透镜到样品的距离对激光诱导等离子体的影响

王静鸽1 陈兴龙1,2 付洪波1 倪志波1 贺文干1 董凤忠1,3

(中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽省光子器件与材料重点实验室,安徽 合肥 230031 (² 合肥工业大学仪器科学与光电工程学院,安徽 合肥 230009;³ 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院,安徽 合肥 230026)

摘要 利用具有时间分辨功能的 ICCD 相机对空气中激光诱导击穿合金钢产生的等离子体成像,同时采集了等离 子体产生的发射光谱,针对焦距为 100 mm 的聚焦透镜,研究了透镜到样品的距离(LTSD)对发射光谱强度、等离子 体温度和等离子体形态的影响,并分析了产生影响的物理机制,对透镜到样品的距离对等离子体的光谱信号、等离 信号在样品表面垂直方向上的空间演变进行了分析。结果表明,透镜到样品的距离对等离子体的光谱信号、等离 子体形态以及空间分布具有较大的影响。等离子体图像的像素强度与等离子体温度的变化规律基本一致,分别在 透镜距离样品表面 92 mm 和 107 mm 处取得峰值,而 92 mm 处对应最大值。对样品表面垂直方向上等离子体光 谱信号的空间分布研究结果表明,不同聚焦位置下所产生的等离子体温度的空间分布不同,等离子体中不同谱线 的光谱强度在空间的演变规律也有差别。

Influence of the Lens-to-Sample Distance on Laser-Induced Plasma

Wang Jingge¹ Chen Xinglong^{1,2} Fu Hongbo¹ Ni Zhibo¹

He Wengan¹ Dong Fengzhong^{1,3}

¹Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

² School of Instrument Science and Opto-Electronic Engineering, Hefei University of Technology,

Hefei, Anhui 230009, China

³ School of Environment Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

Abstract The behavior of the plasma induced by a laser on an alloy steel sample in air is observed by a time-resolved ICCD camera, and the plasma emission spectrum is simultaneously measured. The influences of the lens-to-sample distance (LTSD) on the plasma emission intensity, the plasma temperature and the plasma structure are investigated for a lens of 100-mm focal length. Its physical mechanism is studied, and the spatial distributions on the direction perpendicular to the sample surface are carried out for five different focal positions. It is demonstrated that the lens-to-sample distance has a considerable impact on the spectral signal, the plasma structure and the spatial distribution. The results show that the change of pixel intensity on the plasma image is consistent with that of the plasma temperature. The curves appear two peaks at the position of 92 mm and 107 mm respectively, and the values reach their maximum at 92 mm. It's shown that the spatial distributions of the plasma temperature vary with LTSD on the direction perpendicular to the sample surface. Space evolutions of the different spectral lines in the plasma are also different. **Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; focal position; plasma images; spatial distribution **OCIS codes** 300.6365; 350.5400

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

收稿日期: 2014-04-15; 收到修改稿日期: 2014-05-15

基金项目:国家自然科学基金(11075184)、中国科学院合肥物质科学研究院知识创新工程领域前沿项目(Y03RC21124) 作者简介:王静鸽(1987一),女,博士研究生,主要从事激光诱导光谱在冶金行业应用方面的研究。

E-mail: xiaogezi_1987@163.com

导师简介:董凤忠(1966—),男,研究员,博士生导师,主要从事高灵敏激光光谱探测和光纤传感,开发新的光机电一体化 技术用于工业过程控制、环境监测和节能减排减灾等方面的研究。E-mail: fzdong@aiofm.ac.cn(通信联系人)

1引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)将脉冲激光束经会 聚透镜聚焦在样品表面,当激光传递给靶材样品的 能量大于热扩散和热辐射带来的能量损失,能量密 度超过靶材样品的电离阈值时,聚焦光斑处的材料 经过蒸发、气化和原子化后电离,形成高温、高密度 的等离子体。用高灵敏度的光谱仪对等离子体辐射 光进行探测和光谱分析,就可以得到被测样品的成 分和含量信息。LIBS 技术具有简便、快速、无须繁 琐的样品预处理、能进行多元素的同时测定等优点, 已经被广泛应用于冶金工艺^[1-4]、环境污染监 测^[5-6]、空间探测^[7]、考古研究及艺术品鉴定^[8]等领 域。

