

样品温度对飞秒激光诱导 Al 等离子体中 AIO 光谱的影响

代玉银¹, 孙艳², 冯志书³, 于丹^{2*}, 陈安民^{4**}, 金明星^{4***}¹吉林大学白求恩第一医院核医学科, 吉林 长春 130021;²空军航空大学航空基础学院, 吉林 长春 130022;³空军航空大学作战勤务学院, 吉林 长春 130022;⁴吉林大学原子与分子物理研究所, 吉林 长春 130012

摘要 针对飞秒脉冲激光诱导击穿光谱(fs-LIBS)中 Al 靶温度对 AIO 分子光谱的影响进行了实验研究。通过测量 AIO 分子的光谱强度和振动温度,发现 Al 靶温度对 fs-LIBS 技术中 AIO 分子的光谱特性有显著的影响。研究结果表明,提高靶材温度能有效增强 fs-LIBS 中 AIO 分子的光谱信号强度,并提高分子的振动温度和寿命。此外,时间分辨光谱分析结果还揭示出在高 Al 靶温度条件下,AIO 分子的辐射寿命较长,光谱信号强度较强。这意味着在高温下,分子能够停留更长的时间,增加了光谱信号的持续时间。通过调控飞秒激光能量和靶材温度,可以获得更强的分子发射和光谱信号,从而实现更高的灵敏度和准确性。研究结果为 fs-LIBS 技术中样品温度对分子光谱的调控机制研究提供了实验数据。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 飞秒激光; 分子光谱; 样品温度; AIO

中图分类号 O657.31

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL231083

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种利用激光诱导等离子体产生的光谱技术^[1]。它通过将高强度激光脉冲聚焦在样品表面,产生极高温度和压力条件下的等离子体。当激光脉冲瞬间加热样品时,样品中的原子和分子被激发成高能态,随后经历自由电子碰撞和再结合等过程,形成光辐射。这些辐射被收集并传递给光谱仪,通过测量和分析,可以获得样品的光谱信息。

激光诱导等离子体光谱具有许多优点,如快速、非接触和无需样品准备等。它可以用于元素分析、化学成分检测和矿物研究等^[2]。通过分析样品的光谱特征,可以确定元素的种类和含量,甚至可以检测微量元素。近年来,激光诱导等离子体光谱研究也存在一些挑战,研究者们不断探索和改进 LIBS 技术,以进一步提高其性能,拓宽其应用范围^[3]。其中一个研究热点是 LIBS 增强技术,旨在提高 LIBS 的检测灵敏度和分辨率^[4]。在 LIBS 技术中,有几种常见的信号增强方法可以提高信号质量和检测灵敏度,如改变激光参数(能量、脉宽和重复频率等)^[5]、优化聚焦条件^[6]、降低背景辐射^[7]、数据预处理^[8]以及多元分析方法^[9]等。还可以通过附加额外的设备来增强信号强度,典型的一些方法有空间约束 LIBS^[10]、双脉冲 LIBS^[11]、磁场加强

LIBS^[12]、微波增强 LIBS^[13]以及放电辅助 LIBS^[14]等。这些方法都是为了增强 LIBS 信号强度和提高了分析灵敏度。另外,样品温度对 LIBS 的信号强度有一定的影响。在 LIBS 分析过程中,样品的温度可以影响观测到的光谱信号的强度和形状。首先,样品温度的升高会导致样品内部的原子、离子和分子的热运动增加,从而增加了激发态的存在概率,提高了辐射发射的概率,进而增强了光谱信号的强度^[15]。因此,通常情况下,样品温度的升高会使 LIBS 信号的强度增加。然而,当样品温度过高时,可能会发生蒸发、化学反应或其他样品物理性质变化,这可能会降低光谱信号的强度。此外,不同元素的激发态寿命各不相同,而样品温度的变化会对激发态寿命产生影响,导致光谱峰的宽度、形状和位置发生变化。

随着激光技术的发展,飞秒(fs)脉冲激光被引入到 LIBS 研究中^[16],fs-LIBS 相对于传统纳秒 LIBS 具有诸多优势。fs 激光的脉冲宽度非常短,相对于纳秒脉冲,可以减少背景噪声的干扰,提高光谱信号的分辨率^[17]。fs 激光具有极窄的脉冲宽度和极高的峰值功率,样品吸收的热和能量相对较少^[18],因此可以在不破坏或损伤样品的情况下利用 fs 激光进行光谱分析,这特别适用于具有较低耐受性的样品。纳秒激光产生的火花在光谱信号中可能产生较高的背景信号干扰,而

收稿日期: 2023-08-02; 修回日期: 2023-08-15; 录用日期: 2023-08-21; 网络首发日期: 2023-09-15

基金项目: 国家自然科学基金(11674128, 11674124, 11974138)

