

光学学报

空间约束对激光诱导等离子体演化和光谱的影响

蔡亚超^{1,2}, 步扬^{2*}, 王远航², 吴芳², 阎晓娜¹

¹上海大学物理系, 上海 200444;

²中国科学院上海光学精密机械研究所信息光学与光电技术实验室, 上海 201800

摘要 应用纳秒脉冲激光烧蚀铝的动力学模型分析了激光诱导等离子体的演化过程。通过设置有无空腔的不同情况, 研究和讨论了空间约束对等离子体和光谱信号的影响, 并得到了等离子体演化过程中的电子温度和电子数密度。基于局域热平衡的假设, 计算了铝在 396.15 nm 波长处的谱线强度。与无空腔条件下产生的等离子体相比, 有空腔时等离子体的电子温度和电子数密度都明显提高。随着空腔宽度的增加, 增强效果减弱, 光谱信号强度先升后降, 在空腔宽度为 1.4 cm 处获得最大值。建立了实验装置, 实验结果与仿真结果吻合得较好, 在同一宽度下得到了最大的信号强度值。模拟和实验结果提供了膨胀过程中等离子体空间和时间分布的数值信息, 并解释了空腔存在对等离子体演化产生影响的机制。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 仿真分析; 等离子体演化; 空间约束; 光谱信号强度

中图分类号 O433

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS221749

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种有价值的元素分析方法, 已被广泛应用于生物医学^[1-3]、工业^[4-5]和环境^[6-7]分析等诸多领域中。它利用脉冲激光束与样品相互作用在样品表面上方产生等离子体羽流, 从等离子体辐射中可以得到特定元素的发射光谱。通过光谱分析可以得到样品的元素组成和含量。LIBS是一种方便、高效的检测方式, 具有检测快速、无需或只需简单的样品制备和对样品损伤小等优点。同时, 光谱信号的采集分析过程易受基体效应、自吸收效应和周围空气环境等多种因素影响^[8-10]。

一般来说, 等离子体性质和样品分析取决于 LIBS 系统相关参数, 包括激光脉冲和样品物理状况^[11-12]。已有许多相关工作通过数值模拟描述了这些条件对激光诱导等离子体的影响。Hirayama 等^[13]和 Aghaei 等^[14]分别建立了飞秒和纳秒时间尺度脉冲激光烧蚀 Cu 的热模型, 显示了不同等离子体的内部特性, 如电子温度和数密度。此外, 研究表明在真空环境中等离子体的温度和密度较大气环境得到了很好的提高和维持, 两种等离子体羽流的形态特征也有很大的不同^[15]。虽然等离子体的形态特征主要取决于等离子体的内部特征, 但是在光谱信号采集过程中, 分析等离子体的空间分布特性并设置合理的收集角度也是提高光谱信号

的可能办法^[16-17]。

空间约束是增强 LIBS 信号的有效手段^[18-19]。等离子体的演化会因腔体的存在而受到影响, 包括其形态特征。由于等离子体与空腔壁的相互作用, 等离子体在空腔中的演化过程受到调制, 故其形态发生变化。这一过程限制了等离子体羽流的膨胀, 并导致羽流内部粒子的碰撞, 为羽流提供了额外的能量, 增强了等离子体的光谱发射^[20]。本文利用激光诱导铝等离子体的动态模型研究了空间约束对激光诱导击穿光谱中等离子体演化和光谱信号的影响, 对有无空腔情况下的激光诱导铝等离子体羽流进行了分析, 得到了等离子体膨胀过程中粒子的数值信息, 并进一步研究了电子数密度和温度的分布特性。根据等离子体演化过程中的数值信息, 计算了不同空腔宽度情况下的特定光谱信号强度。在与仿真相同的参数条件下, 通过实验验证了空腔的存在对信号强度的增强效果, 并与仿真结果进行了对比。

2 理论

激光作用于物质激发等离子体, 产生了离子、中性粒子和自由电子。等离子体的这些组分可以发生相互作用并伴随着能量交换。等离子体的这一演化过程可以用辐射气体动力学来描述, 并通过欧拉方程给出其内部特性^[20-21], 即

收稿日期: 2022-09-26; 修回日期: 2022-10-23; 录用日期: 2022-11-22; 网络首发日期: 2023-01-04

基金项目: 上海市科委项目(18511104500)

通信作者: *buyang@siom.ac.cn

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \times \mathbf{v}) + \nabla P_{\text{tot}} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho E_{\text{tot}}) + \nabla \cdot [(\rho E_{\text{tot}} + P_{\text{tot}}) \mathbf{v}] = Q_{\text{las}} - \nabla \cdot \mathbf{q}, \quad (3)$$

式中： ρ 为总质量密度； \mathbf{v} 为平均流体速度； Q_{las} 为激光加热产生的能量源； P_{tot} 为总压强； E_{tot} 为比能； \mathbf{q} 为总热流密度，假设其有辐射和电子电导性两个分量，故其表达式为

