分析已经得到较好的发展^[1-4]。利用 LIBS 技术探测等离子体时操作简单,但激光与物质相互作用是一个非常复杂的非线性过程,为深入理解激光诱导等离子体的物理机理,需要求解等离子体电子温度和电子密度等特征参数。这些等离子体参数直接影响等离子体光谱辐射特性。电子温度作为等离子体内能的主要载体,是描述等离子体内能变化的一个重要物理参量;电子密度能够反映等离子体所处的环境,关系到等离子体的形成和扩张,且与样品粒子的激发条件有关,是研究等离子体局部热平衡(LTE)的重要组成部分。用 Boltzmann 斜线法计算等离子体电子温度和用 Stark 展宽法计算等离子体电子密度已经成为研究等离子体参数的有效手段^[5]。工业中,通过控制等离子体特征参数进行生产作业的例子比比皆是。例如,等离子薄膜溅射仪就是通过控制等离子体电子温度和电子密度,使等离子体中活性物质之间相互反应,最终生成所需要的金属薄膜材料;等离子体刻蚀机主要通过控制等离子体电子温度来实现高精度结构的刻蚀^[6-7]。因此,对电子温度和电子密度进行诊断不仅有助于理解等离子体的性能和演化机理,而且在实际应用中具有重要作用。有研究表明,样品温度会对激光诱导等离子体光谱产生影响,但这些研究大都针对样品温度变化对等离子体谱线强度和信噪比的影响^[8-9],对样品温度变化过程中等离子体的电子温度和电子密度等特征参数的研究较少。本文针对样品温度变化这一影响因素,通过中频炉对铝(Al)样品加热熔化至液态,测试并分析了样品温度升高对 Al 等离子体光谱以及电子温度和电子密度等特征参数的影响,进而为研究样品温度对激光与 Al 靶相互作用的影响提供了理论和实验参考。

2 实验装置和过程

图 1 为 LIBS 装置示意图。激光光源为双脉冲激光器,两束单脉冲激光的能量均为 50 mJ,脉冲间隔为 0.6 μs ,脉冲波长为 1064 nm,脉冲宽度为 10 ns,重复频率为 10 Hz。实验装置包括用于样品

加热的中频炉(功率为 6~8 kW)、用于盛装 Al 柱样品的坩埚(高为 4.0 cm,内径为 3.2 cm)、圆柱形 Al 样品(高为 3 cm,内径为 3 cm)、用于温度测量的无线红外温度采集器(误差为 $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$)、用于拍摄等离子体羽形态的 CCD 相机、同步器、光谱仪以及计算机。实验所用光谱仪的波长范围为 186~310 nm,分辨率为 0.07 nm,最小积分时间为 2 ms,固有延时为 1.3 μs 。实验采用双脉冲 LIBS(DP-LIBS)技术,相对于单脉冲 LIBS(SP-LIBS)技术,DP-LIBS 技术明显的优势是可增强谱线的信号强度^[10-12]。图 2 为在 100 mJ 单脉冲以及脉冲能量均为 50 mJ、脉冲间隔为 0.6 μs 的双脉冲作用下的某段波长的谱线强度对比,结果显示双脉冲有更好的激发效果。实验时,激光器输出的激光光束由反射镜反射,并由焦距为 200 mm 的透镜聚焦后垂直入射到样品表面下方 1.5 mm 处^[13],当样品完全熔化后,液面会降低,此时向上稍微移动样品台,尽可能保证液态时的聚焦点位置与固态时相同。被激发后,等离子体发射的光谱信号由准直透镜在侧面沿与样品表面成 45° 的方向收集,然后经光纤传输到光纤光谱仪,由光谱仪自带软件进行处理。同时,在与样品表面呈 30° 的方向,由 CCD 相机对等离子体羽形态进行采集。