通信作者: *61293289@qq.com; **amchen@jlu.edu.cn; ***mxjin@jlu.edu.cn

fs 激光由于具有短脉冲宽度,可以减少或避免这种背景信号干扰。fs 激光的特性使得它能够更精确地进行材料表征和分析^[19]。在纳秒 LIBS 难以应用的领域,如薄膜分析、材料组分测量和微观结构分析等,fs 激光有着广泛的应用^[20]。另外,在纳秒 LIBS 技术中,长的脉冲宽度会导致等离子体再次被加热,产生更高温度的等离子体,使得等离子体中的原子或离子占主导地位,而等离子体中的分子在高温下容易解离。相比之下,fs 激光产生的等离子体温度较低,更适合分子的形成^[21]。LIBS 中的分子发射光谱可用于检测和分析有机材料,包括硝基化合物、聚合物、炸药和生物样品等^[22]。它还可以利用分子同位素光谱中相对较大的同位素位移来分析同位素。而 LIBS 中的氧化铀(UO)分子光谱对于核废料和含铀材料的分析非常重要。因此,LIBS 中的分子光谱在多个领域中具有很大的应用潜力。虽然许多研究已经探讨了样品温度对 LIBS 的影响,但很少有研究探讨样品温度对 fs-LIBS 中的分子光谱的影响。因此,本文旨在研究飞秒脉冲激发下 Al 等离子体中样品温度对 AIO 分子带谱的影响。

本文利用 fs 脉冲激光激发 Al 靶产生 LIBS,通过设置不同的 Al 靶初始温度,探测 fs-LIBS 中的 AIO 分子光谱,讨论样品温度对 fs-LIBS 中的分子光谱的影响。

2 实验装置

图 1 给出了样品温度影响 fs-LIBS 光谱强度的实验装置示意图。飞秒脉冲激光系统是一台 Ti:Sapphire 放大器,脉宽为 50 fs、波长为 800 nm。激光系统工作在“single-shot”模式,向同步和延迟发生器(SDG)的串口发送命令以输出激光脉冲。输出的激光通过一个由半波片和格兰棱镜组成的能量衰减器后,激光脉冲的能量发生改变。随后,激光被一个焦距为 100 mm 的平凸透镜聚焦到纯 Al 样品上产生等离子体。Al 样品被放置在一个加热台[比例-积分-微分(PID)算法实现温控]上,这个加热台被固定在一个三维电动位移台上,

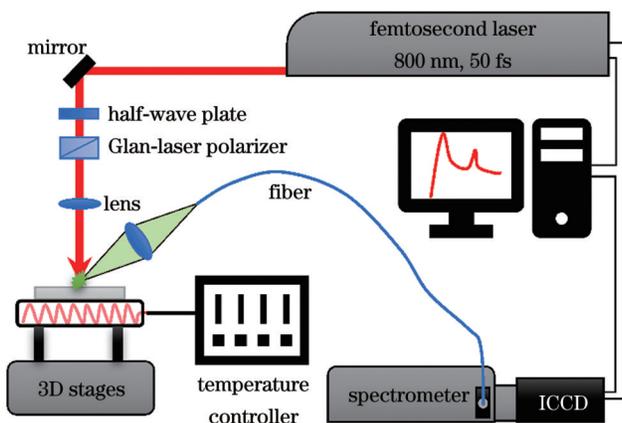


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental equipment

可以确保每个激光脉冲烧蚀新的样品表面。激光产生的 Al 等离子体辐射通过一个焦距为 75 mm、直径为 50 mm 的透镜后会聚到一条光纤中,光纤将光辐射导入到由光谱仪和增强型电荷耦合器件(ICCD)组成的光谱探测系统中,ICCD 的触发信号来自于 SDG。ICCD 将获得的光谱信号传输到计算机中进行数据处理、光谱拟合和谱线识别等。整个实验过程在大气的环境中进行。

3 结果与讨论

3.1 时间积分的光谱

首先,在不同初始样品温度(30、100、200 °C)下利用 fs 激光烧蚀 Al 靶,测量得到的 AIO 分子光谱如图 2 所示,AIO 分子光谱带对应 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁^[23]。可以看到,高能量(200 μJ)下 fs 激光烧蚀铝靶产生的光谱明显强于低能量(100 μJ)下的光谱。AIO 分子是激光诱导 Al 靶等离子体与空气中的 O_2 发生碰撞产生的,郭连波等^[24]详细地阐述了激光烧蚀 Al 靶产生 AIO 分子光谱的物理机制,Al 与 O_2 碰撞产生的 AIO 分子处于基态($X^2\Sigma^+$),激发态($B^2\Sigma^+$)的 AIO 分子来自于 Al、O 与 O_2 的二次碰撞。显然。高的激光能量能够给 Al 靶提供更多的能量,从而更有效地激发靶中的 Al 原子,形