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\text{rad}} + \mathbf{q}_{\text{ele}} \quad (4)$$

P_{tot} 为离子、电子和辐射压强的总和， E_{tot} 包括电子、离子和辐射场的比内能和比动能^[21]，二者的表达式为

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{ion}} + P_{\text{ele}} + P_{\text{rad}}, \quad (5)$$

$$E_{\text{tot}} = e_{\text{ion}} + e_{\text{ele}} + e_{\text{rad}} + \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \quad (6)$$

通过求解式(1)~(3)，并基于Flash仿真程序^[21]，可以得到等离子体温度和密度的数值信息。典型的LIBS等离子体可以用局域热力学平衡态(LTE)来描述，因为电子碰撞并发生能量交换的过程主要由碰撞几率决定^[22]。在这种状态下，碰撞过程比辐射过程更重要，因此可以忽略辐射能量的非平衡，从而计算出每个小的模拟单元的温度^[22]。进一步，可以通过Saha方程和 Boltzmann 方程得到关于等离子体内部电子分布更详细的信息。

在LTE条件下，不同电离态下铝的数密度由Saha方程得到，即

$$\frac{n_{i+1} n_{\text{ele}}}{n_i} = \frac{U_{i+1}}{U_i} \cdot 2 \cdot \frac{(2\pi m_{\text{ele}} kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_{\text{ion}}}{kT}\right), \quad (7)$$

式中： n_{ele} 为等离子体电子密度； n_i 和 n_{i+1} 为不同电离态下铝的数量密度； E_{ion} 为铝元素核外电子第 i 能级到第 $i+1$ 能级的电离势； m_{ele} 为电子质量； h 为普朗克常数； k 为玻尔兹曼常数； T 为温度。

铝不同电离态的布居数服从玻尔兹曼分布

$$n_i^{(s)} = \frac{g_i}{U^{(s)}(T)} n^{(s)} \exp(-E_i/kT), \quad (8)$$

式中： $n_i^{(s)}$ 为位于激发能级 i 的电子数密度； $n^{(s)}$ 为等离子体中电离态为 s 的铝的总数密度； E_i 和 g_i 为电离能和能级的统计权重； $U^{(s)}(T)$ 为温度 T 下电离态 s 的配分函数，其表达式为

$$U^{(s)}(T) = \sum_i g_i \exp(-E_i/kT), \quad (9)$$

由此可以推导出谱线的积分强度(波长为 λ_{ij})

$$I_{ij} = n_i^{(s)} A_{ij} h\nu_0, \quad (10)$$

式中： A_{ij} 为由NIST数据库得到的从上能级 i 到下能级 j 的跃迁概率； ν_0 为谱线频率。

3 仿真与分析

为了研究空间约束效应对等离子体演化的影响，模型考虑了空腔的存在。仿真选用金属铝作为材料，并设置了不同尺寸的空腔。激光诱导等离子体的膨胀被限制在 $10 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ 大小的模拟区域内，区域的底部是具有特定尺寸的空腔，垂直入射的激光脉冲聚焦在空腔中心材料的表面，区域的其他部分填充氮气(作为环境气体)。入射激光的参数为单脉冲激光能量为 60 mJ 、脉冲宽度为 6 ns 和激光波长为 1064 nm ，出射光斑直径为 6 mm ，聚焦后光斑直径为 $30 \text{ }\mu\text{m}$ 。激光垂直样品表面入射，光谱探测角度与入射激光成 30° 夹角。主要研究了空腔宽度变化对等离子体的影响，将空腔的高度设置为固定值 (1.0 cm)，宽度变化范围为 $1.0 \sim 2.0 \text{ cm}$ ，间隔为 0.2 cm 。

3.1 等离子演化

图1和图2给出了激光脉冲作用于空腔宽度为

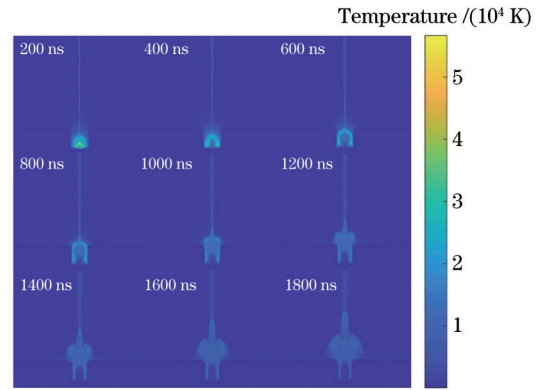


图1 存在空腔(空腔宽度为 1.4 cm)时等离子体温度随时间的变化

Fig. 1 Plasma temperature varying with time in presence of cavity (cavity width of 1.4 cm)

