

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
LAZERINIŲ TYRIMŲ CENTRAS

Julius Skruibis

**Femtosekundinio lazerio impulsų voromis indukuotos plazmos stikle spektroskopinių
tyrimų optimizavimas**

Magistratūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinės technologijos
studijų programa

Studentas

Julius Skruibis

Darbo vadovė

Doc. Dr. Ona Balachninaité

Centro direktorius

Doc. Aidas Matijošius

Vilnius 2020

Turinys

Įvadas.....	4
1. Teorijos apžvalga.....	5
1.1. Femtosekundinių impulsų ir medžiagos sąveikos principai	5
1.1.2 Netiesinė fotojonizacija	5
1.1.3. Griūtinė jonizacija	6
1.1.4. Sugertis plazmoje dėl laisvųjų krūvininkų (Drude modelis).....	7
1.1.5. Plazmos defokusavimas.....	8
1.1.6. Medžiagos pažeidimas naudojant ultratrumpuosius impulsus	8
1.2. Skaidrių terpių apdirbimas naudojant femtosekundinius impulsus.....	9
1.3. Lazeriu indukuotos plazmos spektroskopija (LIPS).....	10
1.3.1. LIPS principas	10
1.3.2. LIPS sistemas sudarantys komponentai	11
1.4. Daugelio impulsų LIPS	11
1.4.1. Delsos tarp impulsų voroje įtaka	12
1.4.2. Žadinančių impulsų energijų santykio voroje įtaka LIPS signalui.....	14
1.5. Impulsų skaičiaus įtaka pašalintos medžiagos kiekiui	15
1.6. Bandinio temperatūros įtaka LIPS signalui	15
2. Eksperimento metodika	16
2.1. Eksperimento schema	16
2.2. Lazerinė sistema	18
2.3. Aparatūrinė įranga	19
3. Eksperimento rezultatai	20
3.1. Plazmos žadinimo algoritmai	22
3.2. Plazmos signalas žadinant skirtingais režimais	23
3.3. LIPS signalo kitimo dinamikos priklausomybė nuo skenavimo greičio ir bandinio aplinkos.....	24
3.4. Pavieniais ir impulsų voromis indukuotos plazmos signalų palyginimas	26

3.5. Energijų santykio optimizavimas tarp impulsų voroje.....	27
3.6. Delsos tarp impulsų voroje optimizavimas	28
3.7. Bandinio pradinės temperatūros optimizavimas.....	30
3.8. Optimaliausi parametrai spektroskopinių tyrimų stikle atlikimui femtosekundinio lazerio impulsų voromis	32
4. Pagrindiniai rezultatai ir išvados	33
5. Publikacijos ir rezultatų sklaida mokslinėse konferencijose	35
Literatūros Sąrašas.....	36
Santrauka	39
Summary.....	40

Ivadas

Vienas iš pagrindinių apribojimų įprastoje lazeriu indukuotos plazmos spektroskopijoje (LIPS) yra mažas LIPS detektavimo jautris [1]. Palyginus su kitais metodais LIPS nusileidžia savo detektavimo jautriu [2]. Vienas iš siūlomų LIPS jautrio pagerinimo būdų yra dviejų impulsų arba impulsų voros (sekos) konfigūracijos naudojimas. Šios konfigūracijos tikslas yra pagerinti LIPS technologijos jautrį padidinant energijos perdavimo efektyvumą bandiniui ir iš jo pašalintai medžiagai, dėl ko padidėtų atomų sužadavimo iki sužadintos būsenos efektyvumas [3,4]. Daugelio impulsų konfigūracijos metodo naudojimas turėtų pagerinti LIPS technologijos analitines savybes, neprarandant šios technologijos patikimumo.

Įvairiuose moksliniuose darbuose buvo parodyta, kad dviejų impulsų LIPS konfigūracija yra labai efektyvus metodas siekiant pagerinti šios technologijos analitines savybes. Dviejų impulsų konfigūracijos naudojimas LIPS technologijoje pasižymi didesniais emisijos intensyvumais, žemesnėmis detekcijos ribomis, bei ilgesnį laiko tarpą vykstančia emisija [4,5]. Dviejų ir daugelio impulsų konfigūracijos suteikia daug laisvės laipsnių keičiant laiko intervalus tarp jų, energijų pasiskirstymą, bangos ilgį, impulsų trukmes ir kt. Taip pat LIPS technologija gali būti taikoma lazeriniam medžiagų apdirbimo proceso monitoringui. Vykdamas lazerinį apdirbimą yra svarbu nuolatos stebėti procesą ir jį kontroliuoti. Tokiu būdu galime identifikuoti ir koreguoti netikslumus, įvairias klaidas.

Medžiagų mikroapdirbimas ultratrumpaisiais lazerio impulsais išsiskiria savo greičiu, tikslumu, lankstumu ir daugeliu kitų pranašumų [6]. Kitaip nei ilgesnės trukmės lazerio impulsai, femtosekundiniai lazerio impulsai, suteikia galimybę pasiekti kur kas didesnę lazerinės spinduliuotės intensyvumą ($> 10^{15} \text{W/cm}^2$), išlaikant mažą impulso energiją. Netiesinė sugertis yra vienas iš procesų leidžiantis vykdyti mikroapdirbimą skaidrių medžiagų paviršiuje ar tūryje [6]. Femtosekundinių lazerių impulso trukmė yra trumpesnė nei elektronų-fononų sąveikos laikas, todėl medžiaga yra išgarinama greičiau nei energija yra perduodama likusiai medžiagai, o tai suteikia galimybę atlikti lazerinį mikroapdirbimą. Naudodamiesi šių parametrų suteikiamais privalumais galime pasiekti aukštesnę apdirbimo kokybę, ženklesnį efektyvumą, atsikartojamumą ir geriau valdyti procesą.

Proceso stebėjimas ir nuolatinis valdymas yra vienas iš svarbių uždavinių lazeriniam mikroapdirbimui, leidžiantis pasiekti norimas charakteristikas pramoniniams ir moksliniams tikslams [7]. Praktikoje naudojami įvairūs stebėjimo metodai: šiluminis [8], akustinis [9], elektroninis [10], optinis bei mišrūs [11]. Lazeriu indukuotos plazmos spektroskopija išsiskiria savo galimybe ne tik nustatyti bandinio cheminę sudėtį, bet ir kontroliuoti lazerinio apdirbimo kokybę [12].

Šio darbo tikslas - nustatyti pagrindinius parametrus ir dėsningumus, leidžiančius optimizuoti femtosekundinio lazerio impulsų voromis stikle indukuotos plazmos spektroskopinius tyrimus.

1. Teorijos apžvalga

1.1. Femtosekundinių impulsų ir medžiagos sąveikos principai

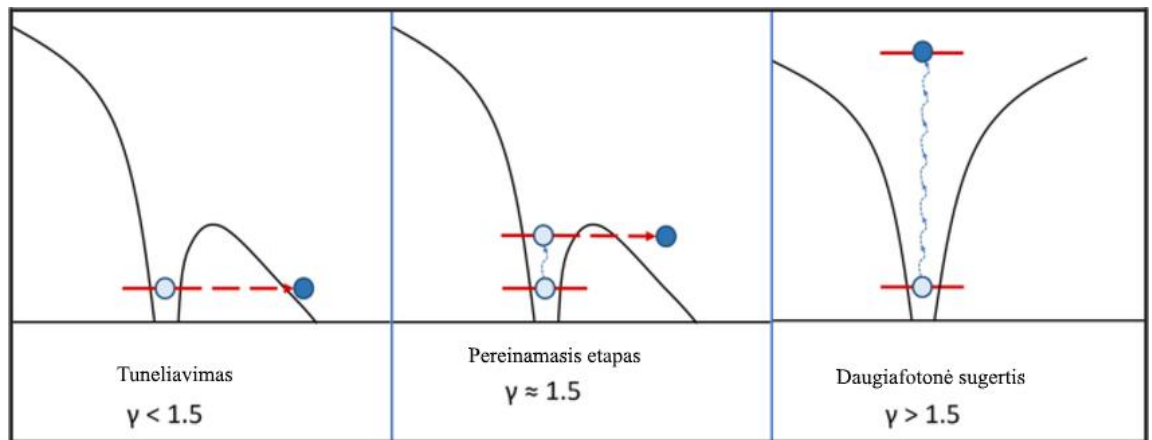
Medžiagą apšvietus lazerio spinduliuote, energija yra perduodama elektronams ir tai nepriklausys nuo impulsų trukmės. Nuo impulsų trukmės priklausys kaip vyks energijos sugertis ir abliacijos procesas, jie smarkiai skiriasi trumpiems ($\sim > 1\text{ps}$) bei ultratrumpiems ($\sim < 1\text{ps}$) impulsams. Sugertis vyksta pagal tiesinius dėsnius ir yra apibūdinama Bero-Lamberto (angl. Beer-Lambert) dėsniu, kai impulsai yra nanosekundžių trukmės. Dėl ypač didelio intensyvumo ultratrumpųjų impulsų sąveikos su medžiaga metu sugertis yra nulemiama įvairių netiesinių procesų. Femtosekundinės lazerinės abliacijos metu, smūginė elektronų jonizacija ir jonizacija dėl stipraus elektrinio lauko (fotojonizacija) yra pagrindiniai procesai, dėl kurių atsiranda laisvieji elektronai. Lazerinės abliacijos ir sugerties procesai dielektrikams ir metalams skiriasi. Energija yra sugerama dėl atvirkštinės stabdomosios spinduliuotės reiškinių (vok.: Bremsstrahlung), kuris pasireiškia dėl laisvųjų elektronų esančių metaluose. Valentinės juostos elektronai sugeria fotonus dielektrikuose. Elektronai išspinduliuoja fotoną ir grįžta į pradinę būseną, jei neturi pakankamai energijos, kad galėtų pasiekti kitą lygmenį laidumo juostoje. Dėl šio proceso, dielektrikų abliacijai naudojant lazerio spinduliuotę reikalingas daug didesnis spinduliuotės intensyvumas [13].

1.1.2 Netiesinė fotojonizacija

Tiesioginis lazerinės spinduliuotės sugerties sukeltas elektronų sužadinimas yra siejamas su fotojonizacija. Vienam fotonui neužtenka energijos sužadinti skaidrios medžiagos elektronus iš valentinės juostos į laidumo, todėl elektronai turi sugerti daugiau nei vieną fotoną, kad galėtų pasiekti laidumo juostą. Lazerio spinduliuotės dažnis ir intensyvumas apsprendžia, kuris iš procesų nulems fotojonizaciją: daugiafotonės ar tuneliavimo jonizacijos. L.V. Keldyšas (angl. Keldysh) parodė, kad šie reiškiniai gali būti aprašomi naudojantis ta pačia struktūra [14].

Tuneliavimo efektas pasireiškia ir sukelia fotojonizaciją, kai lazerinės spinduliuotės laukas yra stiprus, o dažnis žemas. Intensyvia lazerio spinduliuote apšvietus medžiagą, stiprus elektrinis lazerio spinduliuotės laukas susilpnina atominį Kuloninį (angl. Coulomb) lauką, dėl kurio valentiniai elektronai yra išlaikomi aplink atomą. Jei elektrinis laukas yra užtektinai stiprus, Kuloninis laukas

bus susilpnintas ir elektronai galės tuneliuoti pereiti potencialinį barjerą ir atsiskirti nuo atomo (1 pav. kairėje).



1 pav. Procesai vykstantys esant skirtingoms Keldyšo parametro vėrtėms [14]

Jei lazerio spinduliuotės dažnis yra didesnis (bet ne per didelis, kad vyktų pavienių fotonų sugertis) elektronas vienu laiko momentu sugeria daug fotonų ir tokiu būdu vyksta netiesinė jonizacija (1 pav. dešinėje). Elektronas gali pereiti iš valentinės į laidumo juostą dėl daugiafotonės sugerties, tik jei sugertų fotonų suminė energija bus didesnė nei medžiagos draustinių juostų tarpas.

Parametras, apibūdinantis koks procesas vyks medžiagoje, yra Keldyšo parametras:

$$\gamma = \frac{\omega}{e} \left[\frac{m c n \varepsilon_0 E_g}{I} \right]^{1/2} \quad (1)$$

kur ω yra lazerinės spinduliuotės dažnis, I – lazerinės spinduliuotės intensyvumas fokusavimo plokštumoje, m ir e – redukuota elektrono masė ir krūvis, c – šviesos greitis, n – medžiagos lūžio rodiklis, E_g – medžiagos draustinių juostų tarpas, o ε_0 – dielektrinė skvarba.

Jei šio parametro vėrtė didesnė nei 1,5, daugiafotonė sugertis bus dominuojantis procesas fotojonizacijos metu, jei parametras mažesnis už 1,5, tada tuneliavimo procesas dominuos. Kitu atveju fotojonizacija vyks dėl abiejų šių procesų (1 pav. vidurinė dalis).

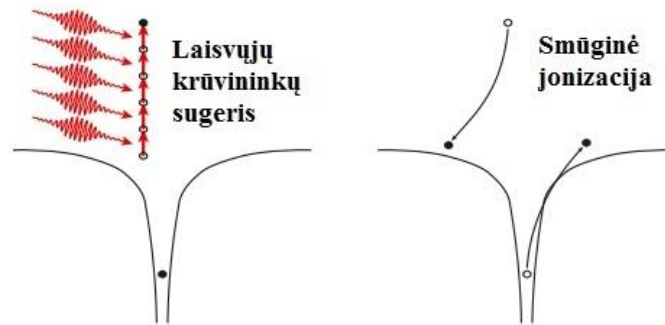
1.1.3. Griūtinė jonizacija

Krūvininkų sugertį ir smūginę jonizaciją apibūdina griūtinė jonizacija. Laidumo juostoje esantys elektronai tiesiškai sugeria fotonus ir peršoka į aukštesnius laidumo juostos energinius lygmenis. Šiuose lygmenyse esantiems elektronams būdinga apytiksliai 1fs relaksacijos trukmė, tai reiškia, kad susidūrimų dažnis yra didelis, dėl šios priežasties laisvųjų krūvininkų sugertis yra efektyvi [15]. Elektrono energija perkopia mažiausią laidumo juostos energiją dydžiu, kuris yra lygus energiam

taip, kai sugeria x fotonų, x – mažiausias skaičius tenkinantis $x\hbar\omega \geq E_g$. Tik turėdami pakankamai energijos elektronai gali smūginės jonizacijos metu jonizuoti kitą elektroną, esantį valentinėje juostoje (2 pav. dešinėje). Tokio proceso metu susidaro pora elektronų, kurie yra netoli laidumo juostos minimalios vertės. Kiekvienas šių elektronų gali sugerti energiją iš fotonų dėl laisvųjų krūvininkų sugerties ir sukaupti pakankamai energijos smūginės jonizacijos principu sužadinti dar daugiau elektronų iš valentinės juostos. Kai lazerio spinduliuotė yra pastovi, elektronų tankis didėja laidumo juostoje:

$$\frac{dN}{dT} = \eta N \quad (2)$$

η - griūtinės jonizacijos koeficientas.



2 pav. Griūtinės jonizacijos principinė schema [15]

Elektronų buvimas laidumo juostoje yra būtina sąlyga griūtinėi jonizacijai prasidėti. Elektronai laidumo juostą gali pasiekti dėl šiluminio sužadavimo, priemaišinėse srityse, kurios yra lengvai jonizuojamos, arba dėl fotosužadavimo, kurį sukėlė tuneliavimo bei daugiafotonės sugerties procesai.

