



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

*Lézerabláció és lézerindukált letörési
spektroszkópia (LIBS) alkalmazása
szilikátüveg mintákon*

Ph.D. értekezés

Gádoros Patrik

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Budapest, 2024

Tartalomjegyzék

1	Bevezető.....	1
2	Célkitűzések.....	2
3	Irodalmi összefoglaló.....	4
3.1	A LIBS technika általános ismertetése.....	4
3.2	Lézeres abláció és LIBS roncsolódás.....	10
3.3	Kvalitatív és kvantitatív LIBS, alkálifémek kimutatása.....	12
3.4	A LIBS együttes alkalmazása más technikákkal.....	16
3.5	Szemelvények a LIBS technika gyakorlati alkalmazásaiból.....	18
3.6	Lítium használata és anyagvizsgálati módszerek az üvegyártásban.....	19
3.7	Rubídiumgőz cellák.....	21
4	Az Atomfizika tanszék LIBS berendezésének leírása.....	23
4.1	Andor Mechelle spektrográf.....	23
4.2	Quantel Brilliant lézer.....	24
4.3	Porta-LIBS-2000.....	25
5	Kráterképződés vizsgálata.....	27
5.1	A probléma felvetése.....	27
5.2	Anyagok és eszközök.....	27
5.3	Minták sérüléseinek kvalitatív leírása.....	28
5.4	A mérési beállítások hatása a LIBS spektrumokra.....	35
5.5	Következtetések.....	38
5.6	Új tudományos eredmények.....	39
6	Lítium kimutatása üvegben.....	40
6.1	A probléma felvetése: lítium a szilikátiparban.....	40
6.2	Útban a kalibrációs mintasorozat felé: kísérletek lítium-niobáttal.....	40
6.3	Mintaelőkészítés: kalibrációs sorozat lítium-karbonát adagolásával.....	42
6.4	LIBS vizsgálatok.....	43
6.5	Eredmények.....	44
6.6	Új tudományos eredmények.....	47
6.7	Kitekintés.....	48
7	Rubídiumgőz cella lézeres tisztítása.....	50
7.1	A rubídiumgőz cella és rendeltetése.....	50
7.2	A cellablak meghibásodása, a vizsgált hibás minta jellemzése.....	51
7.3	Lézeres tisztítás.....	52
7.4	A tisztítás eredménye, a szennyeződés eltávolítása.....	54

7.5	Rétegösszetétel meghatározása, Raman vizsgálatok.....	56
7.6	Tudományos eredmények.....	59
8	Tézispontok	59
9	Az új tudományos eredményekhez kapcsolódó publikációk listája	59
10	További publikációk.....	60
11	Köszönetnyilvánítás.....	60
12	Irodalomjegyzék	60

1 Bevezető

A Lézerindukált Letörési Spektroszkópia, angolul **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)** nagyjából egyidős a lézerekkel. Esetenként **LIPS (Laser-Induced Plasma Spectroscopy)** rövidítéssel is találkozunk, de mindkét esetben egyazon anyagvizsgálati módszerről beszélünk, melynek során a lézeres ablációt és az optikai emissziós spektroszkópiát egyesítik. Én a továbbiakban a **LIBS** rövidítést alkalmazom.

LIBS vizsgálatoknál egy nagy energiájú, rövid (ns, vagy rövidebb) lézer impulzust sugároznak a minta anyagára, ami általában részben elpárolog, majd plazmává alakul. Ezen plazma az ultraibolya (UV), a látható (VIS) és az infravörös (IR) tartományokban jól láthatóan sugároz, és ez a szélessávú színekép a spektroszkópia hagyományos elvén működő, de annak modern eszközeivel, pl. képerősített kamerával (**Intensified Charge Coupled Device - ICCD**) ellátott, Echelle spektrográffal detektálható. Az emissziós színeképből megállapítható a plazma elemi összetétele, a plazma hőmérséklete és sűrűsége. Keskenyebb spektrális tartományok analizésére alkalmasak a modern, száloptikás spektrométerek is.

A LIBS technika fellendülése a '90-es évekkel vette kezdetét, amikor már a kereskedelmi forgalomban is a technológia alkalmazásához megfelelő lézereket (impulzushossz, teljesítmény, ismétlődési frekvencia, időzítés) lehetett elérni. Ez a fellendülés napjainkban is tart. Folyamatosan jelennek meg a témában új tudományos közlemények, és rendszeresen szerveznek kifejezetten a LIBS technikának dedikált nemzetközi konferenciákat is. [1], [2]

Ez az aktivitás is mutatja egyrészt a módszer ígéretességét, valamint azt, hogy ennek a tudományágnak – és ennek a mérési technikának – korántsem lezárt fejezetéről beszélünk.

A LIBS technika varázsa elsősorban egyszerűségében és rugalmasságában rejlik. A vizsgálatok során számtalan összetett anyag (ötvözet, üveg stb.) összetételét, vagy egyes alkotó komponenseinek hányadát egyszerű mérési elrendezésekkel, eredményesen határozták meg. Ezt én is megtettem, ugyanakkor nagy problémának látom, hogy a vizsgálat során a mintát, bár érintésmentesen, de durván megsérthetjük. Különösen fontos ez olyan minták kapcsán, ahol a vizsgálat során az okozott sérülés a minták tönkremeneteléhez vezet. Nem magától értetődő, hogy mekkora az a roncsolódás, amely egy vagy több nagy energiájú lézerimpulzus azonos helyre történő leképzésének hatására bekövetkezik, és az se, hogy ezt a roncsolódást milyen beállítások mellett lehet minimalizálni. Ugyanakkor az is fontos kérdés, hogy a minta károsodását mérséklő beállítások milyen hatással vannak a felvett LIBS spektrumokra.

Az elmúlt években többféle anyag típus vizsgálatát végeztem el. Mértem LIBS spektrumot üvegeken, festékeken, folyadékokon (pl. kristályvíz) és élelmiszeripari termékeken (pl. különböző területről származó paprikaporokon). Ezek alapján fő kutatási iránynak végül is az üvegvizsgálatot választottam ki.

Dolgozatom tárgya tehát szilikátüvegek LIBS vizsgálata és tisztítása.

Az üvegek jelentősége ugyanis napjainkban felértékelődött. Túl a klasszikus optikai alkalmazásokon, a távközlésben (üvegszálak), az építészetben (pl. egyszerű, funkcionális és öntisztuló ablaküvegek), a lakberendezésben (különös tekintettel a konyhai főzőkerámiákra), végül a közlekedési eszközökben (pl. biztonsági gépjárműszélvédő, high-tech, többrétegű repülőgéplakok stb.) alkalmazott üvegstruktúrák összetétel- és minőségvizsgálata nélkülözhetetlen.

2 Célkitűzések

Munkám célja volt a lézeres abláció és a LIBS technika alkalmazhatóságának vizsgálata szilikátüveg mintákon anyagvizsgálat és lézeres tisztítás megvalósítása számára. Üvegek gyártása, feldolgozása és alkalmazása igen nagy gazdasági jelentőséggel bír, ugyanakkor LIBS vizsgálatuk az irodalomban ismert, de – pl. fémekhez viszonyítva - kevésbé kutatott terület (ld. 3.5. rész). A LIBS technikát nézetem szerint előnyös módon lehetne ezen a területen is hasznosítani.

1. *Első célom a roncsolódás mértékének felmérése volt amorf szerkezetű minták esetén. (3.2. és 5. fejezet)*

Az irodalom nem minden esetben ad kellő támpontot a mérési beállítások helyes megválasztásához.