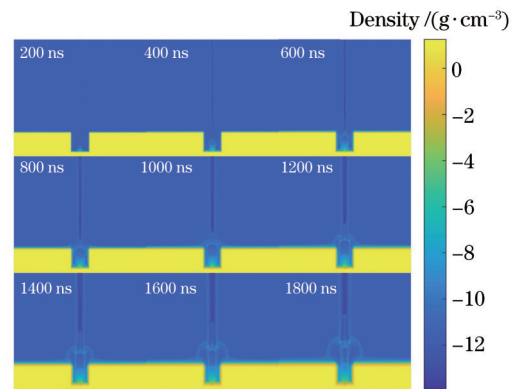


图2 存在空腔(空腔宽度为 1.4 cm)时等离子体密度随时间的变化

Fig. 2 Plasma density varying with time in presence of cavity (cavity width of 1.4 cm)

1.4 cm 的铝板后,等离子体温度和密度在 0~2000 ns 时间范围内的变化。图 2 中的密度为取对数之后的结果,区域底部的明亮部分是铝,腔体位于其中心。等离子体所能达到的最高温度随着等离子体的膨胀而逐渐降低。腔壁的存在使得等离子体的膨胀受到了很大的限制。在 600 ns 左右,等离子体的演化开始受到腔壁影响,水平方向的膨胀受到抑制。在随后的演化过程中,等离子体在腔外继续膨胀。图 3 显示了存在和不存在空腔的条件下,时间为 1000 ns 时等离子体演化情况的差异。与无腔体的情况相比,存在腔体时等离子体的形态特征明显不同。当空腔宽度分别为 1.2 cm 和 1.6 cm 时,等离子体温度和密度的空间分布受到不

同的影响。空腔宽度越大,等离子体首次接触腔壁的时间更长,对等离子体膨胀的影响也会相对更小。激波效应可以用来解释腔体对等离子体温度和密度的影响^[23-24]。当空腔存在时,激光诱导等离子体产生的激波被腔壁反射,反射的激波作用于等离子体后提高了等离子体中粒子的碰撞概率,从而提高了电子温度和数密度,最终导致光谱信号增强。

当时间到达 1400 ns 时,增强效应开始减弱,等离子体继续在腔体上方膨胀。腔内等离子体冷却,电子温度显著降低。因此,应考虑合适的信号采集时间,以避免等离子体冷却导致光谱辐射的过度衰减,进而造成最终获得的光谱信号强度降低。

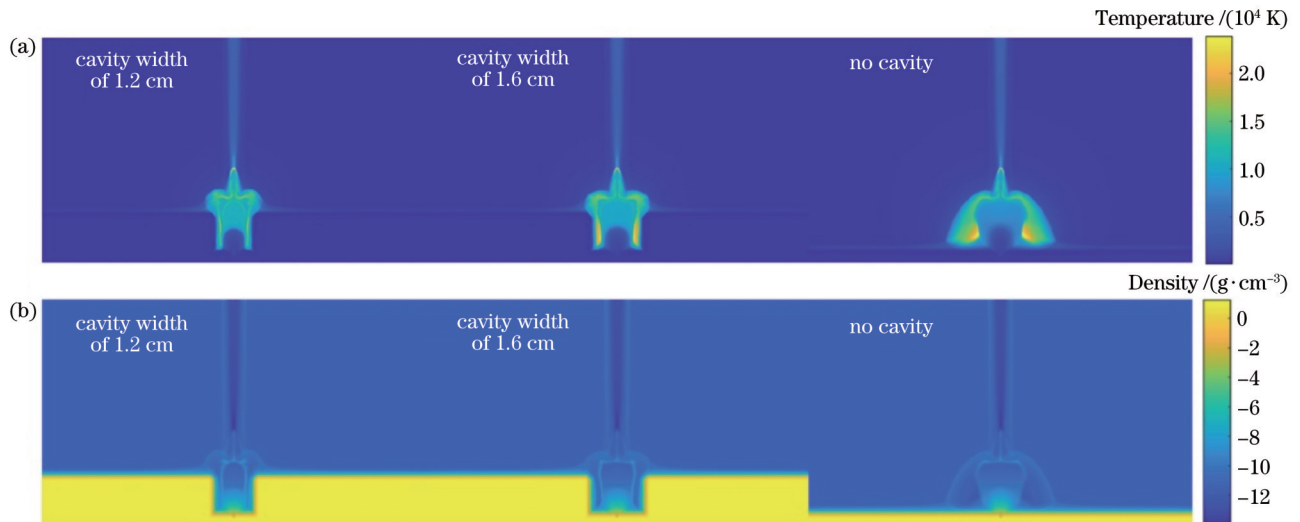


图 3 时间为 1000 ns 时有无腔体条件下等离子体的温度和密度。(a) 温度; (b) 密度

Fig. 3 Temperature and density of plasma with or without cavity at simulation time of 1000 ns. (a) Temperature; (b) density