1.1.4. Sugertis plazmoje dėl laisvųjų krūvininkų (Drude modelis)

Lazerio spinduliuotė gali būti stipriai sugeriama sąveikaudama su plazma, kai plazmos tankis pasiekia kritinę vertę. Drudės (angl. Drude) modelis yra naudojamas norint įvertinti plazmos sugertį. Plazmos tankis N didėja tol, kol plazmos dažnis pasiekia lazerio generacijos dažnį – sugertis smarkiai sustiprėja:

$$\omega_p = \left[\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \right]^{1/2} \quad (3)$$

ω_p – plazmos dažnis.

Sugerties koeficientas:

$$\kappa = \frac{\omega_p^2 \tau}{c(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (4)$$

ω - lazerio dažnis, τ - Drudės relaksacijos trukmė (įprastai apie 0,2fs) [16].

1.1.5. Plazmos defokusavimas

Lazerio spinduliuotės sąveikos su plazma metu gali pasireikšti ne tik stipri sugertis, bet ir lazerio pluošto defokusacija, dėl laisvųjų elektronų neigiamo poveikio lūžio rodikliui. Erdvinis elektronų tankio skirstinys atitinka erdvinį pluošto intensyvumo pasiskirstymą – didžiausias pluošto centre ir mažėja link periferijos. Toks elektronų plazmos skirstinys formuoja sklaidomąjį lęšį, o lazerio pluoštas yra sklaidomas.

Šis reiškinys užkerta galimybę pasireikšti savifokusavimo procesui. Laisvųjų elektronų skaičius auga didėjant lazerio spinduliuotės intensyvumui. Lūžio rodiklis bus paveiktas neigiama linkme, kai plazmos tankis pasieks $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ vertę [17]. Šis procesas apriboja intensyvumą užkirsdamas kelią savifokusavimui ir yra svarbus kontinuumo generavime.

1.1.6. Medžiagos pažeidimas naudojant ultratrumpuosius impulsus

Ultratrumpųjų impulsų atveju netiesinė sugertis yra realizuojama per trumpesnę laiko tarpą nei energija yra perduodama gardelei ir padidėja jos temperatūra [18]. Elektronų, esančių laidumo juostoje, temperatūra didėja žymiai sparčiau nei jie gali atšalti išspinduliuodami fononus, rekombinuojant su jonu ar difunduojant iš apšvitintos medžiagos. Ši priežastis lemia elektronų tankio didėjimą dėl griūtinės jonizacijos proceso, kol plazmos dažnis tampa kritiniu [19]. Augant plazmos tankiui taip pat didėja lazerio spinduliuotės sugertis dėl laisvųjų krūvininkų sugerties. Tik visiškai pasibaigus lazerio impulso sąveikai su medžiaga energija yra perduodama iš elektronų į gardelę. Toks greitas lazerio impulso energijos perdavimas, vyksta kur kas greičiau nei šiluminė difuzija, sukeldamas medžiagos pašalinimą (abliaciją) paviršiuje ir pažeidimus gilesniuose sluoksniuose.

Naudojant impulsus trumpesnius nei keletas pikosekundžių fotojonizacija yra pagrindinis procesas kuriantis elektronus laidumo juostoje. Pirmaisiais lazerio spinduliuotės ir medžiagos sąveikos momentais pirmieji laisvieji elektronai yra sukuriami dėl fotojonizacijos, kurie vėliau sukelia griūtinę jonizaciją [19]. Šis jonizacijos procesas ultratrumpųjų impulsų pažaidą daro

nepriklausomą nuo medžiagos defektų lyginant su ilgesniais impulsais, o tai leidžia daug tiksliau įvertinti pažaidos slenkstį naudojant ultratrumpus impulsus [20]. Ultratrumpųjų impulsų ir medžiagos sąveikos metu fotojonizacija yra pagrindinis procesas, sukuriantis pakankamą plazmos tankį ir generuojantis pažeidimus medžiagoje [19].

Pažeidimai, suformuoti naudojant femtosekundinius ar trumpesnius impulsus, pasižymi didesniu atsikartojamumu ir tikslesne struktūra palyginus su pažeidimais, suformuotais tomis pačiomis sąlygomis tik naudojant ilgesnius impulsus [21]. Šis tikslumas pasiekiamas dėl tiksliai sukeltos griūtinės jonizacijos, kurią inicijuoja fotojonizacija. Taip pat naudojant trumpus impulsus užtenka mažiau energijos nei naudojant ilgus, nes trumpų impulsų atveju pasiekiami kur kas didesni intensyvumai reikalingi pažeidimams suformuoti. Medžiagai perduodama mažiau energijos, kas leidžia pasiekti didesnį lazerinio apdirbimo tikslumą. Tiksliai įvertinama pažaida bei jos slenkstis, valdomas lazerinio apdirbimo greitis ir kiti privalumai daro ultratrumpųjų impulsų lazerines sistemas itin patraukliais apdirbimo įrankiais.

1.2. Skaidrių terpių apdirbimas naudojant femtosekundinius impulsus

Dėl labai mažos sugerties skaidriose terpėse reikia naudoti didelio intensyvumo lazerinius impulsus. Dėl trumpų impulsų sąveikos su medžiaga ypatumų nepasireiškia šiluminiai procesai, kurie leidžia vykdyti apdirbimą. Abliacijos procesas šiuo atveju yra inicijuojamas didelio intensyvumo spinduliuotės sukelta jonizacija medžiagos defektuose, kurie yra lengviau jonizuojami ir gali sukurti laisvuosius krūvininkus.

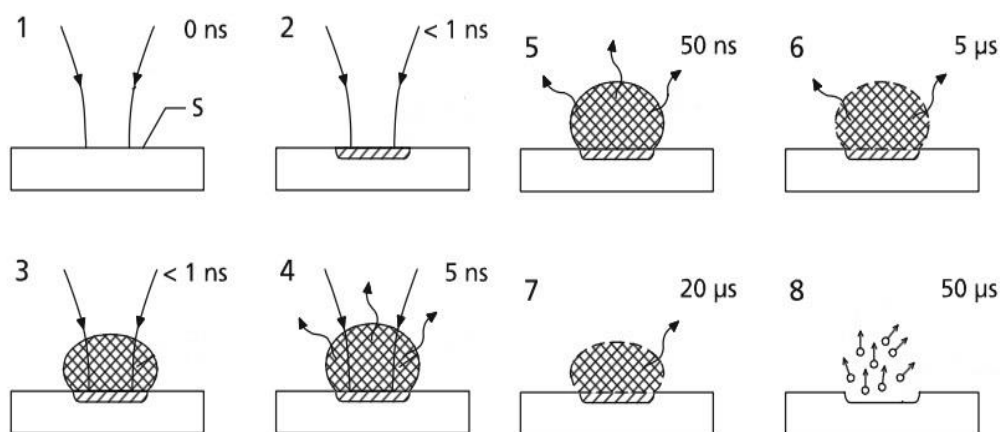
Vykdamt medžiagos abliaciją femtosekundiniais lazerio impulsais vyraujantys medžiagos šalinimo mechanizmai yra Kulono (angl. Coulomb) sprogimas ir garinimas. Pirmasis mechanizmas dominuoja esant neintensyviai spinduliuotei arti abliacijos ribos. Iš bandinio išlėkę elektronai sukuria elektrinį lauką tarp išlėkusių elektronų ir jonizuotų atomų bandinyje. Toks skirtumas tarp krūvių atsiranda, jei elektronų sugerta energija viršija Fermi energiją – elektronų ryšio ir jų pašalinimo iš medžiagos darbo funkcijos sumą. Elektronų energijai viršijus jonų ryšio energiją gardelėje, jonai yra pašalinami iš bandinio paviršiaus, tokiu būdu yra pašalinama keletas nanometrų medžiagos. Kai spinduliuotė yra intensyvi, medžiagos šalinimas pagrinde vyksta dėl garinimo.

Kulono sprogo atveju yra pašalinamas labai plonas medžiagos sluoksnis vieno impulso metu, o paviršius išlieka sąlyginai lygus. Medžiagos garinimo atveju pašalinamas kur kas didesnis medžiagos sluoksnis (maždaug eile didesnis). Taip stebima stipri proceso priklausomybė nuo paviršių pasiekiančių impulsų skaičiaus [22]. Garinimo proceso metu pašalintos medžiagos temperatūra apytiksliai lygi jos garavimo temperatūrai. Jonų srautų ir kinetinės energijos tyrimai parodė, kad

ultratrumpaisiais impulsais generuojama plazma pasižymi mažesniu kampiniu pasiskirstymu, o ilgesnių impulsų atveju pasižymi mažesniu energiniu skirstiniu [23]. Femtosekundiniais lazerio impulsais vykdomos abliacijos metu yra stebimas jonų ir elektronų dvigubas pasiskirstymas. Nešiluminė komponentė su didele energija atsiranda dėl erdvinio krūvio efekto. Vėliau stebima antroji komponentė, kurią sudaro didelės temperatūros jonai ir elektronai [24]. Pirmą komponentę turi didesnę priklausomybę nuo lazerio šviesos intensyvumo, tai patvirtina jos nešiluminę prigimtį. Dėl dviejų procesų vykstančių abliacijos metu plazma pasidalina į du sluoksnius. Vienas sudarytas iš didelės energijos elektronų ir smarkiai jonizuotų jonų, kita- iš neutralių atomų, mažos energijos elektronų ir silpnų jonų [25].

1.3. Lazeriu indukuotos plazmos spektroskopija (LIPS)

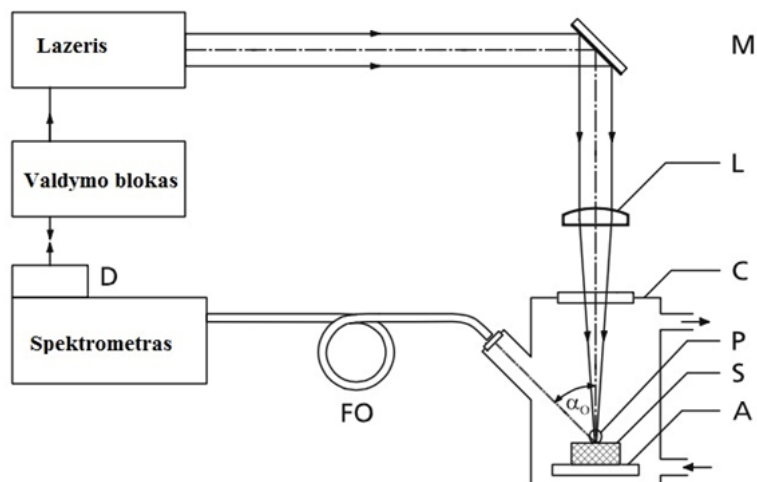
1.3.1. LIPS principas



3 pav. LIPS principinė schema [26]

Lazerio impulsas sufokusuojamas tiriamo bandinio paviršiuje (1), vyksta energijos perdavimas medžiagai (2), medžiaga garuoja (3), generuojama plazma (4), sužadintos medžiagos dalelės skleidžia specifinę spinduliuotę. Elementams būdingi ruožai išryškėja mažėjant plazmos temperatūrai (5-7). Spinduliuotė registruojama spektrometru. Sukuriamas paviršiaus pažeidimas (8) [26].

1.3.2. LIPS sistemas sudarantys komponentai

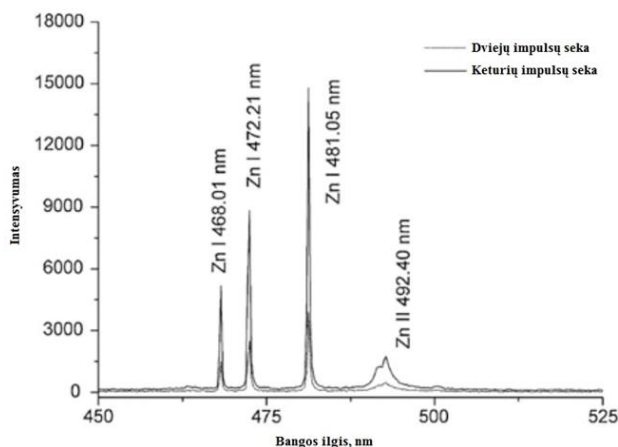


4 pav. Principinė LIPS sistema [26]

Lazerio pluoštas yra kreipiamas veidrodžiais (M), fokusuojamas į bandinio paviršių (S) lęšiu (L). Tiriamasis bandinys patalpinamas specialioje kameroje (C) ant padėklo (A), didelio intensyvumo lazerinė spinduliuotė indukuoja plazmą (P), kuri yra stebima kampu (α_0) ir nukreipiama į šviesolaidį, kuriuo pasiekia spektrometrą. Spektrometras registruoja plazmos spektrą ir išsaugo jį tolimesniam apdorojimui. Valdymo įrenginys valdo lazerį ir spektrometrą, kad spektras būtų fiksuojamas tik plazmos gyvavimo metu [26].

1.4. Daugelio impulsų LIPS

R. Noll su kolegomis [27] buvo pirmasis atlikęs eksperimentus su daugelio impulsų LIPS sistemomis. Eksperimentai buvo atliekami naudojant plieno bandinius, užfiksuotas žymus signalo pagerėjimas lyginant su signalu gautu naudojant vieno impulso LIPS sistemą.



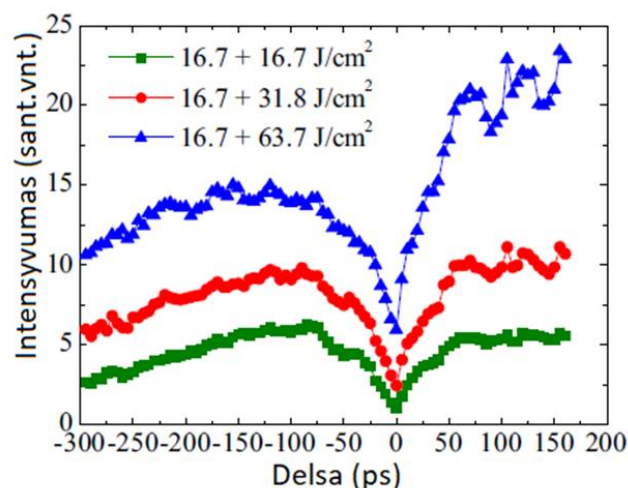
5 pav. Zn bandinio indukuotos plazmos spektras dviejų ir keturių lazerio impulsų atveju [28]

LIPS tinkamumas spektrinei analizei buvo tiriamas G. Galbacs ir jo grupės [28]. Naudojant Nd:GGG lazerį, generuojantį 1055nm bangos ilgio ir 18 μJ impulsus. Fokusavimui pasirinktas mikroskopo objektyvas ($f=22\text{mm}$). Įvairių metalų bandiniai buvo tiriami naudojant 24 impulsų seką. Apibendrinti rezultatai leido autoriams pateikti išvadas, kad LIPS signalas sustiprėja naudojant daugelio impulsų LIPS metodiką (5 pav.). Stiprėjimas didėja didėjant impulsus sudarančių dedamųjų skaičiui. Tam tikrais atvejais šis sustiprėjimas pasiekė šimtus kartų. Buvo daroma prielaida, kad naudojant daugelio impulsų LIPS metodiką gali sustiprėti ir triukšmai taip sumažinant metodo patikimumą, tačiau ši prielaida nepasitvirtino.