A roncsolódás mértékének meghatározására ablaküveg minták vizsgálatát választottam, mert olcsók, ugyanakkor a szilikátüveg alapú drágább minták tulajdonságaival bírnak (pl. amorf szerkezet, hasonló gyártástechnológia stb.). Így információt nyerhetünk a napjainkban kulcsfontosságú optikai üvegek, az üveg alapú high-tech eszközök és az üveg alapú műtárgyak lézeres megvilágítása során fellépő károsodás mértékéről, akár tisztításról, akár analitikai vizsgálatról is legyen szó. A keletkezett kráterek és környezetük részletes vizsgálatával, valamint – ezeket figyelembe véve – a felvett LIBS spektrumok elemzésével megállapítottam, hogy mely mérési beállítások felelnek meg egy kielégítő minőségű LIBS vizsgálat céljára, ha feltétlenül kímélni akarjuk a mintát, és hogy milyen mértékű roncsolással jár, ha minőségi LIBS spektrumokat akarunk a mintáról felvenni.

2. *Vizsgálataim második területe a lítium üvegbeli jelenlétének kvantitatív meghatározása volt. (3.3. és 6. fejezet)*

A szilikátipari termékek gyártása során az egyik alapvető kérdés a lítium koncentrációja. A lítium a módosító adalékok családjába tartozik, és mint ilyenek a jelenléte fontos a gyártás szempontjából. A tipikus gyártósori anyagvizsgálati technika folyamattírányítás és minőségbiztosítás céljára a röntgenfluoreszcens spektroszkópia (XRF), azonban könnyűfémekre kevésbé, azon belül lítiumra egyáltalán nem érzékeny. A LIBS kapcsán ilyen fizikai korlát nem merül fel. A technika a folyamattírányítás és a gyártási minőségbiztosítás követelményeinek eleget tesz: azonnali eredményt ad, könnyen automatizálható, karbantartásigénye csekély. Mindezt figyelembe véve ideális jelölt a lítiumkoncentráció monitorozására, akár folyamatos gyártás közben is. Ezt igazoltam dolgozatom második részében.

Az egyik fő nehézséget az adta, hogy a kereskedelmi forgalomban nem lehetett alkalmas kalibrációs mintasorozatot beszerezni, sem egységes sorozatként, de egyedi üvegekként sem. Ezért a lítium kvantitatív méréséhez szükséges kalibrációs mintasorozat elkészítését is tervbe vettem, mert előfeltétele volt a megbízható eljárás megvalósításának. A kalibrációt a saját mintasorozaton elvégezve jó egyenesilleszkedést és szórást kaptam., ami a mérés szempontjából nagy pontosságot és jó kimutatási határt jelent. A mérések beállításánál nagy hasznát vettem az üveg minták roncsolódásával szerzett tapasztalataimnak, mert a nehezen előállított kalibrációs minták tönkretétele visszavetette volna a kísérleteket.

3. *Harmadik célom egy szilikátüvegen történő lézeres tisztítás megvalósítása volt. (3.7. és 7. fejezetek)*

Fontos előnye a LIBS technikának az, hogy impulzusait felületek, így üvegek tisztítására is lehet használni, miközben azonnal ellenőrizhetjük azok hatékonyságát az egyidejűleg felvett spektrum változásának követésével.

Tisztítási kísérleteimhez az üvegfelületet a Wigner Kutatóintézet bocsátotta rendelkezésemre egy együttműködés keretében.

A Wigner Kutatóintézet kísérleteiben egy üvegcellában rubídium-plazma tulajdonságait vizsgálta, melyet nagyintenzitású lézertérrel gerjesztettek. A pumpálás hatására a pumpáló lézerrel átellenes oldalon elhelyezkedő ablak belső felülete elszíneződött, sőt mi több a keletkező réteg elfeketedett, lerontva ezáltal az ablak transzparenciáját. (A réteg a cella üzemi hőmérsékletén is a felületen maradt.) Mikor ez fellépett, a cellát cserélni kellett, ami fáradtsággal és költséggel járt. Feladatul tűztem ki annak vizsgálatát, hogy eltávolítható-e a réteg lézeres ablációval, illetve milyen paraméterek és eljárások szükségesek a réteg eltávolításához. Nehézsége abban rejlett, hogy egy zárt üvegcella belsejében kellett a tisztítást megvalósítani egy ismeretlen réteg eltávolításával.

Dolgozatomban beszámolok arról, hogy miként távolítottam el sérülésmentesen az így létrejött fekete, rubídiumszilikát tartalmú réteget az üvegcella belső felületéről, miközben rendkívüli óvatossággal kellett eljárnom, hogy a rubídium ne érintkezzen a levegő oxigénjével.

4. Negyedik vizsgálati területem a LIBS és a Raman spektroszkópia együttes alkalmazásában rejlő lehetőségek bizonyítása volt.

Miközben a LIBS az elemi összetételt vizsgálja, a Raman vizsgálat molekulaszervezeti információt ad, így egymást optimális módon kiegészítik, ezáltal lehetővé teszik bonyolult minták összetett vizsgálatát.

Ezért ezt a két módszert használtam a korábban említett, homogén rubídiumgőzben végzett plazma kísérletekből származó, már nem használható üvegcellán kialakult ismeretlen réteg összetételének és szerkezetének meghatározásához.

Összegezve a parazita réteget a harmadik és negyedik célkitűzés megvalósításának eredményeképpen sikeresen eltávolítottam, és összetételét meghatároztam. Itt meg kell jegyeznem az egyértelműség kedvéért, hogy nem volt céloom integrált LIBS-Raman berendezést építeni.

3 Irodalmi összefoglaló

Az első impulzusüzemű lézer kifejlesztése (1960) után gyorsan előtérbe kerültek a lehetséges analitikai alkalmazások. Kézenfekvő a lézert szilárd anyag porlasztására, valamint plazma gerjesztésére használni optikai emissziós spektroszkópia céljából. Így születettek meg a lézeralbláció és a LIBS első laboratóriumi eredményei néhány éven belül [3]. A technika fejlődésével, elsősorban kedvezőbb árú és könnyebben kezelhető lézerek elterjedésével robbanásszerű fejlődés következett be. Ma is igen intenzíven kutatott területekről van szó, csak a LIBS témakört érintően a ScienceDirect adatbázisban a tavalyi évre (2023) majdnem 4000 eredeti tudományos közleményt találtam. A releváns szakmai irodalom soktízszáz nagyságrendű lehet.

A LIBS módszer átfogó bemutatására kiváló – és igen terjedelmes – szakkönyvek állnak rendelkezésre. [4], [5] Az én célom ehhez képest jóval szerényebb: egyes érdekes vonatkozásokat bemutatni, továbbá az általam vizsgált témakör irodalmát ismertetni.

3.1 A LIBS technika általános ismertetése

A lézerindukált letörési spektroszkópia, **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)** a 3-1. ábra szerinti elven működik. Egy nagy energiájú, rövid lézerimpulzust a vizsgálandó mintára vagy közelébe fókuszálva a minta anyagának egy része elpárolog majd plazmává alakul (gázok vizsgálatánál értelemszerűen nincs párolgás). Ezután ennek a plazmának az emissziós színképét vizsgálva a minta elemi összetétele megállapítható. Ennek a gyors és rugalmasan használható anyagvizsgálati módszernek a működését rövid műszaki (lézerek és spektrográfok) és fizikai (abláció és plazma) ismertetővel szeretném bemutatni. A szakirodalom bőséges, némileg eltérő tárgyalásmóddal. Én Cremers, Radziemski: Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy c. művének [6] gondolatmenetét követem.

A plazma elektronokból, ionokból és semleges atomokból álló közeg, mely fényt sugároz ki – ez végül is a LIBS fizikai alapja. A plazmák leírására legcélszerűbb tulajdonságok a hőmérséklet, sűrűség, ionizációs fok. A LIBS plazmák jellemzése nem egyszerű feladat, bár a különböző LIBS alkalmazásokban keletkező plazmák egymáshoz sok tulajdonságukban hasonlatosak. A nehézséget inkább a rövid élettartam, erős instabilitás, vagyis a gyors időbeli változás jelenti.