3.2 电子的空间分布

腔体对等离子体演化的影响如 3.1 节所述,腔壁的存在对等离子体的空间膨胀过程会造成很大的影响。图 4 进一步展示了当固定空腔宽度为 1.4 cm 时,不同空间位置的电子温度在演化过程中随时间的变化。图中在时间为 0 附近时 4 个空间位置的温度均出现突然升高,这是由入射激光与铝板上方的相互作用造成的。激光由仿真区域之外入射,在到达样品表面的过程中,激光会加热环境气体,造成空间上温度的短暂升高。此后,在距铝板表面 0.5 cm 处,温度很快在 250 ns 左右达到峰值。然而,在距离铝板较远的地方,入射激光造成的短暂的温度升高很快就会消失。随着等离子体随时间的演化,不同位置处陆续达到温度峰值,到达温度峰值的时间取决于其与铝板表面的距离。在 2.0 cm 位置处,当演化时间接近 1000 ns 时温度达到最高值(接近 25000 K),且这里的峰值远低于 0.5 cm 位置处的峰值。在等离子体演化过程中,激光脉冲首先烧蚀材料产生高温等离子体羽流,随后等离子体因光谱发射、韧致辐射和黑体辐射逐渐失去部

分能量,辐射损失必然导致等离子体温度和等离子体羽流总能量下降。

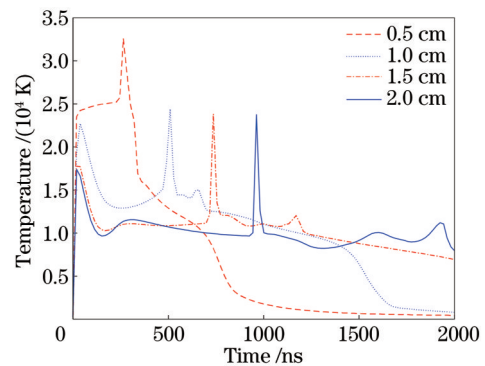


图 4 铝板表面上方不同位置处电子温度随时间的变化

Fig. 4 Electron temperature varying with time at different positions above Al surface

图 5 显示了铝表面上方不同位置处电子数密度的变化。与温度变化相对应,电子数密度的峰值也在演化过程的不同时刻达到。在距离表面 0.5 cm 处,电子数密度在 300 ns 左右达到峰值,此后持续增加。随着

演化的进行,远离铝表面的其他位置的电子密度也陆续达到峰值。然而,当距离铝表面太远时,如 1.5 cm 位置处,电子密度会在短时间内再次回到非常低的水平。造成这种差异的原因主要是空腔壁的存在阻止了电子进一步向外扩展。在样品表面上方 0.5 cm 处(该处位置低于空腔高度 1.0 cm),水平方向上电子因受到腔壁的约束,无法向四周扩散,并随着等离子体的演化过程与腔壁发生反射作用,从而维持并提高了空腔内部的电子数密度水平。然而,铝表面以上较高位置处没有这种限制。结合图 4 和图 5 不难发现,电子数密度的变化与温度变化之间存在一个时间延迟,并且这个延迟在离样品表面更远的位置,即在等离子体演化的后期阶段会更加明显。

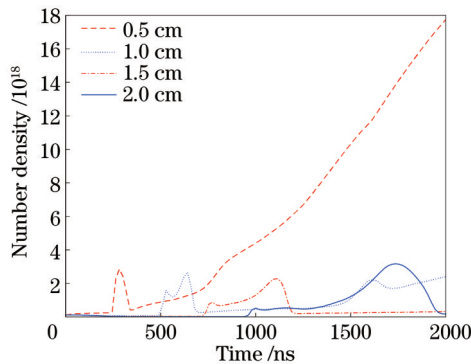


图 5 铝板表面上方不同位置处电子数密度随时间的变化

Fig. 5 Electron number density varying with time at different positions above Al surface

3.3 腔体对电子温度和电子数密度的影响

图 6 为在不同尺寸空腔的情况下,铝板表面上方 1.0 cm 固定位置处的温度变化。几种情况下的温度最大值在 500 ns 左右达到,且其温度值大小几乎没有差别。由图 1 可以看出,等离子体在演化初期阶段轮廓较小,并未受到空腔壁的影响,故空腔的存在并未对等离子体演化产生明显影响。同时,随着空腔宽度的增加,等离子体开始受到影响的时间更晚。然而,在此峰值之后,随着演化过程的进行,4 种情况下温度衰减的趋势是不同的。当激光脉冲作用于不存在空腔的铝板时,温度下降最快。这是因为腔体的存在会引起激波效应,该效应会造成等离子体中粒子碰撞增强,从而引起等离子体在一段时间内被重新加热。从图 6 可以看出,当空腔宽度为 1.2 cm 时,其温度衰减速度较其他情况更慢。这表明等离子体的增强与腔体尺寸有关,腔体宽度越小,等离子体演化过程中温度的提升越明显。