脉冲激光与靶材的相互作用先后经过了一系列 复杂的过程,所产生的等离子体在时间和空间上都 是瞬态变化的,且等离子体的扩散和演化过程依赖 干 LIBS 装置中的诸多实验参数,其中脉冲激光的 聚焦状况对等离子体特性有很大影响。目前,国内 外针对脉冲激光的聚焦状况对激光诱导等离子体的 影响的研究已经有很多报道。Jagdish 等^[9] 通过分 析透镜与样品之间的距离对等离子体信号的影响, 发现对于焦距为 200mm 的聚焦透镜, 当聚焦位置 变化 2mm, 会引起等离子体光谱信号强度变化 30%。Rosalie 等^[10]分别使用柱面和球面这两种不 同类型的聚焦透镜将激光脉冲垂直聚焦到样品表面 上,发现两种透镜作用下透镜到样品的距离 (LTSD)的改变对激光诱导等离子体的光谱信号强 度、等离子体温度、样品烧蚀量和等离子体形状有明 显影响。刘月华等[11]研究了真空和空气条件下改 变透镜到靶材的距离对等离子体参数的影响,并使 用扫描电镜对真空条件下三种不同聚焦情况下的样 品表面形貌成像,分析了 LTSD 对样品烧蚀形貌的 影响。这些研究主要侧重于 LTSD 对等离子体光 谱信号的影响规律,对等离子体图像随 LTSD 的演 变规律的分析还不够全面,且缺少对不同 LTSD 下 等离子体空间分布的对比研究。

为了更加系统地研究 LTSD 对激光诱导等离 子体的影响机理,采用焦距为 100 mm 的聚焦透镜, 分析了透镜距离样品表面 85~112 mm 范围内等离 子体的光谱信号强度、等离子体温度和等离子体图 像的变化,并对等离子体轴向上的光谱信号的空间 分布进行了分析。将等离子体图像的变化与光谱信 号结合起来,不仅有利于进一步分析 LTSD 对激光 诱导等离子体的影响机理,而且为 LIBS 实验系统 的优化提供了参考。

2 实验系统

用于同时进行等离子体光谱信号采集和等离子 体图像观测的实验装置如图1所示。采用1064 nm 的 Nd: YAG 脉冲激光作为烧蚀光源,单脉冲能量为 45 mJ,脉宽为 8 ns,重复频率设定为 1 Hz。激光光 束经过透镜聚焦后垂直入射至合金钢样品表面,所 用透镜材料为 K9 光学玻璃,焦距为 100 mm,后焦 距为 97.15 mm,设计波长为 587.6 nm,对于 1064 nm波长该透镜的焦距为 102.14 mm,后焦距 为99.15 mm。聚焦透镜固定在高精密平移台上,其 位置调节精度可达5 µm,通过调节 LTSD 来分析聚 焦位置对激光诱导等离子体的影响,本文所指 LTSD 是透镜底端到样品表面的距离,实验中控制 LTSD 的步距为1 mm。等离子体辐射光的收集系 统分为 a 和 b 两种结构,对聚焦位置的影响进行分 析时采用结构 a,集成的收集器将等离子体光谱信 号耦合至传输光纤,所用传输光纤纤芯直径为 100 µm。对等离子体轴向上(z 向)光谱信号的空间 分布分析时采用结构 b,将传输光纤通过光纤固定 架固定在二维高精密平移台上,光纤端面垂直于样 品表面,在z方向上以0.1 mm的步距逐点移动。 传输光纤将收集到的等离子体信号送至中阶梯光栅 光谱仪。光谱仪分光后经增强型 CCD (ICCD) 进 行光电转换,最后由计算机进行采集和处理。实验 所采用的中阶梯光栅光谱仪为 Andor ME5000 型, 光谱响应范围为 230~920 nm,分辨能力为 5000。 所采用的 ICCD 像素为 1024 pixel×1024 pixel,具 有纳秒量级的时间分辨能力。

等离子体图像的采集是通过成像物镜以一定的 倍率将其成像在 ICCD 相机的感光面上,实验所用 成像物镜为 Computar 公司的微距镜头,光圈、焦距 和成像倍率均可调,所用 ICCD 相机与上述 ICCD 的参数相同。激光脉冲与光谱信号采集以及等离子 体图像采集之间的时序由脉冲延时发生器控制。