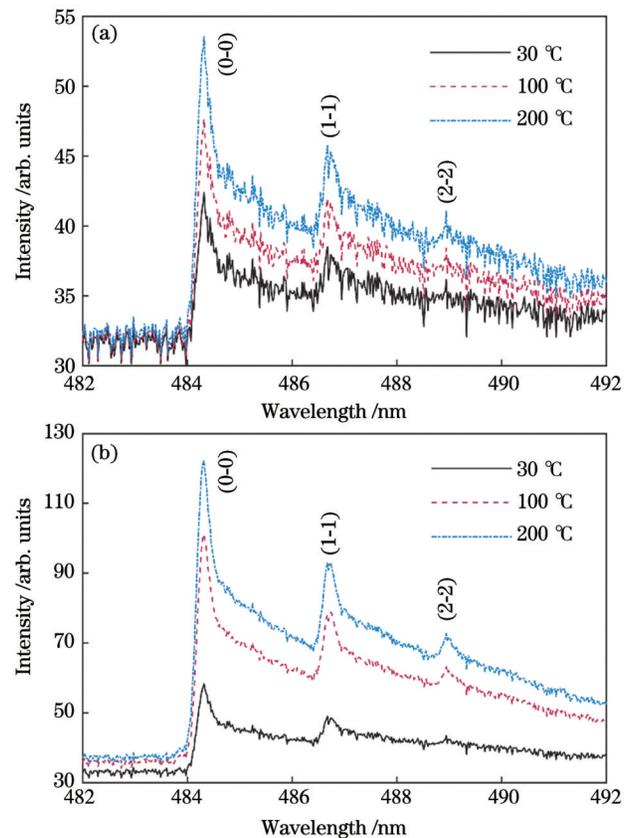


图 2 不同样品温度下的 AIO 分子光谱。(a)激光能量为 100 μJ ; (b)激光能量为 200 μJ

Fig. 2 Spectra of AIO molecules under different sample temperatures. (a) Laser energy is 100 μJ ; (b) laser energy is 200 μJ

成更强的等离子体,强的等离子体与空气中的 O₂ 有更强的碰撞,产生更多激发态的 AlO 分子,辐射出更强的 AlO 分子光谱。

由图 2 还可以看出,在两种激光能量(100 μJ 和 200 μJ)下,升温后(100 °C 和 200 °C)的 Al 靶获得的 AlO 光谱强于升温前(30 °C) Al 靶的光谱。为了详细地研究 Al 靶温度对 AlO 分子光谱的影响,图 3 展示了在 100 μJ 和 200 μJ 激光能量下 AlO(0-0)峰强度随着 Al 靶温度的变化。可以看出,在 30~200 °C 的温度范围内,AlO(0-0)峰强度随着 Al 靶温度的增加而单调增加。这个结果表明,通过使用更低的激光能量和更高的靶材温度,可以在激光诱导等离子体过程中获得同样或甚至更强的分子发射^[25]。这意味着在更高的靶材温度下,我们能够以更少的激光能量获得更强的 LIBS 分子辐射,这对于激光诱导等离子体光谱分析技术的优化和应用具有潜在的影响。分子的发射光谱是在激光诱导等离子体过程中产生的,其强度与分子的能级跃迁和激发态的数量相关。当靶材温度升高时,分子的热激发增加,能级跃迁的概率也随之增加。因此,升高温度可以在辐射源中产生更多的激发态分子,从而增加发射光谱的强度。此外,靶材温度的升高还会影响激光与靶材的相互作用过程。温度升高会导致靶材表面的反射率降低,靶材对激光能量的吸收效率增加^[26]。这意味着能够以更低的激光能量来实现相同或更强的激光诱导等离子体发射。这一发现对于提高能量利用率、降低激光功率要求具有重要的应用意义,同时也为激光诱导等离子体光谱技术的应用提供了更多的可能性。因此,通过调控靶材温度和激光能量,我们可以在激光诱导等离子体中获得更强的分子发射,这也能促使我们更好地理解激光诱导等离子体的物理过程。

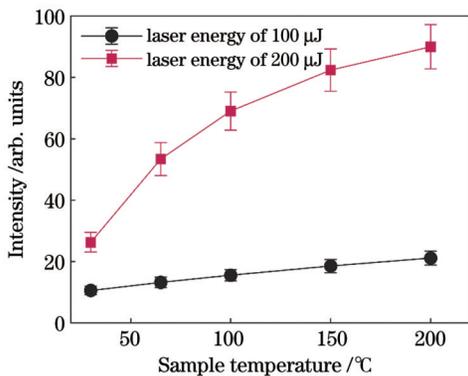


图 3 AlO (0-0)峰强度随着样品温度的变化

Fig. 3 AlO (0-0) peak intensity versus sample temperature

相对标准差(RSD)是一个用于评估数据一致性和可靠性的指标。它是标准差与平均值的比值,通常用百分比的形式表示。在 LIBS 信号中,较低的 RSD 值意味着分析结果的重复性较好,结果更加可靠。这对于确定元素含量、检测样品的一致性以及确定痕量

元素等至关重要。图 4 给出了不同 Al 靶温度下 fs-LIBS 中 AlO(0-0)峰强的 RSD。可以看出,高 fs 激光能量(200 μJ)下的 RSD 小于低 fs 激光能量(100 μJ)下的 RSD。高激光能量产生的光谱信号相对较强,相对噪声水平较低,光谱信号的 RSD 较高,故可在光谱分析中准确地检测目标元素的信号。低激光能量下 LIBS 信号的 RSD 通常较高,而高激光能量下 LIBS 信号的 RSD 通常较低,这是由于在较低的激光能量下光谱强度较低。由于光谱信号的强度与激发态粒子的数量相关,而粒子数的测量容易受到噪声的干扰,故较低的光谱强度可能导致噪声的相对影响较大,从而增加了光谱信号的离散程度和 RSD 值。相比之下,高激光能量通常可以产生较高的光谱信号强度,从而降低了 RSD 值。由图 4 还可以看出,随着 Al 靶温度的增加,RSD 逐渐降低,这表明升高 Al 靶温度能够有效地提高 AlO 分子光谱信号的稳定性和可重复性。从前面的分析了解到,光谱信号增强的一个重要的原因是靶材表面反射率的降低增加了 Al 靶对激光能量的吸收。也就是说,升高温度增加了 fs 激光与 Al 靶之间的相互作用,产生了更强的等离子体,等离子体包含更多的激发态的 AlO 分子,这样就降低了实验过程中一些实验误差及噪声对信号的干扰,从而降低了 AlO 分子光谱信号的 RSD。