Az általunk vizsgált plazmák lézerindukált letörés útján keletkeznek. Ehhez szabad elektronokra van szükség, melyek a folyamat kezdetén már jelen vannak (pl. természetes radioaktivitás okán) valamint multifoton ionizáció útján a letörés közben - annak kezdeti fázisában is keletkeznek. A LIBS technikában használt lézerek zöme az infravörös vagy a látható tartományban dolgozik, a fotonenergia elmarad az ionizációs küszöbtől, azonban a fókuszban lévő nagy intenzitás (akár többszáz GW/cm² vagy még nagyobb) lehetővé teszi két- és többfotonos ionizációs folyamatokat is. Az így kiszabaduló elektronok a lézer elektromos terében gyorsulnak, és ütközés útján további elektron-ion párokat hoznak létre (kaskád ionizáció). [7]

Gáz minta esetén a plazma egyenletesen tud tágulni minden irányba, de a lézer irányából további besugárzás éri (ns-os lézer esetén), és a lézernyaláb mentén „felkúszik”. Így alakul ki a LIBS plazmák jellegzetes, kúpos alakja. [7], [8] Szilárd minták esetén a folyamat kissé bonyolultabb. Itt először a beeső lézersugárzás elpárologtat egy kis anyagot, és a letörés a gázfázisban megy végbe. A lézersugárzás egy része a plazmában nyelődik el – gerjesztve azt – más része a mintát porlasztja tovább. Amikor a plazmafrekvencia meghaladja a lézer frekvenciáját, a sugárzás nem éri el többé a minta felületét, az abláció megszűnik, és a plazma nagyjából úgy viselkedik, mint gázok esetén. (A plazmafrekvencia az elektronok rezgésének sajátfrekvenciája a plazma elektromos terében, kisebb frekvenciájú – nagyobb hullámhosszú - fényre a plazma nem átlátszó. Nagysága: $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}$, ahol n

az elektronsűrűség, e az elemi töltés, m az elektrontömeg. 1000nm-es hullámhosszhoz kb. $10^{21}/\text{cm}^3$ elektronsűrűség tartozik.) Folyadék minták a plazma keletkezése szempontjából nem különböznek a szilárdaktól. [7]

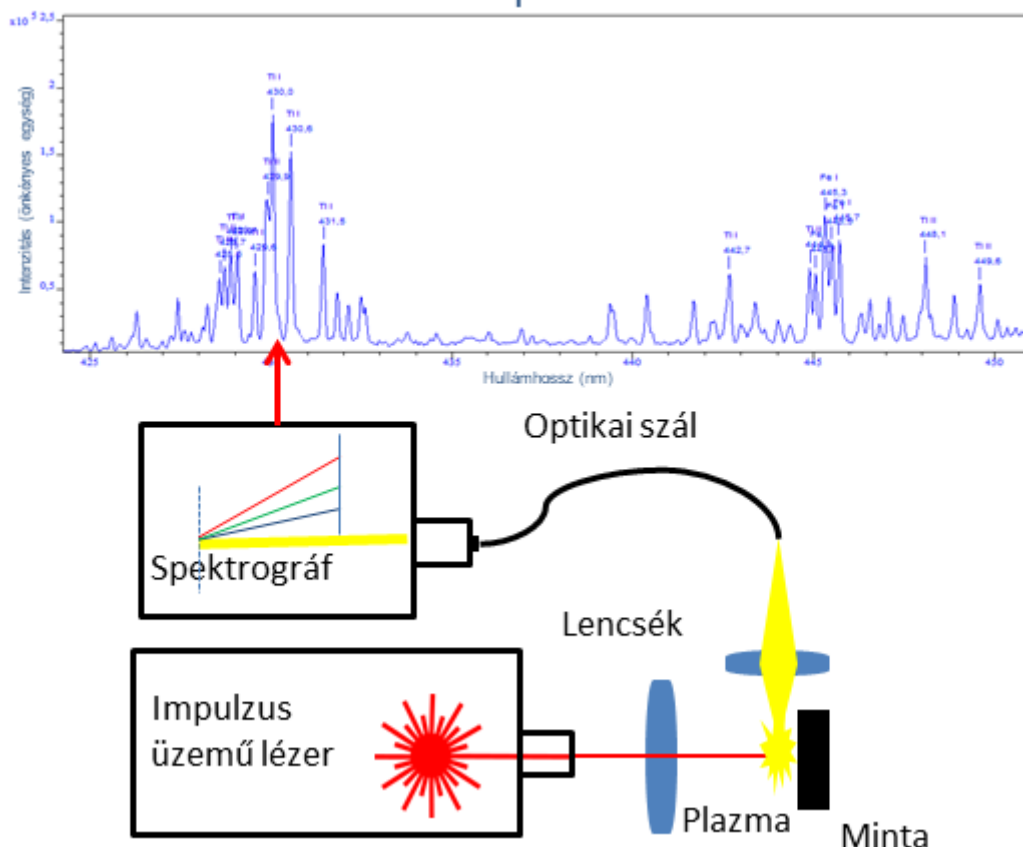
A fent ismertetett folyamat – és a lézerimpulzus - végére létrejövő plazma sűrű és erősen nemegyensúlyi; szabadon tágul, az energiáját sugárzással – is – veszíti, az elektron-ion párok rekombinálódnak. Röviden: csökken a hőmérséklete, az ionizációfoka, és közelít a lokális termodinamikai egyensúlyhoz. Termodinamikai egyensúlyban az egyes részecskék sebességeloszlása, a gerjesztési energiaszintek relatív betöltöttsége stb. egyetlen hőmérsékletből, a „plazma hőmérsékletéből” származtatható, és Maxwell-Boltzmann eloszlást követ. Ez lézer-indukált plazmák esetén kevéssé remélhető a plazma egészére nézve, de kis térrészekben megvalósulhat: ez az ún. lokális termodinamikai egyensúly (LTE), ami sokszor szerepel a LIBS irodalomban. Jellemző helyzet azonban – különösen a plazma fejlődésének korai stádiumában - hogy a különböző részecskéket vizsgálva eltérő hőmérséklet mérünk, ilyenkor a plazma nincsen termodinamikai egyensúlyban. Legmakacsabban az elektron- és atomhőmérséklet eltérése szokta magát tartani. [7], [9]

A LIBS plazmák állapotának viszonya a termodinamikai egyensúlyhoz, pontosabban az attól való távolsága az irodalomban ennek megfelelően sokat tárgyalt téma. Kérdés, hogy a lokális termodinamikai egyensúly egyáltalán elérhető-e a LIBS módszer keretei között. Az elfogadott álláspont szerint a plazma az időfejlődése során közelít hozzá, de nem mindig éri el teljes mértékben. [10]–[16] Ennek ellenére a kalibrációmentes LIBS (CFLIBS, 3.3. alfejezet) lokális termodinamikai egyensúlyra építő modelljét igen elterjedten és jó eredménnyel alkalmazzák. [17]–[24]

A plazma színeképe egy folytonos háttérből és rajta ülő vonalokból áll. Az előbbit fékezési sugárzás és a rekombinációt kísérő sugárzás adja, ez az anyagvizsgálat szempontjából zajnak számít. A vonalas sugárzás a gerjesztett atomok és ionok karakterisztikus színekvonalaiából áll, ez számunkra a hasznos jel. A plazma kezdeti, forró és sűrű állapotában a háttér jelentős, és a színekvonalak is jelentősen ki vannak szélesedve – az ütközési és doppler-kiszélesedés egyaránt számottevő lehet. A folytonos háttér azonban a „magára hagyott” plazma sugárzásából gyorsan eltűnik, és a színekvonalak szélessége is csökken. Ezért érdemes a plazmát a besugárzást követően, még a spektrumfelvétel előtt rövid ideig pihentetni. Itt technikailag rövid időkről beszélünk (általában néhány mikroszekundum), ami csak precíz, elektronikusan kapuzott detektorokkal valósítható meg. Mivel a plazma rohamosan veszíti az energiáját, aminek a lézersugárzás megszűnte után nincs is utánpótlása, az élettartama rövid – gyakorlati alkalmazások szempontjából néhány mikroszekundum, vagy néhány tíz mikroszekundum. [14], [25]–[28] Legújabb kutatások arra az eredményre jutottak, hogy a plazmából annak kezdeti stádiumában is lehet jóminőségű spektrális információt kinyerni, ami elemi összetétel vizsgálatra ígéretes. [29] Ez az extrém UV tartományban lehetséges (pl. [29]-ban 4-24nm-en valósult meg), szigorúan vákuumban.

