

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2022.05.08

等离子体光栅与光丝非线性耦合 诱导击穿光谱

李雅楠¹, 胡梦云^{1,2,3*}, 许书鹏^{1,2}, 葛锦蔓^{1,4}, 李小军⁴, 袁帅^{2,3}, 闫明^{1,2}, 曾和平^{1,2}

(1. 华东师范大学 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062;

2. 华东师范大学 重庆研究院精密光学重庆市重点实验室, 重庆 401120;

3. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093;

4. 中国空间技术研究院西安分院 空间微波技术国家级重点实验室, 陕西 西安 710100)

摘要: 激光诱导击穿光谱技术(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种分析样品元素信息的有效工具,具有快速、简便、实时的优点,可以对固体、液体和气体中多元素成分进行定性分析和定量检测。但传统的LIBS以及光丝诱导击穿光谱技术(filament-induced breakdown spectroscopy, FIBS)受限于峰值功率钳制,灵敏度难以提高,导致在实际应用中具有一定的局限性,成为LIBS技术发明以来一直面临的重大技术瓶颈。本文从激发源的角度出发,讨论了LIBS和FIBS出现的问题,介绍了近年来优化LIBS技术的研究进展,将多光束耦合形成的等离子体光栅应用于LIBS,在保留其原有优点的基础上,有效克服了等离子体屏蔽效应、基体效应,突破了功率钳制,增强了谱线信号,提高了探测灵敏度和定量分析能力。这些研究将推进LIBS技术在各领域的实际应用,同时为飞秒激光等离子体与其他技术的结合提供了研究思路。

关键词: 激光诱导击穿光谱技术; 等离子体光栅; 非线性相互作用; 谱线信号; 定量分析

中图分类号: TB96 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5795(2022)05-0074-12

Breakdown spectroscopy induced by nonlinear coupling of filaments and plasma gratings

LI Yanan¹, HU Mengyun^{1,2,3*}, XU Shupeng^{1,2}, GE Jinman^{1,4}, LI Xiaojun⁴,YUAN Shuai^{2,3}, YAN Ming^{1,2}, ZENG Heping^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

2.Chongqing Key Laboratory of Precision Optics, Chongqing Institute of East China Normal University, Chongqing 401120, China;

3.Shanghai Key Lab of Modern Optical System, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

4.National Key Laboratory of Science and Technology on Space Microwave, China Academy of Space Technology(Xi'an),

Xi'an 710100, China)

Abstract: Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is an effective tool for element analysis, which has the advantages of being fast, simple and real-time. It can be used for qualitative analysis and quantitative detection of various elements in solids, liquids

收稿日期: 2022-09-07; 修回日期: 2022-10-09

基金项目: 上海市青年科技启明星计划资助(22QC1401000); 国家预研基金国防科技工业局稳定支持项目(HTKJ2021KL504014); 国家重点研发计划(2018YFB0504400); 国家自然科学基金(11621404, 11727812, 62035005); 上海市市级科技重大专项子项目(2019SHZDZX01-ZX05)

引用格式: 李雅楠, 胡梦云, 许书鹏, 等. 等离子体光栅与光丝非线性耦合诱导击穿光谱[J]. 计测技术, 2022, 42(5): 74-85.

Citation: LI Y N, HU M Y, XU S P, et al. Breakdown spectroscopy induced by nonlinear coupling of filaments and plasma gratings [J]. Metrology and measurement technology, 2022, 42(5): 74-85.



and gases. However, the traditional LIBS and filament-induced breakdown spectroscopy (FIBS) have intensity clamping and their sensitivity is difficult to improve, which leads to certain limitations in practical application. This has become a major technical bottleneck since the invention of LIBS technology. From the perspective of excitation sources, this paper discusses the problems of LIBS and FIBS, and introduces the research progress of optimizing LIBS in recent years. The plasma grating formed by multi-beam interference is applied to LIBS. On the basis of retaining its original advantages, the plasma shielding effect and matrix effect are effectively overcome, the intensity clamping is broken, the spectral line signal is enhanced, and the detection sensitivity and quantitative analysis ability are improved. These studies will promote the practical application of LIBS technology in various fields, and also provide research ideas for the combination of femtosecond laser plasma and other technologies.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; plasma grating; nonlinear interaction; spectral line signal; quantitative analysis

0 引言

LIBS是一种基于激光诱导等离子体和原子发射光谱的元素分析技术,以脉冲激光作为激发源,被测样品吸收激光能量后产生等离子体,从而发射特征谱线,光谱仪收集谱线并对波长和强度进行分析,便可获得被测材料的成分及含量。与传统的元素分析技术相比,LIBS技术的优点为操作简单、没有样品预处理过程、可以实现非接触检测、多元素同时在线检测、远距离探测等,能够实现快速、便捷、实时的检测分析,目前已应用于环境检测^[1-3]、生物医学^[4-5]、空间探索^[6-7]、工业生产^[8-9]、冶金分析^[10]、考古鉴定^[11-12]等众多领域。然而LIBS技术具有复杂的基体效应、等离子体屏蔽效应,信号可重复性差、不确定度高,探测灵敏度低,尤其是在定量分析时具有较大误差。针对这些不足,研究者们主要从元素富集法^[13]、基体辅助法^[14-15]、气体辅助法^[16]、化学计量学方法^[17]、激发源优化等方面进行改进,这些改进方法在实际应用中大都增加了繁琐的操作,元素富集效果也有限,反而失去了LIBS技术本身便捷的特点。针对上述问题,本文基于激发源的优化,讨论了LIBS、FIBS技术工作机理中存在的局限性,介绍了等离子体光栅诱导击穿光谱(Plasma-grating-induced Breakdown Spectroscopy, GIBS)^[18]、多维等离子体光栅诱导击穿光谱(Multidimensional-plasma-grating-induced Breakdown Spectroscopy, MIBS)^[19]的技术改进和性能提升,以及等离子体光栅与飞秒光丝非线性耦合击穿光谱的最新研究进展。

1 LIBS技术介绍及发展

20世纪60年代,随着激光技术的研究发展,LIBS技术应运而生。首先获得研究的是纳秒激光诱导击穿光谱(Nanosecond-laser-induced Breakdown Spectroscopy, ns-LIBS),纳秒激光器造价较低、维护简单,目前仍是研究热点^[20-22]。为了提高LIBS技术的精确性和实用性,重点研究方向在于优化特征光谱信号,提升光谱强度和信号稳定性,这与烧蚀效果、等离子体温度和电子密度直接相关。飞秒脉冲激光的出现为LIBS技术带来了新的可能,研究者们提出了飞秒激光诱导击穿光谱(Femtosecond-laser-induced Breakdown Spectroscopy, fs-LIBS, FIBS),改善了一些问题,但仍具有局限性,探测灵敏度难以提高。近年来,GIBS、MIBS技术相继出现,推动了LIBS技术的发展。此外,等离子体光栅与飞秒光丝非线性耦合诱导击穿光谱在实际应用中极具潜力。