实验时在不同的温度下对样品进行多次双脉冲激光诱导激发,每个温度下采集 20 组数据并取均值。为保证每次的激发情况相同、产生稳定的等离子体并提高采样的均匀性,需避免激光重复打在样品表面同一点上,因此将样品置于步进转台上,步进转台的转速为 30 r/min。同时,为了最大限度降低周围环境对 Al 样品加热的干扰,尤其是氧气对 Al 的氧化作用,在样品周围和表面水平吹送稀有气体氩(Ar)气。Ar 气不仅能使样品与空气隔绝,达到抗氧化的作用,而且能大大提高光谱信号强度,但是较高压力的 Ar 气流量吹扫对 DP-LIBS 激发又会带来一定的屏蔽效应,导致信号强度减弱^[14-15]。为了寻找一个合适的 Ar 气吹扫流量,在实验前进行不同 Ar 气流量对 DP-LIBS 激发谱线(Al 原子波长分别为 308.22 nm 和 309.27 nm)强度影响的研究,结果如图 3 所示。不难发现,Ar 气压力在 75~100 Torr(1 Torr= 1.33×10^2 Pa)范围内变化时,谱线强度增加不明显,为获得较理想的谱线,同时又不造成 Ar 气浪费,选择 Ar 气压力为 80 Torr 来进行实验。

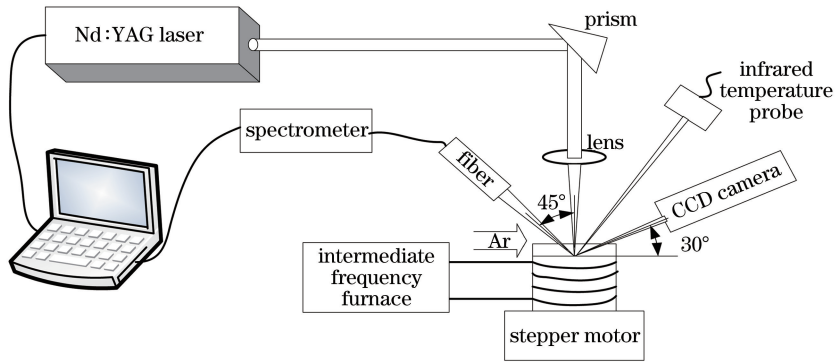


图1 LIBS实验装置示意图

Fig. 1 Experimental setup diagram of LIBS

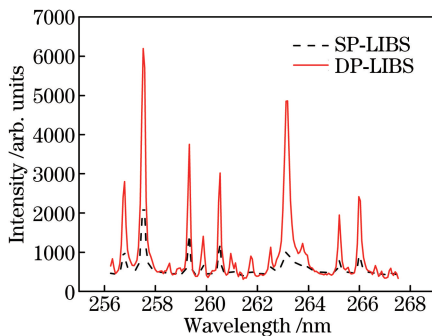


图2 SP-LIBS和DP-LIBS激发的Al谱线强度对比

Fig. 2 Contrast of Al spectral line intensity induced by SP-LIBS and DP-LIBS

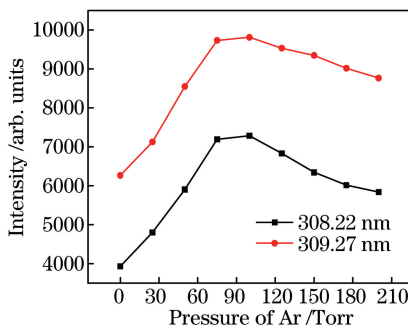


图3 Ar气流量对谱线强度的影响

Fig. 3 Effect of Ar flow on spectral line intensity

3 实验结果与分析

3.1 特征谱线随样品温度升高的变化

不同样品在186~310 nm波长范围内的DP-LIBS激发谱线如图4所示,实验所用Al的特征谱线强度随温度的变化如图5所示。不难看出,Al的特征谱线强度随样品温度的增加呈增大趋势。这是因为,样品温度升高会增大样品质量烧蚀率^[8,16],相对于温度较低状态下会有更多的被测物被激发,进而增大谱线信号强度。从图5中可以

看出,样品温度升高对上能级能量较高的原子线(221.01 nm和226.91 nm谱线)的强度无显著影响;在样品升温过程中,不同种类的特征谱线具有不同的增强特性,在某些温度段,当原子谱线强度增加时,281.62 nm和263.15 nm的离子谱线强度减小,而原子谱线强度减小时,离子谱线强度增加,这种现象主要是由原子谱线和离子谱线的上能级能量不同导致的。