A LIBS plazmák tulajdonságainak ismerete, valamint néhány gyakorlati megfontolás segítségével már számba vehetjük az analízishez szükséges berendezéseket. (3-1. ábra)

Atomi színeképvonalak



3-1. ábra: a LIBS vizsgálat elvi elrendezése

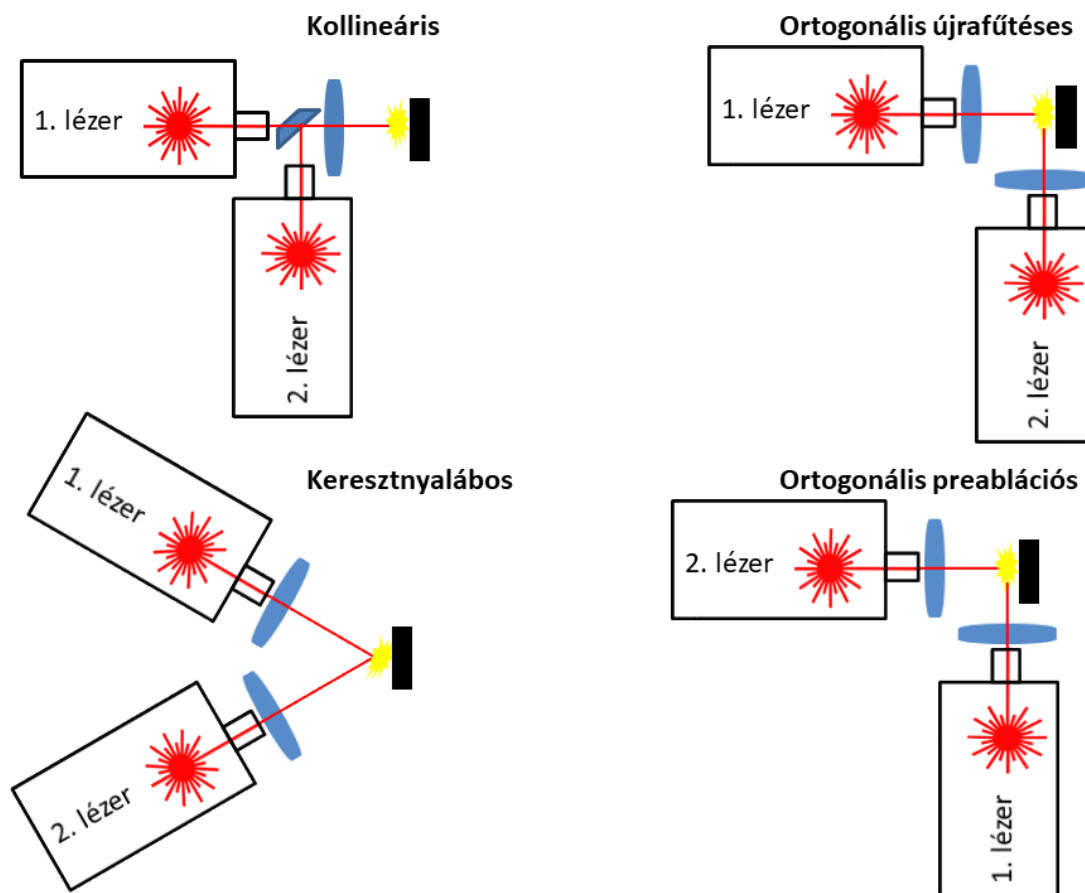
Gerjesztő forrásnak bármilyen impulzusüzemű lézer alkalmas, amelynek az energiája elegendő plazma keltéséhez. A lézer hullámhossza, impulzushossza, energiája, ismétlési frekvenciája erősen befolyásolják a berendezés analitikai képességeit.

Általános felhasználású LIBS berendezéseknél legelterjedtebbek a Q-kapcsolt Nd:YAG lézerek. Magam is ilyet használtam a kísérleteimhez. A Nd:YAG lézerek ipari alkalmazásokban is kedveltek, mert könnyen kezelhetők, megbízhatóak, beszerzésük, karbantartásuk egyszerű. További előnyt jelentenek a több gyártónál készletben elérhető kiegészítők pl. frekvenciatöbbszörözők, attenuátorok. Az aktív anyag a neodímium, melyet ittrium-alumínium-gránát ($Y_3Al_5O_{12}$) kristályba ágyaznak. Az alapharmonikus 1064nm, frekvenciatöbbszörözőkkel 532nm (2ω), 355nm (3ω), 266nm (4ω) hullámhosszok is elérhetők. Egyes típusokhoz akár 213nm (5ω) is elérhető, ez már vákuum-UV, így a LIBS technikában a jelentősége csekély. Az elérhető ismétlési frekvencia villanólámpás pumpálással néhány Hz – néhány tíz Hz, az energia jellemzően néhány tíz – száz mJ alapharmonikuson. Ezek a lehetőségek a legtöbb LIBS igényt lefedik, így kisebb befektetéssel – egyetlen lézer megvásárlásával – nagyon változatos kísérleteket lehet felépíteni. [30]

Alkalmazzák, de jóval kevésbé elterjedtek a CO_2 és excimer lézerek. A CO_2 távoli infravörös tartományban dolgozik (10,6 μ m), nagy energiát és (átlag)teljesítményt lehet vele elérni, anyagmegmunkálás (vágás, hegesztés) területéről vette át a LIBS. Excimer lézerek pedig változatos UV hullámhosszokkal kaphatóak, bár e tekintetben frekvenciatöbbszörözött Nd:YAG lézerek is versenyképesek.

Külön említést érdemelnek itt a diódapumpált szilárdtestlézerek (dpss lézerek). Ezek a villanólámpás konstrukciókhoz képest kisebb energiával, de jóval nagyobb ismétlési frekvenciával dolgoznak (néhány $100\mu\text{J}$, több kHz). Előny még a kompakt felépítés és kis teljesítményfelvétel. Ezek együttesen kiválóan alkalmassá teszik hordozható LIBS alkalmazásokra, nemcsak bőröndben szállítható, hanem kézben működtethető készülékek számára is. [31]

Egy LIBS berendezés analitikai képességei nagyban javíthatók egy második lézerpulzus alkalmazásával – ez a kétpulzusú LIBS (dual pulse LIBS). Több villanólámpával pumpált lézer – megfelelő, gyári kiegészítővel – alkalmassá tehető egy pumpálás alatt két impulzus kibocsátására, ekkor egyetlen lézer is elég a kétpulzusú alkalmazáshoz. Két lézer alkalmazásával a lehetőségek száma megsokszorozódik. (3-2. ábra) Szabadon variálható a két nyaláb szöge – elterjedtek: kollineáris, keresztnyalábos és ortogonális elrendezések – kombinálhatók a hullámhosszak – pl. UV-infravörös, ahol az előbbi jobban ablál, az utóbbi jobban fűti a plazmát – változtatható még a két energia és a két impulzus közötti „hűtési” idő, amit a plazma – viszonylagos – homogenizálására és a lokális termodinamikai egyensúly közelítésére használunk. Gyakorlati szempontból a spektrum minőségének javítása és jobb jel/zaj viszonyok elérése lehetséges így. [32]–[34] Természetesen minden megoldásnak megvan a maga előnye és alkalmazási területe. Bár a paraméterek egy része adott, vagy csak nagyon szűk keretek között változtatható – pl. lézer hullámhosszak másik lézer beépítésével – a kétpulzusú LIBS alkalmazások optimalizálására rendkívül sok és finom lehetőség adódik. Elfogadott nézet, hogy a kétpulzusú LIBS az egypulzusúhoz képest jobb eredményeket ad. [35]



