

聚焦透镜到样品表面的距离对激光诱导硅等离子体原子谱线强度和离子谱线强度的影响

杨雪¹, 张丹^{2,3}, 陈安民^{2,3*}, 李苏宇^{2,3}, 姜远飞^{2,3}, 金明星^{2,3**}

¹吉林化工学院理学院, 吉林 吉林 132022;

²吉林大学原子与分子物理研究所, 吉林 长春 130012;

³吉林省应用原子分子光谱重点实验室, 吉林 长春 130012

摘要 利用 Nd:YAG 纳秒激光脉冲烧蚀硅产生等离子体光谱,通过改变聚焦透镜到样品表面的距离,研究硅等离子体光谱中原子谱线强度和离子谱线强度的变化,主要讨论的谱线为 Si(I) 390.55 nm 和 Si(II) 385.60 nm。结果表明:Si(I)谱线强度和 Si(II)谱线强度的变化依赖于透镜到样品表面的距离,随着透镜到样品表面的距离的增大,谱线强度先升高后降低;当样品表面远离焦点时, Si(I)谱线强度高于 Si(II)谱线强度;当样品表面接近焦点时, Si(II)谱线强度高于 Si(I)谱线强度;激光能量密度升高可使产生的等离子体中更多的原子电离成离子,使得离子谱线强度升高;改变透镜到样品表面的距离能优化激光诱导击穿光谱的辐射强度,同时能优化离子谱线强度与原子谱线强度的比值。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 透镜到样品表面的距离; 原子谱线; 离子谱线; 硅

中图分类号 O657.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.1111001

Influence of Distance Between Focusing Lens and Sample Surface on Atomic Line and Ionic Line Intensities of Laser-Induced Silicon Plasmas

Yang Xue¹, Zhang Dan^{2,3}, Chen Anmin^{2,3*}, Li Suyu^{2,3}, Jiang Yuanfei^{2,3}, Jin Mingxing^{2,3**}

¹College of Science, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin, Jilin 132022, China;

²Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China;

³Jilin Provincial Key Laboratory of Applied Atomic and Molecular Spectroscopy (Jilin University), Changchun, Jilin 130012, China

Abstract A Nd:YAG (yttrium aluminum garnet) nanosecond laser pulse is used in this study to ablate silicon for producing plasma spectroscopy. Further, the changes of the atomic and ionic spectral lines in the silicon plasma spectra are studied by changing the distance from focusing lens to sample surface (LTSD). The main lines discussed are Si(I) 390.55 nm and Si(II) 385.60 nm. The results show that the changes in the spectral intensities of Si(I) and Si(II) are strongly dependent on the LTSD. The spectral intensity initially increases and subsequently decreases with an increase in LTSD. In addition, the intensity of the Si(I) line is higher than that of the Si(II) line when the sample surface is located far from the focal point. In contrast, the intensity of the Si(II) line is higher than that of the Si(I) line when the sample surface is located near the focal point. At a high laser energy, more atoms in the produced plasma are ionized into ions, and the ionic line intensity is observed to increase accordingly. Changing the LTSD can optimize the spectral intensity of laser-induced breakdown spectroscopy and the ratio of ionic and atomic lines.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; distance from focusing lens to sample surface; atomic line; ionic line; silicon

OCIS codes 300.6365; 300.2140; 070.4790

收稿日期: 2019-05-21; 修回日期: 2019-06-18; 录用日期: 2019-06-25

基金项目: 国家自然科学基金(11674128, 11504129)、吉林省科技发展计划(20170101063JC)