另一方面,如图 7 所示,由于不同尺寸空腔的存在,电子数密度的变化也会受到影响。在 1000 ns 之前,电子数密度在存在空腔时的变化与没有空腔的情况相比可以忽略不计。电子数密度的峰值在 650 ns 左右达到,与图 6 所示的温度变化相比,延迟了 150 ns。

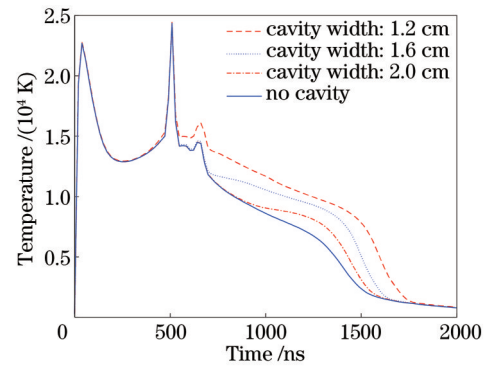


图 6 有无空腔的情况下铝板表面上方 1 cm 处电子温度随时间的变化

Fig. 6 Electron temperature varying with time at 1 cm above Al surface with or without cavity

此后,所有情况下的电子数密度均保持类似趋势的增加,直到时间接近 1500 ns。当空腔存在时,电子数密度突然增加,并很快达到一个新的峰值,而当空腔不存在时,这种变化不明显。这是因为空腔的存在限制了等离子体的膨胀过程,空腔内部等离子体与腔壁碰撞并产生反射作用进一步提高了空腔内部电子的数密度。同时,这种变化也与腔体尺寸有关,腔体宽度为 1.2 cm 时增量最大。图 6 和图 7 表明,当存在合适的腔体时,电子温度和数密度都有明显的提高。

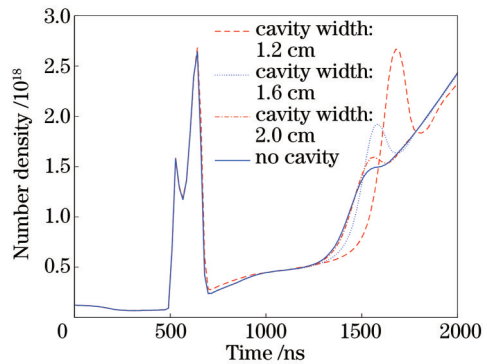


图 7 有无空腔的情况下铝板表面上方 1 cm 电子数密度随时间的变化

Fig. 7 Electron number density varying with time at 1 cm above Al surface with or without cavity

3.4 光谱信号强度

根据电子的温度、电子的数密度和式(7)~(10),在不考虑谱线展宽的情况下,可以得到铝的特定谱线的信号强度。由于 1000 ns 时等离子体的演化受腔体的影响较明显,因此选择此时的等离子体进行计算。模拟实际实验中收集透镜的方式进行信号采集,考虑采集路径中的等离子体进行光谱信号的计算。基于收集透镜,光谱信号的最终数值由模拟区域中一个近似扇形的区域确定。在信号采集过程中,辐射损失导致的信号强度减弱可归因于一个吸收系数 κ ,有

$$I = I_0 \exp\left(-\int_{s_1}^{s_2} \kappa dx\right), \quad (11)$$

式中: I 和 I_0 为单位模拟区域内沿路径 s_1 和 s_2 的信号强度。总光谱信号强度是由对沿采集路径的所有单位区域进行积分得到的。 κ 值随不同区域电子温度和数密度的变化而变化^[25-26], 其表达式为

$$\kappa = 0.44 \times 10^{-7} \times \frac{1}{T^2} \sum_z n_z z^2 \frac{E_z}{kT} \exp\left(\frac{E_z}{kT}\right), \quad (12)$$

式中: z 为铝元素的电离度; E_z 为电离能; n_z 为该电离态下铝元素的密度。

图 8 显示了不同情况下 396.15 nm 波长处铝元素的谱线强度。研究了空腔宽度为 1.0~2.0 cm (间隔为 0.2 cm) 的情况 (记为 Case 1~6) 和没有空腔的情况 (记为 Case 7)。当空腔宽度为 1.4 cm 时, 信号强度达到最大值, 此后随着宽度的增大, 信号强度开始下降。当空腔宽度为 2.0 cm 时, 信号强度低于无空腔的情况。实际上, 空腔引起的温度升高不仅促进了等离子体的演化, 还增强了辐射损失^[26], 从而导致光谱发射降低。此外, 为了计算谱线强度, 模拟中设置了一个有固定直径的虚拟透镜来采集光谱信号, 腔壁的存在会影响信号的采集, 这种影响也会随空腔尺寸的变化而变化, 最终会使得计算得到的信号强度减弱。