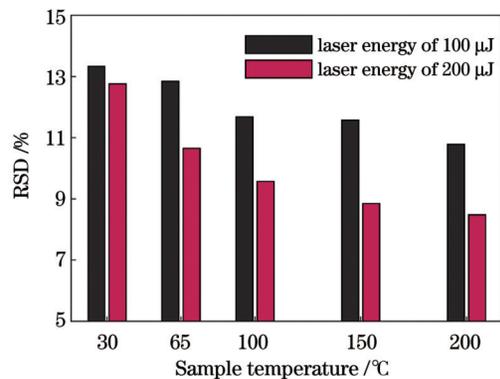


图 4 不同样品温度下 AlO(0-0)峰强的 RSD 值

Fig. 4 RSD values of AlO (0-0) peak intensity under different sample temperatures

为了深入地理解 Al 靶温度对 fs-LIBS 中 AlO 分子光谱的影响,讨论了样品温度对 AlO 分子振动温度的影响。实验中我们使用现有的理论模型拟合 AlO 分子光谱以获得振动温度^[27]。简而言之,从高态 u 到低态 l,对应的分子谱线强度为

$$I_{ul} = \frac{16\pi^3 c (a_0 e)^2 C_{abs} N_0}{3\epsilon_0 Q} C_v \nu_{ul}^4 S_{ul} \exp [hF_u / (kT)], (1)$$

式中: a₀ 是玻尔半径; e 是基本电荷; c 是光速; ε₀ 是介电常数; Q 是配分函数; N₀ 是粒子数; C_{abs} 和 C_v 是绝对和相对校准因子; ν_{ul} 是跃迁频率; h 是普朗克常数; F_u 是上限值; k 是玻尔兹曼常数; T 是温度; S_{ul} 是双原子分子谱线强度。Parigger 等^[27]详细地描述了 AlO 分子振动温度

的计算过程。图 5 对比了测量的 AIO 光谱和拟合的 AIO 光谱,能够看出,拟合的光谱与实验测量的光谱吻合较好。图 6 给出了 fs-LIBS 中 AIO 分子振动温度随 Al 靶温度变化的规律。可以看出:在高激光能量下, AIO 分子的振动温度更高; AIO 分子振动温度随着 Al 靶温度的增加而增加。显然,更高的激光能量能产生更强的等离子体,故等离子体中 AIO 分子的振动温度更高。当升高 Al 靶温度时,其表面反射率降低, Al 靶能耦合更多的激光能量,导致等离子体中 AIO 的振动温度升高。同时,等离子体温度较高,其包含许多自由电子和离子,热能会通过碰撞和辐射的方式传递给分子。当样品温度升高时,这种热能的传递速率也会增加,进而分子的振动温度升高。

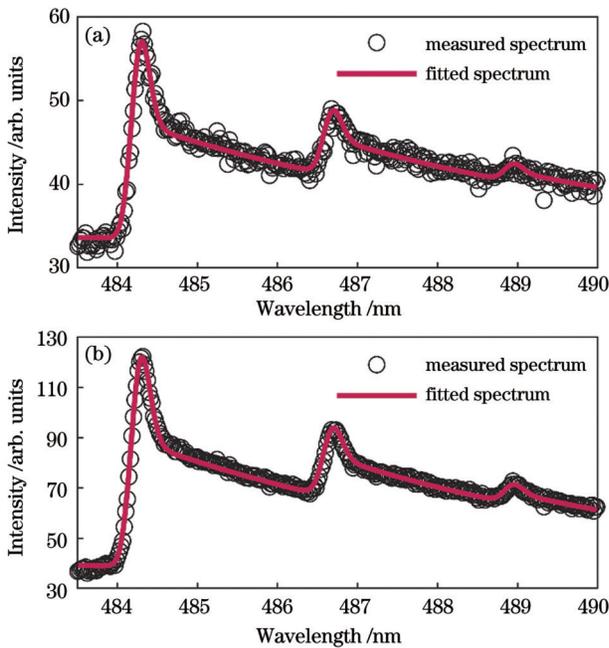


图 5 当激光能量为 100 μJ 时测量和拟合光谱的对比。(a) 样品温度为 30 $^{\circ}\text{C}$; (b) 样品温度为 200 $^{\circ}\text{C}$

Fig. 5 Comparison of measured and fitting spectra when laser energy is 100 μJ . (a) Sample temperature is 30 $^{\circ}\text{C}$; (b) sample temperature is 200 $^{\circ}\text{C}$