* E-mail: amchen@jlu.edu.cn; ** E-mail: mxjin@jlu.edu.cn

1 引 言

近年来,激光诱导击穿光谱(LIBS)技术已发展成为一种很好的材料分析技术,能探测各种状态物质(固体、液体、气体和气溶胶)的元素组成含量^[1]。LIBS技术用一束高能脉冲激光激发待测样品,产生近似电中性的等离子体,该等离子体主要由高速自由电子和离子组成。当脉冲激光结束后,等离子体开始逐渐冷却。在等离子体膨胀过程中,等离子体中处于激发态的原子和离子从高能级跃迁到低能级或基态,同时辐射出特定频率的光子,产生特征谱线。根据光谱峰的位置能对样品中所含元素进行定性分析,并可根据光谱信号的强度定量分析样品中所含元素的比例。LIBS技术具有制样简单或不制样、能原位实时分析、样品损耗低、能检测各种元素、能同时进行多元素分析等优点。基于这些优点,LIBS技术成为冶金和采矿工业、环境监测、食品安全、生物医药、考古应用、军事以及空间探测等领域中元素分析的有效工具^[2-6]。2012年8月6日美国“好奇”号火星车在火星表面着陆,它能够利用携带的10种科学仪器探索这颗红色星球过去及现在是否存在适宜生命生存的环境,其中一种分析设备是“化学与摄像机仪”,采用的就是LIBS技术。当前,人们对更完善的LIBS技术需求的不断增长促进了该技术的广泛研究。

已有的研究表明,激光产生的等离子体的光谱特性取决于很多参数。光谱特性随激光源和靶参数的不同而不同,如激光脉冲特性(激光波长、脉冲持续时间和激光能量等)^[7-12]、靶周围环境(气体成分、真空、高于或低于标准大气压等)^[13-15]、靶自身特性(基体效应和均匀性等)^[16]和靶材的几何结构(聚焦透镜与靶表面的距离、入射激光与靶表面的方向和光信号采集方法等)^[17-18]等。聚焦透镜与靶表面之间的距离也称为透镜到样品表面的距离(LTSD),它是影响激光诱导等离子体特性的一个重要指标,对等离子体动力学以及光谱的辐射强度有非常大的影响。因此,很多研究人员对LTSD的影响进行了大量研究。早在1996年,Multari等^[19]就利用球形和圆柱形聚焦透镜,研究了大气中LTSD对激光诱导等离子体的影响,结果表明,LTSD与光谱强度、电子温度和烧蚀质量有很高的相关性;Diego-Vallejo等^[20]在大气中进行了不同LTSD下的LIBS实验,结果表明,在紧聚焦条件下,光谱强度降低,这归因于饱和效应;Li等^[21]讨论空气中样品表面光斑

尺寸对激光诱导铜等离子体膨胀动力学的影响,结果表明,大的光斑尺寸导致半球形结构,小的光斑产生流柱形结构;Chen等^[22]分析LTSD对激光诱导锌样品的实验结果后发现,当样品表面接近焦点时,损伤区域减小,烧蚀深度增加;Wang等^[23]研究了LTSD对激光诱导铜等离子体光谱强度和等离子体温度的影响,结果表明,随着LTSD增加,光谱强度与等离子体温度先升高后降低。尽管已有大量关于LTSD的影响的研究,但进一步的研究仍然是有必要的。Anoop等^[24]讨论了激光诱导铜等离子体原子、离子光谱强度与激光能量密度之间的关系,在低等到中等激光能量密度下的光谱中,原子谱的强度高于离子谱的强度,而高激光能量密度下的离子谱更强。在改变LTSD的过程中,激光能量不变,改变的是光斑尺寸以及激光能量密度。在已有的研究中,LTSD对激光诱导等离子体原子光谱与离子光谱强度的影响是非常小的。

本文研究LTSD对激光诱导硅等离子体光谱中原子谱线和离子谱线强度的影响,通过改变LTSD,得到了Si(I)谱线强度和Si(II)谱线强度随LTSD变化的关系,并可使中性谱线和离子谱线的强度最大化,表明LTSD对LIBS至关重要。