图 1 实验装置示意图 Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

3 实验结果与讨论

3.1 LTSD 对等离子体光谱信号的影响

对 LTSD 在 85~112 mm 范围内不同聚焦状况 下产生的等离子体光谱信号进行了采集,采集延时 t_d 为 1.5 μ s,采集门宽为 10 μ s,每幅光谱图累加次 数为 20 次。光谱信号采集前首先用 20 个激光脉冲 预烧蚀样品表面,去除样品表面的铁锈。

当样品表面与透镜的焦平面完全重合时,LTSD

与透镜的后焦距相等,即LTSD为99.15 mm,因此可 知当LTSD小于99.15 mm时,焦点位于样品表面以 下,LTSD大于 99.15 mm时,焦点位于样品表面以 上。选取原子谱线 Fe I 374.55 nm、Mn I 403.07 nm, 离子谱线 Fe II 275.57 nm、Mn II 259.37 nm 为分 析谱线。LTSD 对光谱信号强度的影响如图 2 所示。



图 2 光谱信号强度随 LTSD 的变化。(a)原子谱线;(b)离子谱线

Fig. 2 Intensities of spectral lines versus LTSD. (a) Atom lines; (b) ion lines

从图 2(a)可以看出,焦点位于样品表面以下时, Fe 和 Mn 的原子谱线信号强度随着 LTSD 的增加迅 速增加,当 LTSD 为 92 mm 时达到最大值,然后随着 LTSD 的增加,光谱信号强度逐渐降低。当焦点移动 至样品表面上方,由于激光与样品表面上方空气发生 相互作用,使信号强度发生较大的起伏,但是两者的 信号强度均在 LTSD 为 107 mm 处再次达到一个峰 值,之后随着 LTSD 的增加信号强度迅速减小。离子 谱线的信号强度随 LTSD 的变化规律如图 2(b)所示, Fe 和 Mn 离子谱线的信号强度仅在 LTSD 为 94 mm 处达到峰值,当 LTSD 大于 94 mm 时,信号强度缓慢 降低,当 LTSD 大于 107 mm 时,信号强度迅速减小。

由信号强度随 LTSD 的变化曲线可以看出,在等 离子体光谱信号出现峰值的附近,强度的相对变化比 较大,例如,对于原子谱线,当 LTSD 从 90 mm 变化 至 92 mm,Mn 原子谱线的信号强度值从 1.1×10⁴ 增大至 1.85×10⁴,Fe 原子谱线强度从 1.3×10⁵ 增 大至 1.9×10⁵,LTSD 发生 2 mm 的变化,Mn 原子 谱线强度增加了 40.5%,Fe 原子谱线强度增加了 31.6%。可见 LTSD 对等离子体光谱信号强度有 很大的影响,因此在实验过程中应尽可能保持 LTSD 为一个常数,否则会造成信号的波动,进而影 响 LIBS 系统对物质成分的定量精度。

等离子体温度是分析等离子体瞬态变化的一个 重要参数。选取 300~450 nm 范围内的 11 条 Fe 原子谱线(见表 1, E_k 和 g_k 分别为能级 k 的激发能 量和简并度, A_{ki} 为能级 k 和 i 之间谱线的跃适几 率),谱线参数来自 NIST 原子标准数据库^[12],采用 Boltzmann 法^[13]进行等离子体温度的计算。实验得 到的等离子体温度随 LTSD 的变化曲线如图 3 所 示。

表1 用于确定等离子体温度的 Fe 原子谱线参数

 Table 1 Spectroscopic constants of neutral iron lines used for plasma temperature determination

Wavelength /nm	$E_k/{ m eV}$	A_{ki}/s^{-1}	g_k
344.06	3.603	1.71×10^{7}	7
360.67	6.129	8.29 $\times 10^{7}$	13
361.88	4.415	7.22 $\times 10^{7}$	7
371.99	3.332	1.62×10^{7}	11
374.55	3.397	1.15×10^{7}	7
385.99	3.211	9.69 $\times 10^{6}$	9
396.93	4.608	2.26 $\times 10^{7}$	7
411.85	6.583	4.96×10^{7}	13
423.59	5.352	1.88×10^{7}	9
430.79	4.435	3.38×10^{7}	9
440.48	4.371	2.75 \times 10 ⁷	9