3-2. ábra: a kétpulzusú LIBS elterjedt elrendezései

LIBS vizsgálat megvalósítható ultrarövid (ps-os vagy fs-os) gerjesztő lézerimpulzussal is, aminek több előnyét is kimutatták. Ezek az impulzusok direkt módon porlasztják a mintát – jóformán hőterhelés nélkül – ami lényegesen precízebb eljárás. Kevésbé kiterjedt roncsolást és jobb térbeli felbontást tesz lehetővé a hagyományos ns-os LIBS-hez képest. [24] Kétpulzusú fs-LIBS is ismert, valamint lehet kombinálni fs és ns gerjesztő impulzusokat is. [36] Ez lényeges, mert az abláció előnyös tulajdonságainak kihasználásához az ablációs küszöböt kevéssel meghaladó energia szükséges, míg a színeképvonalak intenzitása arányos a lézerimpulzus energiájával, tehát ebből a szempontból inkább a nagyobb energia az előnyösebb. [37]

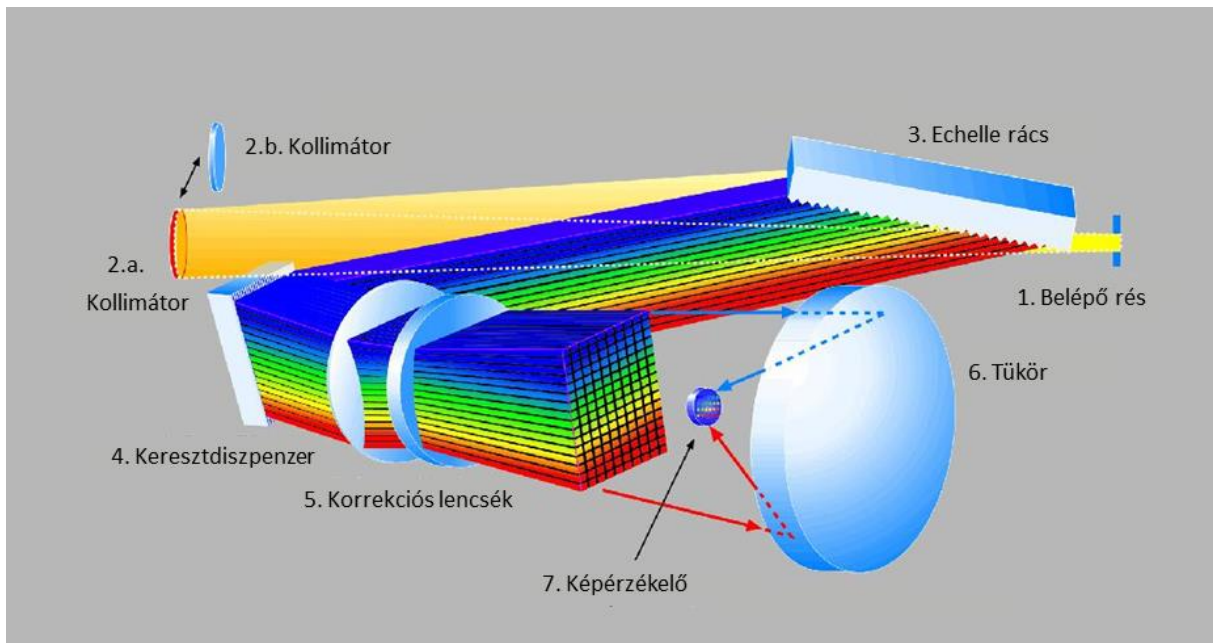
A LIBS jel detektálása szélessávú spektrográffal történik, ritka az a konfiguráció, melyben – miniatürizációs céllal - monokromátorokat és fotodetektorokat használnak néhány színeképvonal megfigyeléséhez. [38] A legfontosabb szempont a detektálásnál a plazma gyors időfejlődése és rövid élettartama, ugyanakkor a plazma meglehetősen fényes. Elvileg bármilyen leképező spektrográf megfelel alkalmas kamerával felszerelve, azonban mivel mikroszekundumokról van szó, a spektrális pásztázás forgatható ráccsal vagy tükrökkel nem megoldható.

Sok egyszerűbb LIBS rendszerben két tükörrel és egy ráccsal szerelt, kiforrott és megbízható Czerny-Turner spektrográfokat használnak CCD kamerával kiegészítve, ilyen az általam is használt PortaLIBS-2000 készülék is. (ld. 4.3. fejezet) Kifejezetten népszerűek pl. az Ocean Optics kompakt száloptikás spektrográfjai, melyek teljesen általános célúak, és sok más spektroszkópiai alkalmazás mellett a LIBS-ben is megtalálták a helyüket. [39] Nagy előnye az ilyen rendszereknek a kis méret és energiaigény mellett a hordozhatóság, az aránylag nagy fényerő és az egyszerű üzemeltetés. A korlátozott spektrális átfogáson több spektrográf párhuzamos alkalmazásával lehet segíteni, megfelelő – pl. száloptikás – osztók beiktatásával, ilyen megoldást sok hordozható LIBS készülékben látni. [40]

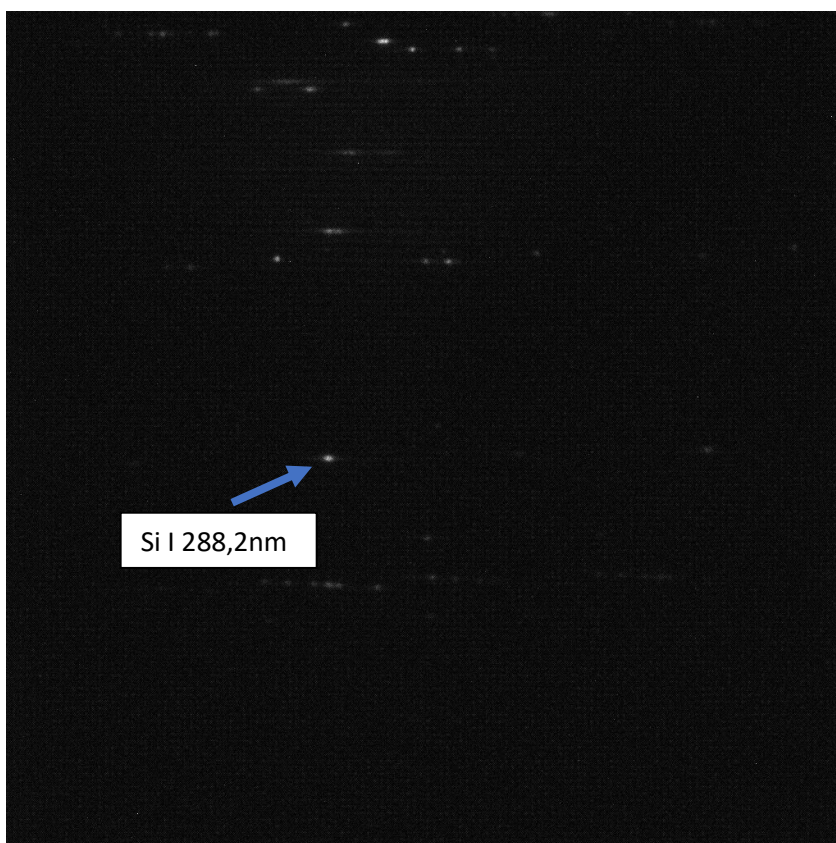
Rácsos spektrográfok esetén azonban a spektrális felbontás és átfogás korlátozott, könnyen belátható, hogy a – nm-ben kifejezett - felbontás és a képérzékelő – pixelekben kifejezett – szélességének szorzata megadja a spektrális átfogást. Az általam használt StellarNet BlueWave spektrográfok 0,2nm felbontás mellett 200nm spektrális átfogással rendelkeznek (ld. 4.3. rész). Nagyon széles (több száz ezer pixel) detektorokat nem gyártanak, jellemzőek az 1024, 2048, 4096 pixelek, és akkor még a spektrométer leképezésével kapcsolatos optikai nehézségekről szót sem ejtettünk. Eközben általános célú LIBS berendezéseknél szükséges lehet a spektrumot az UV tartománytól a közeli infravörös vizsgálni.