2 实验装置

研究LTSD对LIBS光谱强度影响的实验装置如图1(a)所示,其中M为反射镜,PD为光电二极管,I为小孔,L为透镜,ICCD为增强电荷耦合器件。激光光源是Surelite III型调Q的Nd:YAG(掺钕钇铝石榴石)激光器,波长为1064 nm,脉冲宽度为10 ns,重复频率为10 Hz。激光脉冲通过平凸聚焦透镜(焦距为100 mm)垂直聚焦到样品表面产生等离子体,样品为Si(100)(厚度为500 μm),同时将该聚焦透镜安装于一维电动位移台上,通过移动位移台能改变LTSD,如图1(b)所示,在整个实验过程中,焦点位于样品表面以下。另外,将样品安装于计算机控制的PT3/M-Z8型三维电动位移台上,这样可以保证在每个脉冲激光照射前的样品表面都是新的。激光烧蚀产生的等离子体光通过平凸透镜(BK7,焦距为75 mm,直径为50 mm)收集后聚焦进入光纤,光纤将其耦合进光谱仪(PI Acton公司,SP500型,光栅的刻线密度为1200 line/mm),光谱仪通过ICCD(1024 pixel \times 1024 pixel)相机对离散的光进行探测,该ICCD的工作模式为门模式。利用光电二极管来同步激光脉冲与光谱信号之间的延

迟时间,同时将二极管信号认为是时间零点。为了优化光谱信号的信背比,ICCD的延迟时间和门宽

分别为 $0.3 \mu\text{s}$ 和 $10 \mu\text{s}$,每个光谱信号是 30 个数据点的平均值。整个实验过程在大气环境中进行。

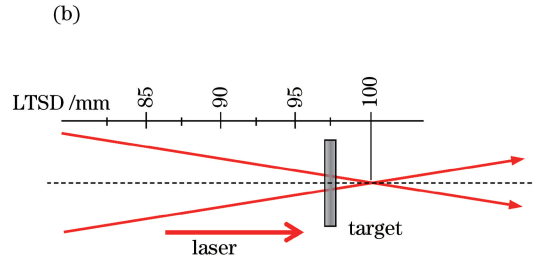
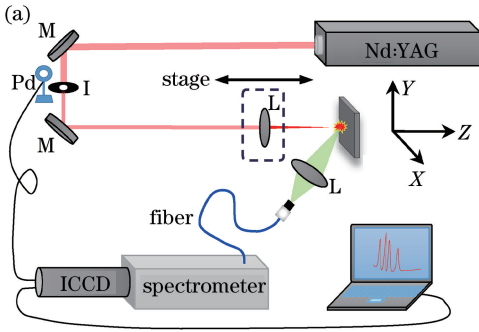


图 1 示意图。(a) LTSD 对 LIBS 光谱强度影响的实验装置示意图;(b)样品位置与 LTSD 之间的关系

Fig. 1 Schematics. (a) Experimental setup for analyzing influence of LTSD on spectral intensity in LIBS; (b) relationship between sample location and LTSD

3 结果与讨论

LTSD 能影响激光诱导等离子体的光谱强度,不同的 LTSD 在样品表面上有不同的激光光斑尺寸,这将影响激光与样品之间的相互作用,进而改变等离子体的光谱强度。图 2 所示为激光能量为 30 mJ 时,85.5,93.5,96.0 mm 这 3 个典型 LTSD 条件下的光谱,观察到的谱线分别为 Si(II) 385.60 nm、Si(II) 386.26 nm 和 Si(I) 390.55 nm。首先,高能激光脉冲被透镜聚焦后照射到样品表面,光斑区域内的原子、分子和其他粒子通过多光子电离过程产生自由电子。聚焦区的激光能量密度非常高,产生电子的原因是原子吸收光子后会发生电离。随着延迟时间的延长,激光功率增大,当增至足够大时,自由电子加速,并不断积累能量。当能量足够大时,轰击原子,原子发生电离,并进一步产生新的电子。这些新产生的电子也将经历加速—储能—轰击原子的过程,使原子继续电离,最终形成迭代电离^[25-26]。也就是说,在相对较短的时间内,被电离的原子数量迅速倍增,产生接近电中性的等离子体。从图 2 中可以看出,不同 LTSD 条件下的光谱明显不同:当 LTSD 为 85.5 mm 时,Si(I) 谱线强度明显高于 Si(II) 谱线强度;当 LTSD 为 93.5 mm 时,Si(I) 谱线强度几乎等于 Si(II) 谱线强度;当 LTSD 为 96.0 mm 时,Si(I) 谱线强度明显低于 Si(II) 谱线强度。显然,激光诱导等离子体光谱强烈地依赖于 LTSD。