由图 3 可以看出,LTSD 对等离子体温度有很大的影响,分别在 LTSD 为 92 mm 和 107 mm 处出现两个峰值,在 LTSD 为 99 mm 处出现谷值,且等离子体 温度在 LTSD 为 92 mm 处取最大值。聚焦位置对等 离子体光谱信号影响的物理机制将结合等离子体图 像的变化进行解释说明,具体阐述见 3.2 节。

3.2 LTSD 对等离子体图像的影响

激光诱导等离子体成像是分析等离子体扩张和



图 3 等离子体温度随 LTSD 的变化

Fig. 3 Plasma temperature versus LTSD 演变的一种有效手段^[14-15],实验采用具有时间分辨 功能的 ICCD 相机对不同聚焦状况下产生的等离子 体快速成像,为了与等离子体光谱信号对应,成像相 机采集延时 t_a 也设置为 1.5 μ s,每幅等离子体图像 累加次数也为 20 次。但由于等离子体形成初期强 度较高,为避免 ICCD 相机感光面上的像素单元强 度饱和,成像相机门宽设置为 1 μ s。同时为防止激 发脉冲激光进入 ICCD 相机损坏感光单元,在成像 镜头前增加一个 1064 nm 的滤光片。

对 28 个不同聚焦位置下的脉冲激光诱导产生的等离子体进行成像,首先分别提取不同 LTSD 处 等离子体图像中像素强度的最大值 I_{max},不同 LTSD 处 I_{max}的变化曲线如图 4 所示,然后用所有 图像中像素强度的最大值{I_{max}}_{max}将等离子体图像 进行强度归一化,处理结果如图 5 所示,可以看出不 同聚焦情况下所产生的激光诱导等离子体的形状以 及图像中的像素强度都有明显差异。由图 5 可以看 出,当焦点在样品表面以下(LTSD 小于 100 mm) 时,随着 LTSD 的增加,等离子体轴向(沿激发脉冲 激光方向)尺寸增大,而横向(样品表面平行方向)尺



versus LTSD

寸逐渐缩小,等离子体由亮度较弱的扁平状逐渐变成中心亮度强周围亮度弱的半球状,在LTSD为 92 mm位置处形成了比较规则的半球状,且等离子 体中心区域的亮度值达到最大。当LTSD继续增 大等离子体保持近似的半球状,而等离子体的中心 区域的亮度开始逐渐变弱,在LTSD为99 mm 位置 处等离子体中心区域的亮度值达到极小值。焦点位 置处于样品表面以上(LTSD 大于 99.15 mm)后,随着 LTSD 增加,等离子体中心区域的亮度值又开始 逐渐增强,在 LTSD 为 107 mm 时,等离子体中心亮 度值再次达到一个峰值,而此时的等离子体形状表 现为轴向上被拉长的细长状,趋近于柱形结构,这一 结果与 Harilal^[16]的研究结果一致。当 LTSD 继续 增加,等离子体又迅速变成亮度较弱的扁平状。



图 5 等离子体图像随 LTSD 的变化 Fig. 5 Plasma images at different LTSDs

对比等离子体温度与等离子体图像像素强度随 LTSD的变化曲线(图 2 和图 4),可见两者的变化 规律基本一致,因此可以说明等离子体图像的变化 在一定程度上反映了等离子体温度的变化,而两者 之间的详细关系还需进一步研究。

结合等离子体光谱和等离子体形态的演变规 律,分析 LTSD 对等离子体的影响机理如下:对于 纳秒脉冲激光,激光脉冲的前沿激发样品表面并产 生激光诱导等离子体,而处于脉冲后沿的激光则与 等离子体发生复杂的相互作用,形成激光支持的吸 收波^[17],而激光支持的吸收波依赖于激光能量密 度、聚焦光斑大小等;随着 LTSD 的变化,改变了激 光光斑和能量密度的大小,影响了激光支持的吸收 波的特性,因此对等离子体光谱信号和空间的形态 都有较大影响。