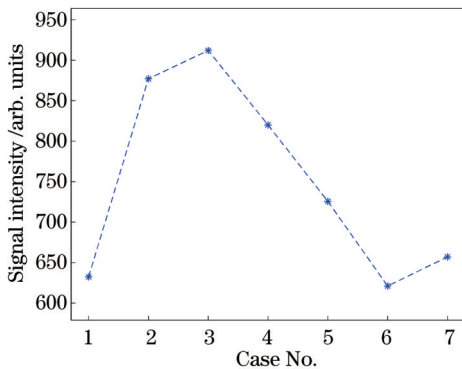


图 8 仿真得到的铝在 396.15 nm 波长处的光谱信号强度
Fig. 8 Spectral signal intensity of Al at wavelength of 396.15 nm obtained by simulation

4 实验

实验配置同仿真参数一致, 包括调 Q Nd:YAG 激光器 (Quantel 公司, Q-Smart 450), 工作波长为 1064 nm, 重复频率为 10 Hz, 光束直径为 6.5 mm, 脉冲持续时间为 6 ns 和脉冲能量为 60 mJ。激光束经镜面反射后利用显微物镜将其聚焦到样品表面。样品表面激光光斑直径约为 30 μm 。通过准直透镜在与激光束轴成 30° 角处收集发射光谱, 再将其耦合到光纤中。该光纤将光谱发射送入一个 Czerny-Turner 光谱仪 (Andor 公司, Shamrock 750-D2) 中。该光谱仪配备了增强电荷耦合装置 (ICCD, Andor 公司, iStar DH334T-

18F-E3) 来记录光谱, 光谱仪采集信号的延迟时间为 1 μs , 积分门宽为 0.5 ms, 实验在常规的大气条件下进行。光谱仪的分辨率为 0.03 nm, 光栅的栅线密度为 1800 mm^{-1} 。整个 LIBS 实验系统的光谱范围为 200~850 nm, 由准直透镜 (光谱范围为 190~1250 nm)、光纤 (光谱范围为 190~1200 nm)、光谱仪 (光谱范围为 200~950 nm) 和 ICCD (光谱范围为 180~850 nm) 共同决定。

实验结果如图 9 所示。与仿真过程相同, 实验中采集了不同空腔情况下的信号强度。对于每种情况, 取 10 次单脉冲下光谱信号的平均值作为最后的信号强度。随着空腔宽度的增加, 信号强度先增大后减小, 与仿真结果有较高的相似性。在空腔宽度为 1.4 cm 处得到了最高的光谱信号值。2.0 cm 空腔宽度下的信号强度值低于没有空腔的情况。这再次表明, 空腔的存在并不一定会增强光谱信号, 增强效果与空腔宽度的选择有很大关系。仿真结果与实验结果比较表明, 当存在合适的空腔时, 信号强度增强明显, 且二者获得的信号强度随空腔宽度的变化趋势一致。

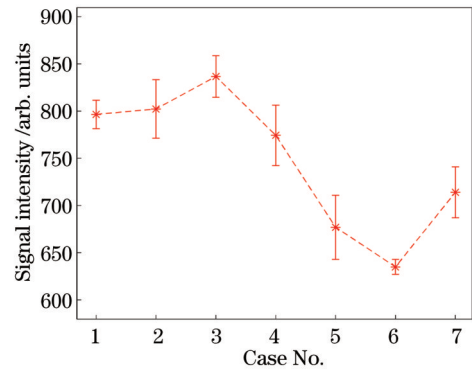


图 9 实验得到的铝在 396.15 nm 波长处的光谱信号强度
Fig. 9 Spectral signal intensity of Al at wavelength of 396.15 nm obtained by experiment

5 结论

建立了纳秒脉冲激光烧蚀铝的二维模型, 研究了空间约束对等离子体演化的影响。模拟结果为不同尺寸空腔影响下等离子体的时空分布提供了数值信息, 为实验中选择合适的光信号采集时间和位置提供了有效参考, 并为实验数据提供了一种可信的解释。当腔体存在时, 等离子体的温度和密度都有所提高, 但随着腔体尺寸的增大, 这种提高程度有所减弱。为计算信号强度, 还研究了电子温度和电子数密度的时空分布。与没有空腔的情况相比, 当合适的空腔存在时, 信号强度明显提高。1.4 cm 空腔宽度处得到了最大的信号强度, 与没有空腔的情况相比显著增加。实验得到的信号强度随不同宽度的变化趋势与仿真结果吻合得较好。结果还表明, 并非所有的空腔尺寸都能够增强信号强度, 即空腔宽度越大, 其对等离子体温度和密度的