1.1 纳秒激光诱导击穿光谱

ns-LIBS技术的激发光源为纳秒脉冲激光,光源聚焦后作用在样品表面激发等离子体,等离子体的产生及演化过程^[23]如图1所示。首先是等离子体的初步产生,其物理机制为激光辐射和物质之间的微观相互作用,涉及材料对激光辐射的吸收和电子激发的弛豫,即入射脉冲激光的能量达到烧蚀材料的阈值,靶材料吸收激光能量,产生蒸汽,溅射出少量的颗粒,包含中性粒子和自由电子,初步产生等离子体;其次是等离子体的膨胀,等离子体膨胀的早期阶段仍处于纳秒脉冲持续时间内,是等离子体与激光辐射相互作用的过程,自由电子、中性粒子和光子三者碰撞,发生逆韧致辐射,等离子体温度升高,自由电子获得

能量从而加速,进而发生更多的碰撞、电离,产生更多的自由电子,最终导致“雪崩”,向背景气体膨胀为高温高密度的等离子体;随后纳秒脉冲持续时间结束,等离子体开始冷却,通过韧致辐射以及其他复合辐射向外辐射能量,处于激发态的原子和分子向低能级跃迁而获得发射光谱。用光谱仪对这些谱线进行探测和光谱分析,就可以得到被测材料的信息。

在纳秒脉冲持续时间尺度下,入射脉冲激光同时与靶材料和等离子体发生相互作用,已激发的等离子体再吸收激光能量,产生更多的等离子体,当积累到一定的量时会阻止脉冲激光到达样品,使激光与样品材料无法继续相互作用,即形成了等离子体屏蔽效应^[24],随着激光能量提高,其利用率反而下降,对物质激发不彻底,导致了可重复性差、光谱信号强度受限等缺点。在光谱仪探测发射谱线时,不仅有样品元素的特征谱线,还伴随有韧致辐射和复合辐射形成的背景连续光谱,影响了分析灵敏度。背景连续谱随时间的衰减比特征谱线更快^[25-26],故需要设置合适的时间延迟,在背景连续光谱消失而特征光谱存在时采集信号,以削弱背景连续谱的干扰。此外,不同材料自身的物理化学性质和等离子体屏蔽效应都会导致基体效应,等离子体屏蔽效应限制了后续等离子体的产生,即使是相同浓度的某种元素,不同样品基体的等离子体屏蔽程度不同,对样品烧蚀程度不同,发射谱线强度也不同,严重影响了测量分析的精确度,尤其是给定量分析带来很

大的挑战。总体来说,由于作用原理具有的等离子体屏蔽效应和基体效应导致 ns-LIBS 技术存在可重复性差、探测灵敏度低、分析精确度低等不足^[27],如何提高信号背景比、增强谱线信号强度、改善检出限、降低基体效应是研究重点。

经过60年的发展,LIBS技术通过多种辅助手段优化谱线信号,提高了探测灵敏度,定量分析能力得到很大进步。LIBS技术常用的定量分析方法为定标曲线,其中线性相关系数 R^2 代表了趋势线的拟合程度,反映测量可靠性;相对误差REP反映测量准确性;相对标准偏差RSD反映测量稳定性;检出限LOD反映测量灵敏度。这些特性均反映了LIBS技术的定量分析能力,如表1所示。

1.2 飞秒激光诱导击穿光谱

fs-LIBS技术采用飞秒脉冲激光做为激发光源,飞秒脉冲持续时间远短于纳秒脉冲。在 ns-LIBS 中,等离子体屏蔽效应、背景信号干扰引起的重复性差、低信噪比、低分辨力与精确度等弊端,很大程度上可归因于纳秒长脉冲,因此采用飞秒脉冲激光作为激光源可以有效改善一些问题。

飞秒脉冲激光作用时间短、峰值功率高,可以有效地电离和分解材料,在击穿区域存在大量的材料信息,为分析样品元素提供有效的光谱信号。目前超短脉冲激光烧蚀的具体机制尚未完全确立,众多学者提出了不同理论模型对其进行解释^[33-36]。确定的是,飞秒短脉冲激光击穿光谱的微观作用机理与纳秒脉冲大不相同,超短脉冲宽度与电子弛豫时间相当甚至更短,因此脉冲激光

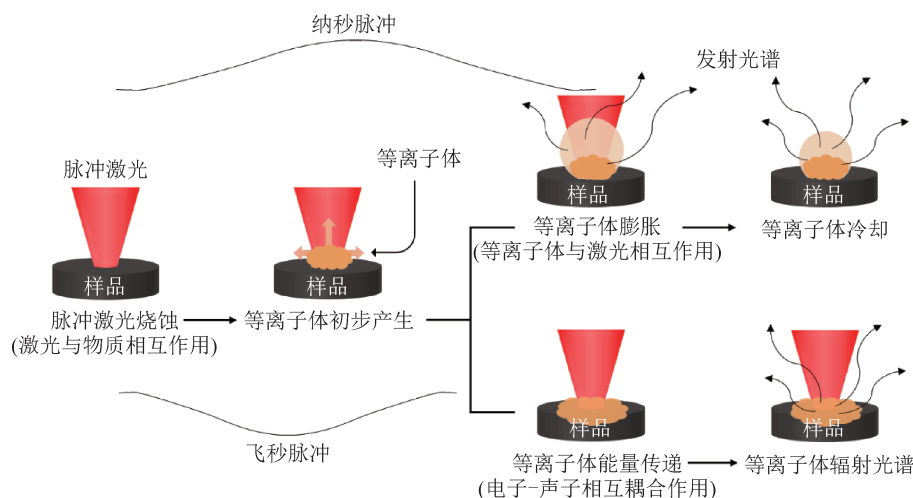


图1 纳秒、飞秒激光诱导产生等离子体的过程及原理

Fig.1 Process and principle of nanosecond and femtosecond laser induced plasma generation

表1 多种击穿光谱技术的定量分析能力

Tab.1 Quantitative analysis capability of various breakdown spectroscopy techniques