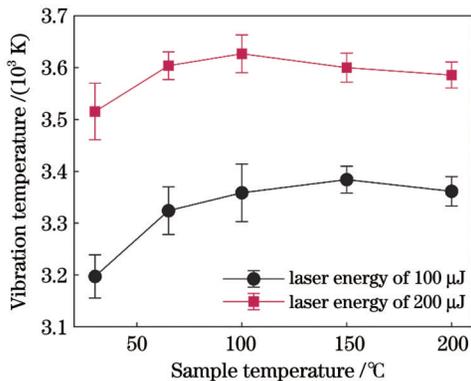


图 6 AIO 分子振动温度随样品温度的变化

Fig. 6 AIO molecular vibration temperature versus sample temperature

3.2 时间分辨的光谱

在 LIBS 中,激光烧蚀靶产生的等离子体是动态变化的^[28]。因此,为了更好地了解 Al 靶温度对 fs-LIBS 中 AIO 分子光谱的影响,需要获得 AIO 分子的时间分辨光谱。图 7 显示了 Al 靶温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 和 200 $^{\circ}\text{C}$ 时 AIO 分子谱带随延迟时间变化的规律。为了清晰地对比时间分辨光谱,图 8 给出了 Al 靶温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 和

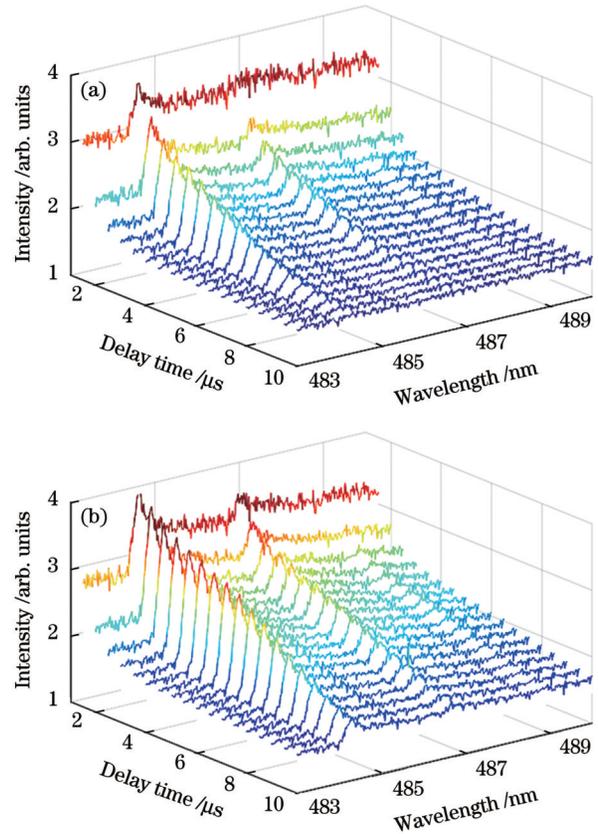


图 7 当激光能量为 100 μJ 时 AIO 分子的时间分辨光谱。(a) 样品温度为 30 $^{\circ}\text{C}$; (b) 样品温度为 200 $^{\circ}\text{C}$

Fig. 7 Time-resolved spectra of AIO molecules when laser energy is 100 μJ . (a) Sample temperature is 30 $^{\circ}\text{C}$; (b) sample temperature is 200 $^{\circ}\text{C}$

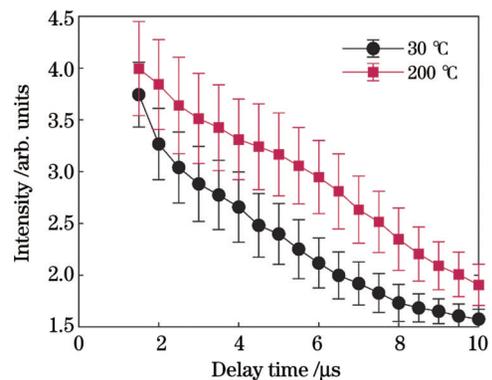


图 8 当激光能量为 100 μJ 时,不同样品温度下 AIO (0-0) 峰值强度随延迟时间的变化

Fig. 8 Peak intensity of AIO (0-0) versus delay time under different sample temperatures when laser energy is 100 μJ

200 °C 时 AlO(0-0) 峰值强度随着延迟时间变化的规律。可以看出, Al 靶温度的升高显著提高了 fs-LIBS 中 AlO 分子的光谱强度, 并延长了其寿命。因此, 相比低 Al 靶温度, 高 Al 靶温度下 AlO 时间积分的光谱更强, 如图 2 所示。随着 Al 靶温度的升高, 更多的 Al 原子处于激发态, 这增加了 AlO 分子的形成概率。同时, 对于 AlO 分子的生成反应, 提高 Al 靶温度会加快反应速率。这意味着在较高的 Al 靶温度下, 更多的 Al 原子能够与氧气快速反应, 从而生成更多的 AlO 分子。靶温度升高会导致激发态寿命的延长, 当 Al 原子被激发到高能级时, 它们可以通过自发辐射或非辐射传能的方式退激。在较高的 Al 靶温度下, 非辐射退激的速率相对较慢, 这使得激发态的寿命变长。因此, AlO 分子在较高温度下可以停留更长的时间, 这使得其光谱强度增强。

