

Vilniaus Universiteto
Fizikos fakulteto
Lazerinių tyrimų centras

Aušrys Vaitiekūnas

PLIENO BANDINIŲ PAVIRŠIAUS KIETUMO TYRIMŲ NAUDOJANT UV IR IR
FEMTOSEKUNDINIŲ LAZERIŲ INDUKUOTOS PLAZMOS SPEKTROSKOPIJOS
METODŲ PALYGINIMAS

Magistrantūros studijų mokslo tiriamasis darbas

Lazerinės fizikos ir optinių technologijų studijų programa

Studentas

Aušrys Vaitiekūnas

Darbo vadovė

Doc. Dr. Ona Balachninaite

Centro direktorius

Dr. Dalia Kaškelytė

Vilnius 2023

Turinys

Įvadas	3
1. Teorija.....	4
1.1. LIBS principas.....	4
1.2. Plazmos spinduliuotės laikiniai etapai, spinduliavimo mechanizmai	7
1.3. Lokali termodinaminės pusiausvyros sąlyga.....	9
1.4. Plazmos temperatūros nustatymas	11
1.5. Spektro linijų plėtimasis	13
1.6. Elektronų tankio nustatymas.....	14
1.7. Lazerio impulso trukmės įtaka LIBS metodui	15
1.9. Bangos ilgio parinkimo įtaka LIBS.....	17
1.10. Paviršiaus kietumo tyrimų metodika	19
2. Mokslinių publikacijų tyrimo tema apžvalga	20
3. Eksperimento metodika	24
3.1. Tyrimams naudota įranga.....	24
3.2. Eksperimento schema	25
4. Eksperimento rezultatai.....	28
4.1. Išmatuoti plazmos spektrai.....	28
4.2. Plazmos elektroninės temperatūros skaičiavimai	32
4.3. Joninių ir atominių spektrinių linijų intensyvumų santykių nustatymai	34
4.4. Matavimų rezultatai, indukuojant plazmą pikosekundiniais impulsais.....	35
4.5. Smūginių bangų greičių nustatymas	38
5. Darbo išvados ir aptarimas.....	39
Literatūra	41
Summary	47
Santrauka	49

Įvadas

Vienas iš įtakingiausių XXa išradimų mokslui yra lazeris – priverstinės spinduliuotės šviesos stiprinimo sistema, išrasta 1960 metais. Lazerio išradimas, o vėliau ir impulsinės veikos išradimas, atvėrė galimybes į naujus fotonikos, netiesinės optikos, medžiagos mokslo tyrimus, kas privedė prie daug pritaikymų industrijoje. Mokslo srityje atliekami įvairūs medžiagos tyrimai lazerio pagalba, vienas iš pritaikomų tyrimų yra lazериu indukuotos plazmos spektroskopija (ang. *Laser induced breakdown spectroscopy* - LIBS) – spektroskopijos būdas, leidžiantis su labai maža medžiagos pažaida [1], greitai atlikti medžiagos analizę, dažnai atliekamas surandant medžiagą sudarančius elementus ir jų kiekį, bei kitaip atlikti analizę iš indukuotos plazmos spektro. LIBS platus pritaikomumas kyla iš daugelio pranašumų prieš kitas spektroskopijos rūšis: galimybės atlikti analizę praktiškai visų tipų medžiagom - dielektrikams, metalams ir puslaidininkiams nepriklausomai nuo tiriamų medžiagų fazės, agregatinės būsenos. Galimybė atlikti greitą analizę privedė net ir prie nešiojamų LIBS analizės sistemų. Šiomis dienomis lazериu indukuotos plazmos spektroskopija atliekama įvairiose srityse - ieškant užterštumo pėdsakų dirvožemyje, užterštumo ore nustatymui analizuojant samanais, nustatant meninių kūrinių amžių [2] bei analizuojant akmenų sudėtį Marse [3].

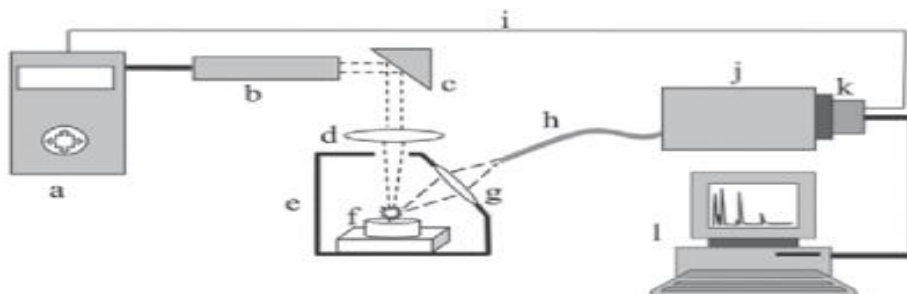
LIBS technika buvo sėkmingai eksperimentiškai pritaikyta 2006 metais analizuojant medžiagos kietumą betono bandiniams [4]. Žinant medžiagų kietumo duomenis galima spręsti apie jų nusidėvėjimo spartą, atsparumą gniuždymui, bei bendrą pritaikomumą industrijoje, tad galimybė pritaikyti greitą analizę lazериu su minimalia pažaida yra perspektyvi. Praktikoje šiuo metu pagrinde naudojami kietumo analizės metodai pasižymi mechanine medžiagos deformacija. Tokie testai yra Vickers, Knoop, Brinell, Rockwell ir Shore. LIBS metodas įvairiais atvejais gali būti pranašesnis, negu tradiciniai kietumo matavimo metodai dėl nereikalingo medžiagos specialaus paruošimo, bei mažo destruktivumo, taip pat galimas medžiagos tyrimas per atstumą, kas aktualu tokiose srityse, kaip žemės palydovų ar atominių reaktorių priežiūra. Atsiradus ultratrumpiesiems impulsams, pastarieji duoda keletą pranašumų specifiniuose praktiniuose pritaikymuose, ypač mikroapdirbimo atveju, kur reikia kiek įmanoma sumažinti, bei kontroliuoti medžiagos abliaciją. Tad sėkmingas ultratrumpųjų lazериu impulsų pritaikymas užduotų platesnių galimybių medžiagos paviršiaus kietumo analizei industrijoje.

Bekalibracinio LIBS analizė yra paremta plazmos temperatūros, bei elektronų tankio apskaičiavimu. Praktikoje pastarieji parametrai, bei plazmos spektro joninių ir atominių linijų intensyvumų santykiai yra parodyti, kad priklauso nuo medžiagos paviršiaus kietumo, panaudojant ns impulsų lazerinę spinduliuotę. LIBS mokslinių tyrimų, nuosekliai tyrinėjančių femtosekundinių impulsų panaudojimą medžiagos paviršinio kietumo nustatymui, mūsų žiniomis trūksta, tad šio darbo tikslas yra ištirti plazmos parametrų priklausomybę nuo skirtingo plieno bandinių paviršiaus kietumo panaudojant femtosekundinių impulsų spinduliuotę bei palyginti rezultatus plazmos indukavimui naudojant skirtingą – ultravioletinę ir infraraudonąją - lazerio spinduliuotę. Platesnei analizei atlikti taip pat panaudota šešėliografija tiriant smūginės bangos greičio priklausomybę nuo bandinių kietumo, bei taip pat ištirti plazmos spektrai, gauti indukuojant plazmą ilgesniais – pikosekundiniais impulsais.

1. Teorija

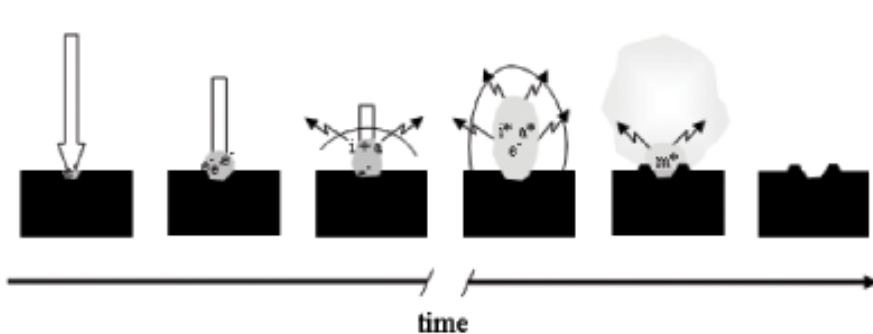
1.1. LIBS principas

LIBS – lazeriu indukuotos plazmos spektroskopija – mažai destruktivus medžiagos analizės būdas, atliekamas registruojant aukšto intensyvumo lazerio indukuotos plazmos spinduliuotę [5,8]. Lazerio spinduliuotės fokusavimas vyksta lęšiu, o po bandinio pažeidimo susidariusi plazmos spinduliuotė taip pat yra renkama lęšiu ir įvedama į šviesolaidį, kuriuo surenkama ir nukreipiama į spektrometrą su kamera. Tipinė schema yra pavaizduota 1 pav.



1 pav. Standartinė LIBS metodo eksperimentinė schema. b – lazeris, c – veidrodis, d – lęšis, f – plazma ant bandinio, g – fokusuojanti optika, h – šviesolaidis, j – spektrografas, k – kamera (angl.: *array detector*), l — kompiuteris. [7]

Lazeriu indukuotos plazmos spektroskopijoje labiausiai paplitę yra nanosekundiniai moduluotos kokybės lazeriai, kiek mažiau naudojami pikosekundiniai ir femtosekundiniai lazeriai. Lazerio pluoštas yra sufokusuojamas ant bandinio paviršiaus ir sufokusuotos spinduliuotės energijos tankiui peržengus slenkstinę abliacijos ribą vyksta medžiagos abliacija – medžiagos garinimas, kurio padarinys yra abliacijos krateris medžiagoje. Išabliuota masė yra jonizuojama ir indukuojasi iš bandinio elementų susidariusi plazma. Pirminiais plazmos gyvavimo etapais, plazmos temperatūra, elektronų ir jonų tankiai yra dideli, pati plazma pasižymi temperatūros ir elektronų tankio nehomogeniškumu [9]. Plazmai toliau sąveikaujant su lazerio spinduliuotės impulsu gali vykti plazmos ekranavimo efektas, kai pati plazma sugeria didelę dalį spinduliuotės, dėl to ir dėl supančios atmosferos slėgio, dažnai plazma įgauna šiek tiek ištemptą formą. Plazmos plitimui sulėtėjus temperatūra ir spinduliuotės intensyvumas krenta iki pat plazmos gyvavimo pabaigos, kas dažnai būna nuo kelių iki kelių šimtų mikrosekundžių [10]. Proceso padarinys yra likęs abliacijos krateris medžiagos paviršiuje, bei neutralių dalelių debesėlis atmosferoje. Šis procesas pavaizduotas 2 pav.[7]:



2 pav. Plazmos formavimosi ir gyvavimo etapai. Plazma atsiranda lazerio impulsui (permatoma rodyklė) sąveikaujant su medžiagos paviršiumi, ko pasekoje susidaro laisvieji krūvininkai (e^-), plazma plečiasi į atmosferą kartu su smūgine banga (juoda linija), bei spinduliuoja šviesą (laužtinės linijos), įgauna ištemptą formą, emisija mažėja vykstant dalelių rekombinacijai, susidaro laisvosios nanodalelės atmosferoje bei likęs krateris [7].

Plazmos emituojamą šviesą surenkant ir praleidus pro spektrometrą registruojant kamera galima rasti charakteringas emisijos linijas, kurios nusako apie plazmoje vykstančius elektroninius šuolius tarp energinių lygmenų jonuose ir atomuose. Šių šuolių dydžiai yra unikalūs tarp elementų ir priklauso nuo elementuose esančių energinių lygmenų, tad registruojant emisijos bangos ilgus galima atskirti skirtingus elementus, kurie dalyvauja plazmoje vykstančiuose šuoliuose. Registruojant emisijos linijų intensyvumą galima surasti elementų kiekius, bei kitus plazmos parametrus. Taip randama informacija apie medžiagos kiekius, koncentracijas bandinyje, kadangi medžiagos koncentracija turi tiesioginę priklausomybę nuo registruojamų linijų intensyvumo [7,8].

LIBS pasižymi keletu pranašumų lyginant su kitais spektroskopijos metodais. Pirmiausia schemas paprastumas leidžia eksperimentą atlikti skirtingose vietose su dideliu atsikartojamumu. Bandinių nereikia niekaip ruošti, o tiesiog patalpinti fokusuojančio lęšio židinio plokštumoje. Galima įvairių medžiagos fazių analizė – galimybė registruoti tiek skystos, kietos ar dujinių agregatinių būsenų plazmos spektrus, svarbu tik parinkti atitinkamą energijos tankį, viršijantį abliacijos slenkstį [9]. Taip pat LIBS yra labai mažai destruktivus analizės metodas – abliacijos pasekoje krateris gali būti šimtų ar dešimčių mikronų eilės, kas gali būti pritaikoma juvelyrikos dirbinių analizei [11].

1.2. Plazmos spinduliuotės laikiniai etapai, spinduliavimo mechanizmai

LIBS spektroskopija reikalauja spektro registravimo skirtingais laiko etapais keičiant kamerai užduodamą laikinį vėlinimą. Tai yra reikalinga dėl to, kad pačios plazmos spinduliuotė keičiasi priklausomai nuo laiko ir ne visi laikiniai etapai yra reikalingi registruojant plazmos indukuotą spektrą analizei.

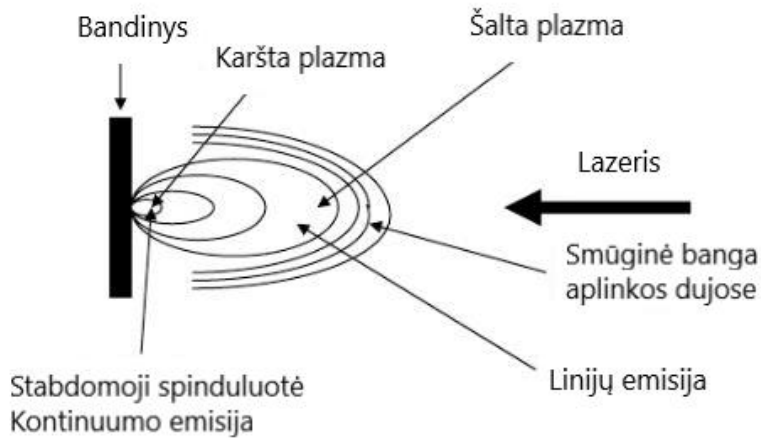
Spektrinės linijos spinduliavimo geba (ang. *emissivity*) apibūdina emituojamų fotonų skaičių per laiko vienetą viename standartiniame tūrio vienetė. Šis matas yra išreikštas kaip šuolio tikimybės ir sužadavimo emituojančio lygio tankio sandauga.

Plazmos gyvavimo pradžioje spektras pasižymi kontinuumo spinduliuote – spektrą sudaro intensyvios, tankiai persiklojusios linijos, kurios smarkiai išplitusios ir dažnai matomos kaip tolydi spinduliuotė registruojamame spektre. Tokio tipo spinduliuotė pasireiškia dėl pagrinde *Bremsstrahlung* spinduliuotės – elektronas, susidurdamas su jonais yra stabdomas ir keičia savo kryptį bei vektorinį greitį, laisvai judantys krūviai su pagreičiu sukuria elektromagnetines bangas, kurių spinduliuotė spektre matoma kaip tolydi. Tokio tipo spinduliuotė yra skleidžiama plazmoje vykstančių laisvųjų būsenų ar laisvųjų-surištųjų būsenų elektronų perėjimu. Sąveika vyksta su krūvį turinčiais jonais, kurių krūvis Z , tankis N_z [12]. Tokio tipo sąveikai elektronų spektrinis galios tankis, esant elektronų Maksvelo pasiskirstymui kai temperatūra yra T_e , aprašomas formule [13]:

$$I_\nu \approx Z_{eff} \frac{N_e N_z}{T_e^2} \exp\left(-\frac{h\nu}{T_e}\right), \quad (1)$$

kur Z_{eff} yra efektinis krūvis stabdomajai spinduliuotei, kuris įskaito elektronų branduolio krūvio dalinį ekranavimą [14][15].