1.4.1. Delsos tarp impulsų voroje įtaka

Keletas skirtingų teorijų naudojama aiškinant daugelio impulsų LIPS signalo sustiprėjimą. Dažnai yra teigiama, kad padidėjęs charakteringų plazmos spektro linijų intensyvumas yra susijęs su lazerio šviesos ir medžiagos bei plazmos sąveika. Daugkartinis plazmos temperatūros didinimas, plazmos tankio kitimas gali įtakoti signalo sustiprėjimą ir priklausyti nuo delsos tarp pavienių impulsų voroje.

Naudojant lygiagrečios konfigūracijos, dviejų impulsų LIPS sistemą yra stebimas nedidelis signalo augimas mažinant delsos trukmę tarp impulsų. Tačiau delsos vertei pasiekus apie 100ps signalo intensyvumas ima vis greičiau silpnėti, kol pasiekia mažiausią vertę, kuri atitinka impulsų sutapatinimą (6 pav.) t.y. abu impulsai (50fs trukmės) bandinio paviršių pasiekia vienu metu. Vėl didinant impulsų išskyrimą yra stebimas signalo augimas [29].



6 pav. Cu I spektro linijos priklausomybė nuo delsos tarp impulsų esant skirtingoms impulsų energijų konfigūracijoms [29]

Taigi, emisijos intensyvumas priklauso nuo antrojo impulso sąveikos su bandinio paviršiumi. Pirmasis impulsas veikia kaip paruošiamasis, jis išlydo bandinio paviršių. Kiek vėliau bandinio

paviršių pasiekęs antrasis impulsas sąveikaus su skystoje būsenoje esančia medžiaga ir bus daug efektyviau jos sugeriamas. Dėl šios priežasties generuojamo plazmos signalo intensyvumas bus didesnis, taip pat padidės pašalintos medžiagos tūris.

Pagrindinis veiksnys, stiprinantis signalą dviejų impulsų LIPS sistemoje, yra antrasis impulsas ir jo delsa pirmojo impulso atžvilgiu. Antrajam impulsui pasiekus bandinį, kai jau yra susiformavusi plazma, jis bus stipriai sugeriamas joje ir smarkiai pakels jos temperatūrą, o tai sustiprins plazmos signalą. Šis signalo sustiprėjimas didės tol, kol plazmos debesėlio plotas susilygins su pluošto plotu sąsmaukoje. Tokiu atveju sugertis plazmoje pasieks maksimumą ir signalo stiprėjimas įsisotins. Toliau didinant delną tarp impulsų plazma sugers visą antrojo impulso energiją ir signalo intensyvumas išliks pastovus. Jei delsos trukmė tarp impulsų viršys plazmos gyvavimo trukmę bus stebimas staigus signalo susilpnėjimas.

Eksperimentiniais bandymais buvo tiriama daug įvairių parametrų galinčių daryti įtaką signalo stiprinimui: 1) pluoštų konfigūracija (lygiagreti, ortogonali); 2) lazerio impulso energija ir energijų tarp impulsų pasiskirstymas; 3) plazmos dinamika ir evoliucija; 4) susidariusių kraterių morfologija; 5) gauto spektro charakteristikos; 6) elektronų temperatūra ir tankis; 7) signalo ir triukšmo santykis. Bendras signalo stiprėjimą lemiančių parametrų vaizdas yra sudėtingas ir negali būti paaiškinamas keliomis pastabomis, reikia atsižvelgti į kiekvieną iš jų individualiai [30].

Siekiant apibendrinti keletą parametrų, galima išskirti: 1) pirmasis lazerio impulsas sukuria plazmą, o antrasis sklinda žemesnio slėgio aplinkoje. Tokių sąlygų sudarymas primena lazerinę abliaciją vakuume. Žemesnio slėgio zonos sukūrimas leidžia sumažinti tokių elementų, kaip deguonis ar azotas, poveikį signalui; 2) plazmos debesėlio dydis taip pat padidėja daugelio impulsų atveju. Taip pat padidėja karštos plazmos sritis lyginant su rezultatais gautais naudojant vieną impulsą; 3) spektrinių linijų intensyvumo didėjimas taip pat siejamas su padidėjusiu pašalintos medžiagos tūriu. Pašalintos medžiagos tūrio padidėjimą lemia sumažėjusio slėgio zonos susidarymas. Dėl šios priežasties pagerėja daugelio impulsų LIPS sistemų analitinės galimybės; 4) kai kuriose daugelio impulsų LIPS konfigūracijose pastebimas joninių spektro dedamųjų linijų sustiprėjimas. Toks sustiprėjimas priklauso nuo delsos tarp impulsų voroje, nes jonų ir neutralių atomų sužadinimo charakteringosios trukmės skiriasi; 5) pakartotinis plazmos pašildymas taip pat gali smarkiai paveikti signalo stiprumą. Šis procesas turi didžiausią indėlį esant labai trumpoms delsomis tarp impulsų; 6) žadinimo energija taip pat koreliuoja su signalo pagerėjimu daugelio impulsų atveju [30].

Mokslininkai Semerok ir Dutouquet [31] tyrė lazerinės abliacijos ir plazmos pakartotinio pakaitinimo priklausomybes nuo ultratrumpųjų impulsų delsos trukmės (t). Eksperimentai buvo atliekami su Al ir Cu bandiniais. Trys pagrindiniai lazerinio apdirbimo režimai buvo išskirti: 1) be plazmos ekranavimo, $t < 1\text{ps}$; b) tarpinis režimas, $1\text{ps} < t < 10\text{ps}$; c) visiškas plazmos ekranavimas, $10\text{ps} < t < 250\text{ps}$. Autoriai pateikia išvadas, kad norint pasiekti didžiausią signalo sustiprėjimą dėl pakartotinio plazmos pakaitinimo delsos trukmės turėtų būti parenkamos tarp 100ps ir 200ps. Delsos trukmėms $< 1\text{ps}$, kiauymės bandinyje yra formuojamos panašiai kaip vieno impulso su tokia pačia energija. Delsos trukmei didėjant ir pasiekus 1-10ps, pasireiškia antrojo impulso įnašas į kiauymės formavimą. Kai delsos trukmės viršija 10ps, pasireiškia stiprus plazmos ekranavimas. Buvo padaryta išvada, kad plazmos formavimasis prasideda po 1ps nuo pirmojo impulso ir bandinio sąveikos momento, o praėjus 10ps didžioji dalis antrojo impulso energijos yra selektyviai sunaudojama tik plazmos pakartotiniam pakaitinimui. Toks plazmos temperatūros didinimas leidžia sustiprinti jos spinduliuojamų spektrinių linijų intensyvumą ir prailgina plazmos gyvavimo trukmę.

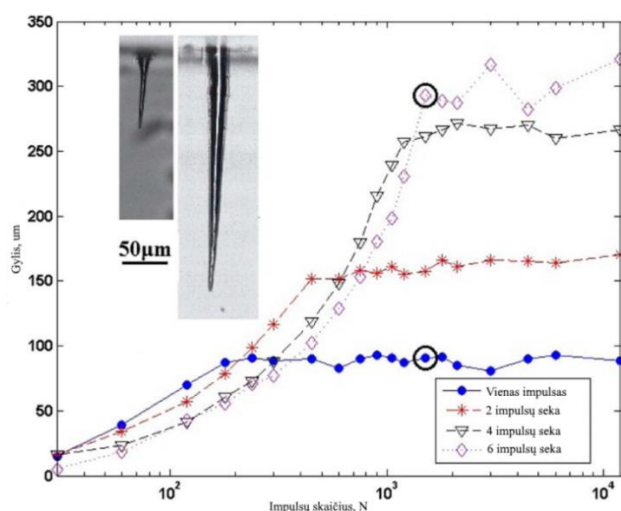
1.4.2. Žadinančių impulsų energijų santykio voroje įtaka LIPS signalui

Kitas svarbus parametras yra energijos pasiskirstymas tarp impulsų. Šiai priklausomybei tirti daug dėmesio skiria grupė mokslininkų, kuriai vadovauja G. Cristoforetti. Ši grupė tyrinėjo LIPS signalo priklausomybę nuo įvairių energijos pasiskirstymų tarp impulsų [32]. Eksperimentai buvo vykdomi naudojant dviejų impulsų mobilų LIPS instrumentą (MODI- Mobile Dual-Pulse Instrument), kuris geba generuoti du $\sim 10\text{ns}$ trukmės impulsus, impulsų energiją galima selektyviai keisti nuo 50mJ iki 150 mJ, maksimalus pasikartojimų dažnis 10Hz. Taip pat galima keisti laiko intervalą tarp impulsų nuo 0 (vienas impulsas) iki 60 μs . Lazero pluoštas buvo fokusuojamas $f=100\text{mm}$ lęšiu ant aliuminio bandinių. Visas LIPS signalo generavimas ir registravimas vykdomas automatizuotai MODI instrumento pagalba.

Energijos pasiskirstymo tarp impulsų daroma įtaka LIPS signalui buvo nagrinėjama esant įvairioms delsomis tarp signalų. Iš sukauptų eksperimentinių duomenų buvo galima padaryti išvadą, kad didžiausias LIPS signalo sustiprėjimas lyginant su vieno impulso konfigūracija yra stebimas kai pirmojo impulso energija sudaro 1/3 antrojo impulso energijos. Autoriai pateikia išvadas, kad tokį signalo sustiprėjimą galima susieti su padidėjusiais suformuotų kraterių gyliais ir didesniu pašalintos medžiagos kiekiu.

1.5. Impulsų skaičiaus įtaka pašalintos medžiagos kiekiui

S.Rezaei ir kolegos panaudojo Ti:Sapphire (Spectra Physics Tsunami) lazerį generuoti 140fs impulsų voras sudarytas iš 1, 2, 4 ir 6 impulsų [33]. Impulsų pasikartojimo dažnis 500Hz. Impulsų sekos buvo generuojamos 38,2 MHz dažnio, o kiekvieno impulso energija 20μJ. Atlikti eksperimentai parodė, kai visa energija buvo sukaupiama viename impulse formuojamos kiaurymės gylis pasiekdavo maksimalią ~90μm vertę. Ši vertė buvo pasiekama po maždaug 200 impulsų. Naudojant 6 impulsų seką po to paties impulsų skaičiaus suformuotos skylės gylis buvo tris kartus didesnis. Tai reiškia, kad abliacijos greitis taip pat padidėjo atitinkamai.

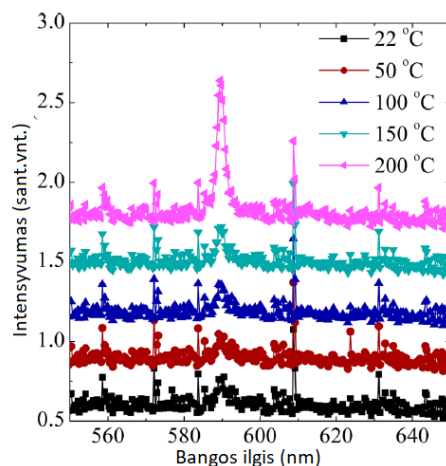


7 Pav. Kiaurymės gylis priklausomybė nuo impulsų skaičiaus [33]

Taip pat buvo pastebėta, kad formuojamos kiaurymės gylis priklauso nuo impulsų skaičiaus sekoje ir didėja jam augant. Gyliai siekė nuo 91 μm iki 293 μm atitinkamai naudojant vieną ir šešis impulsus. Autoriai pabrėžė, kad daugelio impulsų konfigūracija yra mažiau efektyvi, jei naudojamas mažas impulsų skaičius (mažiau nei 200), tokiu atveju vieno impulso konfigūracija yra efektyvesnė. Toks efektyvumo sumažėjimas aiškinamas plazmos ekranavimo reiškiniu. Taip pat autoriai pažymi, kad daugelio impulsų apdirbimo sistemos reikalauja tolimesnio optimizavimo tiriant įvairias daugelio impulsų konfigūracijas.

1.6. Bandinio temperatūros įtaka LIPS signalui

Pradinės bandinio temperatūros padidėjimas gali padidinti išmetamos medžiagos kiekį ir plazmos temperatūrą (8 pav). Šie du veiksniai leistų dar labiau sustiprinti plazmos signalą. Lazeriu indukuotas signalas priklauso nuo daugelio priežasčių, tokių kaip: abliacijos greitis ir pašalintos medžiagos kiekis, aplinkos slėgis, šiluminė difuzija.



8 pav. Plazmos emisijos intensyvumo priklausomybė nuo temperatūros [34]

Mažesnis aplinkos slėgis leidžia padidinti medžiagos šalinimo iš bandinio greitį, dėl padidėjusio abliacijos greičio taip pat stebimas ir plazmos spektro linijų intensyvumo didėjimas. Didėjant medžiagos šalinimo greičiui taip pat didėja pašalintos medžiagos kiekis su kuriuo sąveikauja lazerio spinduliuotė ir vyksta jonizacija, formuojasi plazma. Plazmai vėstant išryškėja spektro linijos, būdingos tam tikriems elementams.

Aukšta bandinio temperatūra prieš pradėdant lazerinį apdirbimą sukuria žemo slėgio aplinką aplink jį, o tai leidžia plazmai efektyviau plėstis. Aiškų LIPS signalo sustiprėjimas stebimas kai pradinei bandinio temperatūrai yra padidinama. Didesnis pašalintos medžiagos tūris sąveikauja su lazerio spinduliuote.

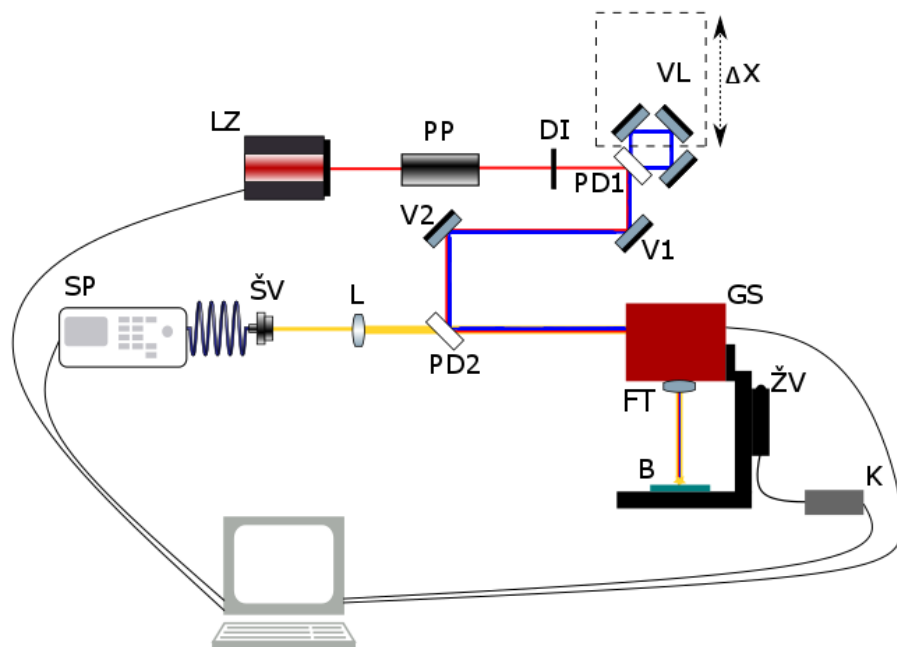
Didėjant bandinio pradinei temperatūrai, didesnis medžiagos tūris yra pašalinamas [34]. Bendras abliacijos tūris priklauso nuo keleto parametrų, tačiau labai didelę įtaką daro paviršiaus atspindys. Įkaitusio bandinio paviršiaus atspindys yra mažesnis nei kambario temperatūroje, taip pat sumažėja šiluminės difuzijos poveikis. Todėl lazerio spinduliuotė yra efektyviau sugerama ir pašalinama daugiau medžiagos. Eksperimentiniais bandymais buvo patvirtinta, kad bandinio temperatūros didinimas gali sustiprinti LIPS signalą (8 pav.). Toks sprendimas leidžia pagerinti lazerio spinduliuotės ir medžiagos sąveiką, padidinti pašalinamos medžiagos kiekį ir sustiprinti plazmos emisijos signalą.