类似于时间积分的光谱, 通过拟合图 7 中的时间分辨的光谱数据, 获得了 fs-LIBS 中 AlO 时间分辨的振动温度, 如图 9 所示。可以看出, 相较于低 Al 靶温度 (30 °C), 高 Al 靶温度 (200 °C) 下 AlO 分子振动温度在各个延迟时间上均较高。特别是在较长的延迟时间内, 低 Al 靶温度下 AlO 分子振动温度的降低速度非常快。这是因为在高样品温度下, 激发态寿命相对较长。当激发态的 AlO 分子退激时, 其能量转移到振动模式上, 从而使分子的振动温度升高。同时, 高温条件下分子之间的碰撞频率增加, 这些碰撞可以引起能量传递, 使分子的振动能量增加。因此, 高样品温度下更高的碰撞频率增加了振动温度。另外, 在低样品温度下, AlO 分子的振动能级间隔及振动模式之间的能量差很小。因此, 能量转移到振动模式上的速度比较快, 导致振动温度的降低更迅速。然而, 在高样品温度下, 能量转移到振动模式上的速率比较慢, 振动温度相对较高。因此, 高 Al 靶温度下 fs-LIBS 中的 AlO 分子有较高的振动温度。

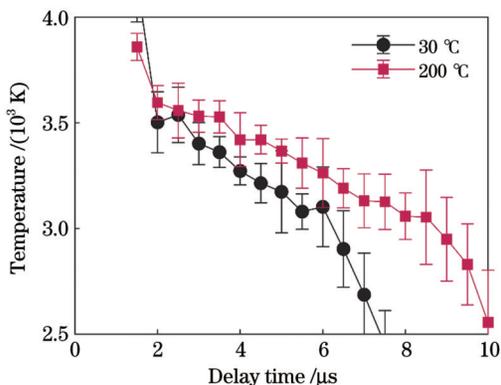


图 9 当激光能量为 100 μJ 时, 不同样品温度下 AlO 分子振动温度随延迟时间的变化

Fig. 9 Vibration temperature of AlO molecule versus delay time under different sample temperatures when laser energy is 100 μJ

4 结 论

探究了 fs-LIBS 中 Al 靶温度对 AlO 分子光谱的影响, 通过增加 Al 靶温度, 可以有效增强 fs-LIBS 中 AlO 分子的光谱信号。这是因为高温下 fs 激光能够更有效地激发靶材产生等离子体, 为分子激发提供了更多的电子和能量, 从而增加了 AlO 分子的生成和辐射概率。其次, 随着 Al 靶温度的增加, RSD 逐渐降低, 升高 Al 靶温度能够有效提高 AlO 分子光谱信号的稳定性。再次, 随着 Al 靶温度的升高, AlO 分子的振动温度也随之增加。这表明分子受到更强的热激发, 处于更高能量的状态, 分子的光谱强度和活性得到增加。另外, 增加靶材温度可以进一步增强分子的激发和辐射强度, 提高光谱信号强度并延长其持续时间。时间分辨的光谱显示, 高 Al 靶温度下 AlO 分子的寿命较长, 光谱信号强度较高。这表明在高 Al 靶温度下, AlO 分子能够停留更长的时间, 分子发射的强度和持续时间增加。因此, 通过调节 Al 靶温度, 可以优化 fs-LIBS 中 AlO 分子光谱的强度和振动温度, 进一步提高能量的利用率和分析的准确性。

参 考 文 献

- [1] Winefordner J D, Gornushkin I B, Correll T, et al. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(9): 1061-1083.
- [2] Carter S, Fisher A, Garcia R, et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and functional materials[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(11): 2114-2164.
- [3] Dell'Aglio M, Alrifai R, De Giacomo A. Nanoparticle Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy (NELIBS), a first review [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 148: 105-112.
- [4] Zhang N, Ou T X, Wang M, et al. A brief review of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Frontiers in Physics*, 2022, 10: 887171.
- [5] Song C, Gao X, Shao Y. Pre-ablation laser parameter effects on the spectral enhancement of 1064 nm/1064 nm dual-pulse laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Optik*, 2016, 127(8): 3979-3983.
- [6] Wang Q Y, Ge T, Liu Y T, et al. Effect of the lens-to-target distance on the determination of Cr in water by the electro-deposition method and laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(12): 2675-2683.
- [7] Guo K M, Chen A M, Xu W P, et al. Effect of sample temperature on time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *AIP Advances*, 2019, 9(6): 065214.
- [8] Guo Y M, Deng L M, Yang X Y, et al. Wavelet-based interference correction for laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(12): 2401-2406.
- [9] El Rakwe M, Rutledge D N, Moutiers G, et al. Analysis of time-resolved laser-induced breakdown spectra by mean field-independent components analysis (MFICA) and multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS) [J]. *Journal of Chemometrics*, 2017, 31(2): e2869.