击穿光谱类型		定量分析能力
LIBS	248 nm ns-LIBS	铀材料中 Cu: R^2 为 0.992; RSD 为 6.4%; LOD 为 9.45 $\mu\text{g/g}$ Fe: R^2 为 0.996; RSD 为 11.8%; LOD 为 33.74 $\mu\text{g/g}$ Al: R^2 为 0.998; RSD 为 7.9%; LOD 为 15.80 $\mu\text{g/g}$ ^[28]
	1064 nm ns-LIBS	合金钢材料中 C: R 为 0.9899; REP 为 1.67% Cr: R 为 0.9887; REP 为 3.82% Cu: R 为 0.9951; REP 为 3.88% Ni: R 为 0.9912; REP 为 10.82% Si: R 为 0.9054; REP 为 19.99% ^[10]
	ns-LIBS	直接定标法 水溶液中 Cr: R^2 为 0.7365; REP 为 64.66%(20 $\mu\text{g/mL}$), 11.58%(50 $\mu\text{g/mL}$) ^[29] 内定标法 水溶液中 Cr: R^2 为 0.9961; REP 为 11.38%(20 $\mu\text{g/mL}$), 4.84%(50 $\mu\text{g/mL}$); LOD 为 5.27 mg/mL ^[29]
	fs-LIBS	地质样品中 Si: R^2 为 0.98; RSD 为 4.19; REP 为 1% Al: R^2 为 0.98; RSD 为 0.23; REP 为 3% ^[30]
	DP-LIBS	土壤样品中 Pb: R^2 为 0.994; RSD 为 3.27%; LOD 为 24.39 mg/kg ^[31]
	FIBS	土壤样品中 Pb: R^2 为 0.982; RSD 为 7.37%; LOD 为 65.86 mg/kg ^[31] 土壤样品中 Cr: R^2 为 0.996; LOD 为 55.09×10^{-6} ^[32] 土壤样品中 Cr: R^2 为 0.990; LOD 为 29.96×10^{-6} ^[32]
GIBS		土壤样品中 Al: R^2 为 0.988 Ca: R^2 为 0.990 Mg: R^2 为 0.995 Si: R^2 为 0.999 Mn: LOD 为 394.4 ppm ^[19]
MIBS		土壤样品中 Al: R^2 为 0.996 Ca: R^2 为 0.985 Mg: R^2 为 0.999 Si: R^2 为 0.991 Mn: LOD 为 306.47 ppm ^[19]

结束后开始发生热响应，作用机理如图 1 所示。用双温度模型^[37]来解释烧蚀过程为：不同材料内部通过不同机理吸收激光能量，在烧蚀区域产生等离子体，光能累积在热电子气中；电子激发的弛豫；电子-声子相互耦合将能量传递给晶格。飞秒脉冲与物质相互作用时，足够的能量在极短时间内使材料产生等离子体，没有激光与其诱导产生的等离子体相互作用的情况，也就不产生等离子体屏蔽效应，也没有很强的背景信号谱，具有更高的信噪比，所以不需要专门设置时间延迟来过滤背景信号，提高了样品分析的分辨力与精确度。在短脉冲激光作用期间，材料中的热扩散微乎其微，能量累积在材料中的更小区域，具有热作用区域小的特点^[38-39]，因此烧蚀坑更平整，高能量利用率不仅使材料有更好的烧蚀效果，还降低了材料的烧蚀阈值^[40-41]，热损伤的降低也增加了烧蚀的确定性和可重复性。fs-LIBS 技术在具备 ns-

LIBS 技术优点的基础上，解决了等离子体屏蔽问题，改善了背景信号比，每个脉冲烧蚀深度达微米量级^[42]，可以实现更精确的烧蚀效果。

1.3 光纤诱导击穿光谱技术

光纤诱导击穿光谱技术是 fs-LIBS 的延伸，同样以高能量飞秒脉冲激光作为激发源，当飞秒激光能量较低时，为 fs-LIBS，当激光能量达到形成光纤阈值时发展为飞秒光纤激发样品，即为 FIBS 技术^[43-44]。激光成丝过程包含丰富的非线性过程，当飞秒脉冲激光的功率密度达到 10^{13} W/cm^2 量级时，就需要考虑介质的非线性光学效应，即光强发生变化，介质的折射率随之改变，形成类似于透镜的效果，被称为克尔自聚焦效应^[45-46]。高能量飞秒激光电离空气产生的等离子体具有散焦作用，与克尔自聚焦效应共同维持一种动态平衡，形成具有一定距离的稳定的等离子体自通道，即形成了飞秒光丝^[47-50]。

光丝作用于被测样品时,产生的等离子体与激光光源几乎没有相互作用,抑制了等离子体屏蔽效应,减少了背景信号谱的干扰,提高了信噪比^[51]。一般情况下,在空气中形成的光丝功率密度几乎保持在 $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 这一恒定值,这就是所谓的功率钳制^[52-53],功率钳制效应对FIBS技术的影响有利有弊。等离子体通道中电子密度趋于稳定值,很好地降低了光功率浮动的影响,可以获得稳定的光谱信号,提高了FIBS测量分析的稳定性^[54]。而且相较LIBS,光丝对样品表面具有更加均匀的作用^[46],可以消除样品位置对光谱强度产生的影响,即使样品表面不平整也可以得到有效的特征谱线。然而,随着飞秒脉冲激光能量的提高,光丝通道中电子密度难以突破 10^{17} cm^{-3} 这一饱和值^[52],使得作用于被测材料的光能量受到限制,因此光丝形成机制导致的内部强度钳制限制了FIBS技术灵敏度的提高。

纳秒激光诱导击穿光谱,由于功率密度较低,传输一定距离后,激光难以实现有效激发,对难以采集的样品存在局限性。而高强度飞秒激光诱导击穿光谱形成的光丝稳定且长,可以远距离无衍射传播,仍能有效地作用于样品表面或内部,这一特点使得它可以应用于远距离探测以及遥感探测中^[11, 43, 55]、例如高空中的大气探测、航空探测、高温环境探测等。总之,从LIBS到FIBS取得了很大的进步,克服了等离子体屏蔽效应,FIBS技术可远距离探测和高稳定性的特点使其具有广泛的实际应用,但功率钳制也限制了材料的烧蚀效果和谱线强度的提升。

2 等离子体光栅诱导击穿光谱技术

研究发现,多光丝非线性干涉形成的等离子体光栅可以突破单根光丝的功率钳制^[56],基于此,提出了等离子体光栅诱导击穿光谱技术(GIBS)^[18],创新性地将等离子体光栅引入LIBS技术中,有效克服了LIBS, FIBS的缺点。