Ezért a LIBS közösségben rendkívüli népszerűsége tettek szert az echelle spektrográfok. (3-3. ábra) Itt úgy valósítanak meg nagy felbontást és átfogást egyidejűleg, hogy a kép x és y koordinátája is spektrális információt hordoz. Ezáltal kihasználható egy – négyzet vagy nem túl széles téglalap alakú – képérzékelő csaknem teljes felülete a spektrum felvételére, aránylag csekély redundanciával. Ennek érdekében két, egymásra merőleges diszperziós elemet alkalmaznak. Az első egy ún. echelle rács, mely a beérkező fényt erősen diszperzív, átlapoló részrendekre bontja. Majd ezeket bontják tovább egy kereszt-diszperzív elemmel nagy felbontású, és egyenként a teljes spektrális átfogás csak kis részét tartalmazó spektrumokra. (A két diszperzív elem sorrendje az optikai útban konstrukciótól függően változhat, és rács helyett prizma is használható. Az általam használt Mechelle 5000 spektrográfban – ld. 4.1. alfejezet – a normál rácsot egy kettős prizma helyettesíti, és ezt követi az echelle rács. [41]) Az így kapott echellogramból maga a kész spektrum már megalkotható. Az echellogramon egy „színeképvonal” egy folt – a gyakorlatban nem csak egyetlen pixel, hanem a környezete is – a részrendek egymás alatt vagy mellett helyezkednek el a képen. (3-4. ábra) Spektrumot úgy kapunk, hogy a kép sorait gyakorlatilag egymás mellé illesztjük, így akár két

nagyságrenddel több „hasznos” pixelünk van, mint egy hasonlóan felszerelt rácsos spektrográf esetén.



3-3. ábra: echelle spektrográf optikai elrendezése és működési elve. A kép forrása: [42]



3-4. ábra: echellogram. Egy tiszta szilícium minta LIBS vizsgálatának „képe” az általam használt Mechelle 5000 spektrográffal. (200-975nm spektrális tartomány, 4000x-es ($\lambda/\Delta\lambda$) felbontás.) A képen látható valamennyi világos folt egy-egy színképvonal, nyíllal jelöltem példaként a szilícium 288,2nm-es színképvonalát.

A ragyogó spektrális paramétereknek ára van: az echelle spektrográfok beszerzési költsége aránylag magas, üzemeltetése pedig nehezebb. A két diszperzív elem egyidejű alkalmazása miatt a fotometrikus hatások a hullámhossz igen bonyolult függvénye, míg pl. Czerny-Turner spektrográfoknál jól leírható egy másodrendű görbével. A rendszer paraméterei igen érzékenyek a hőmérsékletre, különösen a kettős prizmat alkalmazók esetében, így rendszeres újrakalibrálásra van szükség mind hullámhossz, mind hatások tekintetében. A spektrumok kiértékelésénél jelentős nehézségeket okozhat a részrendek közti áthallás: az intenzív színekvonalak kiterjedt foltokként jelennek meg az ernyőn, amelyek a szomszéd - vagy akár többedik szomszéd – részrendre is átlógnak, ami hamis színekvonalak észlelését okozza. Erre nagy intenzitáskülönbségű színekvonalak vizsgálatánál figyelni kell.

3.2 Lézeres abláció és LIBS roncsolódás

Üveg minták roncsolódása nanoszekundumos lézerimpulzusokkal való besugárzás hatására egy igen nehezen leírható folyamat: az anyageltávolítás mellett egyszerre lépnek fel a hő és mechanikai terhelés különböző formái. A LIBS irodalomban nem találtam olyan módszeres vizsgálatokat, amelyek megfelelő támpontot adtak volna a későbbi vizsgálataim ilyen jellegű tervezéséhez. A lézeres anyagmegmunkálásban már sokkal többet foglalkoznak a problémával – jellemzően tapasztalati úton állítva be a megmunkálási paramétereket, így ebben az alfejezetben üvegtárgyak lézeres megmunkálásának az irodalmát is érinteni fogom. Érzékeny tárgyak LIBS vizsgálatához vezető úton az első lépés a minták jellemző sérüléseinek kvalitatív leírása, amit a 5. fejezetben teszek meg.

A LIBS analízis folyamata, legalábbis szilárd minta esetén, az ablációval veszi kezdetét. Egy kevés anyag elpárologtatása feltétlenül szükséges, hogy plazmát nyerjünk; ennek mennyisége viszont igen tág határok között változhat, nemkülönben az, hogy a mintában egyéb károsodás fellép-e és milyen mértékben. Az ún. lézer okozta roncsolás az - anyagvizsgálati célú – LIBS káros mellékhatása, mely gondos beállításokkal csökkenthető ugyan, de teljesen nem iktatható ki. Ugyanez a jelenség azonban ki is használható célirányosan, ez tulajdonképpen a lézeres tisztítás, ill. anyagmegmunkálás. Ily módon ezek kombinálása a LIBS-szel – pl. a tisztítás folyamatának irányítására – kézenfekvő. Természetesen a besugárzás optimalizálása megmunkálás esetén legalább annyira fontos, mint anyagvizsgálat esetén, különösen, amikor érzékeny tárgyakon alkalmazzák.

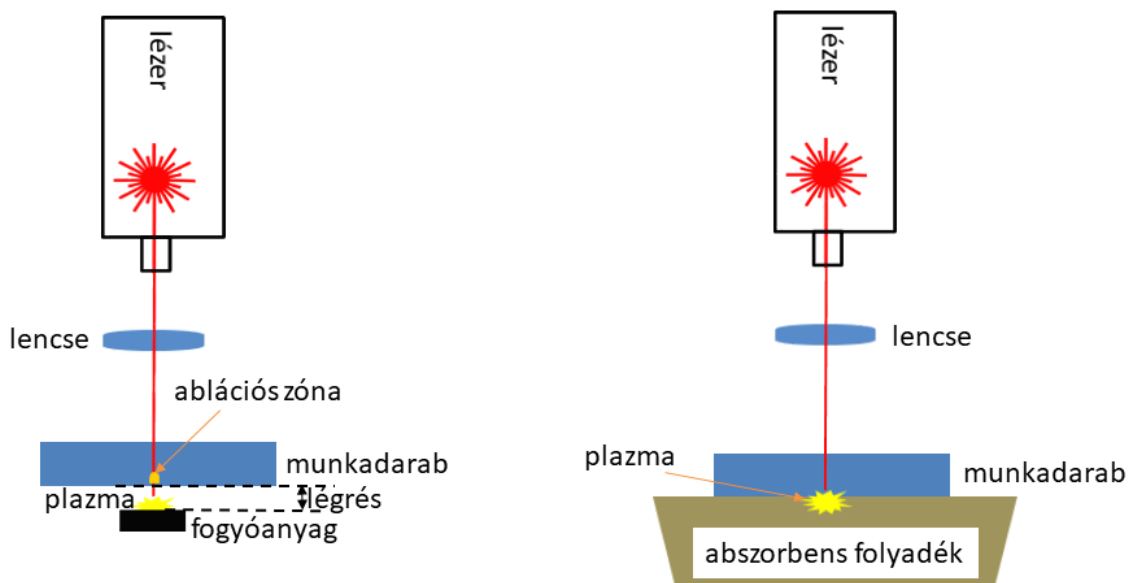
A lézeres abláció leírásánál és paramétereinek beállításánál döntő fontosságú a céltárgy anyagi minősége és tulajdonságainak ismerete. Az eltérő anyagcsaládok alapvetően fognak másképp viselkedni, a dolgozat témája miatt én az üvegek esetét vizsgálom.