为了详细地了解 LTSD 对 Si(I)、Si(II) 谱线强度的影响,研究激光能量为 30 mJ 时 Si(I) 390.55 nm 谱线峰值强度和 Si(II) 385.60 nm 谱线

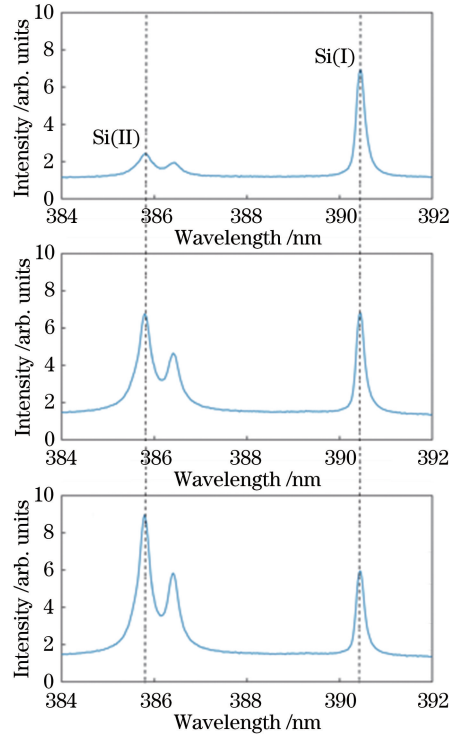


图 2 激光能量为 30 mJ 时 3 个典型 LTSD 条件下激光诱导硅等离子体光谱。(a) 85.5 mm;(b) 93.5 mm;(c) 96.0 mm

Fig. 2 Typical emission spectra of laser-induced silicon plasmas for three distances when laser energy is 30 mJ. (a) 85.5 mm; (b) 93.5 mm; (c) 96.0 mm

峰值强度随 LTSD 的变化,如图 3 所示。从图 3 中可以看出:随着 LTSD 增加,激光诱导硅等离子体光谱强度逐渐升高,同时 Si(I) 390.55 nm 谱线先于 Si(II) 385.60 nm 谱线增强;在 LTSD 约为 90 mm 时,Si(I) 390.55 nm 谱线强度达到最大值;继续增加 LTSD,Si(I) 390.55 nm 谱线强度开始逐渐降低,而 Si(II) 385.60 nm 谱线强度继续升高,在 LTSD

约为 96 mm 时, Si(II) 385.60 nm 谱线强度达到最大值; 继续增大 LTSD, Si(II) 385.60 nm 谱线强度迅速减弱; 在样品表面接近焦点时, Si(I) 390.55 nm 谱线和 Si(II) 385.60 nm 谱线强度均几乎达到最小值。Harilal 等^[27]研究了光斑尺寸对激光产生的 Sn 等离子体极紫外发射效率的影响, 他们发现最小的光斑尺寸(样品表面在焦点附近)不是获得最优转换效率的位置, 最高转换效率的位置位于焦点两边并稍稍远离焦点的位置, 这可能是由影响辐射跃迁的几个因素造成的, 如等离子体过热、等离子体横向膨胀造成的能量损失, 以及激光等离子体耦合角度的差异等。

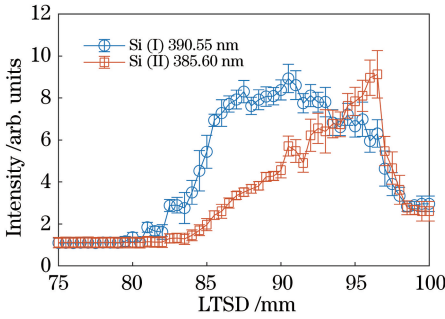


图 3 激光能量为 30 mJ 时 Si(I) 390.55 nm 谱线和 Si(II) 385.60 nm 谱线峰强度随着 LTSD 的变化

Fig. 3 Peak intensities of Si(I) 390.55 nm line and Si(II) 385.60 nm line vary with the LTSD when laser energy is 30 mJ