2.1 等离子体光栅的形成机制

等离子体光栅形成的原理机制如图2所示,飞秒脉冲A, B由激光器分束而来,同时经过透镜聚焦,在空气中形成两条非共线相交的光丝,通过调整彼此的光程差同步,两光丝在重叠区域的非

线性干涉作用产生空间周期性结构,即一维等离子体光栅^[56-57]。周期性的光场调制在双光作用时,局域空间发生更剧烈的碰撞、加速,碰撞电离空气产生更多的电子,从而使激发的等离子体密度增加,更多的等离子体散焦可以平衡更强的克尔自聚焦效应,因此突破了光丝的功率钳制效应。实验证明等离子体光栅通道的峰值功率密度高于通过控制延迟后两光丝的简单叠加,说明非线性作用产生的周期性空间结构突破了功率钳制。

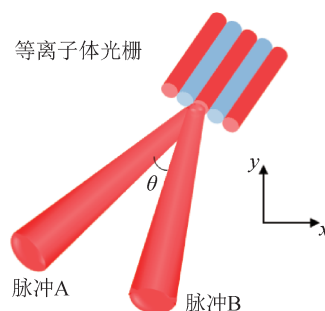


图2 等离子体光栅的形成机制

Fig.2 Formation mechanism of plasma grating

2.2 GIBS技术

GIBS技术由等离子体光栅与LIBS相结合,飞秒脉冲激光和等离子体光栅共同烧蚀样品,更容易将原子和离子激发到激发态上,可以获得更强的谱线信号。烧蚀样品所诱导等离子体中对应元素激发能级的总体量度反映了发射谱线的强度,热力学平衡状态下激发态发射的光子数计算公式可表示为^[58]

$$N = F_E g_i A_{ij} N_s \int_0^{t_g} \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T(t)}}}{U(T(t))} dt \quad (1)$$

式中: F_E 为实验因素,与收集光谱信号的系统有关,如收集光学器件、分光计、光收集的空间角度等; g_i 为上能级简并度; A_{ij} 为电子跃迁概率; N_s 为等离子体内部可激发的粒子数量; t_g 为有效光谱采集时间; k_B 为玻尔兹曼常数; $T(t)$ 为等离子体温度; E_i 为上能级能量; $U(T(t))$ 为配分函数。在实验中,对于确定元素的特征谱线, $F_E g_i A_{ij}$ 为确定值,因此等离子体内部电子数越多、等离子体温度越高、光谱有效采集时间越长,对应激发光子数越多,发射谱线信号越强。

为对比FIBS和GIBS技术,对土壤样品进行分析,发现随着脉冲能量增加,FIBS谱线趋于平稳,整体上GIBS谱线信号强度高于FIBS。这是由于双

光丝干涉引发的非线性作用提升了光栅通道的能量,如图3所示,在空气中,双光束干涉的峰值光

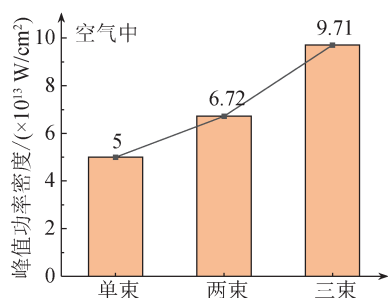


图3 单束、两束、三束脉冲光耦合的峰值功率密度对比

Fig.3 Comparison of peak power density of single, two, and three pulse optical coupling

功率密度高于单光束,产生的电子密度可超过 10^{18} cm^{-3} ,而单光丝中的电子密度难以突破 10^{17} cm^{-3} ,因此相同激光功率下GIBS系统中有更高能量作用于样品,比FIBS激发产生的等离子体具有更高的温度和电子密度,发射的特征谱线信号更强。从等离子体寿命的角度来说,LIBS中信号更快衰减为初始值的三分之一,GIBS信号则衰减得更慢,即等离子体寿命更长,近乎为LIBS的2倍^[18]。飞秒脉冲烧蚀样品激发等离子体持续数十飞秒,但具有更高峰值光功率密度和电子密度的等离子体光栅激发样品产生的自由电子数更多,碰撞更剧烈,使GIBS系统中产生的等离子体寿命延长,有效的光谱采集时间增加,依照公式(1),采集的特征谱线信号也更强。显然等离子体密度的增加与等离子体寿命的延长同样对光谱信号产生了正面影响,如图4所示,总脉冲能量均为2 mJ时,GIBS荧光光谱信号强度为FIBS技术的2~3倍。

在GIBS中,等离子体光栅延续了单光丝的优点,

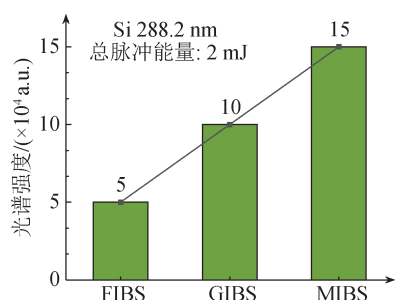


图4 FIBS,GIBS,MIBS检测土壤中Si 288.2 nm的光谱强度

Fig.4 Spectral intensity of Si 288.2 nm line in soil detected by FIBS, GIBS, and MIBS

点,从作用机制上抑制了等离子体屏蔽效应,减弱背景信号谱的干扰,提高了探测的精确度与灵敏度。ns-LIBS技术中等离子体屏蔽效应引起了严重的基体效应,而GIBS技术的飞秒激光利用率高,短时间内不与等离子体作用,全部用于烧蚀样品,样品烧蚀更彻底,随元素浓度增加,光谱强度线性增强,基本没有基体效应的影响。fs-LIBS中只是提高了激光对样品的烧蚀作用,但功率不够大,烧蚀不彻底,无法避免基体效应;FIBS系统有激光和飞秒光丝的双重作用,一定程度上克服了基体效应;GIBS中等离子体光栅比单光丝的光功率密度更大,所以更有效地克服了基体效应的影响,可以用线性关系判断不同样品中同种元素的浓度,提高了LIBS技术定量分析的能力(具体数据如表1所示)。此外,有很多关于光丝的远距离探测研究显示,等离子体光栅是由光丝干涉形成的,也可以传输一定距离后再进行干涉,所以GIBS也具有远距离探测的应用潜力,之后可以进一步研究进行验证。与FIBS相比,GIBS又迈进了一大步,不仅克服了等离子体屏蔽效应,还突破了光功率密度的钳制,提高了谱线强度,有效解决了基体效应的问题,具有明显的优势。