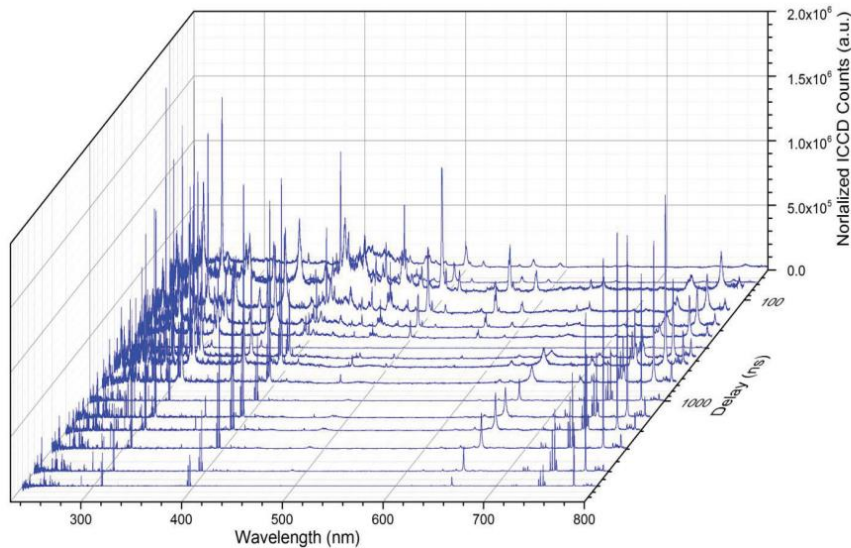
Elektronams rekombinuojant su jonu vyksta šuolis iš laisvosios būsenos į surištąją. Tokios spinduliuotės dažnis atitinka laisvojo elektrono kinetinę energiją ir yra lygus atomo jonizacijos energijai. Tokio tipo procesai yra žinomi kaip spindulinės rekombinacijos, šuolių pasekoje gaunama spinduliuotė atitinka elektronų kinetinės energijos nuostolius, kurie patiriami jono elektriniame lauke [16].



4 pav. Schema besiplečiančios lazeriu indukuotos plazmos aplinkos dujose [17]

Ankstyvajai plazmai intensyvi kontinuomo spinduliuotė yra labiau skleidžiama arti bandinio paviršiaus ir tokio tipo spinduliuotė primena absoliučiai juodo kūno spinduliuotę – spinduliuotės dėsniai gali būti aprašomi Planko lygtimi absoliutaus juodo kūno spinduliui. Plazmai tolstant nuo bandinio paviršiaus su laiku ji vėsta ir stebimajame emisijos spektre išryškėja atskirtos emisijos linijos. Yra minima, kad aukšto jonizacinio laipsnio atomai gali būti pastebimi arčiau bandinio paviršiaus, o neutralūs – arčiau plazmos debesėlio/atmosferos sankirtos [17]. Registruojamame spektre dėl minėtų priežasčių matosi persiklojusios emisijos linijos kartu su kontinuumo spektru.

Plazmai šalant kontinuomo spinduliuotė išnyksta ir gerai atskirtosios būdingosios emisijos linijos su geresniu signalo-triukšmo santykiu išryškėja, šios linijos lėtai kinta tolimesniu laiku. Dažnai būtent tokioje srityje atsiranda lokali termodinaminė pusiausvyros sąlyga (ang. *Local Thermodynamic Equilibrium - LTE*), kuriai esant registruojamos spinduliuotės spektras gali būti panaudotas bekalibracinio LIBS analizei priimant LTE sąlygos aproksimaciją matematinei analizei. Po pastarojo etapo mažėja plazmos spektrinių linijų intensyvumas, LTE sąlyga nebegali būti priimama kaip galiojanti ir suprastėja signalo-triukšmo santykis.



5 pav. LIBS registruojamo spektro kinetinis atvaizdavimas. [16]

Visas LIBS metu plazmos gyvavimo etapas gali trukti įvairiai ir priklauso tiek nuo lazerio impulso trukmės, tiek nuo naudojamos galios. Kai kuriuose straipsniuose matomas mikrosekundžių eilės gyvavimo etapas, kitur matomas milisekundžių ar net dešimčių milisekundžių [5].

Kadangi plazmos spinduliavimas yra trumpai gyvuojantis procesas, registravimui naudojama aparatūra turi pasižymėti pakankamai gera laikine skyra, gebančia išskirti reikalingas sritis plazmos registravimui [18]. Dažnai yra naudojamos ICCD tipo kameros, kurios pasižymi modifikuota CCD matrica, turinčia tarpjuostinę struktūrą (ang. *Interline Transfer CCD*), kuri leidžia sukauptą krūvį atskiruose puslaidininkiniuose pikseliuose atskirti labai greitai, tuo tarpu sumažėjęs jautrumas dėl mažesnio ploto išnaudojimo šviesos registracijai gali būti dalinai kompensuotas mikroležų struktūra ir integruota signalo stiprinimo technologija.

1.3. Lokalis termodinaminės pusiausvyros sąlyga

Lokalis termodinaminės pusiausvyros sąlyga (LTE – ang. *Local Thermodynamic equilibrium*) yra vienas iš pagrindinių bekalibracinio LIBS postulatų - aproksimacija, kuria apibūdinama analizuojama lazeriu indukuota plazmos termodinamika. Daroma prielaida, kad

sužadinti lygmenys yra pasiskirstę pagal Bolcmano skirstinį, jonizuotos būsenos - Pagal Saha-Bolcmano pusiausvyrą. Plazmoje galioja trys lygtys, kurios aprašo kinetinę energiją, sužadavimo energiją bei jonizacijos energiją - tos lygtys yra Maksvelo, Bolcmano ir Saha atitinkamai [10;19].

Maksvelo lygtis:

$$dN(v) = N \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv \quad , \quad (2)$$

kur M – dalelių masė, dN – dalelių skaičius, v – dalelių greitis, N – bendras dalelių tankis, T – temperatūra, k – Bolcmano konstanta.

Bolcmano lygtis:

$$N_j = N \left[\frac{g_j}{U(T)} \right] \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad , \quad (3)$$

kur N_j – dalelių skaičius, esantis lygmenyje E_j , $U(T)$ – Kanoninis ansamblis .

Saha lygtis:

$$\frac{N_e N_i}{N_0} = \frac{2(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} U_i(T)}{h^3 U_0(T)} \exp\left(-\frac{\xi}{kT}\right) \quad , \quad (4)$$

kur N_e – elektronų tankis, N_i ir N_0 atitinkamai jonų ir neutralių atomų tankiai, m – elektrono masė

Pilnoji termodinaminės pusiausvyros sąlyga yra galiojanti tuo atveju, jei visi šie skirstiniai aprašomi ta pačia temperatūra [20]. Indukuotoje plazmoje spinduliavimo energija dažnai yra perduodama kitoms formoms, tokioms kaip terminė, kinetinė atomų ir elektronų energijos. Fotonams ištrūkstant iš plazmos, jų energinis pasiskirstymas nebėra pilnai aprašomas Planko dėsnio [21]. Tačiau jei plazmos energijos praradimas spinduliniu būdu yra daug mažesnis, nei energijos praradimas, kuris lemiamas nespindulinių procesų, tuomet Saha-Bolcmano ir Maksvelo pasiskirstymai yra vis dar galimi naudoti sistemos aprašymui ir galime aprašyti sužadavimo, elektronų, sunkiųjų dalelių temperatūras viena, ta pačia temperatūra – sužadavimo temperatūra [16]:

$$T_{exc} = T_e = T_H \neq T_\nu \quad (5)$$

Čia T_{exc} - sužadavimo temperatūra, T_e – elektronų temperatūra, T_H – sunkiųjų dalelių temperatūra, o T_ν – temperatūra, nusakanti fotonų pasiskirstymą.

Dėl šios priežasties literatūroje „plazmos temperatūra“, „plazmos sužadavimo temperatūra“ ir „plazmos elektronų temperatūra“ yra sąvokos, kurios vartojamos kaip sinonimai.

Apibendrinant galime teigti, kad lokali termodinaminė pusiausvyros sąlyga gali būti įgyvendinama tik tuo atveju, kai plazmoje esantys smūginiai procesai turi daugiau reikšmės nei spinduliniai procesai energijos nuostoliams. Tokioje plazmoje turi būti pakankamai aukštas elektronų tankis n_e , iš čia seka dažnai naudojamas McWhirter kriterijus, naudojamas identifikuoti ar yra tenkinama LTE sąlyga [5]:

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{\frac{1}{2}} \Delta E^3 \quad (6)$$

Čia T - sužadavimo temperatūra, o ΔE - yra energijų skirtumas tarp lygmenų, esančių LTE srityje, n_e – elektronų tankis plazmoje.

Plazmai, kuri turi erdvinį gradientą bei yra trumpalaikė, laikinė ir erdvinė variacijos turi būti pakankamai mažos, kad LTE sąlyga išsigaliotų. Šioje stadijoje esanti plazma yra vadinama kvazi-stacionari (ang. *quasi-stationary*) ir yra charakterizuojama lokaliomis temperatūros ir elektronų tankio vertėmis [22]. Kaip ir minėta anksčiau lokali termodinaminė pusiausvyros sąlyga atsiranda ne iš karto bei galioja tik tam tikrą dalį iš viso plazmos gyvavimo etapo, išnyksta plazmai plečiantis į atmosferą, gestant, bei keičiant savo homogeniškumą.

1.4. Plazmos temperatūros nustatymas

Laikant, kad lazeriu indukuota plazma tenkina LTE sąlygą, bei laikant, kad sužadintųjų spindulinių būsenų lygmenys yra pasiskirstę pagal Bolcmano skirstinį, iš registruojamumo spektro galime gauti plazmos elektronų temperatūros vertę.

Spektrinės linijos intensyvumas gali būti aprašomas formule [23]:

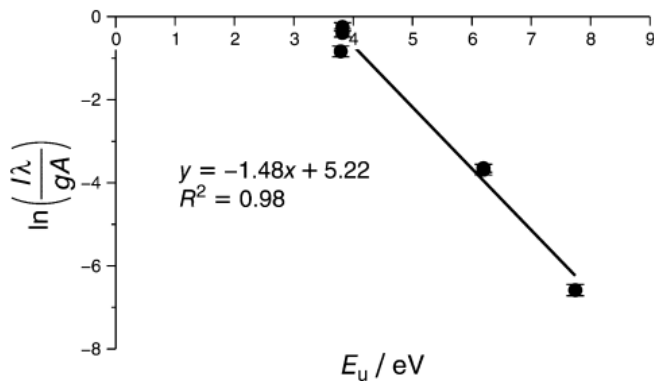
$$I = \frac{h\nu AN}{4\pi} = (hcN_0gA/4\pi\lambda Z)\exp(-E_u/kT) \quad , \quad (7)$$

kur I – šuolio intensyvumas, h – Planko konstanta, ν – šuolio dažnis, λ – bangos ilgis, g – lygmens išsigimimo laipsnis, A – šuolio tikimybė (Einšteino koeficientas), N – dalelių skaičiaus tankis (ang. *number density*), c – šviesos greitis, N_0 – lokalių rūšių populiacija, Z – dalyvavimo funkcija, E_u – viršutinio šuolio lygmens energija, k – Bolcmano konstanta, T – temperatūra.

Pastarąją lygtį galima perrašyti tokia forma:

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = -\frac{E_u}{kT} - \ln(4\pi\lambda Z/hcN_0) \quad (8)$$

Iš čia galime išvelgti, kad braižomame grafike atidėjus y ašyje kairėje (8) lygties pusėje esantį logaritmą $\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right)$, o x ašyje – E_u elektronvoltais, gautą priklausomybę (kai paimamos bent 3 skirtingos spektrinės linijos grafikui) aproksimavus tiese, galime gauti tiesės polinkio vertę (ang. *Slope*). Gautoji polinkio vertė yra lygi $-\frac{1}{kT}$ ir iš čia galime išsireikšti plazmos temperatūros vertę T . Toks metodas yra vadinamas Bolcmano grafiko metodu [9], praktikoje yra daugiausiai pritaikomas būdas plazmos temperatūros vertės skaičiavimams atlikti.



6 pav. Bolcmano grafiko, panaudoto praktikoje pavyzdys [23].

Parentamos spektrinės linijos analizei turėtų būti kelios – bent trys, tačiau naudojant daugiau spektrinių linijų, bei naudojant linijas su įvairiomis šuolio viršutinio lygmens energijos vertėmis gaunamas didesnis skaičiuojamos temperatūros tikslumas [24].

Be pastarojo metodo gali būti naudojami ir kiti temperatūrų skaičiavimo metodai, tokie kaip dviejų linijų metodas (ang. *two line method*) bei Saha-Bolcmano grafiko metodas [25]. Kai kurias atvejais Saha-Bolcmano grafiko metodas duoda tikslesnes vertes, nei Bolcmano grafiko metodas, dėl platesnio absizės diapazono [9], tačiau dėl sudėtingesnio skaičiavimo procesų šis metodas naudojamas rečiau.

1.5. Spektro linijų plėtimasis

Registruojamo spektro linijos turi tam tikrą pločio dimensiją ir jų išplitimui daro įtaka keletas veiksnių. Pirmasis yra spektrinių linijų plėtimasis dėl neįmanomo išvengti kvantinio neapibrėžtumo – sužadintieji plazmos elektroniniai lygmenys turi tam tikrą išplitimą, kuris kyla iš *Heisenberg* neapibrėžtumo principo, ilgiau gyvuojantys lygmenys bus išplėsti daugiau, nei trumpiau gyvuojantys. Tokio tipo išplitimas duoda linijoms Lorencio funkcijos dedamąją, tačiau dėl ypač mažos įtakos rezultatams dažnai LIBS metodikoje šitas išplitimas yra tiesiog nepaisomas. Didesnę įtaką turintys fizikiniai veiksniai yra Doplerio, kuris nulemia formą apie linijos centrą. Doplerio išplitimas pasireiškia dėl šiluminio sužadintųjų dalelių judėjimo, dėl kurio registruojamoms linijoms duodama Gauso funkcijos dedamoji. Be ankščiau minėtųjų yra ir Van der Waals linijų plitimas, kuris pasireiškia, kai šviesą emituojanti dalelė yra perturbuojama Van der Waals'o jėgų, kurios pasireiškia plazmoje. Pastarasis plitimas taip pat neturi daug įtakos LIBS metodikai: esant Ar atomams, kurie susidūrinėja 7000 K temperatūroje ir esant 10^{18} cm^{-3} atomų tankiui, 810nm emisijos linija gali išplisti maždaug 0,00356 nm [16]. Aišku, kad tokį plitimą taip pat galime atmesti, kadangi beveik visi spektro registravimui naudojami spektrometrai pasižymi platesne bangos ilgio paklaida.

Plazma išsiskiria iš kitų medžiagos agregatinių būsenų savo elektrinėmis savybėmis – kadangi joje yra didelis kiekis laisvųjų krūvininkų, tad didžiausią įtaką plazmos spektro linijų plėtimuisi sudaro plitimas dėl elektrinių laukų įtakos – Štarko plitimas. Plazmos emisija yra sklaidžiama atomų ir jonų, kurie pačioje plazmoje yra stipriai veikiami elektronų ir jonų kuriamų elektrinių laukų. Dėl sąveikos su elektriniu lauku atomo lygmenys pasislenka ir tai vadinama Štarko plitimu [26]. Daugeliui LIBS analizės atveju Štarko plitimas yra laikomas kaip vienintelis reiškinys, veikiantis linijų plitimą, tad dažnai spektrinės linijos būna aproksimuojamos Lorencio

funkcija, o norint įskaityti ir dopplerio plitimą galima taikyti Voigt funkciją – Lorencio ir Gauso funkcijų sąsuką.