Az üvegek előnytelen tulajdonságaik miatt – pl. rossz hővezetés és csekély rugalmasság - kevésbé kedvelt LIBS céltárgyak, de kedvelt munkadarabok anyagmegmunkálási technikák számára - gyakran ugyanezeket a tulajdonságokat használják ki, itt előnyös módon. A lézeres ablációt elsősorban az utóbbi célra használják, így alkalmazásoldaltól érdemes az üvegtárgyak megmunkálásának kérdéseire fókuszálni. Legnagyobb gyakorlati jelentősége ezen belül is üvegtáblák hasításának van, de természetesen foglalkozni kell a LIBS idevágó alkalmazásával is.

A lézeres megmunkálás versenyképességét – üveg munkadaraboknál is, de nem csak azoknál - a jó minőségű felületek, sorja-mentes élek, nagy vágási, fúrási és gravírozási sebesség adják, ami kiegyesül egyfajta költségmegtakarítással, amit a csekély utómunkaigény jelent. Ezekkel az előnyökkel szemben a berendezések magasabb beszerzési ára áll. [43]–[45] Ugyanakkor a LIBS technikát is alkalmazzák érzékeny mintákon, mint pl. műalkotásokon. [46], [47] Ilyenkor mind látvány, mind pedig mechanikai tulajdonságok szempontjából káros lehet a kráterek és repedések megjelenése.

Üvegtáblák méretre szabására több lézeres technikát is széles körben alkalmaznak. A legelterjedtebb eljárásban a lézer a hagyományos karctűt helyettesíti: az üvegfelületen a lézerrel egy vékony bevágást ejtenek, majd az üvegtáblát mechanikus úton – a bevágásnál – eltörik. [48] A módszer fejlesztése mind a lézeres, mind pedig a mechanikus munkafázist érinti. [49]–[52] A kontrollált törési technika ezzel szemben a lézer-indukált repedésterjedést használja ki. A lézersugárzás elnyelődésével egyenetlen hőmérséklet-eloszlás alakul ki az anyagban, ami komoly mechanikai feszültséget kelt. Ha ez meghaladja az üveg szilárdságát, egy repedés indul el. [53] Tekintve, hogy a mechanikai feszültség nagyon koncentráltan lép fel, a keletkező felület jó minőségű, és gyakran semmilyen utómunkát nem igényel. A módszer különösen előnyös vastag üvegtáblák vágására, mert a lézersugárzás képes mélyen behatolni az anyagba. [54]

Az irodalom sokat foglalkozik a lézer segítségével üvegfelületeken készített bevágásokkal és lyukakkal. Direkt abláció mellett számos technikát ismernek, amelyek lézer-indukált plazmát használnak a felület megmunkálására. [55]–[60] Ezekhez az eljárásokhoz olyan hullámhosszú lézerre van szükség, amelyre a munkadarab csaknem teljesen átlátszó, valamint egy abszorbens céltárgyra vagy felületi rétegre. A munkadarab felületével a céltárgyon keletkező plazma lép kölcsönhatásba, míg a lézersugárzás közvetlen hatása a munkadarabra csekély. A legelterjedtebb ilyen technikák a lézer-indukált plazmával segített abláció (LIPAA) és a lézer-indukált hátoldali maratás (LIBE). [61]–[63] Ld.: 3-5. ábra. Legfontosabb előnyeik a jól kézben tartható anyageltávolítás, a kisebb hő által érintett zóna (Heat Affected Zone, HAZ) és a mikrorepedésektől mentes megmunkálás. [64]–[66] Jellemző mellékhatás ugyanakkor a felület kémiai összetételének megváltozása. Ez általában nemkívánt, de bizonyos esetekben ki is használható. [67]–[69]



3-5. ábra: lézer-indukált plazmával segített abláció (LIPAA, balra) és a lézer-indukált hátoldali nedves maratás (LIBE, jobbra) technikák elvi vázlata. A hátoldali száraz maratás a nedves maratáshoz nagyon hasonló, itt abszorbens folyadék helyett abszorbens réteget választanak le a munkadarab lézerral átellenes oldalára. A LIPAA technikában a lézersugárzást a munkadarab lézerral átellenes oldalán elhelyezkedő céltárgyra fókuszálják (ez tölti be a fogyóanyag szerepét), ami nem érintkezik a megmunkálandó munkadarabbal.

A plazma sugárzása természetesen használható anyagvizsgálati célra, ez az eddig is nagyobb terjedelemben ismert LIBS. Bár a LIBS szempontjából az abláció csupán kellemetlen mellékhatás, logikus gondolat a vizsgálatot a megmunkálással együtt végezni, amire számos példa ismert. [70],

[71] Ugyancsak vannak biztató eredmények üveg minták – nem megmunkálási célú – LIBS analízisével is. (ld. 3.5. alfejezet). Magam is foglalkoztam ezzel a kérdéssel. (ld. 6. fejezet)

Közös hátránya valamennyi technikának, amelyben üveg anyagok lézeres ablációja szerepet kap, hogy fennáll repedések és törések keletkezésének a veszélye. Tulajdonképpen bármilyen felületi hiba lehet repedés kiindulópontja, és vezethet az üvegtárgy töréséhez - akár normál használat során is, ha hő- vagy mechanikai stressz fennáll. [72], [73] A mikropedések számítanak talán a leggyakoribb hibaoknak, mivel gyengítik az anyag szilárdságát, és összegyűjtik a szerkezetben felhalmozott feszültségeket. [73]–[75] A kráterek morfológiáját és repedések keletkezését ultrarövid lézerimpulzusok hatására elég sokat vizsgálták. [60], [76] Nem ez a helyzet nagyenergiájú nanoszekundumos lézerimpulzusok okozta kráterekkel, pedig itt sokkal nagyobb a veszélye annak, hogy a felület nem kívánt módon – is – roncsolódik.

Meg kell jegyezzem továbbá, hogy a lézeres besugárzás paramétereinek optimalizálása nem egyszerű feladat. Számtalan változója van és nagyban különböző fizikai jelenségeket kell egyszerre figyelembe venni, melyek gyakran külön-külön is elég összetettek. Ezek a teljesség igénye nélkül: abláció, plazmakeletkezés, hővezetés, plazma-minta és plazma-lézersugárzás kölcsönhatások. A beállítandó paraméterek közül kiemelném a hullámhosszt, a fókuszálást, a lézerenergiát, a pásztázási sebességet és az ismételt lövések számát. [77]–[80]

3.3 Kvalitatív és kvantitatív LIBS, alkálifémek kimutatása

Ebben a részben röviden három alapvető eljárást: a kvalitatív, valamint a kalibrált és kalibrációmentes kvantitatív analízist mutatom be, valamint tesztek egy kitekintést hasznos kimutatási határookra összehasonlítás végett a saját kalibrált méréseimhez (ld. 3-1. táblázat).

A LIBS technika egyik sokszor hivatkozott előnye, hogy igen változatos körülmények között – vizsgálandó minta, kimutatandó elem, koncentráció - képes kvalitatív és kvantitatív vizsgálatokra egyaránt. A kvalitatív vizsgálat tulajdonképpen a LIBS legkézenfekvőbb és talán legegyszerűbb hasznosítása, melynek célja adott elem(ek) jelenlétének vagy hiányának megállapítása egy mintában. A mérés azon az elven alapul, hogy a keresett elem intenzívebb színképvonalainak igen kis koncentráció esetén is meg kell jelennie a spektrumban, így akár ppm koncentráció alatti detektálás is lehetséges. [81]–[85] Egyszerűbb esetekben a vizsgált elemek jelenléte a spektrumból már ránézésre megállapítható.