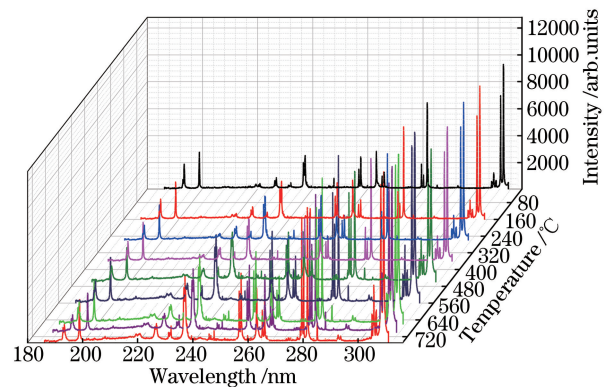


图4 不同样品温度下DP-LIBS技术所采集到的Al光谱

Fig. 4 Al spectra collected by DP-LIBS technology at different sample temperatures

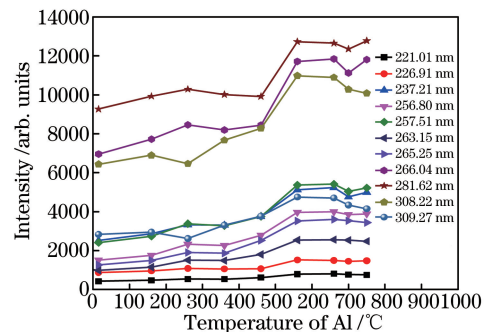


图5 样品温度对DP-LIBS技术采集的Al谱线强度的影响

Fig. 5 Effect of sample temperature on intensity of Al spectral lines induced by DP-LIBS technology

3.2 中性 Al 原子的电子温度随样品温度的变化过程

由于实验样品选择的是纯度比较高的 Al, 因此得到许多干扰较小的 Al 的特征谱线, 参考原子光谱标准与技术数据库 NIST 的谱线信息^[17], 经过分析选择如表 1 中所列的 Al 原子特征谱线, 用 Boltzmann 斜线法对其进行等离子体电子温度的计算。在用 Boltzmann 斜线法对等离子体电子温度进行测量时需要假设两个前提条件^[18-19]: 1) 所研究的等离子体处于 LTE 状态且谱线不存在自吸收效应; 2) 不同能级粒子数布局满足 Boltzmann 方程, 即

$$\ln \frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{g_k A_{ki}} = -\frac{E_k}{k_B T} + \ln \frac{N(T)}{U(T)}, \quad (1)$$

式中 λ_{ki} 为跃迁谱线波长; I_{ki} 为实验所测得的相对谱线强度; A_{ki} 为跃迁几率; E_k 为上能级激发能量, 是 g_k 的统计权重; k_B 为 Boltzmann 常量; $N(T)$ 和 $U(T)$ 分别为总粒子数密度和配分函数, T 为等离子体电子温度。当所用到的谱线都为原子或都为二价离子, 即同属于一个电离级次时, Boltzmann 方程 [1] 式后部分 $\ln[N(T)/U(T)]$ 为常数。此时, 若以 E_k 为横坐标, $\ln[I_{ki} \lambda_{ki}/(g_k A_{ki})]$ 为纵坐标, 然后选取表 1 中 Al 元素的不同原子态谱线进行一阶线性拟合, 可以得到拟合斜率为 $-1/(kT)$, 进而得到 T 。

表 1 Boltzmann 斜线法中使用的铝原子谱线

Table 1 Al atom spectral lines used in Boltzmann oblique line

Atom	Wavelength / nm	E_k / cm^{-1}	g_k	$A_{ki} / (10^7 \text{ s}^{-1})$
Al I	221.01	45344.165	4	0.87
	226.91	44168.847	6	7.58
	237.21	42144.411	2	0.58
	256.80	38929.413	4	1.92
	257.51	38933.968	6	3.60
	265.25	37689.407	2	1.42
	266.04	37689.407	2	2.84
	308.22	32435.453	4	5.87
	309.27	32436.796	6	7.29

图 6 为室温(13 °C)时利用表 1 中的 9 条 Al 原子发射谱线得到的 Al 样品 Boltzmann 斜线, 通过最小二乘法拟合计算得到电子温度为 15102 K。通过 Boltzmann 斜线得到样品在温度升高过程中 Al 等离子体电子温度的变化如图 7 所示。由图可知, 在 Al 样品开始熔化前(660 °C 左右)等离子体电子温度随样品温度近似呈线性升高, 这一过程中电子温度由 15102 K 上升到 17610 K, 这主要是由于温度