当焦点位置位于样品表面以下(LTSD小于 99.15 mm)时,随着LTSD的增加,聚焦光斑直径逐渐 减小,激光能量密度逐渐增加,激光与靶材之间的冲量 耦合系数^[18]增加,增大了透射至靶材表面的激光能 量,因此随着LTSD的增加,Fe、Mn的原子谱线和 离子谱线的信号强度都迅速增长,等离子体温度和 图像强度也随之增加。另一方面,随着聚焦光斑变 小,样品表面与激光发生相互作用的区域变小,因 此,等离子体在轴向上的尺寸逐渐减小。LTSD的 增加改变了等离子体轴向上激光能量密度的分布, 致使等离子体在轴向上的扩张速度增加,因此轴向 上逐渐被拉长,等离子体逐渐由扁平状转变为近似 的半球状。

每一种材料的最佳冲量耦合系数都对应有一个 能量密度临界值,随着聚焦光斑尺寸继续变小,当能 量密度超过临界值后,等离子体密度增加,对于激发 脉冲激光而言,等离子体变成了不透明的,形成了一 个对后续激光能量有高吸收率的薄层,造成了等离 子体屏蔽,此时即使激光能量密度较大,但是经过样 品表面上方的等离子体外围薄层的屏蔽后,透射至 靶材的能量减小,因此等离子体的光谱信号强度和 等离子体图像强度都随着 LTSD 的增加缓慢变小。

当 LTSD 大于 99.15 mm, 焦点位置处于样品 表面以上时,由于焦点在空气中,脉冲激光与空气发 生相互作用,在一定程度上加热了样品表面上方的 空气,使样品表面上方形成了一个气压相对较低的 环境,降低了等离子体的屏蔽效应,因此等离子体在 轴向上进一步扩张,在LTSD为105~107 mm时形 成了柱状。随着能量密度的变化,原子谱线的信号 强度、等离子体温度以及等离子体图像强度在 LTSD为107 mm处再次出现峰值。该峰值强度相 对较低是由于激光与空气的相互作用损耗了部分能 量,且由于激光与空气相互作用的过程中热交换的 不稳定,也造成了焦点位于样品表面以上时光谱信 号强度随 LTSD 的波动。

3.3 LTSD 对等离子体光谱空间分布的影响

激光诱导等离子体是一个在三维空间内非均匀 的发光体,等离子体的特性参数在空间内的分布也 具有很大差别^[19-20]。本文分析了 LTSD 为 90、92、 95、100、105 mm 5 个不同聚焦位置作用下产生的等离 子体轴向上的光谱信号强度和等离子体温度的空间分 辨特性。选取原子谱线 Fe I 374.55 nm 和离子谱线 Fe II 275.57 nm为分析谱线,由于脉冲激光激发样品材 料的同时,也同时与空气发生相互作用,为了分析激光 与空气的相互作用情况,将 N I 746.83 nm 也选择为分 析谱线。由图 5 所示等离子体图像可以看出本实验所 采集到的等离子体在轴向上的尺寸最大约为 2 mm。 值得注意的是,由于成像镜头前滤光片对等离子体 强度的衰减以及成像时设置的曝光时间的限制,亮 度较弱的等离子体部分并没有采集到,因此所采集 的等离子体图像并不能代表实际产生的整个等离子 体大小。对样品表面上方 2 mm 内,等离子体光谱 信号轴向上的空间分布进行分析。

不同谱线的光谱强度在等离子体轴向上的空间 分布如图 6 所示,可以看出在不同的 LTSD 位置 处,同一谱线的光谱强度在空间分布具有差别,但是 谱线强度在等离子体轴向上的变化规律一致,都呈 现先增大后减小的趋势,这与等离子体图像(图5) 中心区域亮度高周围亮度较低的特征相符合。同一 个 LTSD 位置下,不同谱线光谱强度的空间分布也 不同。由图 6 看到,5 个不同的 LTSD, Fe 原子谱线 光谱强度最大值在样品表面上方 0.9~1.25 mm 范 围内有明显变化,而离子谱线光谱强度的最大值均 在样品表面上方 1.1 mm 处。N 原子谱线强度的最 大值则分布在距离样品表面稍远的位置,且由于 LTSD的不同,强度最大值在样品表面上方 1.2~ 1.5 mm 内变化。这是由于激光与靶材发生相互作 用后,形成的冲击波沿着入射激光相反的方向传播, 压缩波前气体并使之升温,因此靶材上方的空气被 逐渐向前推进,使得距离样品表面稍远的位置处有 较强的 N 原子分布, 而 Fe 原子和离子则分布在靠 近等离子体中心的区域。