1.6. Elektronų tankio nustatymas

Kaip ir minėta anksčiau, didžiausią įtaką spektrinių linijų plitimui kelia Štarko efektas, kuris priklauso nuo elektrinių laukų plazmoje. Vadinasi, kad pats linijų plitimas priklauso nuo laisvųjų elektronų plazmoje koncentracijos, todėl elektronų tankis gali būti randamas būtent analizuojant spektrinių linijų plitimą ir išreiškiant priklausomybę nuo elektronų tankio.

Formulė, siejanti elektronų tankį su linijų išplitimu:

$$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}} = 2w \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) \quad , \quad (9)$$

kur $\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}$ - linijos plotis pusės maksimalios vertės aukščio, w – elektronų poveikio rodiklis, dar kitaip vadinamas Štarko pločio parametru (ang. *Stark width parameter*), n_e – elektronų tankis plazmoje.

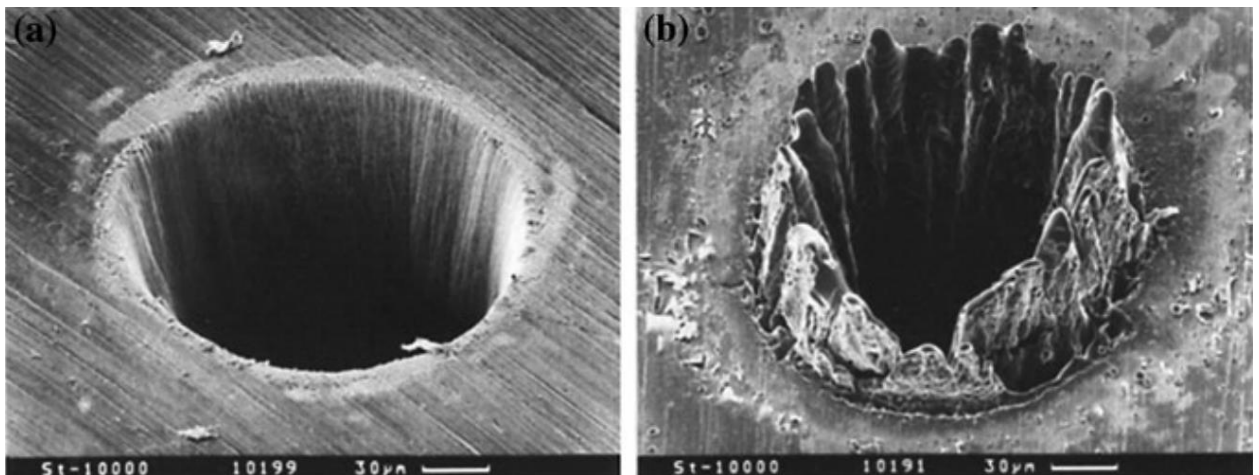
Reikiamą teorinę w konstantą pasirinktai emisijos linijai galima rasti iš žinytų. Taigi užregistravus spektrinę liniją ir ją aproksimavus Lorencio [5] funkcija, galime surasti elektronų tankį.

Norint surasti elektronų tankio vertę, kuri labiausiai atitinka realią, reikia pasirinkti linijas kurios spinduliuoja optiškai retomis sąlygomis. Tam tikslui dažnai elektronų tankio nustatymui naudojamos aplinkinių dujų linijos. Indukuojant plazmą supančioje atmosferoje, kartu su bandinio išabliuota medžiaga indukuojasi ir supančių dujų plazma, kuri užduoda savo, tipiškai mažiau intensyvias linijas. Dėl natūralios oro drėgmės LIBS spektre pasimato vandenilio linijų, praktikoje dažnai elektronų tankio nustatymui naudojama Balmerio alfa spektrinė linija ($H_\alpha = 656,28nm$), mažas vandenilio elementų kiekis plazmoje užtikrina ypač mažą linijos saviabsorbiciją [25].

1.7. Lazerio impulso trukmės įtaka LIBS metodui

LIBS spektroskopija pasižymi tam tikrais skirtumais priklausomai nuo naudojamųjų lazerinių impulsų trukmės. Dažniausiai naudojami lazeriai yra nanosekundinių impulsų dėl savo plataus naudojimo, mažesnės kainos už ultratrumpuosius, bei didelio kiekio atliktų mokslinių tyrimų. Mažiau naudojami yra femtosekundiniai, tačiau dėl kai kurių norimų aspektų jų poreikis kasmet auga. Pati abliacijos fizikinė kilmė gali šiek tiek skirtis priklausomai nuo naudojamų impulsų trukmės. Nanosekundinių impulsų atveju dominuoja fototerminės abliacijos mechanizmas kai lazerio impulsas veikia kaip pastovus energijos šaltinis vykstantiems procesams [16], tuo tarpu femtosekundinių impulsų atveju dėl aukštos smailinės galios daugiafotonė sugertis yra pasiekama praktiškai visų tipų bandiniams ir vyksta Kulono sprogimas.

Vykstant plazmos indukavimui nanosekundiniais impulsais pats procesas gali būti suskaidomas į bandinio šilimą, medžiagos terminį lydymąsi, vartimą garais ir plazma. Šiuo atveju pasireiškia daug terminių medžiagos efektų ir tai gali daryti įtakos abliacijos krateriui, kurie, nanosekundiniu atveju pasižymi daug didesniais užvartais, nei femtosekundiniu.

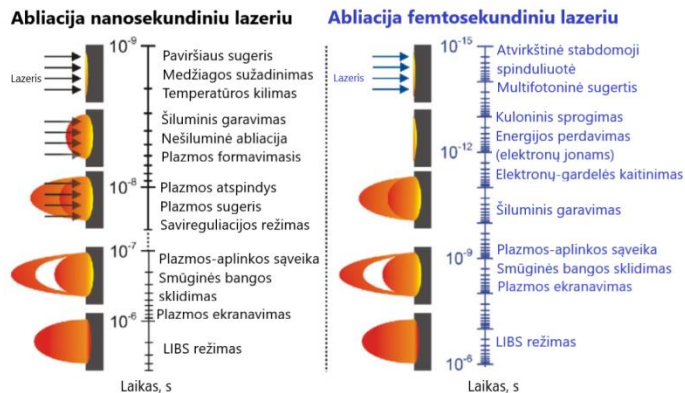


7 pav. Palyginimas tarp susidariusių krateriu naudojant: a) 200fs 780nm impulsus; b) 3,3ns 780nm impulsus [70]

Literatūroje dažnai daroma išvada, kad nanosekundinių impulsų atveju, didelė spinduliuotės dalis yra panaudojama terminiams medžiagos efektams, o mažesnė dalis – pačiai medžiagos abliacijai. Trumpesnių impulsų spinduliuotė sukelia didesnę masės abliaciją, nes dėl

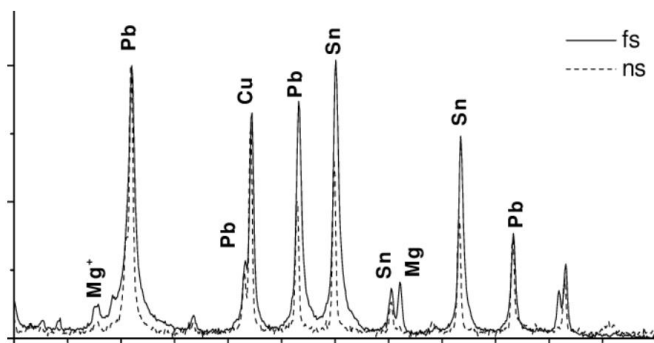
šiluminės difuzijos prarasta impulso energijos dalis yra gerokai mažesnė, lyginant su nanosekundiniu impulsu [28].

Svarbus fizikinis reiškinys lazeriu indukuojant plazmą yra plazmos ekranavimo efektas. Šis reiškinys iš esmės susidaro, kai indukuota plazma sugeria dalį lazerio spinduliuotės ir dėl to ne visa spinduliuotė yra panaudojama abliacijos procesui. Įvairiuose straipsniuose minima, kad plazmos ekranavimo efektas daro skirtingą įtaką priklausomai nuo naudojamų impulsų trukmės. Femtosekundinių impulsų atveju dėl ypač sparčios daugiafotonės sugerties, pradinė impulso dalis (arba priekinis frontas) jau indukuoja plazmą, kuri gali sugerti impulso galinės dalies (galinio fronto) spinduliuotę ir taip, tipiškai, apie 50 proc. impulso spinduliuotės yra sugerama plazmos. Naudojant ilgesnius impulsus (nuo kelių iki keliasdešimt ps), pagrindinis abliacijos reiškinys tampa kaskadinė jonizacija, kuri pasireiškia žymiai lėčiau, nei daugiafotonė. Dėl to naudojant ps impulsų spinduliuotę apie 80 proc. impulso energijos yra perduodama abliacijai. Tuo tarpu naudojant nanosekundinių impulsų spinduliuotę, nanosekundinių impulsų priekinis frontas sukuria plazmą ir dėl to tik apie 10 procentų energijos sunaudojama abliacijai [71]. Taigi ultratrumpieji impulsai pasižymi mažesniu plazmos ekranavimu efektu ir efektyvesne abliacija. Esant ekranavimui gali pasireikšti didesnio intensyvumo emisijos linijos, tačiau taip pat dažnai matomas ir didesnis triukšmo lygis [29]. Femtosekundinių impulsų panaudojimo atveju yra matomas mažesnis spektro linijų intensyvumas, tačiau dėl mažesnio plazmos ekranavimo efekto žymiai mažiau pasireiškia kontinuumo spinduliuotė, dėl mažesnių terminių efektų abliacijos krateris yra mažesnis ir tolydesnis [30], o dėl didesnės smailinės galios yra galimybė indukuoti plazmą su žymiai mažesnėmis impulso energijos vertėmis. Abliacijos metu nesusidaro pakartotinai išlydytas medžiagos sluoksnis ant bandinio pažaidos vietos [34]. Ultratrumpieji impulsai panaudojami abliacijai dėl savo pranašumų daug kur, bene perspektyviausia sritis – mikroapdirbimas [31;32;33].



8 pav. Nanosekundinio ir femtosekundinio lazerio energijų sugerčių ir lazerinės abliacijos laikinės trukmės [34]

Femtosekundiniais impulsais indukuojant bandinį spektre matosi ypač mažai gyvuojanti kontinuumo sritis, kuri išnyksta labai greitai. Taip pat emisijos linijų intensyvumai bei plazmos temperatūra nyksta daug sparčiau, nei indukuojant ns impulsais [35]. Stebimas foninis spinduliavimas yra daug mažesnis nei nanosekundinių lazerių sukeltosios plazmos.



9 pav. Registruojamo spektro palyginimas, indukuojant plazmą femtosekundiniais ir nanosekundiniais impulsais [36].

1.9. Bangos ilgio parinkimo įtaka LIBS

Bangos ilgis yra vienas iš pagrindinių naudojamo lazerio parametru ir yra tiesiogiai susijęs su naudojama fotono energija, tad sąveika su medžiaga gali skirtis esant skirtingam bangos ilgiui. Bangos ilgio įtaka esant nanosekundinių impulsų panaudojimui yra pakakamai

gerai žinoma. Kaip ir minėta anksčiau, nanosekundinių impulsų atveju sunkiau vyksta medžiagos daugiafotonė sugertis, kas lemia didesnę atskirų fotonų energijos įtaką šviesos sugerčiai bei abliacijos procesui. Bangos ilgis daugumai atvejų gali užduoti skirtingus medžiagos abliacijos efektyvumus priklausomai nuo medžiagos draustinės juostos tarpo. Literatūroje minima, kad dėl didesnio energijos kiekio tam pačiam fotonų skaičiui, bendru atveju abliacija yra efektyvesnė su trumpesnių bangos ilgių panaudojimu [37,38], o kuo trumpesnis bangos ilgis – tuo didesnė abliacijos sparta ir mažesnis elementų frakcionavimas [39]. Taip pat pastebėta, kad esant trumpesniai bangos ilgiui, plazmos ekranavimo efektas yra mažesnis, taip yra dėl to, kad plazmoje su laiku elektronų tankiui didėjant, sugeriamos šviesos bangos ilgis mažėja, tai reiškia, kad ankstyvaisiais plazmos gyvavimo etapais, kai elektronų tankis yra mažas, matomosios ar IR spinduliuotės lazeriai gali sugebėti efektyviau užduoti plazmos ekranavimą, nei UV spinduliuotės lazeriai [37]. Tai dažnai matosi keletu skirtumu matomame plazmos spektre – naudojant UV spinduliuotę tipiškai matome mažiau intensyvias spektrines linijas, kurios gali gyvuoti trumpiau, nei indukuojant IR spinduliuotę, tačiau UV spinduliuotės indukavimo atveju pats spektras gali pasižymėti mažesniu triukšmu ir geresniu signalo-triukšmo santykiu. Tai taip pat reiškiasi dėl, indukuojant bandinį ilgesniais bangos ilgiais, labiau pasireiškiančios atvirkštinės stabdomosios spinduliuotės.

LIBS analizei naudojant femtosekundinius impulsus matyti dėsniumai gali skirtis. Minima, kad bangos ilgio parinkimas bendru atveju yra labiau reikšmingas neultratrumpiesiems impulsams dėl ilgesnės sąveikos su bandiniu [37]. Naudojant matematinį modeliavimą abliacijai, femtosekundiniai impulsai dažnai yra aprašomi kitaip nei nanosekundiniai – impulsas nebėra pastovią energiją duodantis šaltinis vykstantiems procesams gardelėje, o aprašomas kaip momentinis vyksmas [16]. Taigi, bangos ilgio įtaka plazmos ekranavimui gali būti daug mažiau reikšminga naudojant femtosekundinius impulsus [39]. Taip pat svarbu paminėti, kad mažesnius bangos ilgius galime sufokusuoti į mažesnio diametro dėmę židinio nuotolyje.

Fokusuojant Gauso pluoštą diametras židinio nuotolyje apibrėžiamas formule:

$$D_{min} = \frac{4fM^2\lambda}{\pi D_z}, \quad (10)$$

kur D_{min} – sufokusuoto pluošto diametras, f – lęšio židinio nuotolis, M^2 – pluošto kokybės matas, D_z – pluošto diametras nefokusuojant lęšiu.

Dėl minėtų priežasčių UV bangos ilgio femtosekundinių impulsų lazerinė spinduliuotė pasižymi didesniu abliacijos tikslumu, kas naudojama įvairiose srityse, tokiose kaip medžiagos mikroapdirbimas [40].

1.10. Paviršiaus kietumo tyrimų metodika

Tipinė bekalibracinė LIBS analizė susideda iš plazmos elektronų tankio, bei plazmos temperatūros nustatymo. Yra parodyta, kad plazmos temperatūra, kartu su joninių/atominių linijų intensyvumų santykiais tiesiogiai priklauso nuo įvairių medžiagų paviršiaus kietumo verčių [17;41].

Tradiciniai metalų paviršiaus kietumo matavimai yra atliekami mechaniniu būdu – yra naudojami tam tikri rėžtuvai, kurie deformuoja medžiagą, panaudojant tam tikrą jėgą. Priklausomai nuo naudotos jėgos ir įrėžimo/įspaudimo matmenų yra nustatomos tikslios kietumo vertės. Tradiciniai matavimo standartai yra Rockwell, Brinell, Vickers, Knoop ir kiti [42], kurie skiriasi savo įspaudėjo forma.