3 多维等离子体光栅诱导击穿光谱技术

在GIBS技术突破能量钳制的基础上,为了进一步凸显优势,增强谱线信号,提高分析样品的灵敏度,研究者继续对激光束进行优化。多光丝耦合形成的等离子体光栅可能实现更高的功率密度和电子密度,经过实验分析后,提出多维等离子体光栅诱导击穿光谱技术(MIBS)^[19],将烧蚀样品的等离子体光栅从一维扩展到二维,通过所设计光路将飞秒脉冲激光分为三束,分别聚焦后三束非共面的光丝在空间相互作用形成二维等离子体光栅^[59],作用于被测样品表面,激发等离子体产生光谱信号。二维等离子体光栅的形成如图5所示,三束飞秒脉冲激光不在同一平面内。

MIBS技术不仅完全延续了GIBS技术的优点,有效解决了基体效应、等离子体屏蔽效应和背景谱线的影响,而且进一步提高了光栅通道的峰值功率,增强谱线信号,提高探测灵敏度。从图4对土壤样品中Si 288.2 nm谱线强度分析明显可以看

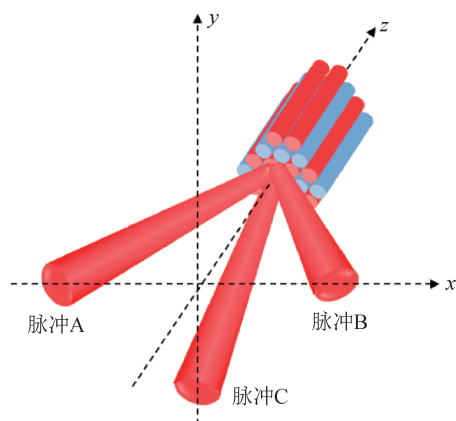


图5 二维等离子体光栅形成机制

Fig.5 Formation mechanism of two-dimensional plasma grating

出：MIBS技术最具优势。二维等离子体光栅具有比一维等离子体光栅更为精细的周期性晶格结构，在等离子体光栅通道中具有更多的衍射和更高阶非线性效应，电离空气产生的散焦等离子体更多，进一步提升了峰值光功率密度和电子密度，烧蚀待测样品激发的等离子体温度和自由电子密度更高，因此发射的谱线信号更强。以土壤样品为例，表2对比了四条发射谱线对应的等离子体寿命，通过计算 $\tau_{\text{MIBS}}/\tau_{\text{GIBS}}$ ，MIBS的等离子体寿命比GIBS平均增加了20%，这也反映了MIBS发射的谱线信号更强。另外，MIBS的更高峰值功率对样品烧蚀程度更大，更精细的等离子体光栅结构对样品烧蚀更均匀，即使表面不平整也能均匀地作用，几乎完全克服了基体效应。此外，研究者还发现，GIBS技术的检出限比FIBS低很多，MIBS的检出限可以更低（数据见表1），因此MIBS可以用于分析痕量元素，尤其是对于液体样品，微量元素难以高效富集，使用MIBS技术可以有效提高分析精确度和灵敏度。

表2 GIBS、MIBS四条发射谱线的等离子体寿命对比
Tab.2 Comparison of plasma lifetime of four emission spectral lines of GIBS and MIBS

发射谱线 /nm	$\tau_{\text{GIBS}}/\text{ns}$	$\tau_{\text{MIBS}}/\text{ns}$	$\tau_{\text{MIBS}}/\tau_{\text{GIBS}}$
Al 309.28	100	119	1.19
Ga 374.83	96	112	1.17
Mg 285.21	77	93	1.21
Si 288.15	70	93	1.33
平均值	/	/	1.23

总的来说，GIBS技术与MIBS技术都突破了功率钳制，克服了等离子体屏蔽效应、基体效应，MIBS技术是GIBS技术的升级优化，信噪比和检出限更优，等离子体寿命更长，谱线信号更强，具有更高的探测灵敏度。这些优异的特性使GIBS和MIBS不但可以应用于晶体、固体、岩石、土壤中结构的检测，还可用于液体分析、气相分析、PM2.5检测、气溶胶测量等。尤其是对于液体，用传统LIBS以及FIBS技术很难直接测量，而GIBS和MIBS技术的干涉条纹可以有效克服气泡产生、液体溅射的影响，是一种测量微量元素的高效工具，在实际应用中具有广阔发展前景。

4 等离子体光栅与飞秒光丝强耦合激励

多束脉冲一起作用于样品，是用来提高光谱信号强度的一种方法。目前双脉冲激发已被广泛研究^[60-63]，其中，大多为两束激光光源直接作用于物体。研究者还详细研究了三束脉冲相互作用的情况，发现其峰值功率高于单束脉冲和双束脉冲的作用（如图3），可以通过调节脉冲延迟，实现飞秒光丝与等离子体光栅共同烧蚀样品，不同于之前的双脉冲诱导方式，相当于FIBS与GIBS的非线性结合，即 Filaments and Plasma Gratings-induced Breakdown Spectroscopy (F-GIBS)。作用方式如图6所示，三束光丝处于同一平面，脉冲A与脉冲B干涉形成等离子体光栅，延时脉冲C从脉冲A，B夹角的角平分线入射。

零延迟，即三光丝同步时，比双光丝形成更

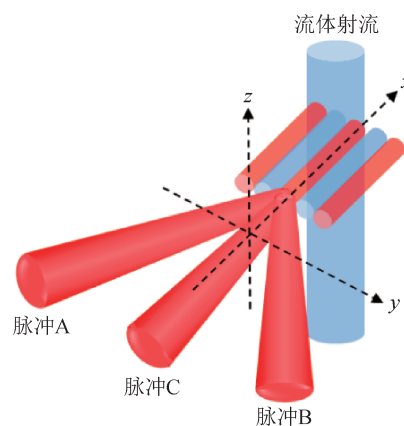


图6 光丝与等离子体光栅双脉冲诱导击穿流体示意图

Fig.6 Schematic diagram of fluid breakdown induced by double pulse of optical filament and plasma grating

精细的空间周期性光场调制,更复杂的局域结构在光场作用下发生更强的电子加速和碰撞电离,故等离子体密度更高,可以平衡更高阶克尔自聚焦效应,提升了峰值功率,因此激发样品发射的谱线信号更强。对第三束脉冲设置延迟时,光功率在皮秒量级的延迟过程中呈现先下降后回升的趋势,整个过程为脉冲A,B形成的等离子体光栅和其与脉冲C非线性耦合光场的共同击穿,因此在光功率回升时刻,所激发的谱线强度相比最初更高。对液体样品进行分析,初步结果如图7所示,相同激光能量下,F-GIBS获得的铬元素和钠元素谱线强度明显强于FIBS与GIBS,且大于两者简单叠加之和,验证了F-GIBS具有飞秒光丝与等离子体光栅非线性耦合发挥的作用,有效提升了谱线信号强度,是一种具有发展前景的分析技术。此外偏振态对等离子体光栅的形成也有一定的影响,研究者将进一步探究其规律与内在机理。同时,更多束飞秒光丝的多脉冲耦合机制值得探究,光丝与等离子体光栅耦合、等离子体光栅与等离