增强作用越弱,腔壁的存在也会轻微影响信号的采集过程。仿真和实验结果均表明,当空腔宽度为 2.0 cm 时,光谱信号强度甚至低于无空腔时的信号强度。

参 考 文 献

- [1] Alsharnoubi J, Nassef Y, Fahmy R F, et al. Using LIBS as a diagnostic tool in pediatrics beta-thalassemia[J]. *Lasers in Medical Science*, 2021, 36(5): 957-963.
- [2] Rehse S J. A review of the use of laser-induced breakdown spectroscopy for bacterial classification, quantification, and identification[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 154: 50-69.
- [3] Wei H Y, Zhao Z, Lin Q Y, et al. Study on the molecular mechanisms against human breast cancer from insight of elemental distribution in tissue based on laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Biological Trace Element Research*, 2021, 199(5): 1686-1692.
- [4] Lu P, Zhuo Z, Zhang W H, et al. Determination of calorific value in coal by LIBS coupled with acoustic normalization[J]. *Applied Physics B*, 2021, 127(6): 82.
- [5] 邱苏玲, 李安, 王宪双, 等. 基于激光诱导击穿光谱的矿石中铁含量的高准确度定量分析[J]. *中国激光*, 2021, 48(16): 1611002.
Qiu S L, Li A, Wang X S, et al. High-accuracy quantitatively analysis of iron content in mineral based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(16): 1611002.
- [6] Zhang Y, Zhang T, Li H. Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in environmental monitoring[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 181: 106218.
- [7] Živković S, Botto A, Campanella B, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy elemental mapping of the construction material from the Smederevo Fortress (Republic of Serbia)[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 181: 106219.
- [8] Hou Z Y, Wang Z, Yuan T B, et al. A hybrid quantification model and its application for coal analysis using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(3): 722-736.
- [9] Lepore K H, Fassett C I, Breves E A, et al. Matrix effects in quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of rock powders doped with Cr, Mn, Ni, Zn, and Co[J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(4): 600-626.
- [10] 龚婷婷, 田野, 陈倩, 等. 不同颗粒度铁屑LIBS光谱的基体效应及定量分析研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(4): 1207-1213.
Gong T T, Tian Y, Chen Q, et al. Matrix effect and quantitative analysis of iron filings with different particle size based on LIBS[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(4): 1207-1213.
- [11] Rauschenbach I, Lazic V, Pavlov S G, et al. Laser induced breakdown spectroscopy on soils and rocks: influence of the sample temperature, moisture and roughness[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(10): 1205-1215.
- [12] 朱志峰, 李博, 高强, 等. 多次放电的激光诱导击穿光谱信号增强[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(8): 2633-2637.
Zhu Z F, Li B, Gao Q, et al. Multiple discharges-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(8): 2633-2637.
- [13] Hirayama Y, Obara M. Heat-affected zone and ablation rate of copper ablated with femtosecond laser[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(6): 064903.
- [14] Aghaei M, Mehrabian S, Tavassoli S H. Simulation of nanosecond pulsed laser ablation of copper samples: a focus on laser induced plasma radiation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(5): 053303.
- [15] Freeman J R, Harilal S S, Diwakar P K, et al. Comparison of optical emission from nanosecond and femtosecond laser produced plasma in atmosphere and vacuum conditions[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 87: 43-50.
- [16] Verhoff B, Harilal S S, Hassanein A. Angular emission of ions and mass deposition from femtosecond and nanosecond laser-produced plasmas[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(12): 123304.
- [17] 孙晨薇, 步扬, 王远航, 等. 激光诱导等离子体光谱空间分布特性[J]. *光学学报*, 2021, 41(21): 2130001.
Sun C W, Bu Y, Wang Y H, et al. Spatial characteristics of spectral intensity of laser induced plasma[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(21): 2130001.
- [18] Li X W, Yang Z F, Wu J, et al. Spatial confinement in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Physics D*, 2017, 50(1): 015203.
- [19] Hou Z Y, Wang Z, Liu J M, et al. Signal quality improvement using cylindrical confinement for laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2013, 21(13): 15974-15979.
- [20] Li X W, Wang Z, Mao X L, et al. Spatially and temporally resolved spectral emission of laser-induced plasmas confined by cylindrical cavities[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(11): 2127-2135.
- [21] CenterFlash. Flash user's guide[EB/OL]. (2019-10-14) [2022-01-12]. http://flashchicagoedu/site/flashcode/user_support/flash4_ug.
- [22] Ho J R, Grigoropoulos C P, Humphrey 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.
- [23] Koschützke O. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [M]. Cambridge University Press, 2006: 123-135.
- [24] Li C, Wang J, Wang X. Shock wave confinement-induced plume temperature increase in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Physics Letters A*, 2014, 378(45): 3319-3325.
- [25] Shabanov S V, Gornushkin I B, Winefordner J B. Radiation from asymmetric laser-induced plasmas collected by a lens or optical fiber[J]. *Applied Optics*, 2008, 47(11): 1745-1756.
- [26] Shabanov S V, Gornushkin I B. Two-dimensional axisymmetric models of laser induced plasmas relevant to laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 100: 147-172.