2. Eksperimento metodika

2.1. Eksperimento schema

Impulsų vorų LIPS matavimai buvo atliekami naudojant kolinearų pluoštų suvedimo konfigūraciją, žadinant 1030 nm bangos ilgio femtosekundiniais (241 fs) lazerio impulsais.

Eksperimento schema pavaizduota 9 paveiksle. Maksimali lazerinės spinduliuotės vidutinė išvadinė galia siekė 5W, impulsų pasikartojimo dažnis – 60 kHz. Lazerio (LZ) spinduliuotė pluošto dalikliu (PD1) padalinama į du pluoštus. Dalis pluošto yra nukreipiama toliau į optinę sistemą (raudona linija), o kita dalis patenka į vėlinimo liniją (mėlyna linija). Vėlinimo linija yra sudaryta iš trijų didelio atspindžio veidrodžių, į kiekvieną iš šių veidrodžių pluoštas krenta 45° kampu ir sklinda papildomą 19 cm atstumą (lyginant su atsispindėjusiu pluoštu), taip yra sukuriama apie 600 ps delsa tarp impulsų. Toliau vėlinamas impulsas sutapatinamas su PD1 atspindėtu pluoštu ir didelio atspindžio veidrodžių (V1, V2) bei pluošto daliklio (PD2) pagalba impulsų vora nukreipiama į galvanoskenerį (GS).



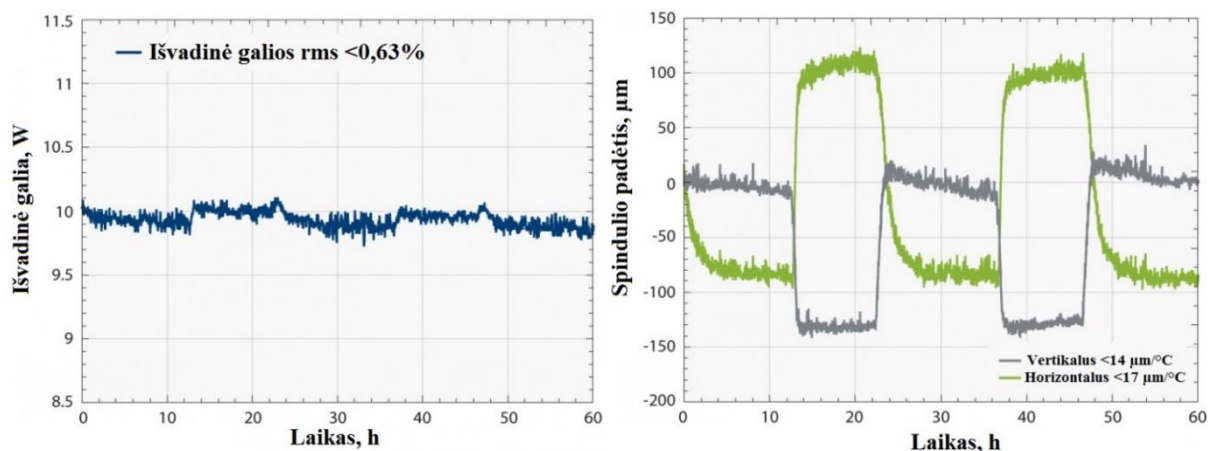
9 pav. Eksperimento schema. LZ – lazeris; PP – pluošto plėstuvas; DI – IRIS diafragma; VL – vėlinimo linija; PD1, PD2 – pluošto daliklis; V1, V2 – didelio atspindžio veidrodžiai; GS – galvanoskeneris; ŽV – stalelis su žingsniniu varikliu; K – kontrolieris; B – bandinys; FT – f-Theta lęšis; L – lęšis; ŠV – šviesolaidis; SP – spektrometras.

Lazerio spinduliuotė buvo valdoma galvanoskenerio pagalba, o į bandinį fokusuojama $f=75$ mm židinio nuotolio f-Theta lęšiu (FT). Galvanoskeneris buvo valdomas kompiuteriu su SCA programine įranga (Altechna Ltd). Bandinys (B) pritvirtintas prie stalelio su žingsniniu varikliu (ŽV), kuris buvo valdomas kontrolieriu (K), sujungtu su kompiuteriu. Bandinio paviršiuje indukuotos plazmos spinduliuotė (geltona linija), praėjusi pro pluošto daliklį PD2, buvo surenkama lęšiu (L), kurio židinio nuotolis $f = 50$ mm, į šviesolaidį (ŠV), kuriuo nukreipiama į spektrometrą (SP).

Spektrometras buvo sinchronizuojamas su lazeriu. Pasirinktas integravimo laikas siekė 20 ms. Plazmos spektras buvo stebimas kompiuterio ekrane ir išsaugomas vėlesnei analizei. Visi matavimai atlikti esant aplinkos slėgiui ir kambario temperatūroje.

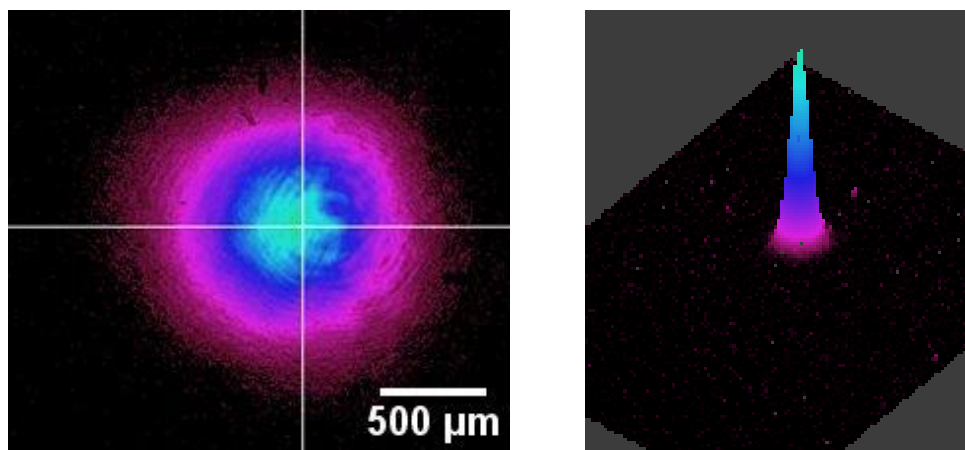
2.2. Lazerinė sistema

Eksperimento metu buvo naudojamas femtosekundinis lazeris *CARBIDE* (Light Conversion), impulsų trukmė 241 fs, pasikartojimo dažnis buvo 60 kHz. Naudojant 1030 nm bangos ilgio spinduliuotę vidutinė išvadinė maksimali galia yra apie 5W.



10 pav. Išvadinės galios (lazerio) stabilumo kreivė

Gamintojo (Light Conversion Ltd.) pateikios lazerio išvadinės galios ir pluošto padėties stabilumo kreivės pavaizduotos 10 paveiksle. Šios kreivės buvo išmatuotos keičiant aplinkos temperatūrą ($\Delta=13,5\text{ }^\circ\text{C}$) ir santykinę oro drėgmę ($\Delta=20\%$).



11 pav. Pluošto skirstinio trimatis ir dvimatis vaizdas esant impulsų vorų režimui.

Lazerio pluošto skirstinys (11 pav.) buvo stebimas naudojant SP620U (Ophir) kamerą ir jai pritaikytą BeamStar 1.52 programinę įrangą. Parinkus minimalią išvadinę lazerio galią (0,5W) ir

pastačius keletą filtrų, kad nebūtų pažeista kameros matrica, buvo tikrinamas pluoštų persiklojimas prieš kiekvieną eksperimentą.

2.3. Aparatūrinė įranga

Spektrų registravimui buvo naudojamas šviesolaidinis AvaSpec-USB2-DT (Avantes) spektrometras (12 pav.). Šis spektrometras turi keturis kanalus, kurių kiekvienas apima skirtingą bangų ilgių ruožą ir naudoja 2048 pikselių ILX554 (Sony) CCD detektorių.

Eksperimento metu buvo naudojamas tik ketvirtasis kanalas, kuris fiksuoja spinduliuotę 552 – 664 nm diapazone ir turi VD 1800 r/mm (rėžiai milimetre) gardelę, jos skiriamoji geba 0,08 nm. Šviesos surinkimui buvo naudojamas šviesolaidis. Spektrometro valdymui ir spektro registravimui naudota AvaSoft 7.4 (Avantes) programinė įranga. Pasirinktas integravimo laikas 20 ms.



12 pav. Daugiakanalis Avantes spektrometras

Lazerio pluošto nukreipimui ir valdymui buvo naudojamas dviašis IntelliSCAN 10 galvanoskeneris (ScanLab Inc.), kuris buvo valdomas naudojant SCA (Altechna Ltd.) programinę įrangą. Skenerio veidrodėlių judėjimas buvo sinchronizuojamas su lazerio impulsais. Tokios lazerio spinduliuotės valdymo sistemos privalumai yra didelis skenavimo greitis (3 m/s) ir didelis tikslumas (atkartojamumas < 2 μ rad). Tokios sistemos savybės pasiekiamos, nes yra naudojami labai lengvi veidrodžiai, kurių įgreitėjimo ir lėtėjimo trukmės itin mažos. Lazerio pluoštui praėjus pro galvanoskenerį jis buvo fokusuojamas naudojant f-Theta lęšį. Bandinys buvo laikomas specialioje talpykloje, kuri gali būti užpildoma vandeniu ir yra pritvirtinta prie vienašio motorizuoto poslinkio stalelio (Standa Ltd.), kuris įgalina keisti bandinio atstumą iki f-Theta lęšio. Stalelio valdymui buvo naudojama SMCVieW (Standa Ltd.) programinė įranga.

Suformuotų bandinio paviršiuje pažeidimų vizualinei inspekcijai naudotas optinis mikroskopas BX51 (Olympus) su CCD kamera - Qimaging, optine sistema UIS2 bei trys objektyvai,

kurie didina 10, 20, 40 kartų ir fokusuoja. Vertikali staliuko eiga 25mm. Stebėjimo būdai: fazinio kontrasto ir Nomarskio skirtuminės interferencijos, šviesaus lauko, tamsaus lauko.

Bandinių topografinė analizė buvo vykdoma su optiniu profilometru Plμ2300 (Sensofar) pasirinkus Nikon Lu Plan 10x/0.3 objektyvą.

Bandinių morfologinis tyrimas buvo atliekamas naudojantis elektroniniu mikroskopu TM-1000 (Hitachi Tabletop), kurio maksimalus didinimas yra 1000 kartų.

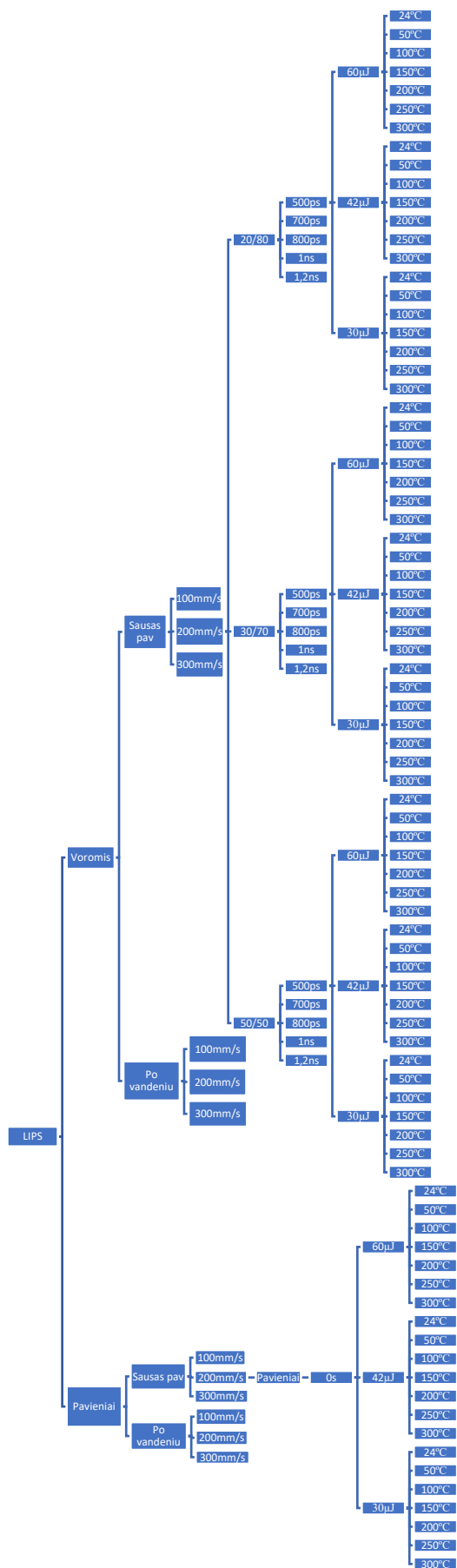
Lazerio pluošto skirstinys (11 pav.) buvo stebimas naudojant SP620U (Ophir) kamerą ir jai pritaikytą BeamStar 1.52 programinę įrangą.

Visų eksperimentų metu buvo naudojami silikatinio stiklo bandiniai. Kurių ilgis yra 75mm, plotis – 25mm, storis – 1mm. Bandiniai buvo įdedami į specialią metalinę talpyklą, kuri esant poreikiui gali būti užpildyta vandeniu arba naudojama be vandens. Taip šios talpyklos temperatūra gali būti reguliuojama mikrokontroleriu ANLY AT-503 (Anly electronics). Temperatūra nustatoma ir palaikoma šiuo mikrokontroleriu. Bandinio temperatūra gali būti keičiama nuo kambario temperatūros iki 300°C. Lazerinio apdirbimu metu susidariusios nuosėdos buvo nupučiamos oro kompresoriumi ir susiurbiamos siurbliu, kad neužterštų optinės sistemos elementų ir patalpos. Eksperimentai buvo atliekami esant normaliam atmosferos slėgiui.

3. Eksperimento rezultatai

Atlikus eksperimentus ir išanalizavus gautus duomenis buvo siekiama išsiaiškinti, kokie parametrai gali pagerinti LIPS signalo analitines ir kitas savybes. Buvo įvertinti du lazerio impulsų režimai, skirtingos atmosferos sąlygos aplink bandinį, skirtingi skenavimo greičiai, įvairūs energijų pasiskirstymai tarp sekoje esančių impulsų, delsos trukmės tarp jų, pradinės bandinio temperatūros daroma įtaka, priklausomybės nuo suminės energijos esant skirtingoms sąlygoms.