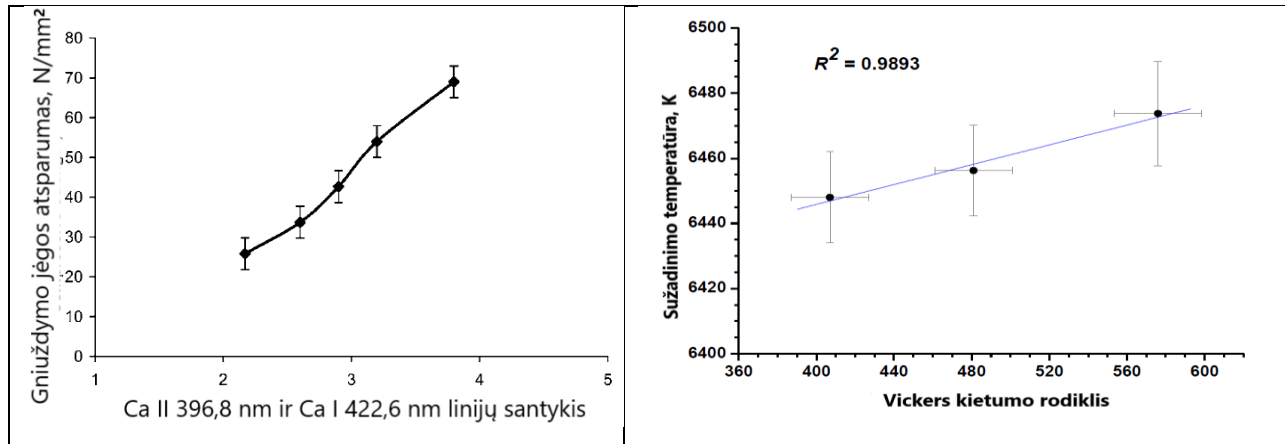
Populiariausias medžiagos kietumo matavimo standartas yra Vickers, kuriuo yra nustatomas Vickers kietumo skaičius (VHN). Norint atlikti Vickers matavimą medžiagai, jai yra taikomi tam tikri reikalavimai: specifinės tekstūros, matmenys ar formos gali būti nepatogios ir gali pasunkinti matavimus [43], tokiais atvejais reiktų specialaus bandinių paruošimo ir negalima atlikti sparčių matavimų vietoje. Šioje vietoje LIBS turi pranašumų. Bendrai bandoma pritaikyti LIBS sudarant žinomo kietumo medžiagoms kalibracinę kreivę tarp plazmos parametrų ir kietumo verčių. Taip gali atsirasti galimybė atlikti sparčius kietumo matavimus nepriklausomai nuo medžiagos formos ar matmenų, sudarant palyginti minimalią pažaidą (lyginant su Vickers deformacijomis).

Literatūroje atrandama nemažai sėkmingų pritaikymų naudojant nanosekundinių impulsų lazerius medžiagos kietumo tyrimams, tačiau tyrimų su femtosekundiniais lazeriais šia tematika trūksta.

2. Mokslinių publikacijų tyrimo tema apžvalga

Kaip ir minėta anksčiau, LIBS panaudojimas medžiagos paviršiaus kietumo matavimams suteikia nemažai pranašumų prieš tradicinius kietumo matavimus įvairiose srityse. Viena iš tų sričių yra medicina, odontologija. M. Meredith, M. Sherriffi ir kitų [45] 1996 metais išleistame moksliniame darbe buvo tirtos mechaninės danties emalio ir dentilo savybės mikroįjovimais. Dantys pasižymi nepatogia forma įjovimams atlikti, palyginti mažu dydžiu ir yra netolydžios struktūros – visa tai padaro tradicinius kietumo matavimus dantis sudėtingus atlikti. Mikroįjovimai šiame darbe buvo atlikti specialiu Knoop įrankiu, pjaunant skirtingais gyliais nuo paviršiaus, išmatavus įjovimų išilgines sėkmingai išmatuoti dentilo ir emalio mechaninio kietumo parametrai, tačiau autoriai užsimena apie nemenkus matavimo iššūkius. 2012-ais metais David W. Hahn ir Nicolo Omenetto knygoje [46] minima apie LIBS panaudojimą kietų žmogaus audinių – kaulų ir dantų kietumo tyrimams. Tyrimai dantis atlikti naudojant Ca ir Mg joninių/atominių emisijos linijų santykius, kurie koreliavo su dantų paviršiaus kietumu.

Be kalcinių žmogaus audinių tyrimai atlikti ir įvairių kitų tipų medžiagoms. Pirmasis atliktas mokslinis darbas, pasitelkęs lazeriu indukuotos plazmos spektroskopiją medžiagos kietumui tirti buvo išleistas 2006 metais L. Tsunyuki, S. Miura ir kitų [4], kuriame tirti betono bandiniai. Minima, kad betono kietumo tyrimai labai pravartūs statybų pramonėje. Betono kietumas buvo keičiamas keičiant vandens kiekį maišymo procese. LIBS metodikai naudotas 5ns trukmės impulsus skleidžiantis Nd:YAG lazerinis šaltinis. Darbe nustatyta, kad plazmos smūginės bangos fronto greitis turi tiesioginę priklausomybę nuo naudotos medžiagos paviršiaus kietumo, taip pat pastebėtas tiesioginis sąryšis tarp smūginės bangos fronto greičio ir abliacijos metu atsiradusių atomų jonizacijos spartos. Atrasta tiesinė priklausomybė tarp užregistruotų joninių/atominių spektrinių linijų intensyvumų santykio kalciumi ir tirtų betono mėginių atsparumo gniuždymo jėgai.



II pav. Betono gniuždymo jėgos atsparumo priklausomybė nuo emisijų linijų intensyvumo santykio Ca(II) 396,8 nm ir Ca(I) 422,6 nm linijoms [4], bei Vickers kietumo testo ir plazmos sužadinimo temperatūros koreliacija biokeraminiams bandiniams[49].

Kitos mokslinės grupės sėkmingai atkartoję LIBS matavimus įvairių medžiagų bandiniams, pasitelkiant joninių ir atominių intensyvumų lyginimą ar lyginant sužadinimo temperatūrą susidariusioje plazmoje [19;25].

Pritaikymas biokeraminiams bandiniams buvo atliktas S. Cowple, R.D. Moorehead [49], bei Richard D. Pilkington [43]. Naudojant Nd:YAG 6 ns impulsų spinduliuotę, abiejuose tyrimuose buvo sėkmingai nustatyta tiesinė priklausomybė tarp bandinių kietumo ir Zr [49] bei Mg [43] joninių/atominių linijų intensyvumų santykio, užsimenama apie galimybę pritaikyti metodą tiesioginiams kietumo matavimams gamybos procesuose. Taip pat atrasta tiesinė priklausomybė tarp plazmos temperatūros ir Vickers kietumo rodiklių [49]. Atliekant tyrimus apatito biokeramikai pastebėtas geresnis kietumo atsikartojamumas pritaikant LIBS, nei Vickers kietumo matavimus.

LIBS metodika buvo parodyta sėkmingai galinti atlikti bandinių kietumo matavimus įvairių unikalių mechaninių savybių bandiniams. Khalil ir kitų darbe [48] nustatyta, kad tiriant zeolitą – mikroporingą mineralą, joninių/atominių linijų intensyvumų santykiai yra tiesiogiai proporcingi bandinio tankiui ir atvirkščiai proporcingi paviršiaus kietumui.

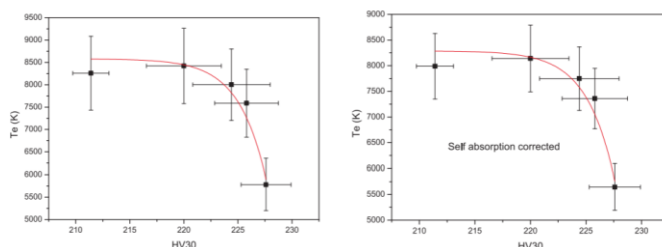
M. M. El Faham, A. M. Alnozahy bei A. Ashmawy [24] siekė atlikti palyginimą tarp LIBS ir tradicinių mechaninio kietumo testų, kaučiuko ir grafito tyrimuose. Bandinių kietumas buvo modifikuojamas keičiant skirtingų kaučiuko bandinių grafito koncentraciją. Bandiniai ištirti LIBS metodu ir tradiciniu mechaniniu metodu – ang. *Shore Hardness Tester*. Naudotas Nd:YAG lazerinis šaltinis (1064nm), 5ns trukmės impulsai. Naudojant Mg jonines ir atomines linijas, atrasta, kad minėtų linijų intensyvumų santykis jų atveju tiesiškai priklauso nuo kaučiuko kietumo. Plazmos temperatūra taip pat eksperimente tiesiškai priklausė nuo mechaninio kietumo.

Taip pat atlikti tyrimai įvairių metalų lydalams. Labutin ir kitų [50] darbe buvo tirti aliuminio-ličio ir ličio-ferito lydalai LIBS metodika. Darbe naudotas Nd:YAG lazerinis šaltinis, 15ns trukmės impulsai ir I-oji lazerio harmonikos spinduliuotė. Nustatyta, kad minėti bandiniai pasižymi tiesiogine koreliacija tarp plazmos elektronų temperatūros ir bandinių mikrokietumo. D.F. Mahomed ir kiti [51] savo moksliniu tyrimu siekė nustatyti titano lydinių (Ti-6Al-4V) paviršiaus kietumą naudojant LIBS metodą. Naudotas 5 ns impulsų trukmės 50 mJ energijos 532 nm bangos ilgio Nd:YAG lazerinis šaltinis. Matavimams naudotos Ti(II) ir Ti(I) linijos intensyvumų santykiui gauti. Iš gautų rezultatų padarytos išvados, kad elektronų tankis yra atvirkščiai proporcingas bandinių kietumui, o plazmos temperatūra – tiesiogiai. Darbe paaiškintas plazmos temperatūros padidėjimas smūginės bangos sąveika – susidarius plazmai susiformuoja staigus oro tankio pokytis – smūginė banga, kuri gali būti atspindima nuo bandinio paviršiaus, medžiagos paviršiaus kietumas turi įtaką atspindėtos smūginės bangos greičiui, o pastarasis – plazmos debesėliui. Smūginei bangai sąveikaujant su plazmos debesėliu joje susidaro jonizuotų dalelių tankio pokyčių ir padaugėja lokalių susidūrimų – padidėja plazmos temperatūra.

Bene labiausiai ištirtas metalinis lydalas šia tematika yra **plienas**. Z. Abdel-Salam ir kiti [49] siekė pritaikyti LIBS metodiką plieno lydinių paviršiaus kietumo tyrimams. Tirti bandiniai buvo pagaminti iš $Fe_{93}Ni_4Zr_3$ plieno ir specialiai termiškai apdoroti, suteikiant bandiniams skirtingą medžiagų paviršiaus kietumą. Panaudotas Nd:YAG lazeris spinduliuoti antrosios harmonikos – 532nm bangos ilgio spinduliuotę su 5ns trukmės impulsais. Nustatyta, kad Zr joninių ir atominių spektrinių linijų intensyvumo santykiai koreliuoja su plieno paviršiaus kietumu ir sudaryta kalibracinė kreivė plieno paviršiaus kietumui nustatyti. 2014 metais Aberkane ir kiti [53] taip pat sugebėjo sukoreliuoti paviršiaus kietumą su plazmos temperatūra (Te), taip pat ir su joninių/atominių spektrinių linijų intensyvumų santykiais Fe-V-C plieno

lydalams. Jun Li ir kiti [54] tyrė priklausomybę tarp T91 plieno bandinių senėjimo laipsnio (ang. aging grade) ir lazerio abliacijos indukuotos plazmos joninių/atominių spektrinių linijų intensyvumų santykio. T91 (9Cr-1Mo) plienas yra medžiaga, plačiai naudojama pramonėje superkritiniams katilams gaminti, kuri pasižymi mechaniniu pakitimu ilgai naudojant medžiagą aukštos temperatūrose dėl kristalinių struktūrų kitimo. Buvo naudojamas Nd:YAG lazerinis šaltinis ir 6ns trukmės impulsai, pirmosios harmonikos spinduliuotė. Tiesinė priklausomybė gauta tarp CrI/FeI ir MoI/FeI spektrinių linijų intensyvumų santykio su paviršiaus kietumu. 2020 metais išleistame straipsnyje Mahomed M. El Faham ir kiti [55] bandė pritaikyti LIBS spektroskopijos kietumo matavimus automobilių pramonėje – vienoje didžiausių sričių, turinčių griežtai apibrėžtus plieno mechaninio kietumo standartus. Tirti bandiniai buvo mažai anglies turinčio plieno DIN50Cr3 spyruoklės naudojamos automobilių pakabos sistemai surinkti. Tirta panaudojant ns trukmės impulsų NIR spinduliuotės lazerinį šaltinį. Plieninės spyruoklės buvo termiškai apdorotos panaudojant skirtingas trukmes, užtikrinant varijuojantį paviršiaus kietumą. Naudojant geležies jonines ir atomines emisijos linijas, sudarytos tiesinės kalibracinės kreivės tarp joninių/atominių linijų intensyvumo santykio ir paviršiaus kietumo verčių. Darbe taip pat pasitelkta skenuojanti elektronų mikroskopija (SEM), kurios pagalba buvo užregistruoti mikrostruktūrų skirtumai, koreliuojantys su LIBS metodu nustatytais kietumo verčių skirtumais.

A.H. Galmed ir kt. 2023 metais išleistame straipsnyje [56] buvo bandoma pritaikyti fs-LIBS titano bandinių kietumo tyrimams ir matavimo rezultatai pakartoti ir palyginti su ns-LIBS. Nanosekundinių impulsų plazmos indukavimo atveju naudojant kokybės moduliacijos Nd:YAG lazerinį šaltinį ir fs-LIBS atveju naudojant Pharos 170fs impulsų trukmės lazerį pastebėta skirtingos tendencijos indukuojant plazmą ns ir fs impulsais. Naudojant ns-LIBS pastebėtas plazmos elektroninės temperatūros didėjimas su titano bandinių paviršiaus kietumu, tuo tarpu naudojant fs-LIBS pastebėtas plazmos temperatūros mažėjimas didėjant bandinių paviršiaus kietumui.



12 pav. Plazmos elektroninės temperatūros priklausomybė nuo titano bandinių paviršiaus kietumo naudojant fs-LIBS [56].

Straipsnio autoriai prieina prie išvados, kad skirtumas tarp plazmos temperatūros koreliacijų nuo bandinių kietumo verčių kyla iš skirtingo plazmos debesėlio susidarymo proceso ir spartos indukuojant plazmą skirtingos trukmės lazerio impulsais.

Apžvelgus minėtus straipsnius galime apibendrinti, kad nanosekundinių impulsų LIBS yra pakankamai pagrįstas metodas įvairių medžiagų paviršiaus kietumo tyrimams, savo rezultatais prilygstantis tradiciniams kietumo matavimams, bet dėl paprastumo ir greitos analizės, pranašesnis už Vickers matavimo metodiką. Mechaninio kietumo įvertinimas daromas lyginant jonines/atomines emisijos linijas, bei lyginant plazmos sužadinimo temperatūrą; parenkamos linijos analizei turi turėti pakankamai gerą signalo-triukšmo santykį ir pakankamai mažą saviabsorbciją. Nors ns-LIBS yra pakankamai ištirtas šia tematika, darbų, kurie tirtų kietumo įvertinimą pasitelkiant fs-LIBS trūksta. Dėl anksčiau minėtų skirtumų tarp ns-LIBS ir fs-LIBS, rezultatai šiuo atveju gali skirtis, o dėl ultratrumpųjų impulsų pranašumo, sėkmingas fs-LIBS pritaikymas šioje srityje užduotų platų pritaikymą industrijoje.

3. Eksperimento metodika

3.1. Tyrimams naudota įranga

- Andor ICCD kamera su Mechelle 5000 spektrometru:

Spektrografo užfiksuojamasis diapazonas – nuo 380 iki 975nm. ICCD pasiekama spektrinė skyra iki 6000. Integruota kamera Istar ICCD i334 DT (iš Andor Technology Ltd.) – aukštos laikinės skyros kamera. Kameroje yra įmontuota automatinio aušinimo sistema, naudota -20 °C temperatūra. Ekspozicijos trukmė reguliuojama *AndorSolis* programine įranga, bei AtomController programine įranga, skirta skaitmeniniam užlaikymo generatoriui.