子体光栅耦合等不同的耦合方式作为激发源同时烧蚀样品有望突破功率密度极限,取得更大的进步。

目前水污染严重,水环境监测技术尤为重要,但水中的重金属含量比较低,电化学分析^[64]、原子吸收光谱分析^[65]等传统的检测方法存在处理过程繁琐、元素富集困难等问题,而采用LIBS技术测量时由于液体的流动性容易发生液体溅射、气泡产生等问题^[66],FIBS技术的单光丝进入液体会分解成多丝使得等离子体激发减弱^[67],对探测灵敏度产生了一定的负面影响。GIBS,MIBS以及F-GIBS中的干涉条纹可以有效克服气泡、溅射的影响。尤其是F-GIBS技术,如图6所示,三束光丝非线性耦合作用的平面与流体射流方向相垂直,使空气-水界面被烧蚀,不仅抑制了气泡产生、液体飞溅,也避免了空气-水界面处单丝分裂为多丝,同时还具有高功率密度,因此F-GIBS在液体分析中独具优势。

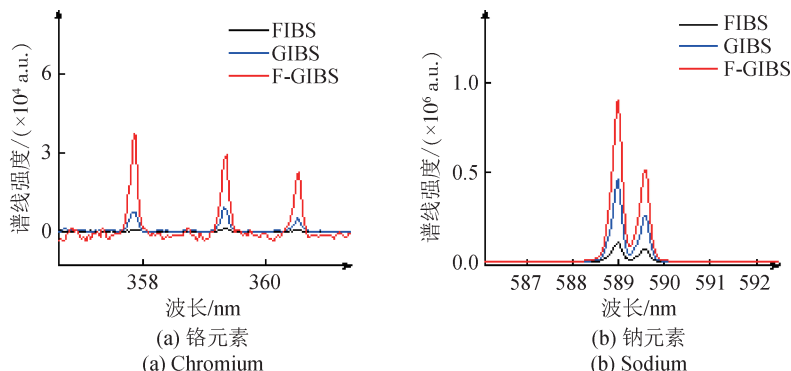


图7 FIBS,GIBS和F-GIBS技术检测水溶液中铬元素和钠元素的谱线强度对比

Fig.7 Comparison of spectral line intensities of chromium and sodium in aqueous solution detected by FIBS, GIBS and F-GIBS

5 结束语

本文基于飞秒激光诱导等离子体,介绍了研究者对LIBS技术的优化,从LIBS,FIBS发展到GIBS,MIBS的相关研究成果。LIBS技术是一种简单、快速、便捷、实时的元素分析技术,但具有等离子体屏蔽效应、基体效应、检出限高、背景信号干扰等缺陷,导致了低信噪比、低重复性和低灵敏度,制约了其实际应用。FIBS技术采用飞秒激光形成光丝,从原理上克服了等离子体屏蔽

效应,一定程度上减少了基体效应,降低了背景连续谱影响,改善了信噪比和检出限,但存在功率钳制效应,增加谱线稳定性的同时也限制了谱线信号的增强。GIBS技术采用双光丝干涉形成等离子体光栅,突破了功率钳制,提高了峰值功率密度,增加了等离子体寿命,增强了特征谱线信号,更大程度减少了基体效应带来的负面影响。MIBS技术采用三束非共面光丝耦合形成二维等离子体光栅,进一步提高了光功率密度和电子密度,等离子体寿命也更长,特征谱线信号更强,降低

了样品检出限,提高了探测灵敏度。F-GIBS技术采用三束共面非共线光丝形成等离子体光栅,与光丝非线性耦合进行多脉冲激发,可获得更高的谱线信号,还在进一步研究中,同时更多束飞秒光丝不同耦合作用的多脉冲诱导击穿光谱也值得深入研究。此外,等离子体光栅的优异性能使其具有与其他技术相结合的可能,从光谱检测分析,到材料沉积、薄膜制造、化学反应、新材料的合成,带来了一种前所未有的新方法。

参考文献

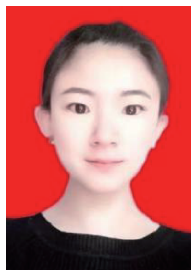
- [1] KOCH S, GAREN W, MULLER M, et al. Detection of chromium in liquids by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied physics A*, 2004, 79(4-6): 1071-1073.
- [2] BOSSU M, HAO Z Q, BAUDELET M, et al. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy for detection of trace elements in sophora leaves [J]. *Chinese physics letters*, 2007, 24(12): 3466-3468.
- [3] SCHENK E R, ALMIRALL J R. Elemental analysis of cotton by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied optics*, 2010, 49(13): C153-C160.
- [4] MARKUSHIN Y, SIVAKUMAR P, CONNOLLY D, et al. Tag-femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy for the sensitive detection of cancer antigen 125 in blood plasma [J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2015, 407(7): 1849-1855.
- [5] BAUDELET M, GUYON L, YU J, et al. Spectral signature of native CN bonds for bacterium detection and identification using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied physics letters*, 2006, 88(6).
- [6] SCHRÖDER S, PAVLOV S G, RAUSCHENBACH I, et al. Detection and identification of salts and frozen salt solutions combining laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate analysis methods: a study for future martian exploration [J]. *Icarus*, 2013, 223(1): 61-73.
- [7] KNIGHT A K, SCHERBARTH N L, CREMERS D A, et al. Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration [J]. *Applied spectroscopy*, 2016, 54(3): 331-340.
- [8] REYHANI A, MORTAZAVI S Z, PARVIN P, et al. Simultaneous laser induced breakdown spectroscopy and Pd-assisted methane decomposition at different pressures [J]. *Spectrochimica acta part B: atomic spectroscopy*, 2012, 74-75: 124-130.
- [9] 李冬玲, 张勇, 鹿锋华. 激光诱导击穿光谱法对焊接接头表面渗铜区铜元素的深度分布分析 [J]. *冶金分析*, 2015, 35(1): 19-25.
LI D L, ZHANG Y, LU F H. Depth distribution analysis of copper in copper infiltration zone of welding joint surface by laser induced breakdown spectrometry [J]. *Metallurgical analysis*, 2015, 35(1): 19-25. (in Chinese)
- [10] XIN Y, SUN L, CONG Z, et al. In deep UV quantitative analysis of multi-element low alloy steel by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of computer and communications*, 2013, 1(7): 19-22.
- [11] TZORTZAKIS S, ANGLOS D, GRAY D. Ultraviolet laser filaments for remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) analysis: applications in cultural heritage monitoring [J]. *Optics letters*, 2006, 31(8): 1139-1141.
- [12] BLAGOEV K, GROZEVA M, MALCHEVA G, et al. Investigation by laser induced breakdown spectroscopy, X-ray fluorescence and X-ray powder diffraction of the chemical composition of white clay ceramic tiles from Veliki Preslav [J]. *Spectrochimica acta part B: atomic spectroscopy*, 2013, 79-80: 39-43.
- [13] DE GIACOMO A, GAUDIUSO R, KORAL C, et al. Nanoparticle-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy of metallic samples [J]. *Analytical chemistry*, 2013, 85(21): 10180-10187.
- [14] ZHENG L J, NIU S, KHAN A Q, et al. Comparative study of the matrix effect in Cl analysis with laser-induced breakdown spectroscopy in a pellet or in a dried solution layer on a metallic target [J]. *Spectrochimica acta part b: atomic spectroscopy*, 2016, 118: 66-71.
- [15] NIU S, ZHENG L, KHAN A Q, et al. Laser-induced breakdown spectroscopic detection of trace level heavy metal in solutions on a laser-pretreated metallic target [J]. *Talanta*, 2018, 179: 312-317.
- [16] 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*, 2016, 47(10): 1659-1664.
- [17] 常福. 面向高温样品快速检测的LIBS光谱校正和模型优化方法 [D]. 北京: 北京科技大学, 2022.
CHANG F. LIBS spectral calibration and model optimization methods for rapid detection of high-temperature samples [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2022. (in Chinese)