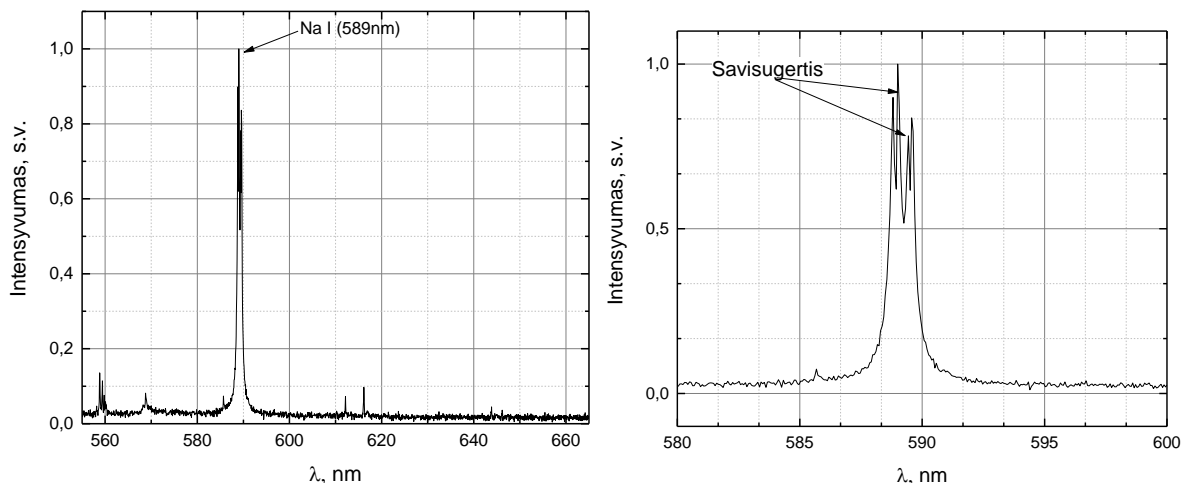
Indukuojant plazmą femtosekundinio lazerio impulsų voromis buvo naudojama kolineari pluoštų suvedimo konfigūracija. Lazerio pluoštas bandinio paviršiuje buvo skenuojamas ribotame paviršiaus plote, kartojant tą patį algoritmą 30 kartų. Tai leidžia sumažinti plazmos spinduliuotės nukrypimus nuo vidutinės signalo vertės. Taip pat leidžia įvertinti ir spektroskopinius rezultatus gaunamus iš bandinio tūrio. Bandiniai nebuvo papildomai ruošiami eksperimentams. Žemiau (13 pav.) pateikta diagrama, kurioje matyti kiek skirtingų parametrų rinkinių buvo eksperimentiškai išbandyta, norint maksimaliai optimizuoti femtosekundinio lazerio impulsų voromis stikle indukuotos plazmos spektroskopinius tyrimus.



13 Pav. Eksperimentiškai išbandyti parametų rinkiniai.

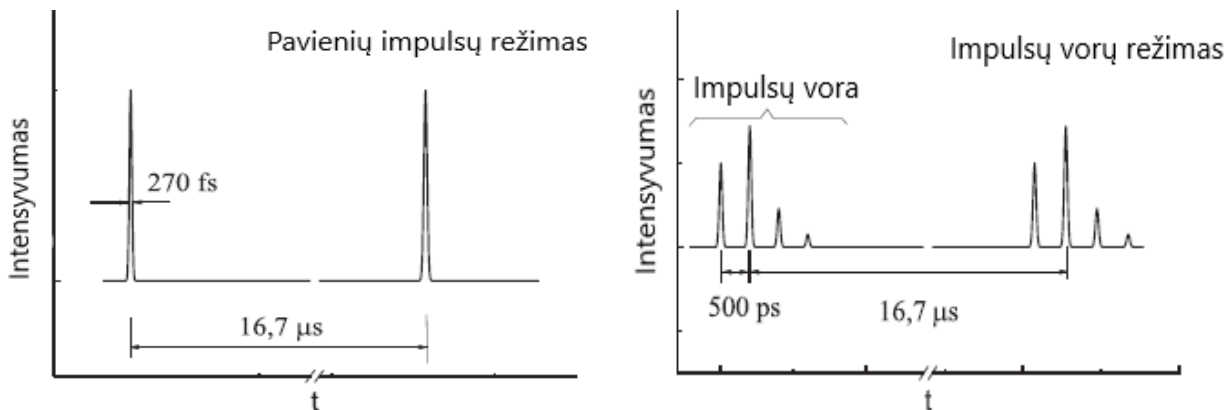
3.1. Plazmos žadinimo algoritmai

Femtosekundinio lazerio mikroapdirbimo proceso stebėjimui buvo pasirinkta Na I (589nm) linija dėl didžiausio intensyvumo (14 pav. kairėje). Plazmos emisijos Na I linijos intensyvumo kitimas buvo stebimas įvertinus šios linijos intensyvumą po kiekvieno skenavimo. Vienas iš jautrumą ribojančių veiksnių lazeriu indukuotos plazmos spektroskopijoje yra savisugertis (14 pav. dešinėje). Šis reiškinys stebimas tik esant pakankamai didelei elemento koncentracijai (stiklo bandiniuose – Na), o lazeriu indukuotos plazmos spektre atsiranda dvi smailės (589 nm ir 589,57 nm). Analizuodami rezultatus šio reiškinio nepaisėme, nes vertinome santykinę Na I linijos intensyvumo padidėjimą.



14 Pav. Kairėje – registruojamas plazmos spektras. Dešinėje – dėl savisugerties atsirandančios dvi intensyvumo viršūnės.

Pirmoje eksperimentinių tyrimų dalyje buvo analizuojama impulsų voromis indukuotos plazmos stikle spektroskopinių tyrimų potencialas lyginant su pavieniais impulsais indukuota plazma (15 pav.).

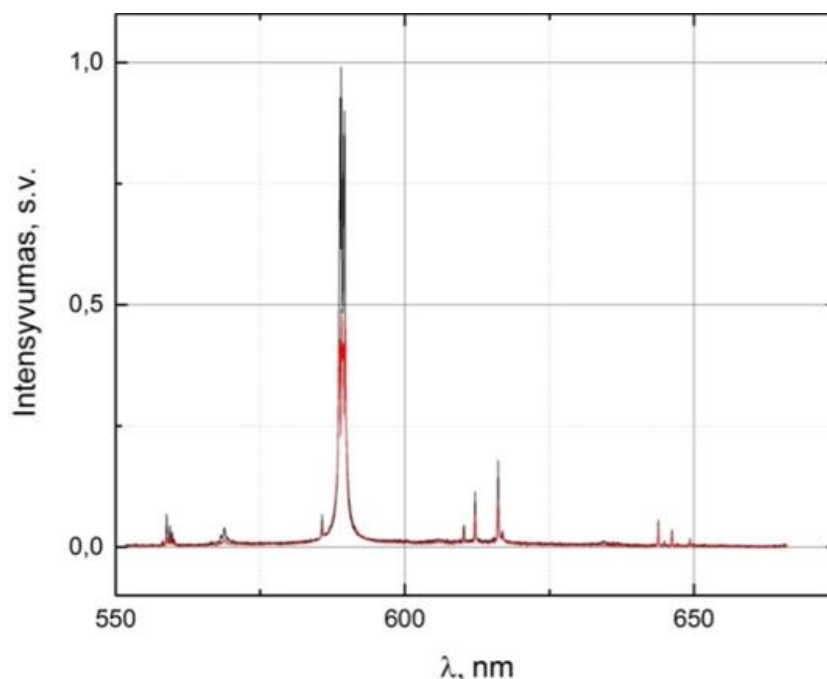


15 Pav. Pavienių - kairėje ir impulsų vorų – dešinėje, impulsų pasiskirstymas laike

LIPS eksperimentai buvo atliekami naudojant femtosekundinius (240fs), 1030nm bangos ilgio lazerio impulsus. Siekiant atkurti lazerinio mikroapdirbimo sąlygas ir joms pritaikyti LIPS technologiją buvo formuojami mikro-grioveliai ant stiklo bandinio. Naudojant pavienių impulsų režimą (15 pav. kairėje) femtosekundinis lazeris veikė 60 kHz pasikartojimo dažniu. Naudojant impulsų vorų režimą (15 pav. dešinėje) pasikartojimo dažnis buvo išlaikomas toks pat, o impulsai voroje atskirti 500 ps. Toks impulsų laikinis atskyrimas buvo apribotas dėl optinės schemos elementų fizinio dydžio. Suminė impulsų energija buvo išlaikoma vienoda naudojant abu režimus.

3.2. Plazmos signalas žadinant skirtingais režimais

Pirmajame eksperimentinių tyrimų etape įvertinome plazmos signalo pokytį naudojant impulsų voras be papildomos optimizacijos. Formuoti impulsų voras buvo naudojamas vienas pluošto daliklis. Šis pluošto daliklis 30% spinduliuotės atspindi toliau į optinę schemą, o 70% praleidžia į vėlinimo liniją (energijos pasiskirstymas tarp impulsų voroje vaizduojamas 20 pav.). Užregistravus indukuotos plazmos spektrus pavienių impulsų režimu ir impulsų vorų režimu buvo įvertintas Na I spektrinės linijos intensyvumo pokytis (16 pav.). Indukuojant plazmą impulsų voromis, Na I linijos intensyvumas sustiprėjo daugiau nei du kartus.



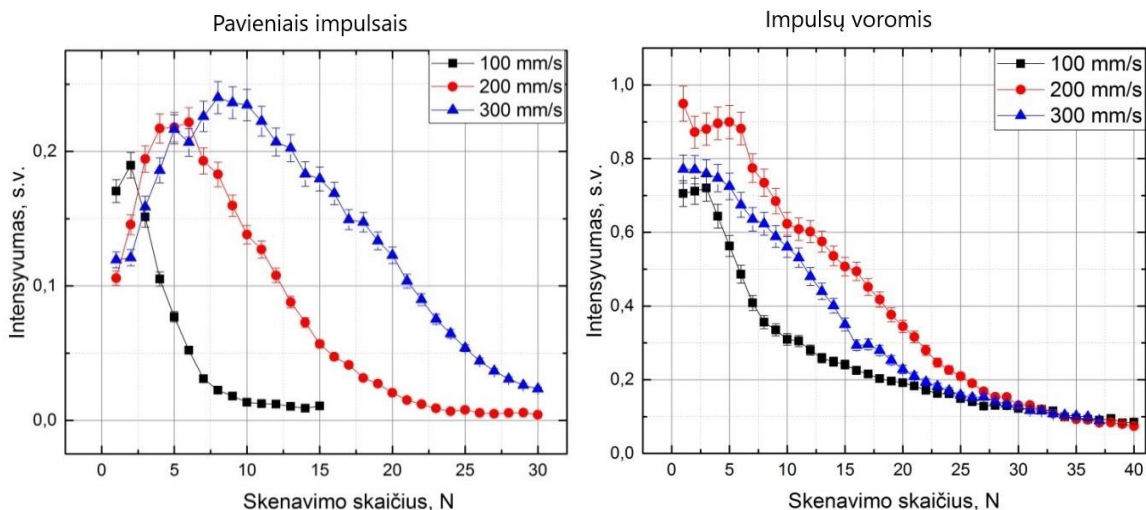
16 pav. Plazmos spinduliuojamo spektro intensyvumas pavienių (raudona kreivė) ir impulsų vorų (juoda kreivė) režimais, skenavimo greitis 300 mm/s, suminė impulsų energija abiem atvejams 60μJ.

Toks signalo sustiprėjimas naudojant plazmos žadinimą impulsų voromis, suteikia motyvaciją tirti tolimesnes LIPS technologijos optimizacijos galimybes, siekiant pagerinti šios

technologijos analitines savybes. Kituose eksperimentinio tyrimo etapuose buvo analizuojama kitų lazerio spinduliuotės parametrų daroma įtaka LIPS signalui.

3.3. LIPS signalo kitimo dinamikos priklausomybė nuo skenavimo greičio ir bandinio aplinkos

Kitame etape buvo įvertinti du parametrai – skirtingi lazerinės spinduliuotės skenavimo greičiai ir aplinkos, kurioje patalpintas bandinys, daroma įtaka. Lazerio pluoštas tiek impulsų vorų, tiek pavienių impulsų režimu buvo skenuojamas bandinio paviršiuje 100mm/s, 200mm/s ir 300mm/s greičiais (17 pav). Kiekvienas grafike pateiktas taškas atitinka trijų identišκών matavimų vidutinę vertę. Kartojant matavimus tokiomis pačiomis sąlygomis, buvo pasirenkamas naujas bandinio paviršiaus plotas. Ši lazeriu indukuotos plazmos spektro registravimo technika buvo taikoma visuose bandymuose. Taip pat buvo įvertintas LIPS signalo pokytis bandinį panardinus į vandenį, kai virš bandinio sudaromas plonas (0,5mm) vandens sluoksnis (18 pav.).



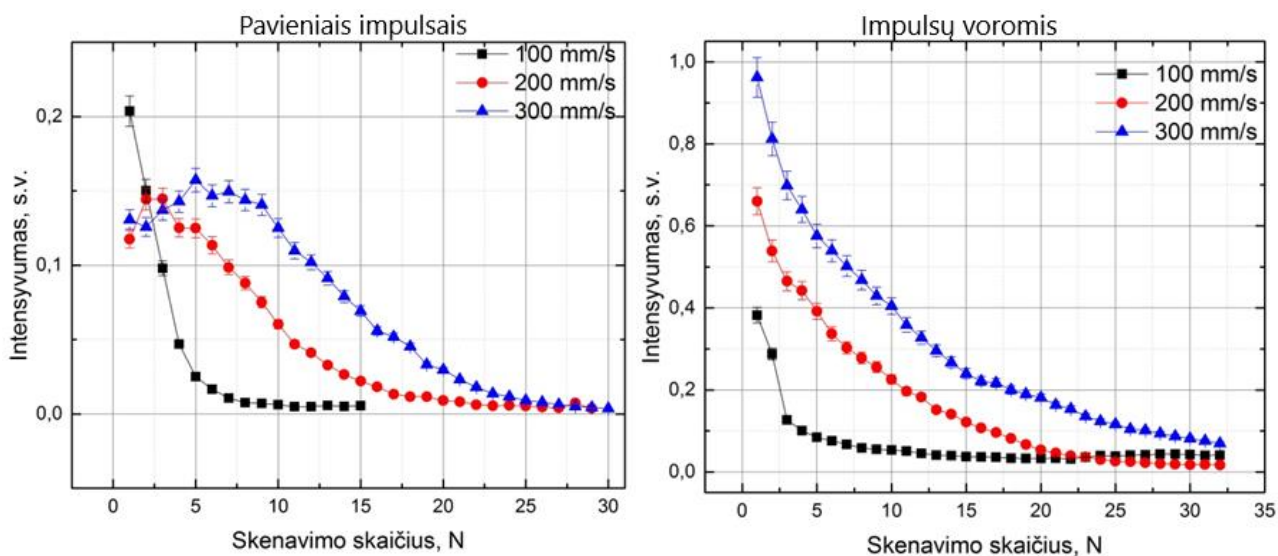
17 pav. Plazmos linijos intensyvumo kitimas priklausomai nuo skenavimų skaičiaus, esant skirtingiems skenavimo greičiams. Matavimai atlikti esant sausam bandiniui.