图 6 5个 LTSD 下不同谱线光谱强度在等离子体轴向上的空间分布 Fig. 6 Spatial intensities of different spectral lines versus axial distance for five LTSDs

由图 6 可以发现,5 个 LTSD 位置处光谱信号 强度的相对大小与图 2 所述变化规律不符合,造成 这种现象的原因可能是空间分布测量时 b 结构的收 集系统(图 1)采集的是等离子体中局部区域的光谱 信号,因此并不能反映整个等离子体中光谱信号的 强弱。另外,这种现象还与激光诱导等离子体的重 复性、实验装置的可靠性等诸多因素相关,对等离子 体三维空间内参数的空间分布还需要更多的实验来 分析。

图 7 是 5 个 LTSD 聚焦情况下等离子体温度在 轴向上的空间分布。与光谱信号强度一样,此时等 离子体温度值的相对大小与图 3 不太一致。可以看 出对于不同的 LTSD,等离子体温度的最大值在空 间的位置不同,但是随着 LTSD 的变化,等离子体 温度都呈现先增大后减小的变化规律。在距离样品 表面较近的位置处,等离子体温度较低,随着轴向距 离的增加,等离子体温度逐渐增加,5条曲线分别在 不同的位置处又出现下降的趋势。这一变化规律与 Barthélemy 等^[21]的实验结果一致,并符合他们数值 模拟的结果,即在距离样品表面较近的位置和等离 子体边缘位置处等离子体温度有降低的趋势。在样 品表面较近的位置主要是由于等离子体与靶材之间 的热传导使得等离子体这个区域的温度降低,而等 离子体边沿的区域温度降低是由于等离子体在空间 的扩张以及等离子体与环境气体热交换共同作用的 结果。



图 7 5个 LTSD 下等离子体温度在轴向上的空间分布 Fig. 7 Spatial distributions of plasma temperature versus axial distance for five LTSDs

4 结 论

利用具有时间分辨能力的 ICCD 相机对激光诱导合金钢产生的等离子体成像,同时采集等离子体 发射光谱,研究了透镜到样品的距离对发射光谱强 度、等离子体温度以及等离子体形态的影响,并分析 了5个不同 LTSD 聚焦状况下等离子体特性参数 在轴向上的空间分布规律。实验结果表明透镜到样 品的距离对激光诱导等离子体和其空间分布有很大 影响。原子谱线随 LTSD 的变化规律与等离子体 温度的变化一致,分别在 LTSD 为 92 mm 和 107 mm处达到两个峰值, 且在 92 mm 对应最大值。 当焦点位于样品表面以下时,等离子体形状由扁平 状逐渐变成近似的半球状,当焦点位置移动至样品 表面以上,在一定范围内等离子体在轴向上被拉长, 随后又迅速变成扁平状。而等离子体图像的像素强 度随 LTSD 的变化与等离子体温度有相同的变化 规律,因此可以认为等离子体图像的强度在一定程 度上反映了等离子体温度的高低。对等离子体光谱 空间分布的研究表明,不同谱线的光谱强度在样品 表面上方的分布具有不同的演化规律,不同的 LTSD 作用下,等离子体温度的空间分布以及谱线 强度距离样品表面的位置也会具有差别。等离子体 成像与光谱信号采集的结合,为聚焦位置的选择提 供了更好的依据,同时也为 LIBS 实验系统的优化 提供了参考。

参考文献

- 1 J Gruber, J Heitz, N Arnold, *et al.*. *In situ* analysis of metal melts in metallurgic vacuum devices by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Appl Spectrosc, 2004, 58(4): 457-462.
- 2 Dong Fengzhong, Chen Xinglong, Wang Qi, et al.. Recent progress on the application of LIBS for metallurgical online analysis in China [J]. Front Phys, 2012, 7(6): 679-689.
- 3 V Sturm, H U Schmitz, T Reuter, *et al.*. Fast vacuum slag analysis in a steel works by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochim Acta B, 2008, 63(10): 1167-1170.
- 4 Chen Xinglong, Dong Fengzhong, Wang Qi, *et al.*. Quantitative analysis of slag by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31 (12); 3289-3293.