对于纳秒激光脉冲, 脉冲前沿烧蚀靶材产生等离子体, 余下的部分加热脉冲前沿产生的等离子体, 而不是与靶相互作用。当样品表面在焦点位置时, 由于激光束会聚较小, 因此等离子体对激光的吸收集中在中心轴附近; 当样品表面远离焦点位置时, 激光会聚变大, 因此, 激光的剩余部分有效地分布在整个等离子体羽的前沿, 这提供了更好的激光等离子体耦合, 从而更好地产生等离子体发射光谱。随着

LTSD 增大, 图 3 可以分为 3 个区域: 75~90 mm、90~96 mm 和 96~100 mm。在 75~90 mm 区域, 随着 LTSD 增大, Si 原子谱线和离子谱线同时增强, 原因是在该过程中光斑尺寸减小, 激光能量密度升高, 产生了更强的等离子体, 并辐射出更强的光谱; 在 90~96 mm 区域, 随着 LTSD 增大, 激光能量密度升至足够高, 原子的持续电离(如前所述, 形成迭代电离)导致等离子体中原子粒子数减少, 使原子谱线强度降低; 而迭代电离使等离子体中的离子粒子数增加, 同时离子谱线强度升高, 因此, 在 90~96 mm 区域, 随着 LTSD 增大, 迭代电离逐渐加强, Si 原子光谱强度降低, 而 Si 离子光谱强度继续升高; 在 96~100 mm 区域, 样品表面接近焦点时, 光斑尺寸变得非常小, 样品表面的激光能量密度变得非常高, 激光照射样品表面产生高温、高密度的等离子体, 产生的等离子体持续吸收激光能量并迅速膨胀, 膨胀的等离子体将阻止激光到样品表面, 产生等离子体屏蔽效应。随着 LTSD 增大, 屏蔽效应增强, 等离子体光谱强度降低^[28-29]。

图 4 所示为不同激光能量时激光诱导硅等离子体 Si(I) 390.55 nm 谱线和 Si(II) 385.60 nm 谱线峰值强度随 LTSD 的变化。从图 4 中可以看出: 在不同的激光能量下, Si(I) 390.55 nm 和 Si(II) 385.60 nm 谱线强度随 LTSD 呈现相同的变化趋势; 随着 LTSD 增大, Si(I) 谱线和 Si(II) 谱线强度均升高; 当激光能量较高时, 谱线强度升高得更快, 同时, 在较高的激光能量条件下, 当谱线强度升高时, LTSD 更小。另外, 更高的激光能量使得 Si(II) 离子谱线强度升高的概率更大。产生该现象的原因是能量更高的激光与等离子体之间的相互作用更大, 吸收的能量更多, 使更多的原子发生电离, 产生更多的离子, 因此在光谱成分中显示出更强的离子发射光谱。

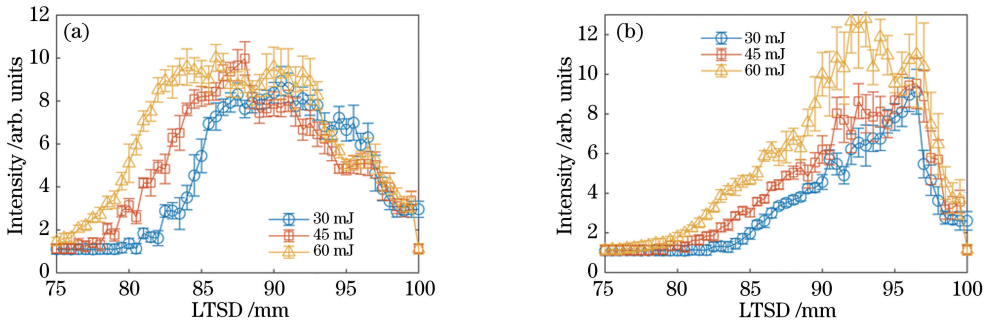


图 4 不同激光能量下谱线峰强度随 LTSD 的变化。(a) Si(I) 390.55 nm 谱线; (b) Si(II) 385.60 nm 谱线

Fig. 4 Peak intensities of line versus LTSD for different laser energies. (a) Si(I) 390.55 nm line; (b) Si(II) 385.60 nm