- Pharos femtosekundinis lazeris (Light Conversion):

Lazerio impulsų pasikartojimo dažnį buvo galima keisti nuo 1 kHz iki 1 MHz. Eksperimento metu jis dirbo 6 kHz dažniu. Naudoti 201 fs trukmės impulsai su 1030nm centriniu bangos ilgiu. Naudota galia - 0,740W

- Skaitmeninis užlaikymo generatorius:

Kompanijos AtomTrace sukurtas skaitmeninis užlaikymo generatorius AC-DDG-4 turi keturis BNC kanalus su 50 Ω impedancu. Impulso ilgis gali būti keičiamas nuo 10ns iki 1000s, o užlaikymo laikas gali kisti nuo 0 iki 1000s. Rezoliucija 10ns. Valdymas vyksta per kompiuterį USB jungtimi.

- Chameleon cmln-13s2m kamera

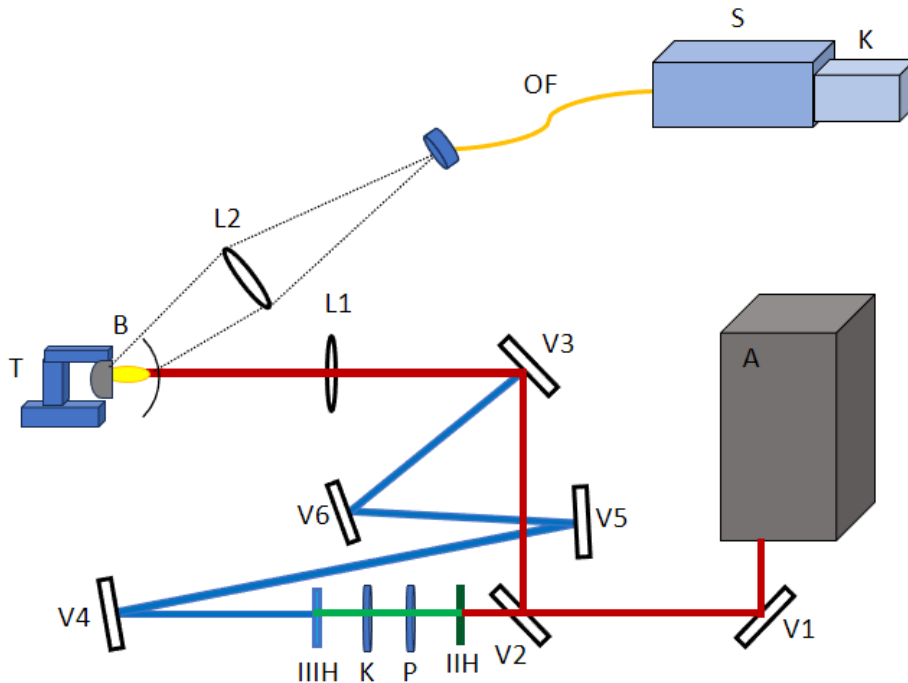
Point Gray kompanijos CCD kamera, kurios pagalba buvo registruojami smūginių bangų vaizdai. 1296x964 rezoliucija su 3,75 μm pikselio dydžiu. Kamera naudota 16Hz dažniu.

- Geco skenuojantis autokoreliatorius ultratrumpųjų impulsų trukmės matavimui

Gamintojas Light Conversion. Autokoreliatoriaus veikimas pagrįstas antros harmonikos generavimu netiesiniame kristale, kas sukuria intensyvumo autokoreliacijos kreivę tiesiogiai priklausomą nuo įėjimo spinduliuotės impulsų trukmės. Matuojamų impulsų trukmės diapazonas: 10-10000fs, tinkamo bangos ilgio diapazonas 500-2000nm.

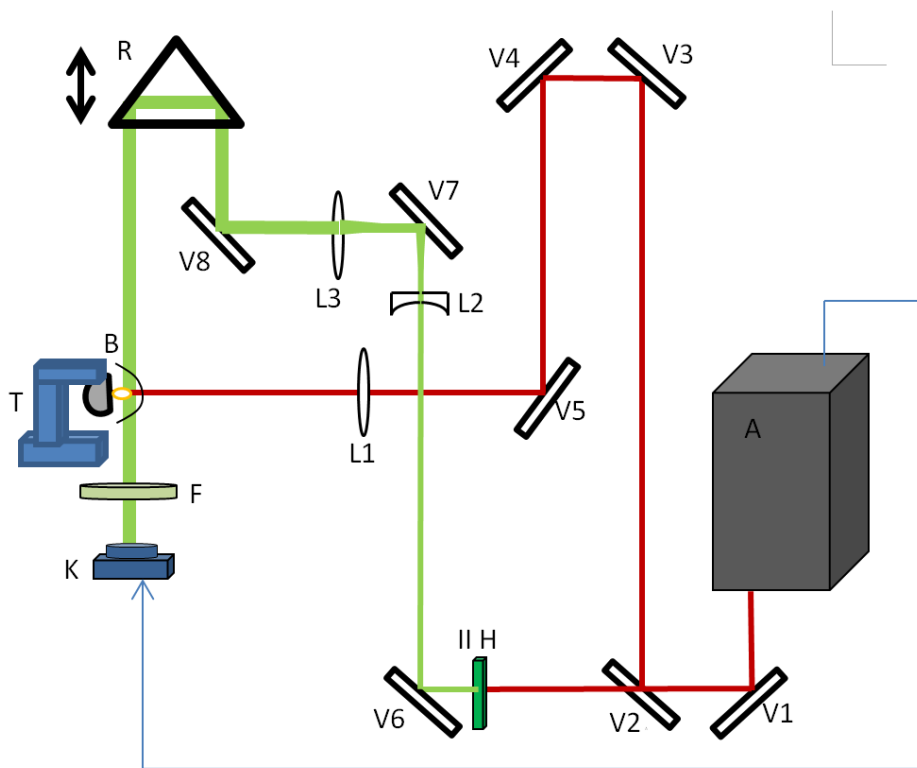
3.2. Eksperimento schema

Darbe naudotos dvi atskiros schemas, viena LIBS spektrų registravimui, kita – smūginių bangų registravimui.



13 pav. Spektrų registravimui naudota schema. V1,V2,V3,V4,V5,V6 – veidrodžiai; L1,L2 – lęšiai; A – Pharos lazeris; IIIH– antros harmonikos BBO kristalas; IIIH – SFG kristalas; P - $\lambda/2$ fazinė plokštelė; K – kompensacinė plokštelė; B – plieno bandinys; T – bandinio laikiklis su transliaciniu staliuku; OF – šviesolaidis; S – Mechelle spektrometras; K – Andor kamera.

Šiuo atveju (13 pav.) buvo naudojamas plazmos indukavimas pirmąja ir trečiąja Pharos lazerio harmonikos spinduliuote. V1,V2,V3 – veidrodžiai naudoti pirmosios harmonikos atveju, lęšiu L1 spinduliuotė sufokusuojama ant bandinio B paviršiaus, kurio padėtis gali būti keičiama T laikiklio pagalba tiksliai nutaikant bandinio paviršių į lęšio L1 židinio plokštumą. Indukuotos plazmos spinduliuotė panaudojant lęšį L2 yra surenkama į šviesolaidį OF, kurio pagalba plazmos emisijos šviesa yra nuvedama į spektrometro S įėjimą ir užregistruojama kamera K. Indukuojant plazmą trečiosios harmonikos spinduliuote veidrodis V2 buvo išimamas ir spinduliuotė praeina elementus IIIH, P, K ir IIIH, ko pasekoje susidaro ultravioletinė spinduliuotė, kuri veidrodžiais V4,V5,V6,V3 – nuvedama į fokusuojantį lęšį L1. V4,V5 ir V6 veidrodžiai atspindi daugiausia ultravioletinę šviesą, tad naudoti keli veidrodžiai kiek įmanoma daugiau nuimant pirmosios ir antrosios harmonikos komponentes.



14 pav. Smūginių bangų registravimo schema. V1,V3,V4,V5,V6,V7,V8 – veidrodžiai; V2 – pluošto daliklis; A – Pharos lazeris; R – vėlinimo linija su retroreflektoriumi; L1,L3 – glaudžiamieji lęšiai; L2 – sklaidomasis lęšis; II H – antrąją harmoniką generuojantis BBO kristalas; B – plieno bandinys; T – bandinio laikiklis su transliaciniu staliuku; F – II harmonikos spinduliuotę praleidžiantis filtras; K – CCD kamera.

14 pav atvaizduota šešėliografijos schema, naudota smūginių bangų vaizdavimui. Šiuo atveju lazerinė spinduliuotė yra atskeliamą į dvi atšakas pluošto dalikliu V2: viena spinduliuotės dalis yra naudojama plazmos indukavimui ant bandinio B, kita – naudojama smūginių bangų vaizdinimui antrosios harmonikos spinduliuote. Regimoji spinduliuotė yra sukuriama, naudojant II H BBO kristalą, spinduliuotė veidrodžiais V6, V7 ir V8 nuvedama į vėlinimo liniją R, kuriai keičiant padėtį buvo keičiamas antrosios harmonikos impulso laikinis vėlinimas, lyginant su pirmosios harmonikos impulsu. Regimosios spinduliuotės pluoštas buvo praplečiamas panaudojant sklaidomojo ir glaudžiamojo lęšių porą - L2 ir L3, tam, kad apimtų visą kameros jėjimą ir sudarytų tolydesnį vaizdą. Pirmosios harmonikos spinduliuotės atšakoje V3 ir V4 veidrodžiai buvo naudojami optinių kelių kompensavimui. Filtru F buvo pašalinama plazmos

spinduliuotė ir praleidžiama tik antrosios harmonikos spinduliuotė. Kamera buvo laikiškai sinchronizuota su lazeriniu šaltiniu A.

4. Eksperimento rezultatai

4.1. Išmatuoti plazmos spektrai

Kaip ir anksčiau minėta, norint atlikti lazerio bangos ilgio įtakos matavimus verta susivienodinti kitas aplinkybes, tokias kaip energijos tankis (*fluence*). Tam, kad suvienodintume šviesos srauto vertes, indukuojant plazmą skirtingais lazerio bangos ilgiais, buvo ieškoma tikslios lazerio pluošto, sufokusuoto ant bandinio paviršiaus, diametro vertės. Pluošto diametro matavimai buvo atliekami skirtingais būdais: peilio metodu ir kraterių matavimų metodu.

Kraterių metodui naudota 10 skirtingų kraterių diametrų verčių ir apskaičiuotas pluošto diametras – 23 ± 0.5 μm . Tuo tarpu peilio metodu gautas pluošto diametras – 29 ± 1 μm . Pagal apskaičiuotus diametrus buvo gautos energijos tankio vertės sufokusuotam pluoštui, indukuojant plazmą UV spinduliuote. Tada, norint parinkti artimą energijos tankį, indukuojant plazmą IR spinduliuote atitinkamai parinktas fokusuojančio lęšio židinio nuotolis.

Tolesniems matavimams buvo naudoti 5 plieno bandiniai su skirtingomis paviršiaus kietumo vertėmis, dėl skirtingo grūdinimo laipsnio. Plieno bandiniai buvo nusiųsti kietumo tyrimams Vickers metodu, tyrimai atlikti artimam laiko tarpe su mūsų matavimais (Vickers matavimai atlikti 2022-09; mūsų LIBS matavimai 2023-03).

1 Lentelė. Plieno bandinių paviršiaus kietumo vertės:

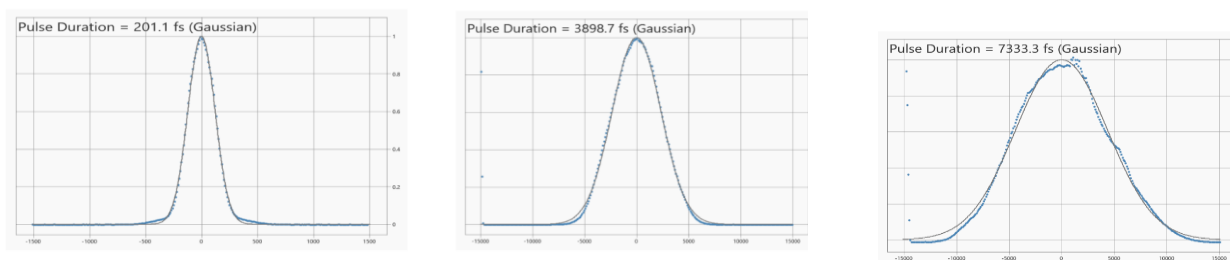
Bandinys	Vid. kietis HRC (± 1)	Vid. kietis HV/5	HV/5 max	HV/5 min	Stand. nuokrypis
A	16	235.8	252.0	223.8	7.8
B	30	370.6	388.3	361.9	7.2
C	43	496.7	510.3	480.0	10.8
D	49	640.7	682.6	611.9	23.7
E	56	696.2	721.9	660.2	18.3

HRC standartas atitinka bendrą viso paviršiaus kietumą, tuo tarpu HV/5 – labiau lokalia matavimo vietą, tad tolesniems palyginimams naudojamos HRC kietumo vertės.

Plieno bandinių paviršiuose buvo indukuota plazma UV ir NIR spinduliuote – I ir III PHAROS lazerio harmonika. Atlikti plazmos spektrų registravimai ties skirtingais laikiniais užvėlinimais, taip registruojant skirtingus plazmos gyvavimo etapus – laikinis vėlinimas kontroliuotas *AndorSolis* programinėje įrangoje.

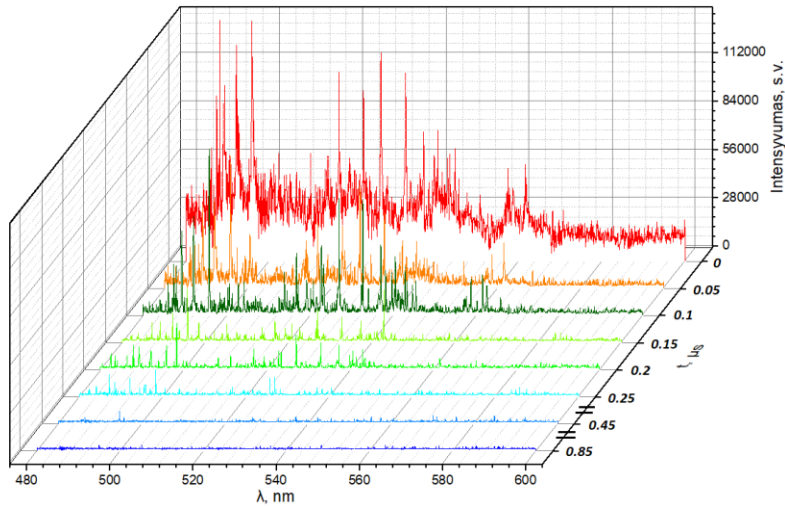
Norint sumažinti klaidų tikimybę, be plazmos indukavimo fs impulsais, naudojant integruotą kompresoriaus impulsų trukmės keitimo sistemą Pharos lazeryje, plazma taip pat buvo indukuota ilgesnių trukmių impulsais.

Naudojantis *Geco* skenuojančiu autokoreliatoriumi patikrintos kelių naudotų impulsų trukmės (16 pav.):



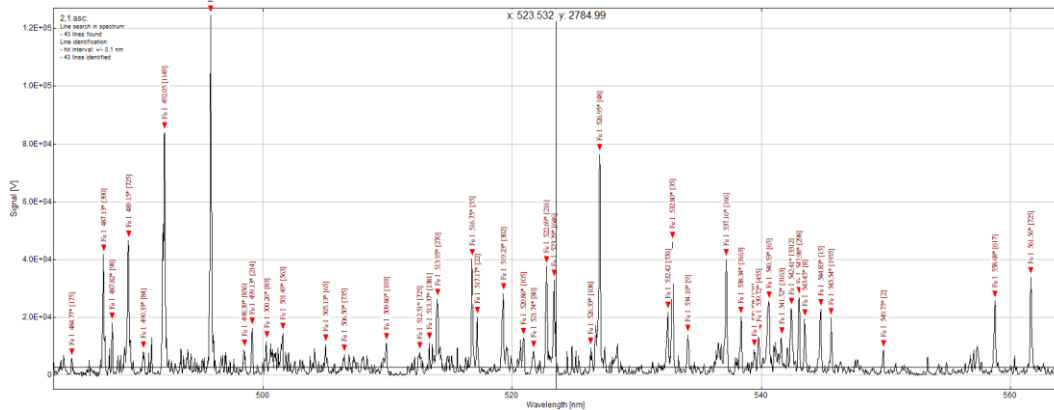
16 pav. Autokoreliatoriumi išmatuotos impulsų trukmės.