陈兴龙,董凤忠,王 琦,等.自由定标激光诱导击穿光谱技术 在炉渣成分定量分析中的应用[J].光谱学与光谱分析,2011,31 (12):3289-3293.

- 5 C L Xie, J D Lu, P Y Li, *et al.*. Correction and analysis of lead content in soil by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Chin Opt Lett, 2009, 7(6): 545-548.
- 6 B Hettinger, V Hohreiter, M Swingle, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy for ambient air particulate monitoring: correlation of total and speciated aerosol particle counts [J]. Appl Spectrosc, 2006, 60(3): 237-245.
- 7 F Colao, R Fantoni, V Lazic, *et al.*. Investigation of LIBS feasibility for *in situ* planetary exploration: an analysis on martian rock analogues [J]. Planetary and Space Science, 2004, 52(1): 117-123.
- 8 A De Giacomo, M Dell' Aglio, O De Pascale, *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy methodology for the analysis of copper-based-alloys used in ancient artworks [J]. Spectrochim Acta B, 2008, 63(5): 585-590.

- 9 P S Jagdish, N T Surya. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [M]. Oxford: Elsevier, 2007.
- 10 Rosalie A Multrai, Leeann E Foster, David A Cremers, et al.. Effect of sampling geometry on elemental emissions in laserinduced breakdown spectroscopy [J]. Appl Spectrosc, 1996, 50 (12): 1483-1499.
- 11 Liu Yuehua, Chen Ming, Liu Xiangdong, et al.. The mechanism of effect of lens-to-sample distance on laser-induced plasma [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(2): 025203. 刘月华,陈 明,刘向东,等. 透镜到靶材的距离对脉冲激光诱 导等离子体的影响机理研究[J]. 物理学报, 2013, 62(2): 025203.
- 12 NIST. NIST Atomic Spectra Database [DB/OL]. [2014-07-30]. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- 13 P Stavropoulos, C Palagas, G N Angelopoulos, et al.. Calibration measurements in laser-induced breakdown spectroscopy using nanosecond and picosecond lasers [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2004, 59(12): 1885-1892.
- 14 S S Harilal, C V Bindhu, M S Tillack, *et al.*. Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases [J]. J Appl Phys, 2003, 93(5): 2380-2388.
- 15 M Cirisan, J M Jouvard, L Lavisse, *et al.*. Laser plasma plume structure and dynamics in the ambient air: the early stage of expansion [J]. J Appl Phys, 2011, 109(10): 103301.

- 16 S S Harilal. Influence of spot size on propagation dynamics of laser-produced tin plasma [J]. J Appl Phys, 2007, 102(12): 123306.
- 17 Jin Yu, Qianli Ma, Vincent Motto-Ros, *et al.*. Generation and expansion of laser-induced plasma as a spectroscopic emission source [J]. Front Phys, 2012, 7(6): 649-669.
- 18 Zhang Yuzhu, Wang Guang'an, Zhu Jinrong, et al.. Influence of defocusing distance on mechanical effect of plasma shock wave induced by laser [J]. Chinese J Lasers, 2007, 34(3): 318-322. 章玉珠, 王广安,朱金荣,等. 离焦量对等离子体冲击波力学效 应的影响[J]. 中国激光, 2007, 34(3): 318-322.
- 19 Y I Lee, S Sawan, T L Thiem, et al.. Interaction of a laser beam with metals: Part II. Space-resolved studies of laser ablated plasma emission [J]. Appl Spectrosc, 1992, 46(3): 436-441.
- 20 J A Aguilera, C. Aragón. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements [J]. Spectrochim Acta Part B, 2004, 59(12): 1861-1876.
- 21 O Barthélemy, J Margot, M Chaker, *et al.*. Influence of the laser parameters on the space and time characteristics of an aluminum laser-induced plasma [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2005, 60(7-8): 905-914.

栏目编辑:史 敏