- [10] 代玉银, 于丹, 李英华, 等. 不同空间约束壁数对激光诱导铜击穿光谱的影响[J]. 中国激光, 2022, 49(6): 0611001.
Dai Y Y, Yu D, Li Y H, et al. Effect of different numbers of spatial confinement walls on laser-induced Cu plasma spectra[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(6): 0611001.
- [11] 李文平, 周卫东. 溶液中 Ba 元素的水下单脉冲与正交双脉冲 LIBS 的比较研究[J]. 中国激光, 2019, 46(9): 0911003.
Li W P, Zhou W D. Comparative study of underwater single pulse and orthogonal double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of Barium element in solution[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(9): 0911003.
- [12] Hussain A, Tanveer M, Farid G, et al. Combined effects of magnetic field and ambient gas condition in the enhancement of laser-induced breakdown spectroscopy signal[J]. Optik, 2018, 172: 1012-1018.
- [13] Ikeda Y, Soriano J K, Wakaida I. Plasma emission intensity expansion of Zr metal and Zr oxide via microwave enhancement laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2023, 38(6): 1275-1284.
- [14] 曹宇, 康娟, 陈钰琦, 等. 高重复频率激光剥离-火花诱导击穿光谱中原子辐射的时域特性研究[J]. 中国激光, 2020, 47(6): 0611002.
Cao Y, Kang J, Chen Y Q, et al. Temporal profiles of atomic emissions in high-repetition-rate laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(6): 0611002.
- [15] 齐洪霞, 赵亮, 金川琳, 等. 样品温度对纳秒激光诱导铝等离子体光谱强度的影响[J]. 中国激光, 2019, 46(2): 0211002.
Qi H X, Zhao L, Jin C L, et al. Influence of sample temperature on spectral intensity of nanosecond laser-induced aluminum plasma [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(2): 0211002.
- [16] Labutin T A, Lednev V N, Ilyin A A, et al. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31(1): 90-118.
- [17] 于丹, 孙艳, 冯志书, 等. 通过圆偏振光提高飞秒激光诱导击穿光谱的发射强度[J]. 中国激光, 2021, 48(1): 0111001.
Yu D, Sun Y, Feng Z S, et al. Improving emission intensity of femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy by using circular polarization[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(1): 0111001.
- [18] Wang Q Y, Dang W J, Jiang Y F, et al. Emission enhancement of femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy using vortex beam[J]. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 2022, 55(9): 095402.
- [19] He X Y, Chen B Q, Chen Y Q, et al. Femtosecond laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy and its application to the elemental analysis of aluminum alloys[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33(12): 2203-2209.
- [20] Wang Y Z, Cheng X Z, Shao J F, et al. The damage threshold of multilayer film induced by femtosecond and picosecond laser pulses [J]. Coatings, 2022, 12(2): 251.
- [21] Chen Y T, Liu Y T, Wang Q Y, et al. Effect of laser polarization on molecular emission from femtosecond LIBS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2022, 37(1): 82-88.
- [22] Gaft M, Nagli L, Gornushkin I, et al. Review on recent advances in analytical applications of molecular emission and modelling[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2020, 173: 105989.
- [23] Wang Q Y, Chen A M, Xu W P, et al. Effect of lens focusing distance on AIO molecular emission from femtosecond laser-induced aluminum plasma in air[J]. Optics & Laser Technology, 2020, 122: 105862.
- [24] 郭连波, 郝荣飞, 郝中骥, 等. 激光诱导 AIO 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁光谱研究[J]. 物理学报, 2013, 62(22): 224211.
Guo L B, Hao R F, Hao Z Q, et al. Study on laser-induced $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ transition spectrum of AIO radical[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(22): 224211.
- [25] Liu Y T, Wang Q Y, Jiang L Y, et al. Femtosecond laser-induced Cu plasma spectra at different laser polarizations and sample temperatures[J]. Chinese Physics B, 2022, 31(10): 105201.
- [26] Ujihara K. Reflectivity of metals at high temperatures[J]. Journal of Applied Physics, 1972, 43(5): 2376-2383.
- [27] Parigger C G, Hornkohl J O. Computation of AIO $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ emission spectra[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, 81(1): 404-411.
- [28] 王俊, 钟建英, 柯伟, 等. 环境气压对激光诱导等离子体内靶材元素与空气元素光谱时间分辨特性的影响[J]. 中国激光, 2023, 50(5): 0511001.
Wang J, Zhong J Y, Ke W, et al. Effect of ambient pressure on spectral time resolution characteristics of target and air elements in laser-induced plasma[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(5): 0511001.

Effect of Sample Temperature on Spectra of AIO Molecules in Femtosecond Laser-Induced Al Plasma

Dai Yuyin¹, Sun Yan², Feng Zhishu³, Yu Dan^{2*}, Chen Anmin^{4**}, Jin Mingxing^{4***}

¹Nuclear Medicine Department, Bethune First Hospital, Jilin University, Changchun 130021, Jilin, China;

²Basic Aviation College, Air Force Aviation University, Changchun 130022, Jilin, China;

³Aviation Operations Service College, Air Force Aviation University, Changchun 130022, Jilin, China;

⁴Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China

Abstract

Objective Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a spectroscopic technique that uses laser-induced plasma. In recent years, research has focused on spectral-enhancement techniques aimed at improving the detection sensitivity and resolution of LIBS. During LIBS analysis, the sample temperature can influence the intensity and shape of the observed spectral signals. Increasing the sample temperature increases the thermal motion of atoms, ions, and molecules within the sample, thereby increasing the probability of excitation and emission and ultimately enhancing the intensity of the spectral signals. Moreover, the sample temperature can affect