Atliekant skenavimus ant sauso bandinio paviršiaus (17 pav.) naudojant impulsų voras gaunamas signalas yra didesnis nei naudojant pavienius impulsus. Šis padidėjimas stebimas su visais skenavimo greičiais. Naudojant impulsų voras, pirmieji impulsai sukuria smūginę bangą, kuri leidžia sekantiems impulsams efektyviau sąveikauti su bandinio paviršiumi, o tai nulemia signalo sustiprėjimą. Taip pat naudojant impulsų voras indukuotos plazmos spinduliuotė yra stebima ilgesnį laiką tarpą. Tai leidžia daryti prielaidą, kad medžiagos abliacija vyksta ilgiau.

Naudojant pavienių impulsų režimą stebimas plazmos signalo intensyvumo augimas pirmaisiais skenavimais. Didėjant skenavimo greičiui maksimali intensyvumo vertė pasiekama vėliau, taip pat

signalas silpsta lėčiau. Tokia signalo kitimo dinamika gali būti aiškinama impulsų skaičiaus į ploto vienetą priklausomybe nuo skenavimo greičio. Pirmiesiems lazerio spinduliams stiklinis bandinys yra beveik skaidrus ir abliacija vyksta minimaliai. Pirmieji lazerio impulsai (iki ~8 impulsų) sukuria defektus, kurie pagerina lazerinės spinduliuotės sugertį ir abliacijos procesas pasiekia maksimalią vertę. Impulsų vorų atveju abliacijos procesas pasiekia maksimalią vertę jau pirmųjų skenavimų metu ir pereina į pastovios abliacijos režimą.

Kita eksperimento dalis buvo skirta įvertinti LIPS galimybes stiklo apdirbimo proceso stebėjimui, kai virš bandinio sudaromas plonas vandens sluoksnis (0,5mm). Bandinys buvo patalpinamas į specialų laikiklį, kuris buvo užpildomas vandeniu. Kaip ir atliekant bandymus su sausu bandiniu buvo tiriami tie patys skenavimo greičiai ir toki patys režimai (18 pav.). Plazmos signalo kitimo dinamika išlieka tokia pati kaip ir sauso bandinio atveju. Pavienių impulsų režime stebimas signalo intensyvumo augimas pirmaisiais skenavimais, impulsų vorų režime maksimalus intensyvumas stebimas jau pirmaisiais skenavimais. Palyginus plazmos intensyvumo kitimo grafikus sauso ir panardinto bandinio atvejais, matomas emisijos intensyvumo sumažėjimas kai bandinys yra vandenyje.



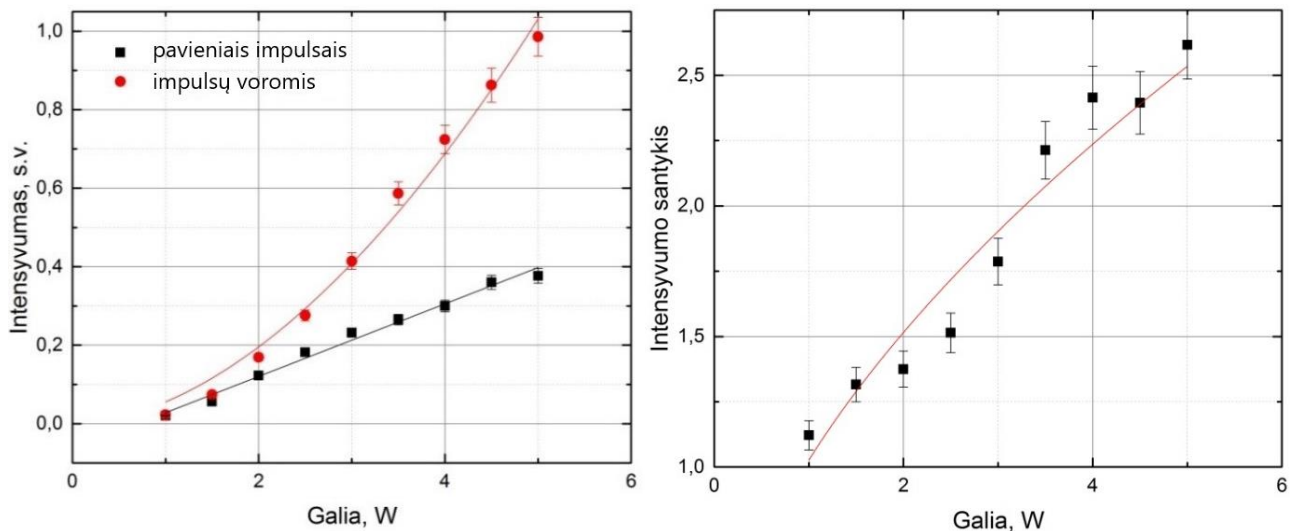
18 pav. Plazmos linijos intensyvumo kitimas priklausomai nuo skenavimų skaičiaus, esant skirtingiems skenavimo greičiams vandenyje, pavienių ir impulsų vorų režimams.

Tai galima paaiškinti lazerinės spinduliuotės patiriama sugertimi vandenyje. Kitas ryškus skirtumas yra plazmos emisijos silpimo greitis, bandiniui esant vandenyje plazmos emisija silpsta žymiai greičiau. Plonas vandens sluoksnis virš bandinio veikia kaip buferinis sluoksnis, kuris pagerina plazmos ir bandinio sąveiką, pasireiškia filamentacijos procesas – šviesos gijų susidarymas.

Vandenyje sklindant labai intensyviai lazerio spinduliuotei pasireiškia netiesiniai procesai. Dėl šios priežasties naudojamas labai plonas vandens sluoksnis virš bandinio. Kitu atveju vandens terpėje lazerio spinduliuotė patirtų žymius netiesinius nuostolius. Dėl pasireiškiančios filamentacijos pagreitėja medžiagos abliacija, kas lemia greitesnį plazmos signalo silpimą. Vandens sluoksnis virš bandinio taip pat padeda sumažinti bandinio paviršiuje atsirandančius terminės prigimties pažeidimus, pašalinamos mikroapdirbimo nuosėdos.

3.4. Pavieniais ir impulsų voromis indukuotos plazmos signalų palyginimas

Norėdami įvertinti lazeriu indukuotos plazmos signalo padidėjimą naudojant impulsų voras lyginant su pavienių impulsų režimu pasirinkome skenavimo greitį 200mm/s ir sausą bandinio paviršių. Esant šioms sąlygoms buvo fiksuojamas intensyviausias LIPS signalas. Keičiant lazerio spinduliuotės galią nuo 0,5W iki 5W registruojame LIPS signalą esant skirtingoms galios vertėms abiejuose režimuose.



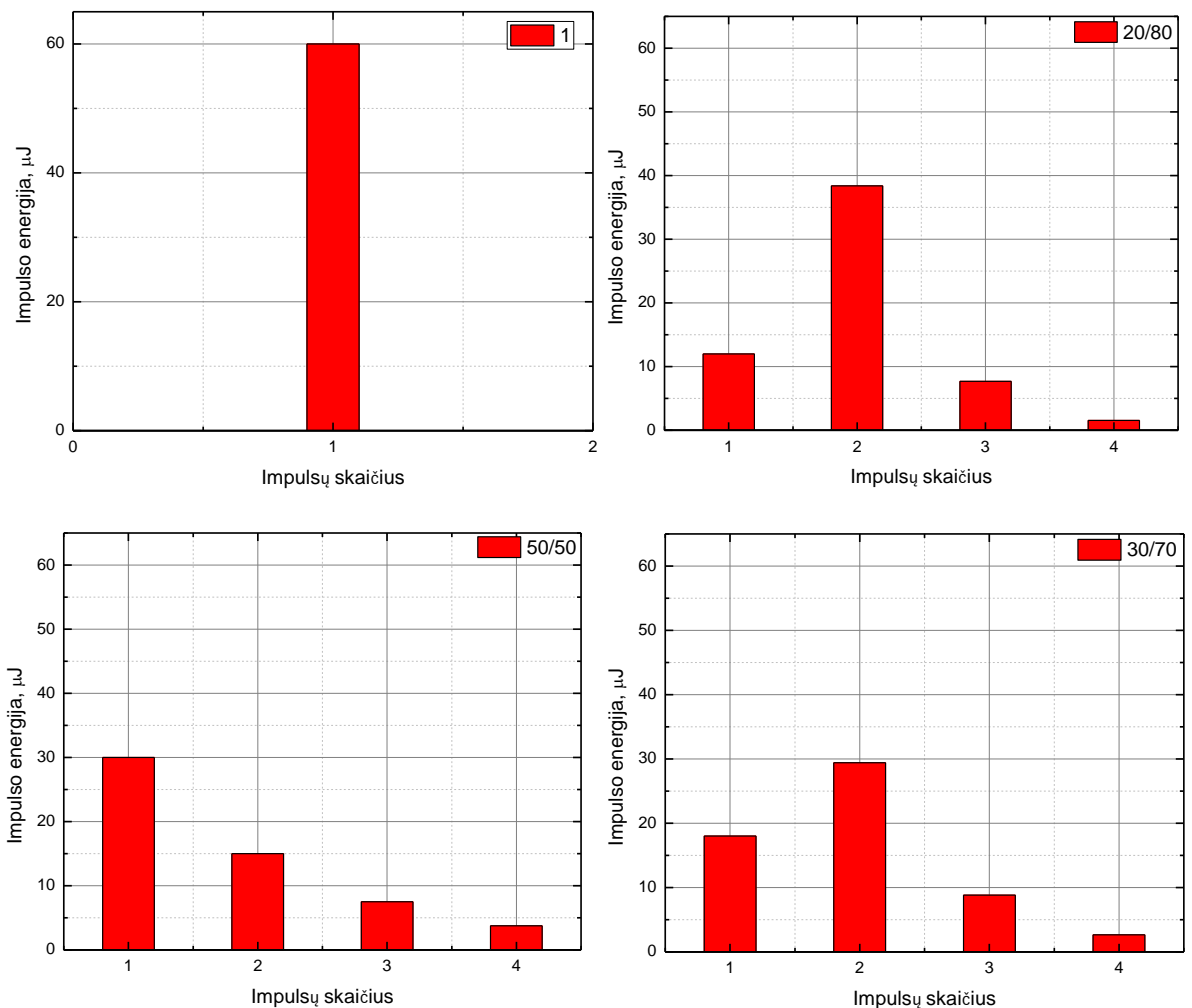
19 pav. LIPS signalo intensyvumo priklausomybė nuo lazerio vidutinės galios žadinant impulsų vorų ir pavienių impulsų režimu – kairėje. Plazmos signalų intensyvumo santykio priklausomybė, indukuojant plazmą vorų ir pavienių impulsų režimais, nuo žadinančios spinduliuotės galios - dešinėje.

Iš 19 pav. pateiktų rezultatų matyti, kad didinant lazerio galią plazmos signalas didėja tiesiškai pavienių impulsų režime ir netiesiškai impulsų vorų režime. Maksimalus LIPS signalo padidėjimas lyginant su pavienių impulsų režimu yra pasiekiamas, kai žadinančios spinduliuotės galia yra maksimali (5W ši vertė yra apribota lazerio techninių parametru). Didėjant žadinančios spinduliuotės galiai, vis daugiau impulsų voroje prideda savo indėlį stiprinant signalą. Naudodami impulsų vorų režimą, 200 mm/s skenavimo greitį, maksimalią lazerio galią ir atliekant eksperimentus ant sauso

bandinio paviršiaus galime pasiekti LIPS signalo intensyvumą sustiprėjimą lyginant su pavienių impulsų režimu iki 2,5 karto.

3.5. Energijų santykio optimizavimas tarp impulsų voroje

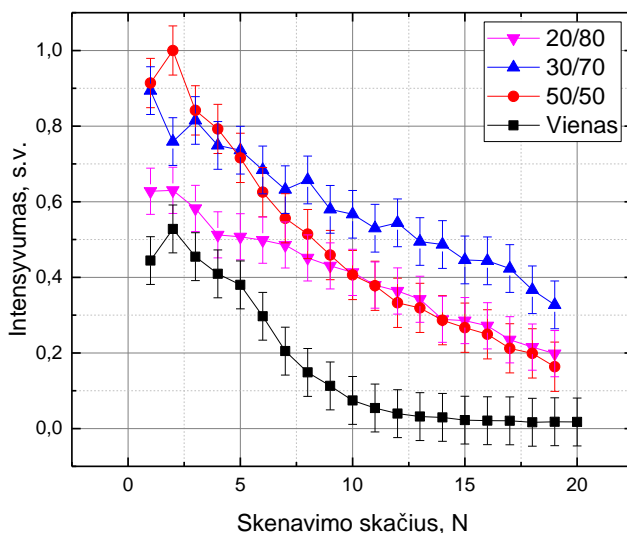
Trečiajame eksperimentinio tyrimo etape buvo šiek tiek modifikuota optinė schema. Ši modifikacija leido keisti naudojamus pluošto daliklius išsaugant tokį patį optinį kelią (delsos tarp impulsų voroje vertę). Atliekant eksperimentus impulsų vorų režimu buvo naudojami pluošto dalikliai, kurie lazerio spinduliuotę atitinkamai atspindi/praleidžia tokiais santykiais 50/50%, 30/70%, 20/80% (20 pav.).



20 Pav. Energijų pasiskirstymas tarp impulsų naudojant pavienių impulsų režimą ir impulsų vorų režimą su skirtingais pluošto dalikliais.

Atspindėta lazerinio impulso dalis buvo nukreipiama į galvanoskenerį, o praleista dalis patekdavo į vėlinimo liniją. Rezultatai gauti impulsų vorų režime, buvo lyginami su rezultatais gautais pavienių impulsų režime (21 pav.). Eksperimentai atliekami tokiomis pačiomis sąlygomis, impulsų suminė energija buvo išlaikoma tokia pati abiem režimams ir maksimaliai siekė 60 μJ .

Atlikus matavimus impulsų vorų režime su skirtingais dalikliais, gauti duomenys buvo palyginti su pavienių impulsų režime gautais rezultatais (21 pav.). Iš pateikto grafiko matome, kad naudojant pluošto daliklį, kuris lazerio spinduliuotę dalina santykiu 20/80% signalas sustiprėja mažiausiai lyginant su pavienių impulsų režimu.



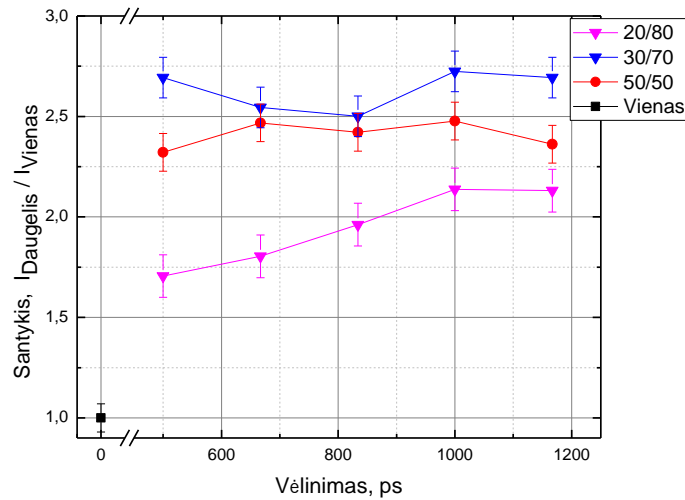
21 Pav. Na I linijos (589 nm) intensyvumo priklausomybė nuo skenavimų skaičiaus prie skirtingų energijų pasiskirstymų žadinant impulsų vorų režimu, kai delsos trukmė tarp impulsų voroje yra 500ps.