Naudotos trukmės plazmos indukavimui buvo: 201fs; 3,9ps; 7,3ps ir 15ps (16 pav.). 15ps impulsų trukmė nebuvo patikrinta autokoreliatoriumi, nes neužteko autokoreliatoriaus skenavimo imties, trukmės vertė paimta iš lazerio kompresoriaus aprašymo.



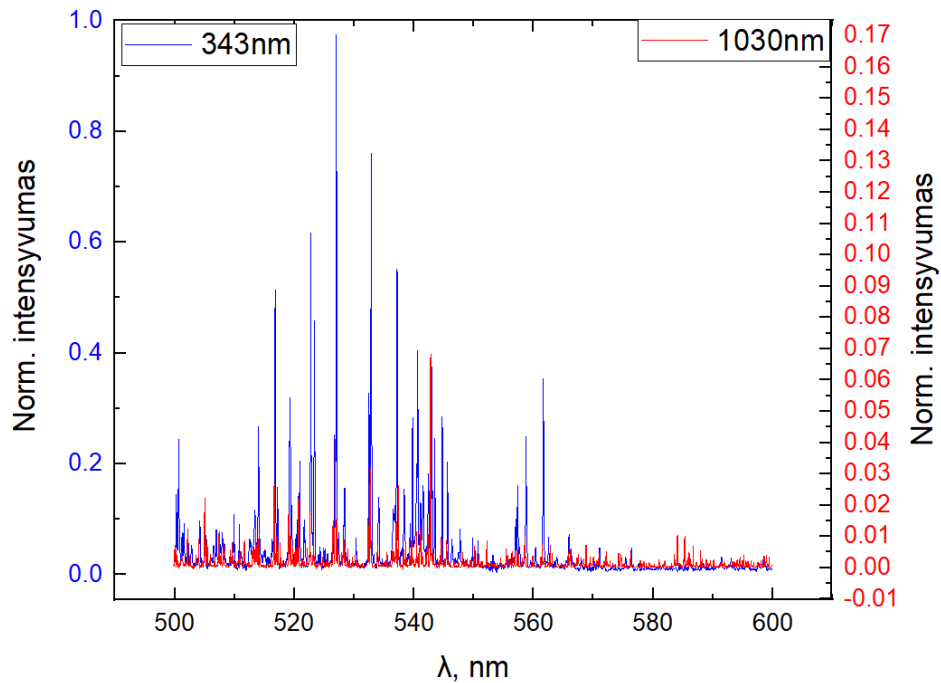
17 pav. Fs-IR lazeriu plieno bandinio paviršiuje indukuotos plazmos spektro laikinė evoliucija 480-600nm bangos ilgių ruože.

Iš plazmos laikinės evoliucijos (17 pav.) matosi teorinėje apžvalgoje aptarti plazmos laikiniai etapai. Ankstyvoji plazma pasižymi kontinuumo spinduliuote, vėliau kontinuomo spinduliuotė užgęsta ir išryškėja atskiros spektrinės linijos. LIBS analizėje svarbu parinkti tinkamą laikinį langą. Mūsų atveju skaičiavimuose naudotos 1.5, 2.5 ir 4.5 μ s vėlinimo trukmės. O naudota laikinė skyra parinkta 0.1 μ s.



18 pav. 2.1 μs laikiniam vėlinimui identifiikuotos plazmos spektrinės linijos fs-IR spinduliuote plazmos indukavimo atveju.

18 pav. Atvaizduoja spektrinių linijų identifikacijos pavyzdį. Spektrinės linijos identifiukuotos *Plusus Specline* programine įranga, bei naudojantis *NIST* duomenų bazės rezultatais. Linijų identifikavimas yra svarbus LIBS analizės etapas, nes iš čia gaunamos reikalingos konstantos temperatūrų skaičiavimams.



19 pav. Plazmos spektrų lyginimas, indukuojant plazmą UV ir IR 201 fs impulsų trukmės spinduliuote, laikinis vėlinimas – 0.15 μs .

Lyginant įžiebtos plazmos spektrus skirtingo bangos ilgio spinduliuote (19 pav.) matoma, kad UV fs-LIBS atveju gaunamas žymiai didesnio intensyvumo spektras su geresniu signalo ir triukšmo santykiu. Tuo tarpu su ta pačia energijos tankio sąlyga IR fs-LIBS pasižymi daug mažesnio intensyvumo emisijos linijomis ir prastesniu signalo-triukšmo santykiu.

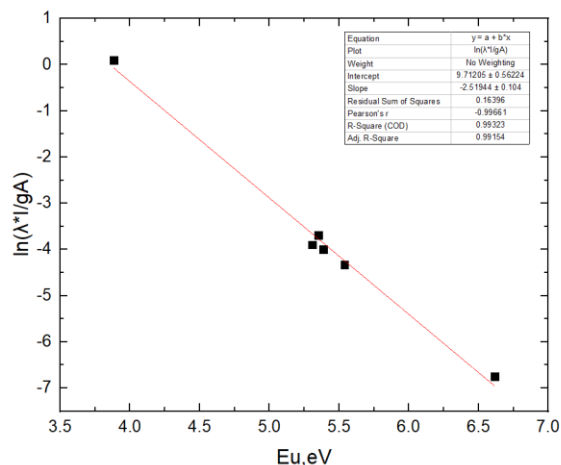
4.2. Plazmos elektroninės temperatūros skaičiavimai

Plazmos elektroninė temperatūra buvo skaičiuojama Bolcmano grafiko metodu (20 pav.). LTE sąlyga buvo patikrinta naudojantis Balmerio alfa ($H_{\alpha}=656.28$ nm) linija. Analizei naudotos spektrinės linijos:

2 Lentelė. Bolcmano grafikams naudotos emisijos linijos su reikalingomis skaičiavimams konstantomis [57]:

Fe I linijų bangos ilgiai	Šuolio tikimybė	Viršutinio lygmens energija	Šuoliai	
λ , nm	$g_u A_{ui}$, S^{-1}	E_u , eV	Viršutinis lygmuo	Apatinis lygmuo
487.21	7.62E+07	5.426	$3d^6(^5D)4s$ ($^6D)5s$	$3d^6(^5D)4s4p(^3P^o)$
489.14	2.16E+08	5.385	$3d^6(^5D)4s$ ($^6D)5s$	$3d^6(^5D)4s4p(^3P^o)$
495.75	4.64E+08	5.308	$3d^6(^5D)4s4p(^3P^o)$	$3d^6(^5D)4s$ ($^6D)5s$
513.94	7.82E+07	5.352	$3d^6(^5D)4s4p(^3P^o)$	$3d^6(^5D)4s$ ($^6D)5s$
523.29	2.13E+08	5.308	$3d^6(^5D)4s4p(^3P^o)$	$3d^6(^5D)4s$ ($^6D)5s$
519.23	9.38E+07	5.385	$3d^6(^5D)4s4p(^3P^o)$	$3d^6(^5D)4s$ ($^6D)5s$
538.33	1.02E+09	6.615	$3d^7(^4F)4p$	$3d^7(^4F)4d$
557.31	1.04E+07	6.415	$3d^7(^4F)4p$	$3d^6(^5D)4s$ ($^4D)5s$
561.56	2.38E+08	5.539	$3d^6(^5D)4s4p(^3P^o)$	$3d^6(^5D)4s$ ($^6D)5s$
623.07	8.99E+06	4.549	$3d^64s^2$	$3d^7(^4F)4p$
640.80	1.56E+07	5.621	$3d^6(^5D)4s4p(^3P^o)$	$3d^6(^5D)4s$ ($^6D)5s$
649.57	1.90E+07	6.743	$3d^7(^4F)4p$	$3d^7(^4F)4d$

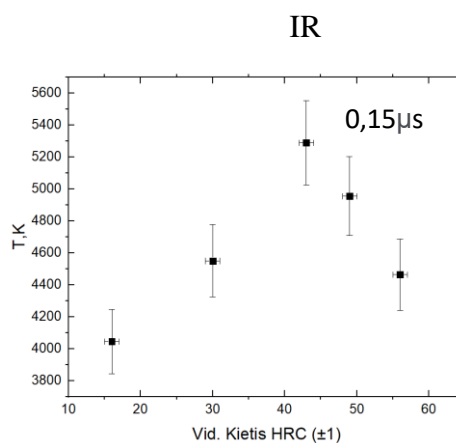
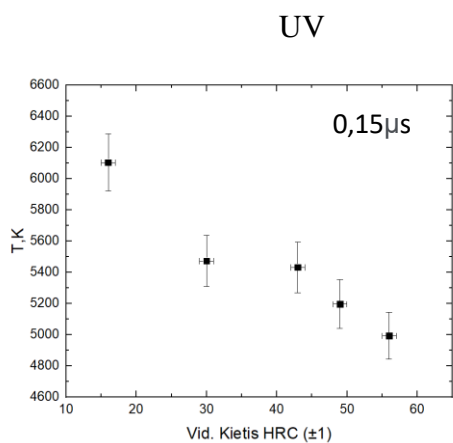
g – energinio šuolio išsigimimo laipsnis; A – Einšteino koeficientas; E_u – viršutinio lygmens energija. Linijų konstantos rastos NIST duomenų bazėje [57].

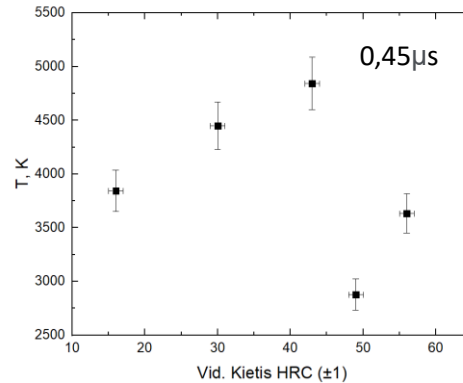
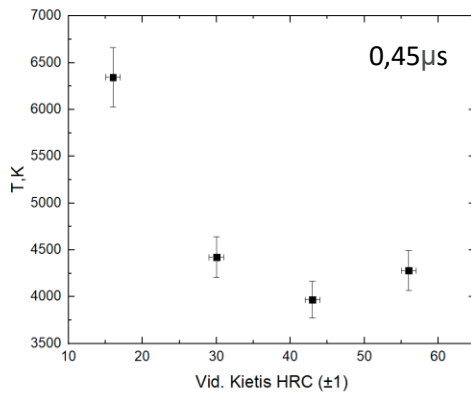
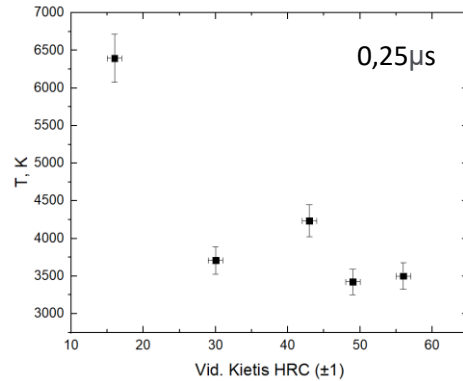
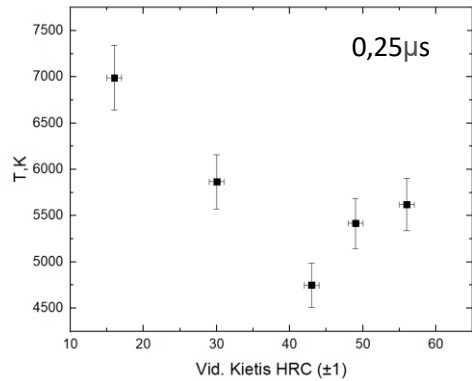


20 pav. Bolzman grafiko pavyzdys. Atvaizduotas IR spinduliuote plazmos indukavimo atvejis, 0,15 μ s kameros laikinis vėlinimas, Bandinys D.

20 pav. parodytas naudotas Bolzmano grafikas bandiniui D žadinant plazmą IR 201fs impulso trukmės spinduliuote. Laikinis vėlinimas 0,15 μ s. Bolzmano grafikai aproksimuoti tiese, o iš tiesės polinkio parametro apskaičiuotos plazmos temperatūros vertės (8 formulė).

Išmatavus plazmos temperatūros vertes ties keliais skirtingais laikiniais vėlinimais IR ir UV spinduliuote indukavimo atveju, temperatūros verčių priklausomybės nuo bandinio kietumo pavaizduotos grafikuose:



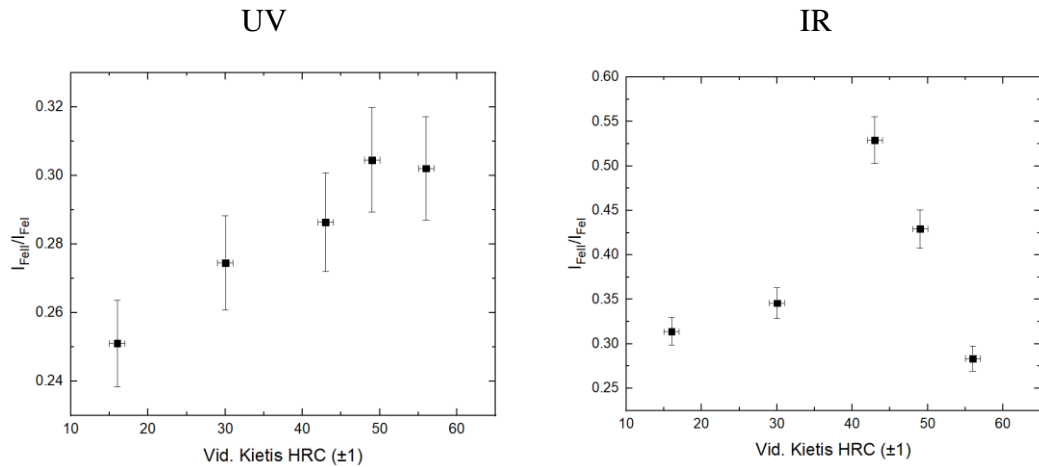


21 pav. Plazmos temperatūros priklausomybė nuo bandinių paviršiaus kietumo verčių, indukuojant plazmą UV ir IR 201fs trukmės impulsų spinduliuote.

Iš gautų plazmos temperatūros priklausomybių nuo paviršiaus bandinio kietumo vertės (21 Pav.), matosi, kad aiškus dėsningumas yra UV spinduliuote indukavimo atveju ties 0,15 us. Šiuo atveju paklaidų ribose galima pritaikyti tiesinę aproksimaciją, tačiau tendencija atrodo kitaip, nei literatūroje matomu, ilgesnių impulsų trukmės indukavimo atveju – didėjant paviršiaus kietumui, plazmos temperatūros vertė mažėja.