升高后, 激光烧蚀量增大^[8,16], 等离子体的空间温度随之升高, 等离子体内能增大, 进而导致等离子体电子温度升高。随着 Al 样品温度持续升高至样品完全熔化为液态, 由于空间温度过高, 第 1 束激光脉冲形成的等离子体羽对第 2 束激光脉冲的屏蔽效应增强, 再加上自由电子和离子的复合作用, 激光能量被液态样品以及蒸发物(尤其是尘粒)的反射、散射和吸收所消耗, 激光能量密度有所降低, 电子温度趋于饱和甚至有所下降^[20]。

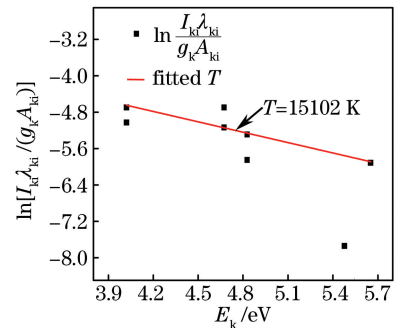


图 6 室温(13 °C)环境双脉冲激光作用下 Al I 原子的 Boltzmann 斜线图

Fig. 6 Boltzmann oblique line of Al I atom induced by double pulse laser at room temperature (13 °C)

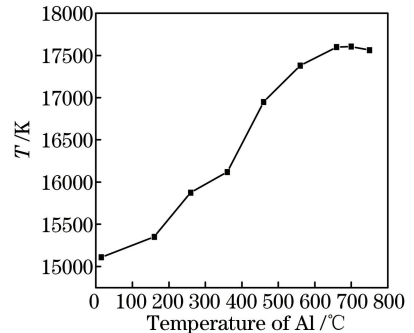


图 7 样品温度对双脉冲激光诱导 Al 等离子体电子温度的影响

Fig. 7 Effect of sample temperature on electron temperature of Al plasma induced by double pulse laser

3.3 中性 Al 原子的电子密度随样品温度升高的演化

在等离子体中, 谱线线型与跃迁粒子所处的环境有关, 与等离子体电子密度也有非常密切的关系。在测量中性 Al 原子的电子密度随温度的变化过程之前, 先根据所测得的实验数据研究等离子体的谱线线型及其展宽的类型。等离子体谱线展宽的类型主要有共振吸收展宽、Stark 展宽、Doppler 展宽、光谱仪的仪器展宽等, 这些展宽所形成的线型主要有 Lorentz 线型、Gauss 线型以及 Lorentz 和 Gauss 线

型共同作用的 Voigt 线型^[21]。图 8 为室温时所测得的 Al 原子在 308.22 nm 波长处的数据用不同线型拟合的谱线。可以看出 Lorentz 线型拟合得最好。表 2 为 3 种拟合数据的对比情况,从表中的最小信息准则(AIC)数值和更接近于 1 的 Akaike 权重以及 R-Square 值也可以看出,Lorentz 线型拟合更适合于实验测得的原始数据。

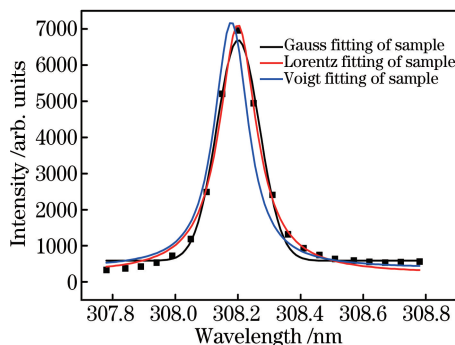


图 8 Al 原子在 308.22 nm 波长处不同线型的拟合谱线

Fig. 8 Fitting spectral lines of different linetypes of Al atom at 308.22 nm

表 2 308.22 nm 波长处 Al 原子谱线不同线型的线性拟合对比

Table 2 Comparison of different linear fitting for Al atom spectral lines at 308.22 nm

Fitting linetype	FWHM	R-Square	AIC	Akaike weight
Gauss	0.16099	0.98948	220.70458	0.39956
Lorentz	0.14446	0.99040	218.86976	1
Voigt	0.12989	0.91065	266.36807	4.85146×10^{-11}