the excited-state lifetimes of the elements, which influences the spectral signals. Different elements have different excited-state lifetimes, and changing the sample temperature can alter the width, shape, and position of the spectral peaks. With the advancement of laser technology, femtosecond (fs)-pulsed lasers have been introduced in LIBS research, offering several advantages over traditional nanosecond LIBS. Owing to the extremely short pulse duration of femtosecond lasers, they can reduce background noise interference and improve the spectral signal resolution compared to nanosecond pulses. The energy of femtosecond pulses is highly concentrated and short-lived, resulting in minimal heat and energy transfer to the sample. Thus, using femtosecond lasers for spectroscopic analysis does not damage or alter the sample, making them particularly suitable for samples with low tolerance. Spark-induced background signal interference, which often occurs in nanosecond LIBS, is reduced or avoided in fs-LIBS owing to the shorter pulse duration of femtosecond lasers. Furthermore, in nanosecond LIBS, longer pulse widths can lead to secondary heating of the plasma and plasma with a higher temperature, where atoms or ions dominate and molecules tend to dissociate. In contrast, femtosecond lasers generate plasma at a lower temperature, making it more favorable for molecular formation. Although numerous studies have explored the effect of the sample temperature on LIBS, there is limited research on the influence of the sample temperature on the molecular spectra of fs-LIBS. Therefore, this study aims to investigate the effect of the sample temperature on the AIO molecular band spectrum in Al plasma excited by femtosecond pulses.

Methods The experimental setup of the fs-LIBS system comprises femtosecond laser system, laser energy attenuator, beam focusing system, sample heating and motion system, spectral acquisition system, and data acquisition and analysis system. Femtosecond laser system utilizes a Ti:Sapphire femtosecond amplifier. Laser energy attenuation is achieved using a half-wave plate and Glan polarizer. The lens has a focal length of 100 mm. The sample is heated using a proportion-integration-differentiation (PID) temperature-controlled heating table, and motion control is accomplished using a three-dimensional motorized stage. The spectral acquisition system comprises a spectrometer and an intensified charge coupled device (ICCD) camera. The data acquisition and analysis system primarily includes a computer used for collecting and processing the measured spectral data. During the experiment, the sample temperature is initially increased using a heating stage, and then a femtosecond laser is focused on a pure aluminum target to produce plasma. Simultaneously, the motorized stage moves the heating stage and aluminum target to ensure laser ablation on a fresh sample surface. The plasma emission is collected by a lens and guided into the spectral detection system through an optical fiber. The acquired signals are transmitted to a computer. The experiment is conducted under atmospheric conditions.

Results and Discussions First, a comparison is made of the ablative effects of femtosecond lasers on Al targets with three initial sample temperatures: 30, 100, and 200 °C. The measurements focus on the AIO molecular spectral band from the $B^2\Sigma^+$ to the $X^2\Sigma^+$ transition. The experimental results show that at two laser energies (100 μJ and 200 μJ), the Al targets heated to 100 °C and 200 °C yield stronger AIO spectra compared to the spectra from the Al target at 30 °C. To understand the influence of the Al target temperature on the AIO molecular spectrum in detail, the experiment records the intensity of the AIO (0-0) peak as a function of the Al target temperature under laser energies of 100 μJ and 200 μJ . The intensity of the AIO (0-0) peak increases monotonically with the increasing Al target temperature. This result indicates that using a lower laser energy and higher target temperature makes it possible to achieve the emission of molecules in laser-induced plasma at the same or even stronger levels. This implies that at higher target temperatures, stronger molecular emissions can be obtained with a lower laser energy, potentially affecting the optimization and application of laser-induced plasma spectroscopic analysis techniques. To further understand the effect of the Al target temperature on the AIO molecular spectrum in fs-LIBS, it is necessary to consider the influence of the sample temperature on the vibrational temperature of the AIO molecules. The experimental results demonstrate that the vibrational temperature of the AIO molecules increases with the Al target temperature. Clearly, greater laser energy produces stronger plasma, resulting in higher vibrational temperatures for the AIO molecules within the plasma. Moreover, in LIBS, the plasma generated by the laser ablation of a target changes dynamically. Therefore, a time-resolved spectroscopic analysis of the AIO molecules is essential to better understand the influence of the Al target temperature on the AIO molecular spectrum in fs-LIBS. The experimental results reveal that increasing the Al target temperature significantly enhances the spectral intensity and prolongs the lifetime of the AIO molecules in fs-LIBS. Thus, the time-integrated spectra of AIO at higher Al target temperatures are stronger than those at lower Al target temperatures.

Conclusions This study investigates the influence of the Al target temperature on the AIO molecular spectrum in fs-LIBS. Increasing the Al target temperature effectively enhances the spectral signal of AIO molecules in fs-LIBS. This is because, at higher temperatures, the femtosecond laser can more efficiently excite the target material, leading to the generation of more electrons and greater energy for molecular excitation, thereby increasing the production and emission of AIO molecules. Furthermore, as the Al target temperature increases, the vibrational temperature of the AIO molecules also increases. This indicates that the molecules are subjected to higher thermal excitation and exist in higher energy states, which increases their spectral intensity and activity. Moreover, increasing the target temperature further enhances the molecular excitation and emission processes, thereby increasing the intensity and duration of the spectral signals. Time-resolved spectroscopy reveals that the AIO molecules exhibit longer lifetimes and higher spectral intensities at higher Al-target temperatures. This suggests that at higher Al target temperatures, AIO molecules can remain in an excited state for longer time, thereby increasing the intensity and duration of the molecular emission. Therefore, by adjusting the Al target temperature, the spectral intensity and vibrational temperature of AIO in fs-LIBS can be optimized, thereby improving energy utilization and analytical accuracy.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; femtosecond laser; molecular spectrum; sample temperature; AIO