Daroma prielaida, kad suformuotoje impulsų voroje pirmasis impulsas neturi pakankamai energijos sukurti smūginę bangą ir pagerinti sekančių impulsų sąveiką su stiklo bandiniu. Pakeitus pluošto daliklį į tokį, kuris lazerio spinduliuotę dalina santykiu 50/50% po keleto pirmųjų skenavimų pasiekiamas toks pats intensyvumas kaip pirmojo daliklio atveju. Optimaliausias energijos pasiskirstymas tarp impulsų voroje gaunamas naudojant pluošto daliklį, kuris 30% spinduliuotės nukreipia į galvanoskenerį, o 70% į vėlinimo liniją. Naudojant šį pluošto daliklį pirmasis impulsas impulsų voroje turi pakankamai energijos smūginės bangos ir akumuliacinių pažeidimų sukūrimui. Sekantys impulsai gali efektyviau, nei pavienių impulsų atveju, indukuoti plazmą. Tokia plazmos žadinimo konfigūracija suteikia galimybę ilgiau stebėti vykdomą procesą, nes signalo intensyvumas yra pakankamai stiprus ir paskutinių matavimų metu.

3.6. Delsos tarp impulsų voroje optimizavimas

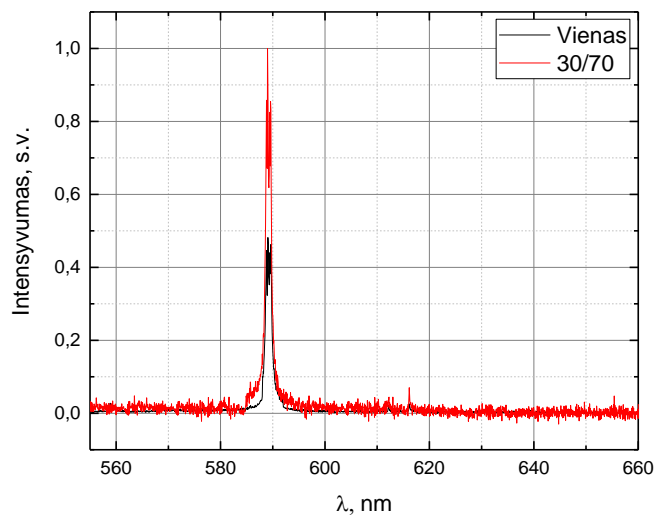
Kitame eksperimentinio tyrimo etape buvo tiriama plazmos signalo priklausomybė nuo delsos tarp impulsų voroje. Norint atlikti tokį tyrimą dalis vėlinimo liniją sudarančių veidrodžių buvo sumontuoti ant mechanizuoto poslinkio staliuko, kuris valdomas kompiuteriu. Keičiant atstumą tarp veidrodžių buvo keičiamas optinis kelias, kurį turi nukeliauti impulsai patekę į vėlinimo liniją. Delsos vertės tarp impulsų buvo keičiamos nuo 500ps iki 1,2ns. Delsos tarp impulsų daroma įtaka LIPS

signalui įvertinta visiems naudotiems energijos pasiskirstymams ir palyginta su signalu gaunamu pavienių impulsų režime (22 pav.).



22 Pav. Impulsų voromis ir pavieniais impulsais indukuotos plazmos Na I (589 nm) spektro linijos intensyvumo santykis, skirtingiems energijos pasiskirstymams tarp impulsų, esant skirtingoms delsos trukmėms.

Grafike pateikta plazmos signalo priklausomybė nuo vėlinimo trukmės tarp impulsų. Registruojant signalą impulsų vorų režime nepastebimas ryškus pokytis keičiant vėlinimo tarp impulsų trukmę. Signalio intensyvumas paklaidų ribose išlieka pastovus visame vėlinimo intervale. Dėl vėlinimo linijoje naudojamų veidrodžių ir jų laikiklių esant tokiai optinės schemos konfigūracijai neįmanoma sugeneruoti trumpesnių vėlinimo trukmių tarp impulsų voroje. Signalio fliktacijos atsiranda dėl vibracijų, netikslumų optinėje schemoje, mechaniniuose mazguose ir kitų aplinkos poveikių. Femtosekundinio lazerio impulsų voromis indukuotos plazmos Na I linijos signalo intensyvumas sustiprėja 2,5 karto, lyginant su pavienių impulsų režimu.

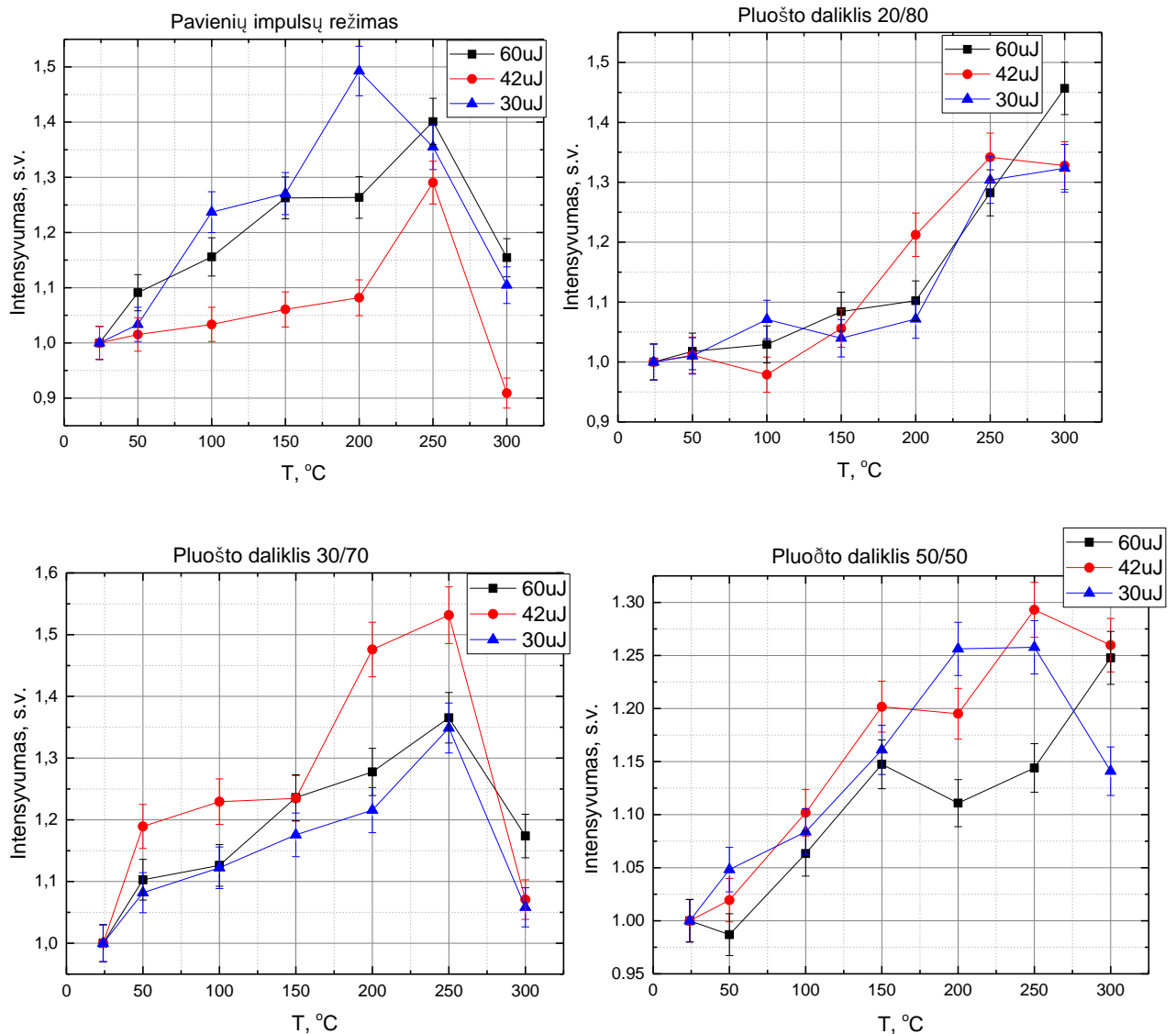


23 Pav. . Lazeriu indukuotos plazmos spektras naudojant impulsų vorų ir pavienių impulsų konfigūracijas.

Atliekant spektroskopinių tyrimų optimizavimą naudojant impulsų voras labai svarbu įvertinti signalo ir triukšmo santykį (23 pav.). Daugeliu atvejų manoma, kad sustiprėjęs pagrindinis signalas sustiprina ir triukšmo lygį. Tačiau naudojant impulsų voromis režimą gauti rezultatai rodo, kad signalo ir triukšmo santykio kitimas yra proporcingas stebimos Na I spektro linijos kitimui. Šio santykio padidėjimas yra labai svarbus norint optimizuoti LIPS analitines savybes.

3.7. Bandinio pradinės temperatūros optimizavimas

Paskutiniame eksperimentinio tyrimo etape buvo analizuojama bandinio pradinės temperatūros LIPS signalui daroma įtaka. Atliekant eksperimentus impulsų vorų režimu buvo pasirinkti anksčiau nustatyti optimaliausi parametrai ir ištirti visi energijos skirstiniai tarp impulsų voroje. Pavienių impulsų režime suminė energija išlaikoma tokia pati, kaip impulsų vorų režime.



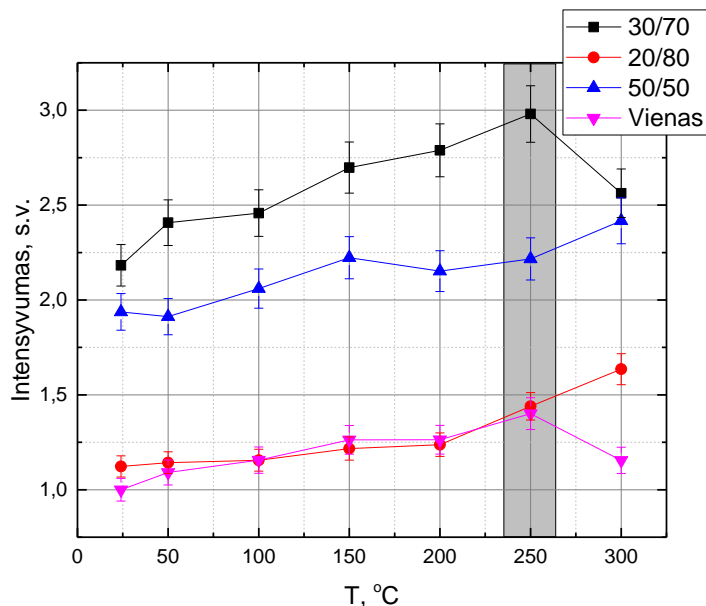
24 Pav. Plazmos spektro Na I linijos signalo intensyvumo priklausomybė nuo bandinio pradinės temperatūros, pavienių ir impulsų vorų režime, su skirtingomis suminėmis energijomis.

Atliekant šią eksperimento dalį bandinys buvo patalpinamas į specialią krosnelę, kurios temperatūra buvo valdoma mikrokontroleriu. Pirmasis matavimas buvo atliekamas kambario temperatūroje. Sekantys matavimai buvo atliekami bandinio temperatūrą didinant 50°C intervalais iki 300°C. Norint detaliau ištirti bandinio pradinės temperatūros daromą įtaką lazeriu indukuotos plazmos signalui buvo keičiama suminė impulsų energija. Pasirinktos 60μJ, 42μJ, 30μJ vertės.

Pateiktuose grafikuose (24 pav.) aiškiai matoma plazmos signalo sumažėjimo tendencija bandinio temperatūrai pasiekus 300°C. Pasiekus tokią temperatūrą bandinys gali deformuotis, pradėti lydintis, taip pat aplink esantys optinės schemos elementai gali išsiderinti dėl šiluminio plėtimosi. Maksimalios LIPS signalo sustiprėjimo vertės visiems pluošto dalikliams yra panašios ir pasiekiamos bandinio temperatūrai esant 200°C - 250°C intervale. Plazmos spektro Na I linijos signalo sustiprėjimas lyginant su signalu kambario temperatūroje svyruoja nuo 1,3 iki 1,5 karto atitinkamiems energijų pasiskirstymams impulsų vorose. Toks signalo sustiprėjimas gali būti aiškinamas didesne plazmos temperatūra, efektyvesne lazerinės spinduliuotės sugertimi medžiagoje. Visais atvejais maksimali lazeriu indukuotos plazmos signalo vertė pasiekama ne su maksimalia sumine impulsų energija. Tai leidžia daryti prielaidą, kad bandinio temperatūros didinimas yra prasmingiausias, kai naudojamos mažos impulsų energijos. Kaip ir kituose eksperimentinio tyrimo dalyse geriausi rezultatai gaunami naudojant pluošto daliklį, kuris lazerio spinduliuotę dalina santykiu 30/70%.

3.8. Optimaliausi parametrai spektroskopinių tyrimų stikle atlikimui femtosekundinio lazerio impulsų voromis

Išanalizavus visus eksperimentinio tyrimo metu gautus duomenis ir rezultatus, galime parinkti optimaliausius parametrus tinkančius atlikti spektroskopinius tyrimus stikle.



25 Pav. Plazmos spektro Na I linijos signalo maksimalus padidėjimas

Indukuojant plazmą ant sauso stiklo bandinio paviršiaus, kai jo temperatūra lygi 250°C, o impulsų voroms naudojamas 30/70% pluošto daliklis, delsos trukmė tarp impulsų 500ps, lazerio pluošto skenavimo greitis 200mm/s, fiksuojamas didžiausias plazmos spektro signalo/triukšmo santykio padidėjimas lyginant su plazmos signalu, gautu indukuojant plazmą pavieniais lazerio impulsais. Esant minėtoms sąlygoms signalas sustiprėja 3 kartus (25 pav. pažymėta pilka zona). Toks femtosekundinių lazerio impulsų indukuotos plazmos stikle proceso optimizavimas nereikalauja sudėtingų ir brangių sprendimų. O tai leidžia efektyviai pagerinti LIPS technologijos tikslumą ir praplėsti jos taikymus.