从表 2 中可以看到,实验所测得的谱线展宽后的 FWHM 为 10^{-1} nm 数量级,而理论计算的原子谱线的 Doppler 展宽一般为 10^{-3} nm 数量级,因此可以忽略。当谱线的上能级能量较大且跃迁几率较小时,共振吸收展宽也可以忽略;由于实验所采用的光谱仪分辨率比较高(分辨率为 0.07 nm),仪器展宽也基本可以忽略。因此,实验所测得数据的展宽主要是 Lorentz 线型的 Stark 展宽^[22-23]。Griem 给出的等离子体辐射光谱中,由 Stark 展宽导致的谱线宽度为^[23]

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) + 3.5A \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right)^{1/4} \left(1 - \frac{3}{4} N_D^{1/2} \right) \omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right), \quad (2)$$

式中 $\Delta\lambda_{1/2}$ 为实验测得的谱线的 FWHM, ω 为电子

碰撞参数, N_e 为等离子体电子密度, $N_D = 1.72 \times 10^9 T^{3/2} / N_e^{1/2}$ 为 Debye 球内的粒子数, A 为离子碰撞参数,等式右边第 1 项为电子展宽,第 2 项为离子展宽。考虑到谱线的展宽主要是电子的贡献,原子谱线的 Stark 展宽与电子密度的关系可简化为^[24]

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right). \quad (3)$$

基于上述公式,实验用两条 Al 原子谱线(308.22 nm 和 309.27 nm)分别计算样品温度变化时的等离子体电子密度,如图 9 所示。结果表明,等离子体电子密度在 10^{16} cm^{-3} 数量级,在样品开始熔化之前,随着样品温度的升高,激光烧蚀量增大,等离子体电子密度随着样品温度升高呈增加趋势。随着温度继续升高,电子密度逐渐趋于饱和,出现这种现象的原因主要有两个:1) 样品温度过高加剧了等离子体的屏蔽效应,从而导致激光能量密度降低;2) 样品本身的形态差异对电子密度有一定的影响。图 10 为样品温度升高过程中 Al 的两条原子谱线(308.22 nm 和 309.27 nm)和两条离子谱线(263.15 nm 和 281.62 nm)的 FWHM 对比。从图中可以明显观察到,样品温度对离子谱线的 FWHM 的影响不明显。虽然温度升高增大了激光烧蚀量,但是离子谱线比原子谱线具有更高的上能级能量,发生跃迁的光子数量较少,所以离子谱线的谱线强度的增强和 FWHM 的增加不明显。

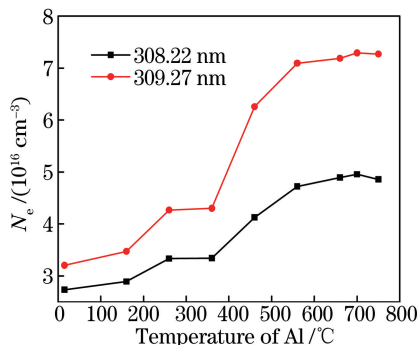


图 9 样品温度对双脉冲激光诱导 Al 等离子体电子密度的影响

Fig. 9 Effect of sample temperature on electron density of Al plasma induced by double pulse laser

3.4 样品温度对激光等离子体羽形态及大小的影响

上述讨论了样品温度变化过程中谱线强度、电子温度和电子密度等特征参数的变化,而等离子体羽形态及大小与特征参数密切相关,研究等离子体羽的形态可以直观地了解等离子体的物理状态。图 11 为 CCD 相机采集到的不同样品温度下按统一

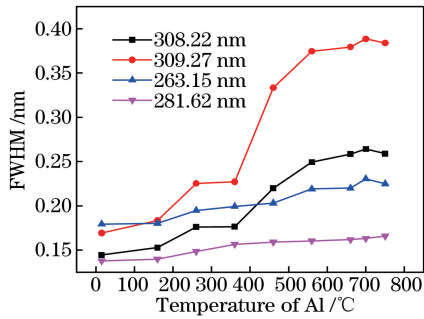


图 10 样品温度对双脉冲激光诱导 Al 不同谱线 FWHM 的影响

Fig. 10 Effect of sample temperature on FWHM of different Al spectral lines induced by double pulse laser