图 5 为不同激光能量下 Si(II)谱线强度与 Si(I)谱线强度的比值随 LTSD 的变化,该比值等于 Si(II)谱线强度除以 Si(I)谱线强度。从图 5 中可以看出,比值曲线分为两部分,即比值小于 1 的部分与比值大于 1 的部分。比值大于 1 表明 Si(II)谱线强于 Si(I)谱线,比值小于 1 表明 Si(II)谱线弱于 Si(I)谱线。从图 5 中还可以看出,当激光能量较高时,最大比值更大,表明强的激光使得产生的等离子体中更多的原子被电离成离子。通过改变 LTSD,能改变离子谱线与原子谱线强度的比值,增大离子谱线的辐射强度,或者减小离子谱线的辐射强度。因此,改变 LTSD 能获得优化的等离子体光谱,同时能优化 LIBS 光谱中离子谱线与原子谱线的比例。

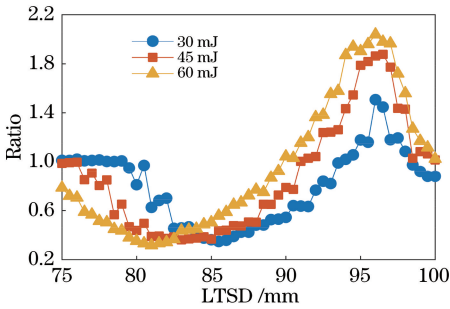


图 5 不同激光能量下 Si(II)谱线强度与 Si(I)谱线强度的比值随 LTSD 的变化

Fig. 5 Ratio of Si(II) line and Si(I) line peak intensities as function of LTSD for different laser energies

4 结 论

本文主要研究了 LTSD 对硅 LIBS 光谱的影响,主要讨论了 Si(II) 385.60 nm 谱线和 Si(I) 390.55 nm 谱线。不同的 LTSD 有不同的 Si(II) 385.60 nm 谱线强度和 Si(I) 390.55 nm 谱线强度,随着 LTSD 增大,激光诱导硅等离子体光谱强度逐渐升高,同时 Si(I) 390.55 nm 谱线强度先于 Si(II) 385.60 nm 谱线强度达到最大值;继续增大 LTSD, Si(I) 390.55 nm 谱线强度和 Si(II) 385.60 nm 谱线强度逐渐降低。当激光能量更高时,该变化趋势更明显,高激光能量时 Si(II)谱线强度与 Si(I)谱线强度的比值更大,表明强的激光可使产生的等离子体中更多的原子电离成离子。通过改变 LTSD 能获得优化的 LIBS 光谱,同时能优化 LIBS 光谱中离子谱线与原子谱线的比例。

参 考 文 献

[1] Noll R. Laser-induced breakdown spectroscopy[M].

Berlin, Heidelberg: Springer, 2012.

[2] Miziolek A W, Palleschi V, Schechter I. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.

[3] Yang W B, Li B C, Han Y L, *et al.* Quantitative analysis of trace oxygen concentration in argon and nitrogen based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(10): 1011001.

杨文斌, 李斌成, 韩艳玲, 等. 激光诱导击穿光谱技术定量分析氩气和氮气中的痕量氧含量[J]. 中国激光, 2017, 44(10): 1011001.

[4] Cai Z L, Yang Q S, Wang Y. Femtosecond laser-induced breakdown spectral analysis of Cu-Al alloy sputtered thin films[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.

[5] Gao X, Shao Y, Du C, *et al.* Pre-ablation laser parameters effect on the spectral enhancement of double pulsed laser induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2013, 40(8): 0815003.

高勋, 邵妍, 杜闯, 等. 预烧蚀激光参数对双脉冲激光诱导击穿光谱增强的影响[J]. 中国激光, 2013, 40(8): 0815003.

[6] Wang J M, Yan H Y, Zheng P C, *et al.* Quantitative detection of nutrient elements in soil based on laser induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(11): 1111002.