Effect of Spatial Confinement on Plasma Evolution and Spectrum in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Cai Yachao^{1,2}, Bu Yang^{2*}, Wang Yuanhang², Wu Fang², Yan Xiaona¹

¹*Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China;*

²*Laboratory of Information Optics and Optoelectronic Technology, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

Abstract

Objective Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a valuable element analysis method that has been widely applied in many fields including biomedical, industrial, and environmental analysis. It uses a pulsed laser beam to interact with the sample and produces a plasma plume above the sample surface. The emission spectra of the specific elements can be obtained from the plasma, and element compositions and contents of the sample can be gained by spectral analysis. The properties of plasma and sample analysis depend on the related parameters of the LIBS system, which includes the laser pulse and physical situation of the sample. Related works have been carried out to describe the effects of such conditions on laser-induced plasma through numerical simulation. Spatial confinement is an effective method to enhance LIBS signals. The plasma evolution, including its morphological characteristics, is affected by the presence of the cavity. The plasma confined by the cavity is physically modified, with its morphology changed, because of its interaction with the cavity walls. In this work, the effects of spatial confinement on plasma evolution and spectra in LIBS are investigated by the model. The laser-induced plasma plume of Al with or without the cavity is analyzed, and numerical information on the plasma particles is acquired during the expansion of plasma. In addition, the distributions of electron number density and electron temperature are studied. According to the plasma evolution data, the specific spectral signal intensities of the cases with different cavity widths are calculated. Under the same conditions as the simulation, experiments are performed to show the enhancement effect on signal intensity with the presence of the cavity and make a comparison with the simulation.

Methods In this study, Al is employed as the sample material for the laser-induced plasma. Firstly, the initial conditions of the simulation process are determined, including relevant parameters of the incident laser, the spatial state of the sample (cavities with different sizes), and the boundary conditions of the simulation region. Given the state equation of the plasma evolution process and the simulation program FLASH, relevant data of the plasma can be obtained, including the plasma morphology and the spatial and temporal distributions of electron number density and electron temperature. Then, through the Saha equation and Boltzmann equation, the electron distribution information on the specific energy level can be further calculated. On the basis of the electron transition probability and absorption coefficient equation, the spectral intensity per unit can be acquired. After that, the overall spectral signal intensity is gained by the integration of the spectral signal of the acquisition region. In addition, experiments are conducted according to the parameters of the simulation, and the spectral signal intensities under different cavity widths are collected for further analysis combined with the simulation.

Results and Discussions The plasma evolution is significantly different in the case with or without the cavity. When the cavity exists, the expansion of plasma is affected by cavity walls, and the plasma morphology varies (Fig. 3). At the position of 1.0 cm above the Al surface, both the electron temperature and electron number density are enhanced (Fig. 5). This is because the shock wave produced by the laser-induced plasma is reflected by the wall, and then the reflected shock wave acts on the plasma and raises collision probabilities of particles in the plasma, which increases the electron number density and electron temperature and eventually leads to improvement of the spectral signal. The spatial confinement effect on plasma also contributes to the increase in the spectral signal intensity, the enhancement effect depends heavily on cavity width, and the maximum signal intensity is obtained at the width of 1.4 cm (Fig. 8). In addition, the tendency of the spectral signal intensity collected by the experiments is in good agreement with the simulation, which demonstrates good reliability of the simulation (Fig. 9).

Conclusions In the present study, a two-dimension thermal model for nanosecond pulsed laser ablation of Al is developed to investigate the effect of spatial confinement on plasma evolution. The simulation yields numerical information on the spatial and temporal distributions of the plasma affected by cavities with different sizes. It can provide a reference for selecting the appropriate optical signal acquisition time and location in the experiments and a credible interpretation of the experimental data. When a cavity is present, the temperature and density of the plasma are enhanced, and the enhancement degrades as the cavity enlarges. The spatial and temporal distributions of electron temperature and electron

number density are also studied for the calculation of signal intensity. Compared with the situation without the cavity, the signal intensity is significantly improved when a proper cavity exists. The maximum signal intensity is obtained at the cavity width of 1.4 cm, and this value is drastically improved compared to the case without the cavity. The variation trend of signal intensity with cavity widths obtained by the experiments matches well with the simulation. Moreover, it is shown that the presence of a cavity does not improve the signal intensity in all cases. A larger cavity width leads to weaker enhancement of plasma temperature and density, and signal acquisition is slightly affected by the presence of the walls. Both the simulation and experimental results suggest that the intensity is lower than that of the situation without a cavity when the cavity width is set to 2.0 cm.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; simulation analysis; plasma evolution; spatial confinement; spectral signal intensity