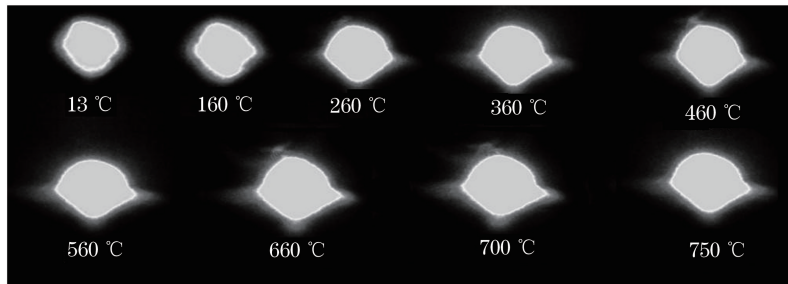


图 11 样品温度对等离子体羽形态及大小的影响

Fig. 11 Effect of sample temperature on morphology and size of plasma plume

表 3 不同样品温度下等离子体羽原始形态的面积

Table 3 Original morphology area of plasma plume at different sample temperatures

Sample temperature / °C	13	160	260	360	460	560	660	700	750
S / (pixel·inch ⁻¹)	4774	5393	5721	5939	6191	6512	6963	6996	6981

3.5 实验过程中的 LTE 问题

由于对等离子体电子温度和电子密度的计算都是在 LTE 假设的前提下完成的,下面分析实验中的 LTE 问题。通过发射光谱计算等离子体电子温度和电子密度时,需要使用不存在自吸收效应的谱线,而等离子体的自吸收效应与能级简并度、振子强度等参量有关,如果等离子体谱线存在自吸收现象,谱线会在中心频率处出现凹陷,但实验测得的谱线没有出现凹陷现象,因此根据实验现象来判断实验过程处于 LTE 状态。由 McWhirter 判据^[25]判断 LTE 的公式为

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} \Delta E^3, \quad (4)$$

式中 ΔE 为原子谱线的最大上、下能级差。利用 McWhirter 判据得到的不同样品温度下等离子体电子密度最小值均在 10^{15} cm^{-3} 数量级,而实验用 Stark 展宽所测得的电子密度在 10^{16} cm^{-3} 数量级,远大于 McWhirter 判据的极限值,因此整个实验过程处于 LTE 状态。

比例缩放的等离子体羽形态的照片。表 3 为相机自带软件测得的等离子体羽原始形态的面积 S 大小,单位为 pixel/inch(1 inch=2.54 cm)。由图 11 和表 3 可以看出,在样品开始熔化前(660 °C 左右),随着样品温度的升高,激光烧蚀量增大,相对于温度较低状态下会有更多的被测物被激发,等离子体体积逐渐膨胀;而当样品温度继续升高时,等离子体形态大小基本不再发生变化。对比上文中样品温度对等离子体特征参数的影响,可以看出样品温度升高时等离子体羽形态及大小的变化与其特征参数的变化具有对应关系,等离子体羽形态变化可作为其特征参数随样品温度变化的直观反映。

4 结 论

利用 DP-LIBS 技术对不同温度下的 Al 样品进行诱导激发检测,分析了样品温度升高过程中等离子体特征谱线强度、等离子体羽形态、电子温度和电子密度以及谱线的 FWHM 变化;用数据处理软件的模型对比功能验证了 Lorentz 线型拟合更适用于实验测得的原始数据;通过观察实验谱线中心频率处的无凹陷现象并利用 McWhirter 判据分析验证了实验过程处于 LTE 状态。由 CCD 相机采集到的等离子体羽的形态大小变化可作为电子温度、电子密度等特征参数变化的直观反映。在 Al 样品熔化(660 °C 左右)前,随着样品温度的升高,激光烧蚀量增大,谱线强度、等离子体羽形态大小、电子温度和电子密度以及谱线的 FWHM 呈增加趋势。由于原子谱线和离子谱线的上能级能量不同,样品温度对原子和离子谱线的谱线强度有不同的增强特性:对离子谱线的 FWHM 没有明显的增强效果,对上能

级能量比较高的原子谱线增强效果不明显。样品温度继续升高至 Al 样品完全熔化后, 样品自身形态的差异增大且空间温度过高导致等离子体羽的屏蔽效应增强; 在自由电子和离子复杂的共同作用下, 激光能量被溅射出来的样品蒸发物所消耗 (尤其是尘粒的反射、散射和吸收), 激光能量密度降低, 进而导致谱线的发射强度下降、等离子体羽形态减小、电子温度降低、电子密度减小以及 FWHM 减小。