王金梅, 颜海英, 郑培超, 等. 基于激光诱导击穿光谱定量检测土壤中营养元素的研究[J]. 中国激光, 2017, 44(11): 1111002.

[7] Harilal S S, Sizyuk T, Hassanein A, *et al.* The effect of excitation wavelength on dynamics of laser-produced tin plasma[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(6): 063306.

[8] 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.

[9] Wu J, Wei W F, Li X W, *et al.* Infrared nanosecond laser-metal ablation in atmosphere: initial plasma during laser pulse and further expansion[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(16): 164104.

[10] Chen A M, Jiang Y F, Liu H, *et al.* Plume splitting and rebounding in a high-intensity CO₂ laser induced air plasma[J]. Physics of Plasmas, 2012, 19(7): 073302.

[11] Wang Y, Chen A M, Sui L Z, *et al.* Persistence of

- atomic spectral line on laser-induced Cu plasma with spatial confinement[J]. *Physics of Plasmas*, 2016, 23(11): 113105.
- [12] Chen A M, Li S Y, Li S C, *et al.* Optimally enhanced optical emission in laser-induced air plasma by femtosecond double-pulse [J]. *Physics of Plasmas*, 2013, 20(10): 103110.
- [13] Kuzuya M, Mikami O. Effect of argon atmosphere on self-absorption of a spectral line in laser microprobe analysis[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1990, 29: 1568-1569.
- [14] Sdorra W, Niemax K. Basic investigations for laser microanalysis: III. Application of different buffer gases for laser-produced sample plumes [J]. *Mikrochimica Acta*, 1992, 107: 319-327.
- [15] Wang Q X, Chen A M, Li S Y, *et al.* Influence of ambient pressure on the ablation hole in femtosecond laser drilling Cu[J]. *Applied Optics*, 2015, 54(27): 8235-8240.
- [16] Zhou Y, Wu B X, Forsman A. Time-resolved observation of the plasma induced by laser metal ablation in air at atmospheric pressure[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(9): 093504.
- [17] Aguilera J A, Aragón C, Campos J. Determination of carbon content in steel using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 1992, 46(9): 1382-1387.
- [18] Wang Y, Chen A M, Li S Y, *et al.* Influence of distance between sample surface and focal point on spectral intensity of nanosecond laser-induced silicon plasma in air [J]. *AIP Advances*, 2017, 7(9): 095204.
- [19] Multari R A, Foster L E, Cremers D A, *et al.* Effect of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 1996, 50(12): 1483-1499.
- [20] Diego-Vallejo D, Ashkenasi D, Eichler H J. Monitoring of focus position during laser processing based on plasma emission [J]. *Physics Procedia*, 2013, 41: 911-918.
- [21] Li X W, Wei W F, Wu J, *et al.* The influence of spot size on the expansion dynamics of nanosecond-laser-produced copper plasmas in atmosphere [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(24): 243304.
- [22] Chen M, Liu H, Liu D, *et al.* Role of lens to sample distance during laser-induced damage in zinc targets [J]. *Laser Physics Letters*, 2012, 9(10): 730-733.
- [23] Wang Y, Chen A M, Wang Q Y, *et al.* Influence of distance between focusing lens and target surface on laser-induced Cu plasma temperature[J]. *Physics of Plasmas*, 2018, 25(3): 033302.
- [24] Anoop K K, Harilal S S, Philip R, *et al.* Laser fluence dependence on emission dynamics of ultrafast laser induced copper plasma[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 120(18): 185901.
- [25] Chen L M, Zhang J, Dong Q L, *et al.* Hot electron generation via vacuum heating process in femtosecond laser-solid interactions [J]. *Physics of Plasmas*, 2001, 8(6): 2925-2929.
- [26] 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.
- [27] Harilal S S, Coons R W, Hough P, *et al.* Influence of spot size on extreme ultraviolet efficiency of laser-produced Sn plasmas [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(22): 221501.
- [28] 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, 127/128/129: 309-314.
- [29] Harilal S S, Diwakar P K, Polek M P, *et al.* Morphological changes in ultrafast laser ablation plumes with varying spot size [J]. *Optics Express*, 2015, 23(12): 15608-15615.