- [18] HU M Y, PENG J S, NIU S, et al. Plasma-grating-induced breakdown spectroscopy [J]. *Advanced photonics*, 2020, 2(6).
- [19] HU M Y, SHI S C, YAN M, et al. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy by multidimensional plasma grating [J]. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 2022, 37(4): 841–848.
- [20] LEME F O, GODOI Q, KIYATAKA P H M, et al. Effect of pulse repetition rate and number of pulses in the analysis of polypropylene and high density polyethylene by nanosecond infrared laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied surface science*, 2012, 258(8): 3598–3603.
- [21] ESCHLBOCK-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: 36–42.
- [22] CHEN J Z, BAI J N, SONG G J, et al. Enhancement effects of flat-mirror reflection on plasma radiation [J]. *Applied optics*, 2013, 52(25): 6295–6299.
- [23] YU J, MA Q L, MOTTO-ROS V, et al. Generation and expansion of laser-induced plasma as a spectroscopic emission source [J]. *Frontiers of physics*, 2012, 7(6): 649–669.
- [24] 叶太兵. 激光等离子体屏蔽现象的实验研究[D]. 南京:南京理工大学, 2007.
- YE T B. Experimental study on laser plasma shielding [D]. Nanjing: Nanjing University of Science And Technology, 2007. (in Chinese)
- [25] 牛盛. 激光诱导击穿光谱灵敏检测与定量分析[D]. 上海:华东师范大学, 2019.
- NIU S. Laser-induced breakdown spectroscopic sensitive measurement and quantitative analysis [D]. Shanghai: East China Normal University, 2019. (in Chinese)
- [26] 施沈城, 胡梦云, 曾和平. 几种激光诱导击穿光谱技术的改进方法 [J]. *实验技术与管理*, 2022, 39(7): 24–29.
- SHI S C, HU M Y, ZENG H P. Several improved methods of laser-induced breakdown spectroscopy technology [J]. *Experimental technology and management*, 2022, 39(7): 24–29. (in Chinese)
- [27] ELAND K L, STRATIS D N, GOLD D M, et al. Energy dependence of emission intensity and temperature in a LIBS plasma using femtosecond excitation [J]. *Applied spectroscopy*, 2016, 55(3): 286–291.
- [28] 徐钦英, 张永彬, 王怀胜, 等. 激光诱导击穿光谱技术检测钨材料中微量杂质元素 [J]. *中国激光*, 2015, 42(3): 326–331.
- XU Q Y, ZHANG Y B, WANG H S, et al. Detection of trace impurities in uranium using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese journal of lasers*, 2015, 42(3): 326–331. (in Chinese)
- [29] 胡慧琴, 黄林, 姚明印, 等. 内定标法水中Cr元素LIBS定量分析 [J]. *激光与红外*, 2015, 45(1): 32–36.
- HU H Q, HUANG L, YAO M Y, et al. Quantitative analysis of Cr in water by LIBS based on internal calibration method [J]. *Laser & infrared*, 2015, 45(1): 32–36. (in Chinese)
- [30] 陈蕾, 侯可军, 王倩, 等. 飞秒激光诱导击穿光谱对地质样品中Si和Al定量分析方法 [J]. *华南地质*, 2020, 36(3): 290–294.
- CHEN L, HOU K J, WANG Q, et al. Quantitative analysis of Al and Si in geological samples using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *South china geology*, 2020, 36(3): 290–294. (in Chinese)
- [31] 任佳, 高勋. 飞秒细丝-纳秒激光诱导击穿光谱技术对土壤重金属Pb元素检测 [J]. *光学精密工程*, 2019, 27(5): 1069–1074.
- REN J, GAO X. Detection of heavy metal Pb in soil by filament-nanosecond laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics and precision engineering*, 2019, 27(5): 1069–1074. (in Chinese)
- [32] 施沈城, 胡梦云, 张青山, 等. 等离子体光栅诱导击穿光谱检测土壤重金属元素 [J]. *中国激光*, 2022, 49(13): 151–157.
- SHI S C, HU M Y, ZHANG Q S, et al. Plasma grating induced breakdown spectroscopic detection of heavy metal elements in soil [J]. *Chinese journal of lasers*, 2022, 49(13): 151–157. (in Chinese)
- [33] HO J R, GRIGORPOULOS C P, HUMPRHEY J A C. Gas dynamics and radiation heat transfer in the vapor plume produced by pulsed laser irradiation of aluminum [J]. *Journal of applied physics*, 1996, 79(9): 7205–7215.
- [34] SVENDSEN W, ELLEGAARD O, SCHOU J. Laser ablation deposition measurements from silver and nickel [J]. *Applied physics A*, 1996, 63(3): 247–255.
- [35] JORDAN R, LUNNEY J G. Investigation of excimer laser