4. Pagrindiniai rezultatai ir išvados

- Surinkta ir išbandyta femtosekundiniais lazerio impulsais indukuotos plazmos spektroskopinių tyrimų optinė schema, leidžianti atlikti eksperimentus pavienių impulsų režimu ir impulsų vorų režimu. Šią optinę schemą lengva pritaikyti bet kokiam lazeriniam šaltiniui ar lazerinio mikroapdirbimo procesui.
- Atlikus pirminius eksperimentus pavienių impulsų ir impulsų vorų režimais, nustatytas indukuotos plazmos signalo/triukšmo santykio padidėjimas apie 2 kartus naudojant impulsų voras.
- LIPS signalo priklausomybė nuo lazerio energijos yra tiesinė pavienių impulsų režime, o impulsų vorų režime – netiesinė. Tai aiškinama, papildomų impulsų indėliu didinant lazerio galią.
- Išanalizuota įvairių lazerio pluošto skenavimo greičio bandinio paviršiuje daroma įtaka. Lazeriu indukuotos plazmos spektrai buvo registruojama lazerio pluoštą skenuojant 100mm/s, 200mm/s ir 300mm/s greičiu. Pavienių impulsų režime plazmos signalui pasiekti maksimalią vertę reikia atlikti daugiau skenavimų nei impulsų vorų režime. Impulsų vorų režime sukuriama akumuliaciniai defektai leidžia pasiekti LIPS signalo maksimalias vertes jau pirmųjų skenavimų metu ir pereiti į abliacijos režimą. Impulsų vorų režime optimaliausias buvo 200mm/s skenavimo greitis. Su tokiu skenavimo greičiu fiksuojamas didžiausias plazmos spektro signalo/triukšmo santykio padidėjimas, plazma buvo stebima ilgiausiai.
- Kai virš bandinio yra plonas vandens sluoksnis, plazmos spektro signalo/triukšmo santykis sumažėja ir pasiekia minimalią vertę greičiau nei sauso bandinio atveju. Dėl pasireiškiančios plazmos spinduliuotės sugerties ir filamentacijos proceso, sumažėjimas stebimas abiem režimams.
- Femtosekundinio lazerio impulsų voromis indukuotos plazmos signalui sustiprinti svarbu parinkti tinkamą energijų pasiskirstymą tarp impulsų voroje. Buvo išanalizuoti trys energijų skirstiniai keičiant pluošto daliklius ir gauti rezultatai palyginti su pavienių impulsų (kai suminė energija vienoda) režimu. Nustatyta, kad pluošto daliklis 30/70% yra tinkamiausias spektroskopinių tyrimų optimizavimui. Šio daliklio sugeneruotoje impulsų voroje energija tarp impulsų pasiskirsto tokiu santykiu: 0,61E – E – 0,3E – 0,09E. Naudojant minėtą pluošto daliklį pirmasis impulsas voroje turi pakankamai energijos sukurti palankesnes sąlygas sekantiems impulsams sąveikauti su stiklo bandiniu.
- LIPS signalo optimizavimui naudojant impulsų voras svarbu ne tik energijų pasiskirstymas tarp impulsų, bet ir delsos trukmės tarp jų. Delsos trukmės buvo keičiamos dalį impulsų

vėlinimo linijos sumontavus ant motorizuoto poslinkio staliuko. Vėlinimo tarp impulsų trukmės buvo tiriamos diapazone nuo 500ps iki 1,2ns. Visame diapazone LIPS signalas išlaikė pastovią vertę su visais energijos tarp impulsų skirstiniais. Maksimalus signalo sustiprėjimas naudojant pluošto daliklį 30/70% siekė 2,5 karto.

- Išanalizavus stiklo bandinio pradinės temperatūros įtaką LIPS signalui nuo 24°C iki 300°C diapazone. Bandinio temperatūrai pasiekus 300°C stebimas ryškus plazmos signalo intensyvumo sumažėjimas, dėl pasikeitusių bandinio fizinių savybių. LIPS signalo sustiprėjimas svyruoja nuo 1,3 iki 1,5 karto. Maksimalus sustiprėjimas stebimas bandinio temperatūrai pasiekus 250°C. Impulsų vorų režime signalo/triukšmo santykis didėja nepriklausomai nuo pluošto daliklio didinant bandinio temperatūrą. Pavienių impulsų režime naudojant mažesnės energijos impulsus signalo/triukšmo santykis padidėja esant mažesnei bandinio temperatūrai.
- Išanalizavus visus atliktus eksperimentus buvo nustatytas parametrų rinkinys leidžiantis sustiprinti LIPS signalo/triukšmo santykį 3 kartus lyginant su signalu registruojamu pavienių impulsų atveju. Naudojant anksčiau aptartą optinės schemos konfigūraciją, maksimalus LIPS signalo/triukšmo santykio sustiprėjimas gaunamas kai plazma žadinama ant sauso stiklo bandinio paviršiaus, lazerio pluoštas skenuojamas 200mm/s greičiu, naudojamas 30/70% pluošto daliklis, impulsų delsa voroje 500ps ir bandinys pašildomas iki 250°C.
- Nustatytas optimaliausias parametrų rinkinys leidžia esamą optinę schemą nesudėtingai ir be didelių papildomų kaštų pritaikyti turimiems lazeriniams šaltiniams ar integruoti į naudojamas analitines ir mikroapdirbimo optines schemas, taip jas pritaikant tikslesniems spektroskopiniams tyrimams.

5. Publikacijos ir rezultatų sklaida mokslinėse konferencijose

Dalis tyrimų rezultatų aprašomų šiame darbe buvo pristatyti konferencijose:

- [A1] J.Skruibis, O.Balachninaitytė, S.Butkus, V.Sirutkaitis, Daugeliu ir pavieniais femtosekundiniais lazerio impulsais indukuotos plazmos spektroskopijos taikymas skaidrių terpių mikroapdirbimo proceso monitoringui, LNFK42 (2017), spalio 5 d. Vilnius, Lietuva.
- [A2] J.Skruibis, K.Remeikaitė, O.Balachninaitytė, A comparison of single and multiple pulse femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy analysis, Open Readings 61 (2018), kovo 20 d., Vilnius, Lietuva.
- [A3] J.Skruibis, O.Balachninaitytė, S.Butkus, V.Sirutkaitis, Femtosecond laser micromachining of glass samples with single pulses and pulse trains: optimization and monitoring by use of laser induced breakdown spectroscopy, LPM2018 birželio 26-28 d., Edinburg, Didžioji Britanija.
- [A4] J.Skruibis, O.Balachninaitytė, V.Sirutkaitis, Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy to Femtosecond Laser Micromachining of Glass by use of Single Pulses and Pulse Trains, ICPEPA 11(2018), P-74, September 10-14, Vilnius, Lithuania.

Publikuoti žurnale:

- [A5] J.Skruibis, O.Balachninaitytė, S.Butkus, V.Vaičaitis, V.Sirutkaitis, Multiple-pulse Laser-induced breakdown spectroscopy for monitoring the femtosecond laser micromachining process of glass, Optics and Laser Technology, vol. 111 (2019), Pages 295-302.

Įgyvendintas projektas pagal 2014–2020 metų Europos Sąjungos fondų investicijų veiksmų programą:

- [A6] Nr. 09.3.3-LMT-K-712-10-0024, Femtosekundinio lazerio impulsų vora indukuotos plazmos spektroskopinių tyrimų parametrų optimizavimas ir pritaikymas mikroapdirbimo monitoringui, Vykdytojas – Julius Skruibis, Darbo Vadovė – Ona Balachninaitytė.

Literatūros Sąrašas

- [1] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, J. Dubessy, Quantification of the intensity enhancements for the double-pulse laserinduced breakdown spectroscopy in the orthogonal beam geometry, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 265–276.
- [2] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, J. Dubessy, Study of the double-pulse setup with an orthogonal beam geometry for laserinduced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 975–986.
- [3] L. St-Onge, V. Detalle, M. Sabsabi, Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 121–135.
- [4] J. Scaffidi, S.M. Angel, D.A. Cremers, Emission enhancement mechanisms in dual-pulse LIBS, *Anal. Chem.* 78 (1) (2006) 24–32.
- [5] J. Pender, B. Pearman, J. Scaffidi, S.R. Goode, S.M. Angel, Laserinduced breakdown spectroscopy using sequential laser pulses, in: A. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (Eds.), *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006, pp. 516–538.
- [6] K. C. Phillips, H. H. Gandhi, E. Mazur, and S. K. Sundaram, Ultrafast laser processing of materials: a review, *Advances in Optics and Photonics*, 7(4), 684, (2015).
- [7] W. Wiesemann, Process monitoring and closed-loop control, in: *Landolt-Bornstein, Laser Physics and Applications*, Vol. 1C, (Springer-Verlag, Berlin, 2004) 243-275.
- [8] M.-K. Jeon, W.-B. Kim, G.-C. Han, and S.-J. Na, A study on heat flow and temperature monitoring in the laser brazing of a pin-to-plate joint, *Journal of Materials Processing Technology*, 82(1–3), 53–60, (1998).
- [9] J. M. Lee and K. G. Watkins, In-process monitoring techniques for laser cleaning, *Optics and Lasers in Engineering*, 34(4–6), 429–442, (2000).
- [10] W. M. Steen, *Laser Material Processing*, (Springer-Verlag, London, 2003).
- [11] A. Sun, E. Kannatey-Asibu, and M. Gartner, Monitoring of laser weld penetration using sensor fusion, *Journal of Laser Applications*, 14(2), 114–121, (2002).
- [12] I. Gobernado-Mitre, A. C. Prieto, V. Zafirooulos, Y. Spetsidou, and C. Fotakis, On-Line Monitoring of Laser Cleaning of Limestone by Laser-Induced

- Breakdown Spectroscopy and Laser-Induced Fluorescence, *Applied Spectroscopy*, 51(8), 1125–1129, (1997).
- [13] T. Wütherich, K. Katkhouda, L. Bornschein, A. Grohe, H. J. Krokoszinski, Investigation of Laser Ablation of Different Dielectric Layers with Ultra Short Pulses, *Energy Procedia*, Volume 27, 2012, 537-542.
- [14] L. V. Keldysh, Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic Wave, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 20(5), 1307 (1965).
- [15] N. Bloembergen, Laser-induced electric breakdown in solids, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 10(3), 375–386, (1974).
- [16] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, (Springer-Verlag, Berlin 1996), 296.
- [17] E. Yablonovitch and N. Bloembergen, Avalanche Ionization and the Limiting Diameter of Filaments Induced by Light Pulses in Transparent Media, *Physical Review Letters*, 29(14), 907–910, (1972).
- [18] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, Optical ablation by high-power short-pulse lasers, *Journal of the Optical Society of America B*, 13(2), 459, (1996).
- [19] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, Optical ablation by high-power short-pulse lasers, *Journal of the Optical Society of America B*, 13(2), 459, (1996).
- [20] M. Lenzner, J. Krüger, W. Kautek, and F. Krausz, Incubation of laser ablation in fused silica with 5-fs pulses, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 69(4), 465–466, (1999).
- [21] E. N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang, R. J. Finlay, T.-H. Her, J. P. Callan, and E. Mazur, Three-dimensional optical storage inside transparent materials, *Optics Letters*, 21(24), 2023, (1996).
- [22] R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, and E. E. B. Campbell, Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of Al₂O₃, *Physical Review B*, 62(19), 13167–13173, (2000).
- [23] B. Verhoff, S. S. Harilal, and A. Hassanein, Angular emission of ions and mass deposition from femtosecond and nanosecond laser-produced plasmas, *Journal of Applied Physics*, 111(12), 123304, (2012).
- [24] S. Amoruso, X. Wang, C. Altucci, C. de Lisio, M. Armenante, R. Bruzzese, N. Spinelli, and R. Velotta, Double-peak distribution of electron and ion

emission profile during femtosecond laser ablation of metals, *Applied Surface Science*, 186(1–4), 358–363, (2002).

- [25] Z. Zhang, P. A. VanRompay, J. A. Nees, and P. P. Pronko, Multi-diagnostic comparison of femtosecond and nanosecond pulsed laser plasmas, *Journal of Applied Physics*, 92(5), 2867–2874, (2002).
- [26] R. Noll, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, (Springer-Verlag, Berlin 2012).
- [27] L. V. Zhigilei, E. Leveugle, B. J. Garrison, Y. G. Yingling, and M. I. Zeifman, *Chem. Rev.* 103, 321 (2003).
- [28] R. Sattmann, V. Sturm, and R. Noll, Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd:YAG laser pulses, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28(10), 2181–2187, (1995).
- [29] D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou, Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO₂ with pulse widths from 7 ns to 150 fs, *Applied Physics Letters*, 64(23), 3071–3073, (1994).
- [30] D.W.Hahn and N.Omenetto, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields*, *Applied Spectroscopy*, 347-419, (2011)
- [31] A. Semerok, C. Dutouquet, Ultrashort double pulse laser ablation of metals, *Thin Solid Films* 453–454 (2004) 501–505.
- [32] S. Rezaei, J. Li, P.R. Herman, Burst train generator of high energy femtosecond laser pulses for driving heat accumulation effect during micromachining, *Optics Letters*, 40(9), 20642067, (2015).
- [33] P.A. Benedetti, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, Effect of laser pulse energies in laser induced breakdown spectroscopy in double-pulse configuration, *Spectrochimica Acta Part B* 60, 1329-1401, (2005).

Julius Skruibis

Femtosekundinio lazerio impulsų voromis indukuotos plazmos stikle spektroskopinių tyrimų optimizavimas

Santrauka

Vienas iš pagrindinių apribojimų įprastoje lazeriu indukuotos plazmos spektroskopijoje (LIPS) yra mažas LIPS skyros jautrumas [1]. Palyginus su kitais metodais LIPS nusileidžia savo detektavimo jautriui [2]. Vienas iš siūlomų LIPS jautrio pagerinimo būdų yra dviejų impulsų arba impulsų voros (sekos) konfigūracijos naudojimas. Šios konfigūracijos tikslas yra pagerinti LIPS technologijos jautrį padidinant energijos perdavimo efektyvumą bandiniui ir iš jo pašalintai medžiagai, dėl ko padidėtų atomų sužadavimo iki sužadintos būsenos efektyvumas [3,4]. Daugelio impulsų konfigūracijos metodo naudojimas turėtų pagerinti LIPS technologijos analitines savybes, neprarandant šios technologijos patikimumo.

Šiame darbe mes siekėme nustatyti pagrindinius parametrus ir dėsningumus, leidžiančius pagerinti femtosekundiniais lazerio impulsais indukuotos plazmos signalo/triukšmo santykį. Eksperimentų metu buvo tiriama plazmos emisijos Na I linijos intensyvumo kitimo priklausomybės nuo įvairių parametrų: delsos trukmės tarp impulsų, energijų tarp impulsų pasiskirstymo, lazerio pluošto skenavimo greičio ir kt. Gauti rezultatai buvo apdoroti ir lyginami su rezultatais gautais naudojant pavienius lazerio impulsus.

Nustatyti parametrai, kurie leidžia pasiekti didesnes LIPS signalų žadinant daugeliu ir pavieniais impulsais intensyvumą santykio vertes, kas leidžia esamą optinę schemą pritaikyti tikslesniems spektroskopiniams tyrimams.

Summary

One of the main limitations in conventional laser-induced plasma spectroscopy (LIPS) is the low sensitivity level in LIPS resolution [1]. Compared to other methods, LIPS detection sensitivity is lower [2]. One way to improve LIPS sensitivity is to use a two-pulse or multiple pulse configurations. The purpose of these configurations is to improve the sensitivity of LIPS technology by increasing the energy transfer efficiency to a sample and removed material, which would increase the efficiency of atoms excitation to an excited state [3,4]. The use of the multi-pulse configuration method should improve the analytical properties of LIPS technology without losing the reliability of this technology.

In this work, we aimed to identify the basic parameters and regularities that allow us to improve the signal to noise ratio of plasma inducted with femtosecond laser pulses. During the experiments, the plasma emission Na I line intensity dependence was investigated on various parameters: the delay time between the pulses, the energy distribution between the pulses, the laser beam scanning speed, etc. The obtained results were processed and compared with the results obtained by using single laser pulses.

Parameters have been determined that allow to achieve higher values of the intensity ratio of LIPS signals excited by multiple pulse regime, which allows to adapt the existing optical scheme for more accurate spectroscopic studies.