4.3. Joninių ir atominių spektrinių linijų intensyvumų santykių nustatymai

Be plazmos elektroninės temperatūros verčių taip pat ieškota ir plazmos spektro joninių/atominių linijų intensyvumų santykio priklausomybių nuo bandinio paviršiaus kietumo. Dėl didelio intensyvumo parinktos lyginimui linijos: FeI 495,76nm ir FeII 516,87nm. Rastos priklausomybės atvaizduotos grafikuose:

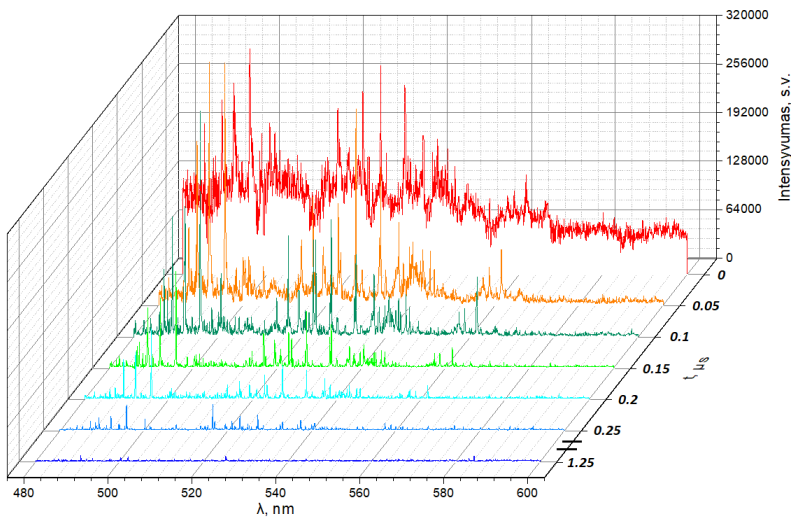


22 pav. Plazmos spektro joninių/atominių linijų intensyvumų santykių priklausomybės nuo bandinių paviršiaus kietumo verčių, naudojant UV ir IR fs impulsų spinduliuotę plazmos indukavimui.

Iš pateiktų priklausomybių (22pav.) galima teigti, kad indukuojant plazmą UV spinduliuote, gaunasi tiesinis joninių/atominių linijų intensyvumų santykio didėjimas nuo bandinio paviršiaus kietumo. Tuo tarpu indukuojant plazmą IR spinduliuote, mūsų atveju nesigavo aiškios tendencijos. Galime teigti, kad mūsų atveju bandinių paviršiaus kietumo tyrimui labiau pritaikomas UV spinduliuotės fs-LIBS.

4.4. Matavimų rezultatai, indukuojant plazmą pikosekundiniais impulsais

Norint išvengti matavimo sistemos klaidų tikimybės, išmatuotos temperatūros priklausomybės vertės ilgesnių impulsų trukmės plazmos indukavimui. Išmatuoto plazmos spektro laikinė evoliucija bandiniui A atvaizduota 18 pav.

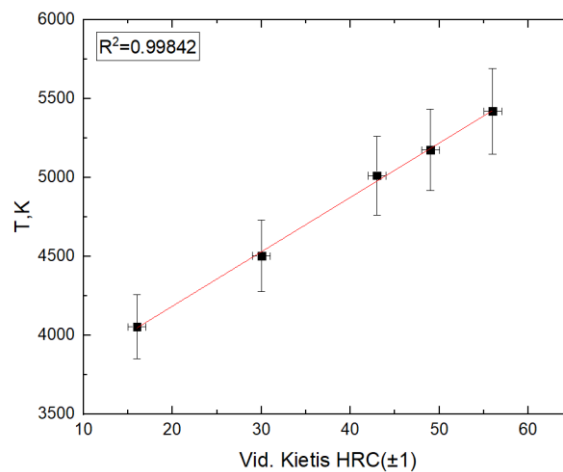


23 pav. Plazmos spektro laikinė evoliucija IR-ps impulsų atveju 480-600nm bangos ilgių ruože. Plazma indukuota 7,3 ps impulsų trukmės spinduliuote.

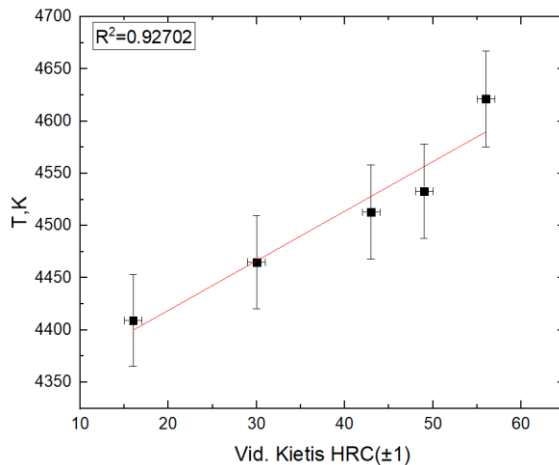
Iš plazmos laikinės evoliucijos (23 pav.) matosi, kad naudojant ilgesnių impulsų spinduliuotę plazmos spektras pasižymi didesnio intensyvumo emisijos linijomis, nei fs-LIBS atveju, tačiau taip pat turi ir ilgiau gyvuojančią kontinuumo spinduliuotę. Naudoti laikiniai vėlinimai plazmos temperatūros skaičiavimams 1.5, 2.5 ir 4.5 μ s.

Gautos plazmos temperatūros priklausomybės nuo bandinio paviršiaus kietumo atvaizduotos grafikuose:

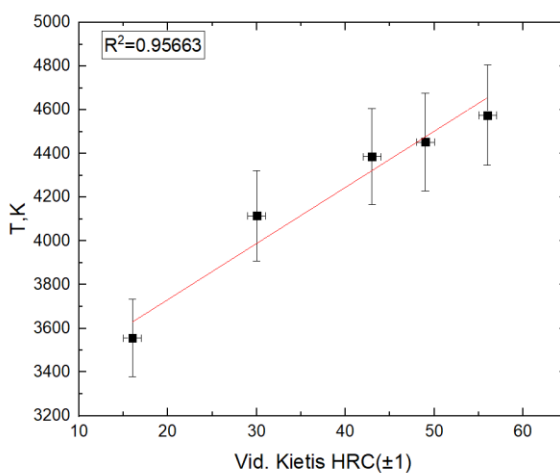
3,9ps



7,3ps



15ps

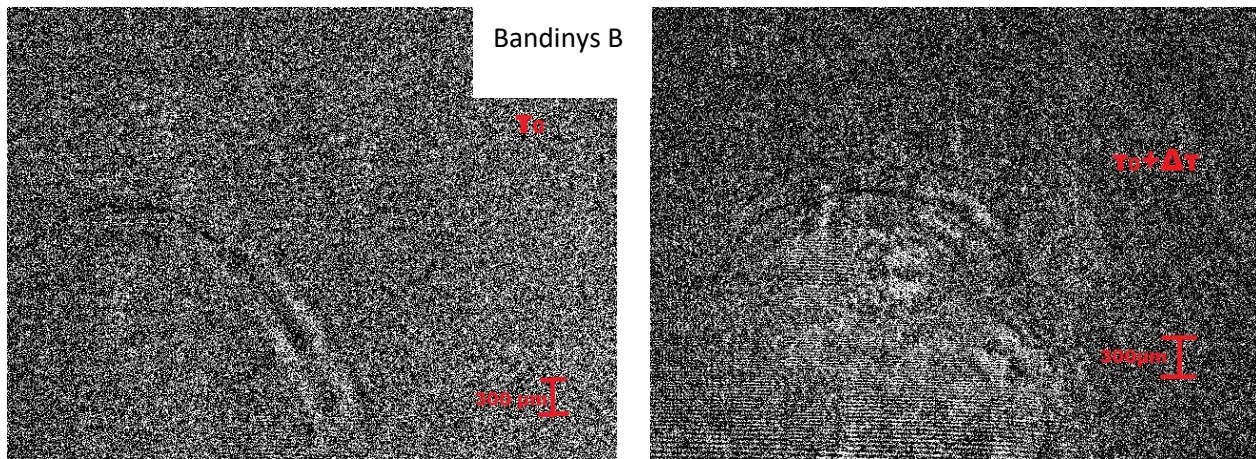


24 pav. IR spinduliuote indukuotos plazmos temperatūros priklausomybės nuo bandinio kietumo verčių, esant skirtingai indukuojančių impulsų trukmei.

Iš pateiktų priklausomybių 3,9ps; 7,3ps ir 15ps indukuojančios spinduliuotės impulso ilgių atvejais (24 pav.). Matomos aiškios tendencijos su plazmos temperatūra ir bandinių paviršiaus kietumo vertėmis – plazmos elektroninė temperatūra didėja su bandinio paviršiaus kietumu ir daugeliu atveju didėja tiesiškai. Toks rezultatas sutampa su literatūroje matomomis tendencijomis.

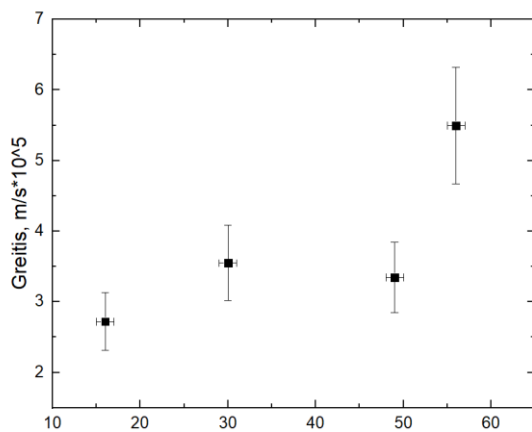
4.5. Smūginių bangų greičių nustatymas

Toliau norint išsiaiškinti bandinio paviršiaus kietumo įtaką susidariusios smūginės bangos dinamikai, buvo pasitelkta šešėliografijos matavimų schema. Naudojant vėlinimo liniją buvo imami du laiko taškai, atitolę vienas nuo kito per 0.31ns (25 pav.). Iš gautų smūginės bangos nuotraukų dviejuose taškuose buvo apskaičiuotas smūginės bangos greitis, imant atstumą tarp smūginės bangos fronto pikselių.



25 pav. Bandiniui B šešėliografijos būdu gautos smūginės bangos nuotraukos, kur t_0 atitinka pradinį laiko momentą, $\Delta t = 3 \times 10^{-10} s$.

Smūginės bangos greičiai apskaičiuoti bandiniams, A,B,D,E. Greičių vertės atidėtos nuo bandinių paviršiaus kietumo verčių.



26 pav. Smūginės bangos greičio priklausomybė nuo bandinių paviršiaus kietumo.

Iš smūginės bangos greičių matavimų rezultatų (26 pav.) matome, kad plazmos smūginės bangos greitis priklauso nuo medžiagos paviršiaus kietumo ir didėja kartu su paviršiaus kietumo vertėmis.

5. Darbo išvados ir aptarimas

Darbe buvo plačiai ištirta fs impulsų LIBS metodika medžiagos kietumo tyrimams, ko literatūroje, mūsų žiniomis, iki šiol trūko. Tirta, ar literatūroje matomos tendencijos su ns-LIBS ir ps-LIBS atsikartoja naudojant femtosekundinius impulsus, pasitelkiant temperatūros matavimus Bolcmano grafiko metodu, linijų intensyvumų santykių matavimus, bei šešėliografijos matavimus smūginių bangų greičių nustatymams.

Iš to, kas buvo rasta galima daryti keletą išvadų:

- Šešėliografijos būdu ištyrus IR femtosekundine spinduliuote indukuotos plazmos smūginių bangų greičio priklausomybę nuo plieno bandių paviršiaus kietumo, atrasta koreliacija – smūginės bangos fronto greitis didėja su paviršiaus kietumu. Rezultatas sutampa su literatūroje matomais rezultatais – smūginės bangos fronto greitis didėja dėl stipresnės sąveikos su paviršiumi;
- UV spinduliuotės fs-LIBS rodo keleta pranašumų prieš IR fs-LIBS: indukuojant plazmą femtosekundinių impulsų UV spinduliuote, gaunamas eile intensyvesnis plazmos spektras ir su didesniu signalo-triukšmo santykiu, lyginant su spektru, gautu plazmos indukavimu IR spinduliuote.
- Mūsų atveju naudojant fs impulsų UV spinduliuotę plazmos indukavimui gavosi tiesinė priklausomybė tarp plazmos temperatūros ir bandinio paviršiaus kietumo, tačiau koreliacija priešinga, nei naudotų ilgesnių impulsų – plazmos elektroninės temperatūros vertės mažėja didėjant bandinio paviršiaus kietumui. Tokia koreliacija gali būti paaiškinama skirtingu plazmos debesėlio susidarymo procesu fs-LIBS atveju – skirtinga plazmos debesėlio susidarymo sparta ir forma femtosekundinių impulsų indukavimo atveju gali nulemti skirtingas plazmos temperatūros vertes plazmai sąveikaujant su

smūgine banga. Tuo tarpu joninių/atominių emisijos linijų santykis duoda tiesinį didėjimą nuo bandinio paviršiaus kietumo;

- Naudojant fs impulsų 1030nm spinduliuotę nematyta aiškios tendencijos tarp bandinio paviršiaus kietumo ir plazmos temperatūros ar joninių/atominių emisijos linijų intensyvumų santykio. Tai gali lemti prastesnis signalo-triukšmo santykis, bei prasčiau išskirtos emisijos linijos, nei UV fs-LIBS;
- Patikrintas naudotos sistemos patikimumas tiriant libs pritaikomą kietumo tyrimams, indukuojant plazmą ilgesnių impulsų trukmės spinduliuote. Indukuojant plazmą 3,9ps, 7,3ps ir 15ps trukmės impulsais matomas tiesinis temperatūros didėjimas su bandinio paviršiaus kietumu;
- Indukuojant plazmą IR spinduliuote mūsų atveju nepavyko pritaikyti fs-LIBS plieno bandinių kietumo paviršiaus tyrimui. Tuo tarpu ps-LIBS atrodo tinkamas naudoti bandinių kietumo analizei, iš mūsų naudotų impulsų trukmių IR-LIBS 3,9 ps rodo priklausomybę su didžiausiu tikslumu ir tiesiškumu ($R^2=99824$);
- Indukuojant plazmą UV spinduliuote pavyko pritaikyti fs-LIBS plieno bandinių kietumo analizei. Atsižvelgiant į fs-LIBS pranašumus prieš ilgesnių impulsų trukmės LIBS, iš mūsų darbo gali kilti perspektyvos pritaikymui UV fs-LIBS plieno paviršiaus kietumo tyrimams.