- ablation of iron[J]. *Applied surface science*, 1998, 127: 968–972.
- [36] GAMALY E G, RODE A V, LUTHER-DAVIES B, et al. Ablation of solids by femtosecond lasers: ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics [J]. *Physics of plasmas*, 2002, 9(3): 949–957.
- [37] POVARNITSYN M E, ITINA T E, SENTIS M, et al. Material decomposition mechanisms in femtosecond laser interactions with metals [J]. *Physical review B*, 2007, 75(23).
- [38] LE HARZIC R, HUOT N, AUDOUARD E, et al. Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy[J]. *Applied physics letters*, 2002, 80(21): 3886–3888.
- [39] ATANASOV P A, NEDIALKOV N N, GATEVA S V, et al. Ablation of metals by ultrashort laser pulses [Z]. 13th International School on Quantum Electronics: Laser physics and applications. 2005. 10. 1117/12. 617375.
- [40] 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.
- [41] SEMEROK A, SALLE 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.
- [42] WOLFF-ROTTKE B, IHLEMANN J, SCHMIDT H, et al. Influence of the laser-spot diameter on photo-ablation rates[J]. *Applied physics A*, 1995, 60(1): 13–17.
- [43] STELMASZCZYK K, ROHWETTER P, MEJEAN G, et al. Long-distance remote laser-induced breakdown spectroscopy using filamentation in air[J]. *Applied physics letters*, 2004, 85(18): 3977–3979.
- [44] ROHWETTER P, STELMASZCZYK K, WOSTE L, et al. Filament-induced remote surface ablation for long range laser-induced breakdown spectroscopy operation [J]. *Spectrochimica acta part B: atomic spectroscopy*, 2005, 60(7–8): 1025–1033.
- [45] VALENZUELA A, MUNSON C, PORWITZKY A, et al. Comparison between geometrically focused pulses versus filaments in femtosecond laser ablation of steel and titanium alloys [J]. *Applied physics B*, 2013, 116 (2) : 485–491.
- [46] 石喆. 飞秒激光在空气中成丝的特性研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- SHI Z. Study on the characteristic of femtosecond laser filamentation in air [D]. Changchun: Jilin University, 2018. (in Chinese)
- [47] LADOUCEUR H D, BARONAVSKI A P, LOHRMANN D, et al. Electrical conductivity of a femtosecond laser generated plasma channel in air[J]. *Optics communications*, 2001, 189(1–3): 107–111.
- [48] YANG H, ZHANG J, YU W, et al. Long plasma channels generated by femtosecond laser pulses[J]. *Physical review E*, 2002, 65(1 Pt 2): 16406.
- [49] COUAIRON A, MYSYROWICZ A. Femtosecond filamentation in transparent media [J]. *Physics reports*, 2007, 441(2–4): 47–189.
- [50] CHIN S L, WANG T J, MARCEAU C, et al. Advances in intense femtosecond laser filamentation in air[J]. *Laser physics*, 2011, 22(1): 1–53.
- [51] GUREVICH E L, HERGENRODER R. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy: physics, applications, and perspectives[J]. *Applied spectroscopy*, 2007, 61(10): 233A–242A.
- [52] EISENMANN S, PUKHOV A, ZIGLER A. Fine structure of a laser-plasma filament in air[J]. *Physical review letters*, 2007, 98(15): 155002.
- [53] THEBERGE F, LIU W, SIMARD P T, et al. Plasma density inside a femtosecond laser filament in air: strong dependence on external focusing [J]. *Physical review E*, 2006, 74(3 Pt 2): 36406.
- [54] JUDGE E J, HECK G, CERKEZ E B, et al. Discrimination of composite graphite samples using remote filament-induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytical chemistry*, 2009, 81(7): 2658–2663.
- [55] MéJEAN G., KASPARIAN J, YU J, et al. Remote detection and identification of biological aerosols using a femtosecond terawatt lidar system [J]. *Applied physics B*, 2004, 78(5): 535–537.
- [56] YANG X, WU J, PENG Y, et al. Plasma waveguide array induced by filament interaction [J]. *Optics letters*, 2009, 34(24): 3806–3808.
- [57] SUNTSOV S, ABDOLLAHPOUR D, PAPAOGLOU D G, et al. Femtosecond laser induced plasma diffraction gratings in air as photonic devices for high intensity laser applications[J]. *Applied physics letters*, 2009, 94(25).
- [58] HASSANIMATIN M M, TAVASSOLI S H. Experimental investigation of effective parameters on signal enhancement in spark assisted laser induced breakdown spectroscopy

- copy[J]. Physics of plasmas, 2018, 25(5).
- [59] LIU J, LI W X, PAN H F, et al. Two-dimensional plasma grating by non-collinear femtosecond filament interaction in air [J]. Applied physics letters, 2011, 99(15).
- [60] XUE B Y, LI N, LU Y, et al. Emission enhancement of underwater collinear dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with the second pulse defocused [J]. Applied physics letters, 2017, 110(10).
- [61] WANG J G, LI X Z, LI H L, et al. Analysis of the trace elements in micro-alloy steel by reheating double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied physics B, 2017, 123(4).
- [62] LIN Z Y, JI L F, HONG M H. Enhancement of femtosecond laser-induced surface ablation via temporal overlapping double-pulse irradiation [J]. Photonics research, 2020, 8(3): 271–278.
- [63] AHAMER C M, PEDARNIG J D. Femtosecond double pulse laser-induced breakdown spectroscopy: investigation of the intensity enhancement[J]. Spectrochimica acta part B: atomic spectroscopy, 2018, 148: 23–30.
- [64] YUN K S, GIL J, KIM J, et al. A miniaturized low-power wireless remote environmental monitoring system based on electrochemical analysis [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2004, 102(1): 27–34.
- [65] RAWAT M, MOTURI M C, SUBRAMANIAN V. Inventory compilation and distribution of heavy metals in wastewater from small-scale industrial areas of Delhi, India [J]. Journal of environmental monitoring, 2003, 5(6): 906–912.
- [66] ZHANG D C, HU Z Q, SU Y B, et al. Simple method for liquid analysis by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. Optics express, 2018, 26(14): 18794–18802.
- [67] LIU F, YUAN S, HE B, et al. Filamentary plasma grating induced by interference of two femtosecond laser pulses in water [J]. Optics express, 2017, 25(19): 22303–22311.

(本文编辑:田艳玲)



第一作者: 李雅楠 (1998—), 女, 山西长治人, 硕士, 主要从事激光诱导材料改性研究。



通讯作者: 胡梦云 (1988—), 女, 安徽芜湖人, 工程师, 博士, 主要从事精密光谱与量子探测研究。