参 考 文 献

- [1] Cai Z L, Yang Q S, Wang Y. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy analysis of Cu-Al alloy sputtered thinfilms[J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(6): 0615001.
蔡志龙, 杨秋松, 王阳. 铜铝合金溅射薄膜的飞秒激光诱导击穿光谱分析[J]. 中国激光, 2015, 42(6): 0615001.
- [2] Tang K P, Li R H, Chen Y Q. Application of gated photomultiplier tube in signal detection of LIBS[J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(11): 1115004.
唐坤鹏, 李润华, 陈钰琦. 门控光电倍增管在激光诱导击穿光谱信号检测中的应用[J]. 中国激光, 2015, 42(11): 1115004.
- [3] Wu Y Q, Sun T, Liu X H, *et al.* Detection of chromium content in soybean oil by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(4): 043001.
吴宜青, 孙通, 刘秀红, 等. 大豆油中铬元素含量的激光诱导击穿光谱检测[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(4): 043001.
- [4] 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.
- [5] Hu Z H, Zhang Q, Ding L, *et al.* Temperature and electron number density of liquid jet double-pulse laser induced breakdown Ca plasma [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(4): 0430004.
胡振华, 张巧, 丁蕾, 等. 液体射流双脉冲激光诱导击穿 Ca 等离子体温度和电子数密度研究 [J]. 光学学报, 2013, 33(4): 0430004.
- [6] Yan P X, Hui P, Zhu W G, *et al.* An investigation of the pulsed plasma for deposition of thin film materials [J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 102(1/2): 175-181.
- [7] Garcia D, Sanchez L, Fenollar O, *et al.* Modification of polypropylene surface by CH₄-O₂, low-pressure plasma to improve wettability [J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(10): 3466-3473.
- [8] Sanginés R, Sobral H, Alvarez-Zauco E. The effect of sample temperature on the emission line intensification mechanisms in orthogonal double-pulse laser induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 68(2): 40-45.
- [9] Vaira M D, Stoppioni P, Peruzzini M. Analytical control of liquid steel in an induction melting furnace using a remote laser induced plasma spectrometer [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, 19(4): 462-467.
- [10] Weidman M, Baudelet M, Palanco S, *et al.* Nd: YAG-CO₂ double-pulse laser induced breakdown spectroscopy of organic films [J]. Optics Express, 2010, 18(1): 259-266.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Sturm V, Peter L, Noll R. Steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet [J]. Applied Spectroscopy, 2000, 42(9): 6199-6204.
- [14] 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.
- [15] Hubmer G, Kitzberger R, Mörwald K. Application of LIBS to the in-line process control of liquid high-alloy steel under pressure [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 385(2): 219-224.
- [16] Lopezmoreno C, Palanco S, Laserna J J. Calibration transfer method for the quantitative analysis of high-temperature materials with stand-off laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2005, 20(11): 1275-1279.
- [17] Hartig K C, Colgan J, Kilcrease D P, *et al.* Nist atomic spectra database (version 5.2) [J]. Journal of Applied Physics, 2015, 64(4): 56-66.

- [18] 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.
- [19] Galmed A H, Harith M A. Temporal follow up of the LTE conditions in aluminum laser induced plasma at different laser energies [J]. *Applied Physics B*, 2008, 91(3): 651-660.
- [20] Eschlböck-Fuchs S, Haslinger M J, Hinterreiter A, *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(9): 36-42.
- [21] Griem H R. *Plasma spectroscopy*[M]. New York: McGrawHill, 1964.
- [22] Shaikh N M, Rashid B, Hafeez S, *et al.* Measurement of electron density and temperature of a laser [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39(7): 1384-1391.
- [23] Noda K, Nemoto S, Umebayashi M, *et al.* 5a-Yp-13 spectroscopic diagnostics of a microwave heated oxygen plasma of an atmospheric pressure [J]. *The Physical Society of Japan (JPS)*, 1997, 52(2/3/4): 13428349.
- [24] Ahmad K, Tawfik W, Farooq W A, *et al.* Analysis of alumina-based titanium carbide composites by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Physics A*, 2014, 117(3): 1315-1322.
- [25] Huddleston R H, Leonard S L. *Plasma diagnostic techniques*[M]. New York: Academic Press, 1965.