Literatūra

- [1] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. Chichester, John Wiley (2013),
- [2] K. Brysbaert, D. Melessanaki, D. Anglos, Pigment analysis in Bronze Age Aegean and Eastern Mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), *J. Archaeol. Sci.* 33 1095–1104 (2006),
- [3] A. I. Whitehouse, J. Young, I. M. Botheroyd, S. Lawson, C. P. Evans, Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **56**(6), 821-830 (2001),
- [4] K. Tsuyuki, S. Miura, N. Idris, K.H. Kurniawan, T.J. Lie, K. Kagawa, Measurement of Concrete Strength Using the Emission Intensity Ratio between Ca(II) 396.8 nm and Ca(I) 422.6 nm in a Nd:YAG Laser-Induced Plasma (2006),
- [5] Vassilia Zorba, Xianglei Mao and Richard E. Russo, Femtosecond Laser Induced Breakdown Spectroscopy of Cu at the micron/sub-micron scale, *Applied Spectra*, 46661 Fremont Blvd., Fremont, CA 94538, USA (2009),
- [6] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser induced breakdown spectroscopy*. (Cambridge, Cambridge University Press (2008),
- [7] Celio Pasquini, Juliana Cortez, Lucas M. C. Silva, Fabiano B. Gonzaga, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (2007),
- [8] M. Galiova, et al., High speed LIBS on prehistoric animal teeth, Stanford Computer Optics, Masaryk University (2010),
- [9] E. Tognini, et al., Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art, *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy* (2009),
- [10] T. Fujimoto, *Plasma Spectroscopy*, Oxford Scholarship Online (2007),

- [11] Anthony Pochon, Anne-Marie Desautly, Laurent Bailly, Handheld laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a fast and easy method to trace gold, *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy* (2020),
- [12] Rai, Virendra & Thakur, Surya, *Physics of Plasma in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (2007),
- [13] H. R. Griem, *Plasma spectroscopy*, McGraw Hill, New York (1964),
- [14] C. De. Michelis and M. Mattiali, Spectroscopy and impurity behavior in infusion lasmas, *Rep. Prog. Phys.* 47 (1984),
- [15] M. H. Key and R. J. Hutcheon, *Advances in atomic and molecular physics*, Vol. 16 (Ed.)D. R. Bates and B. Bederson, Academic Press, New York (1980),
- [16] XueShi Bai, *Laser-induced plasma as a function of the laser parameters and the ambient gas*, Universite de Claude Bernarde Lyon, PhD dissertation (2014),
- [17] A. K. Rai, V. N. Rai, F. Y. Yueh and J. P. Singh, *Trends in applied spectroscopy*, Vol. 4 Research Trends, Trivendrum, India, 165–21 (2002) ,
- [18] F. Y. Yueh, J. P. Singh and H. Zhang, *Laser-induced breakdown spectroscopy: Elemental analysis*, in *Encyclopedia of analytical chemistry*, Wiley, New York, Vol. 3, 2065–2087 (2000),
- [19] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni et al, *Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65(1), 86-95 (2010),
- [20] T. Fujimoto, *Plasma Spectroscopy*, Oxford Scholarship Online (2007),
- [21] J.A.M. van der Mullen, *On the atomic state distribution function in inductively coupled plasmas II. The stage of local thermal equilibrium and its validity region*, *Spectrochim, Acta Part B* 45, 1–13 (1990) ,

- [22] T. Fujimoto, Plasma Spectroscopy, Clarendon Press, Oxford, 2004; M. Capitelli, F. Capitelli, A. Eletsii, Non-equilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas, Spectrochim. Acta Part B 55, 559–574 (2000) ,
- [23] Temperature and Electron Density Determination on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Plasmas: A Physical Chemistry Experiment Maya L. Najarian and Rosemarie C. Chinni, Department of Math and Sciences, Alvernia University, Reading, Pennsylvania 19607 (2012),
- [24] M. Elfaham, A. Alnozahy, A. Ashmawy, Comparative study of LIBS and mechanically evaluated hardness of graphite/ rubber composites, Materials Chemistry and Physics 27(2017),
- [25] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, M. Mueller, U. Panne, I. Gornushkin, A numerical study of expected accuracy and precision in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma, Spectrochim. Acta Part B 62, 1287–1302 (2007),
- [26] J.P. Singh, S.N. Thakur, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (2007),
- [27] I.B. Gornushkin, P.E. Eagan, A.B. Novikov, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Automatic Correction of Continuum Background in Laser-Induced Breakdown and Raman Spectrometry, Applied Spectroscopy (2003),
- [28] X. L. Mao, A. C. Ciocan, O. V. Borisov, R. E. Russo, Appl. Surf. Sci. 127–129 (1998),
- [29]. L. Fornarini, V. Spizzichino, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazi, Anal. Bioanal. Chem. **385**, 272–280 (2006),
- [30] A. H. Hamad, Effects of Different Laser Pulse Regimes (Nanosecond, Picosecond and Femtosecond) on the ablation of materials for production of nanoparticles in liquid solution, High Energy and Short Pulse Lasers (2016),
- [31] <https://lightcon.com/application/conical-drilling/> (žiūr. 2023-01-08),

- [32] B.N Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben and A. Tünnermann, Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics A*, 63(2): pp. 109–115. (1996),
- [33] J. Han, Y. Li, *Interaction Between Pulsed Laser and Materials. Lasers-Applications in Science and Industry*, K. Jakubczak, Ed. InTech, (2011) ,
- [34] Y. Hirayama, M. Obara. Molecular dynamics simulation of heat-affected zone of copper metal ablated with femtosecond laser in *Lasers and Applications in Science and Engineering*, International Society for Optics and Photonics (2005),
- [35] S. Harilal, B. Brumfield, N. LaHaye, K.C. Hartig, M. Phillips, Optical spectroscopy of laser-produced plasmas for standoff isotopic analysis, *Applied Physics Reviews* (2018),
- [36] R. Fantoni, L. Caneve, Francesco Colao, L. Fornarini, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS):Process and applications to artwork, environment and security*, *Frontier Developments In Optics And Spectroscopy* (pp.1-44) (2009),
- [37] Steve Buckley, *Selecting a LIBS Laser Wavelength*, *Flash Photonics* (2016),
- [38] F. Anabitarte, A. Cobo, and J. M. Lopez-Higuera, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges*, *International Scholarly Research Notice* (2012),
- [39] G. Abdellatif, H. Imam, A study of the laser plasma parameters at different laser wavelengths, *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 57, no. 7, pp. 1155–1165 (2002),
- [40] Erika Koussi, Nicolas Faure, Hyeon Jin Jung, Christophe Donnet, Comparative Study of Ultraviolet and Infrared Femtosecond Laser Irradiation on Textile Polymers PET and PA66, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, (2020),
- [41] J. Shohet, *Plasma science and engineering* (2004),
- [42] K. Herrmann, *Hardness testing: Principles and applications*, Materials Park, ASM International (2011),

- [43] Richard D. Pilkington, J. Stuart Astin and John S. Cowpe, Application of laser-induced breakdown spectroscopy for surface hardness measurements, Joule Physics Laboratory, Materials & Physics Research Centre, University of Salford, Salford, UK (2015),
- [44] Matthieu Baudeleta , Myriam Boueria, Jin Yua Samuel S. Maob , Xianglei Maob and Richard E. Russob a Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire Correlation between early-stage expansion and spectral emission of a nanosecond laser-induced plasma from organic material, UMR 5579 CNRS – Université Lyon 1, Villeurbanne, France b Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California, USA (2008),
- [45] N. Meredith, M. Sherriff, D. Setchell, S. Swanson, Measurement of the microhardness and Young's modulus of human enamel and dentine using an indentation technique. Arch Oral Biol. (1996),
- [46] David W. Hahn, Nicolo´ Omenetto, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields, Department of mechanical and aerospace engineering, Department of chemistry, University of Florida, Gainesville, Florida, Applied Spectroscopy 32611 (2011),
- [47] Z. A. Abdel-Salam, A. H. Galmed, E. Tognoni, M.A. Harith, Estimation of calcified tissues hardness via calcium and magnesium ionic to atomic line intensity ratio in laser induced breakdown spectra, Spectrochim. Acta B 62, 1343–1347 (2007) ,
- [48] Z.Abdel-Salam, M.Abdelhamid, S.M.Khalil, andM.A.Harith, “LIBS new application: determination of metallic alloys surface hardness,” in Proceedings of the 7th International Conference on Laser Applications (ICLA '09), 49–52 (2009) ,
- [49] J. S. Cowpe, R. D. Moorehead, D. Moser, J. S. Astin, S. Karthikeyan, S. H. Kilcoyne, G. Crofts, R.D. Pilkington, Hardness determination of bio-ceramics using laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochim, Acta B 66, 290–294 (2011) ,
- [50] Timur A. Labutin, Andrey M. Popov, Vasily N. Lednev, Nikita B. Zorov, Correlation between properties of a solid sample and laser-induced plasma parameters, Spectrochimica Acta Part B 64, 938–949 (2009) ,

- [51] D. F. Mohamed and A. H. Galmed, Determination of Surface Hardness of Ti -based Alloys via Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications 50(4), 142-155 (2017),
- [52] S. M. Aberkane, A. Bendibb, K. Yahiaoui, S. Boudjemai, S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, S.E. Amara, M.A. Harith, Correlation between Fe–V–C alloys surface hardness and plasmatemperature via LIBS technique, Applied Surface Science 301, 225–229 (2014) ,
- [53] O. M. Khalil, I. Mingareev, T. Bonhoff, A. F. El-Sherif, M. C. Richardson, M. A. Harith, Studying the effect of zeolite inclusion in aluminum alloy on measurement of its surface hardness using laser induced breakdown spectroscopy technique, Optical Engineering 53 (2014),
- [54] JunLi, YuanDai, MeirongDong, WanliZhong, ShunchunYao, Correlation between aging grade of T91 steel and spectral characteristics of the laser-induced plasma, Applied Surface Science 346, 302-310 (2015) ,
- [55] Mohamed M. El Faham, Waled M. Elthalabawy, O. Elzahed Mohamed, A. Zakaria, M. Abdelhamid, Mechanical hardness estimation of heat-treated DIN50Cr3 spring steel utilizing laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) inverse calibration, Applied Physics A, Germany (2020),
- [56] A.H. Galmed, Ona Balachninitè, O. Aied Nassef, Effect of laser pulse duration on relative hardness estimation using LIBS, National Institute of Laser Echanged Sciences, Cairo university Egypt, Laser Research Center, Vilnius University, Lithuania, Optics & Laser Technology 161,109184, (2023),
- [57] https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (žiūr. 2023-05-24)

Summary

Materials surface hardness measurements in the industry are mainly done by means of deformation (Vickers, Brinell etc.) and result in visible craters as well as require special material preparation, as specific specimen form requirements have to be met. Because of these limitations, applied method for remote and rapid materials hardness measurements could yield advantages in fields like space engineering and nuclear power technology maintenance.

A number of articles have shown great promise for LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) use in materials surface hardness analysis applications. The method for applying LIBS for hardness measurements comes from searching for either plasma excitation temperature values, or ionic/atomic spectra line intensity ratio, as both of these values are shown to increase with surface hardness of a specimen for a variety of different materials. The use of LIBS in materials surface hardness has many advantages to traditional methods: available remote analysis; rapid analysis of surface hardness; not needed material preparation as the method does not rely on specimen form; as well as high relative accuracy comparing with Vickers method. Most articles, however, tend to analyze the applicability of LIBS on the matter using nanosecond pulses and very few articles analyze the problem using ultrashort pulses. Successfully applied ultrashort pulses for hardness measurements could result in wider applicability as they tend to be used in materials micromachining for their precise and controlled ablation characteristics.

In our work we analyze the applicability of fs-LIBS for surface hardness measurements by performing LIBS measurements on five steel samples with known Vickers hardness values. The plasma was excited using Pharos femtosecond laser 201fs pulsewidth, using first (1030nm) and third harmonic (343nm) irradiation as the excitation source for the plasma. We compared the results exciting the plasma with UV and IR irradiation. The results show clear dependencies of plasma temperature and ionic/atomic line intensity ratio in relation to materials surface hardness in the case of fs-UV irradiation. However the plasma excitation temperature tends to have and opposite dependency comparing with longer pulse LIBS results – with materials surface hardness increasing, the plasma temperature decreases. This opposite dependency compared to nanosecond and picosecond pulse irradiation might be explained by taking into the account the different ablation and plasma plume formation dynamics in the case of fs pulse irradiation. In the case of fs-IR irradiation, no clear dependencies were observed. In order to exclude the possibility of error in the experiment, we conducted extra measurements increasing the pulsewidth of

irradiating pulses. The pulsewidth was increased to 3.9ps, 7.3ps and 15ps. In all of the picosecond pulsewidth irradiation cases, clear linear increases of plasma excitation temperature in relation to steel samples surface hardness were observed. For further analysis a shadowgraph scheme was used to measure plasma shockwave speed. The lasers first harmonic (1030nm) irradiation was used for plasma excitation and second harmonic (515nm) was used for shockwave imaging. The measured shockwave speed tend to rise with steel samples surface hardness.

In conclusion the results show that only in the case of UV irradiation did we manage to get clear dependencies, needed for applications of fs-LIBS for surface hardness measurements.

Santrauka

Industrijoje medžiagų paviršiaus kietumo matavimai yra atliekami deformacijos metodais, tokiais kaip Vickers ar Brinell. Šių matavimų pasekoje susidaro pakankamai didelė bandinio pažaida (lyginant su impulsinių lazerių abliacija). Be to tradiciniams kietumo matavimams reikalingas specialus bandinių paruošimas užtikrinant paviršiaus lygumą ir bandinio formą. Gebėjimas atlikti sparčius bandinių kietumo matavimus per atstumą, taip pat atlikti matavimus su maža pažaida duotų perspektyvų taikymui industrijoje.

Literatūroje galima rasti straipsnių, sėkmingai pritaikančių LIBS – lazeriu indukuotos plazmos spektroskopiją – medžiagų kietumo matavimams. Tokia metodika kyla iš matomų aiškių tendencijų tarp plazmos elektroninės temperatūros verčių ir bandinio paviršiaus kietumo bei joninių/atominių emisijos linijų santykio ir bandinio paviršiaus kietumo. Pastarosios tendencijos matomos įvairių tipų medžiagoms, tačiau didžioji dalis straipsnių aptariančių šią tematiką nagrinėja ns-LIBS ar ps-LIBS taikymą metodikai. Darbų, atliekančių išsamią analizę nagrinėjant femtosekundinius impulsus trūksta. Sėkmingai pritaikius fs-LIBS medžiagų paviršiaus kietumo tyrimams kiltų perspektyvų pramoniniams ir moksliniams taikymams dėl keleto femtosekundinių impulsų privalumų metodikoje – dėl gerai kontroliuojamos ir ypač tikslios medžiagų abliacijos femtosekundiniai impulsai taikomi ir medžiagų mikroapdirbime.

Mūsų darbe yra atliekami tyrimai lyginant UV fs-LIBS ir IR fs-LIBS pritaikomumą plieno bandinių kietumo matavimams. Atliekami penkių žinomų Vickers kietumo verčių plieno bandinių LIBS tyrimai, ieškant plazmos elektroninės temperatūros verčių ir joninių/atominių linijų intensyvumų santykių, pastaruosius parametrus lyginant su plieno bandinių Vickers kietumo vertėmis. Eksperimente naudotas Pharos lazerinis šaltinis (201fs impulso trukmė), plazmos indukavimui naudota pirmoji (1030 nm) ir trečioji (343 nm) lazerio spinduliuotės harmonika. Iš matavimų rezultatų matyti, kad indukuojant plazmą femtosekundiniais impulsais mūsų atveju aiškios plazmos parametrų tendencijos nuo bandinių paviršiaus kietumo matomos tik indukavus plazmą UV spinduliuote. Pastaruoju atveju joninių/atominių linijų intensyvumų santykis didėjo, didėjant plieno bandinių paviršiaus kietumui, o plazmos elektroninės temperatūros vertės - mažėjo. Plazmos elektroninės temperatūros vertės tiesinis mažėjimas gali būti aiškinamas skirtinga medžiagos abliacijos ir plazmos debesėlio atsiradimo dinamika,

lyginant su plazmos įžiebimu nanosekundiniais ar pikosekundiniais impulsais. Tuo tarpu aiškių tendencijų tarp minėtų plazmos parametrų ir bandinių paviršiaus kietumo, plazmą indukuojant IR spinduliuote – mūsų atveju nerasta. Norint atmesti sistemos klaidų tikimybę matavimai pakartoti naudojant ilgesnių trukmių impulsus plazmos indukavimui. Naudoti ilgesni impulsai buvo 3.9ps, 7,3ps ir 15ps trukmės. Indukuojant plazmą visais trim pikosekundiniais impulsais matoma tiesinė priklausomybė tarp plazmos elektroninės temperatūros ir bandinio paviršiaus kietumo – plazmos temperatūra didėja didėjant paviršiaus kietumui. Pastarieji rezultatai sutampa su literatūroje matomais dėsningumais. Norint atlikti išsamesnius tyrimus pasitelkta šešėliografijos schema smūginių bangų greičių matavimams. Naudota Pharos lazerio pirmoji harmonika plazmos įžiebimui ir antroji harmonika smūginių bangų vaizdinimui. Iš išmatuotų smūginių bangų greičių matoma priklausomybė nuo bandinio kietumo – plazmos smūginės bangos greitis didėja didėjant bandinio paviršiaus kietumui.

Iš gautų rezultatų galima daryti išvadą, kad mūsų atveju naudojant fs-LIBS, kietumo analizei pritaikoma buvo UV, 343nm bangos ilgio spinduliuotė. Pastarieji rezultatai gali užduoti tolimesnių tyrimų moksle ir taikymų industrijoje.