Megfelelő elemek jelenlétét, jellegzetes színképvonalak intenzitásának egymáshoz való viszonyát – a minta ún. spektrális ujjlenyomatát - pedig előszeretettel használják ismeretlen vagy kétes eredetű anyagok azonosítására, valamint minták csoportosítására. Ez az eljárás számtalan helyen használható, régészeti, geológiai leletek azonosításánál – akár a feltárás helyszínén, hordozható LIBS-szel, eredetvizsgálatnál, pl. élelmiszerhamisítás elleni harcban vagy származási hely azonosításában. [86]–[89] A LIBS folyamatellenőrzési felhasználásainak is ez az alapja, pontosabban, hogy a vizsgált spektrális tulajdonságokat specifikáción belül kell tartani, vagy az attól való eltérést kell vizsgálni. [90], [91] Kedvelt példa a lézeres tisztítás, ahol az eltávolítandó réteg és a hordozó anyagi minősége eltér egymástól, így, amikor porlasztás közben a spektrális ujjlenyomat hirtelen megváltozik, elértük a határfelületet, és a porlasztást más helyen kell folytatni. [92]

A kérdés kvalitatív vizsgálatoknál a kimutatási határ lehet, ami sok mindentől függ: mintától, a keresett elemtől és a vizsgálat aktuális paramétereitől is. Az irodalom ad hasznos támpontokat, de egy konkrét mérés esetén sokszor csak kalibráció útján határozható meg pontosan.

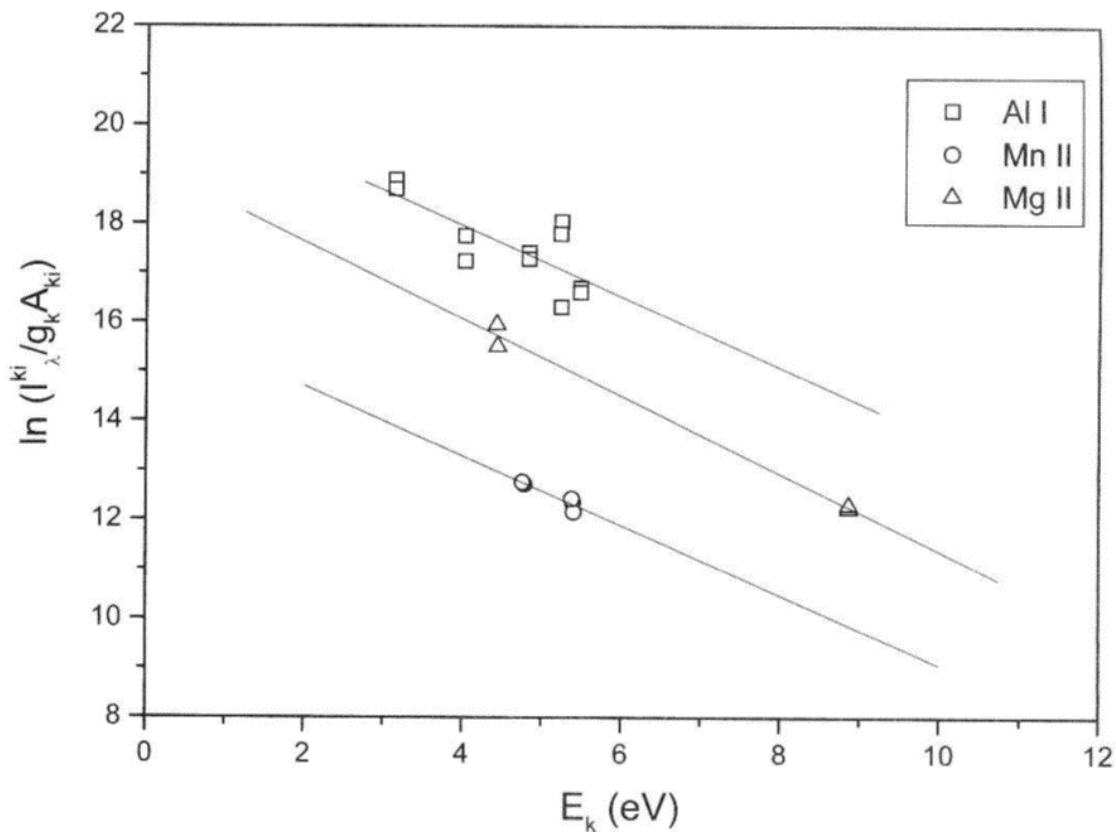
A kvantitatív mérés ehhez képest jóval összetettebb feladat. Általában abból indulunk ki, hogy a vizsgált elem színképvonalainak intenzitása arányos a koncentrációjával, ami szerencsés esetben

lineáris kapcsolat, de korántsem mindig. Az intenzitás-koncentráció görbe meredeksége azonban – a plazma és a gerjesztés tulajdonságain keresztül - a mérés szinte összes paraméterétől függ. A teljesség igénye nélkül: a vizsgált minta anyaga, a felület minősége, a lézer hullámhossza, az impulzus hossza és energiája, a mérési geometria stb. Ezért minden egyes mérést gondosan kalibrálni kell, vagy a kevésbé pontos, de sokkal kisebb munkaigényű kalibrációmentes LIBS (calibration-free LIBS, CF-LIBS) eljárást lehet használni.

A kvantitatív vizsgálat célja egy adott elem vagy elemek valamely mennyiségi tulajdonságának meghatározása a mintában, ami legtöbbször koncentráció, esetleg felületi koncentráció vagy abszolút tömeg, ill. ezek geometriai eloszlása.

A régebbi és kézenfekvőbb eljárás erre a kalibrált / kalibráció alapú LIBS (calibration-based LIBS). Itt egy megfelelő mintasorozaton felvett kalibrációs görbéből indulunk ki, az ismeretlen minta összetételét az ezen végzett interpolációval állapítjuk meg. Klasszikusan egy-két jellegzetes színképvonalat választunk, melyek a meghatározandó elem spektrumában intenzívek, és más elem vonalai nem zavarják. Megfelelő kemometriai eljárásokkal az egész spektrum is hasznosítható, ami sok kalibrációs mintát igényel, de pontos eredményt ígér. [93]–[96] A módszer nehézségét maga a kalibráció adja, mert az intenzitás-koncentráció függés fizikai és kémiai mátrixhatásoktól terhelt. [97]–[100] Tehát a kalibrációt a vizsgálandó mintához hasonló mintasorozattal kell végezni, ahol csak a mérendő elem(ek) koncentráció(i) változnak. (Ún. matrix-matched calibration.) A követelménynek megfelelő mintasorozatot nemegyszer egyedileg kell elkészíteni. [101] A jelentős munkaigény mellett gond lehet, ha minden szempontból megfelelő mintasorozatot nem lehet kereskedelmi forgalomban kapni. A módszer előnye a pontosság és megbízhatóság mellett, hogy kevés, akár már egyetlen színképvonallal is megvalósítható.

A kalibrált LIBS mérések meglehetősen elterjedtek, de láttuk, hogy megvannak a maguk hátrányai. Mivel rendszerint sok színképvonal áll rendelkezésünkre, a koncentráció megállapításához nem kell feltétlenül ismernünk az egyes színképvonalak abszolút intenzitásának koncentrációfüggését. A kalibrációmentes LIBS azon az elven alapul, hogy lokális termodinamikai egyensúlyban az atomi energiaszintek betöltöttsége a Boltzmann-eloszlás szerint alakul. Az eredeti számítási eljáráshoz szükséges még, hogy a plazma optikailag vékony legyen – ez kisebb koncentrációkra általában teljesül is, valamint, hogy a plazma a minta elemeloszlását pontosan reprezentálja. Ha ezek a feltételek mind teljesülnek, a színképvonalak mért intenzitásának logaritmusát ábrázolva a felső nivó energiájának függvényében egy sereg párhuzamos egyenest kapunk. Valamennyi egyenesen egy adott elemhez tartozó színképvonalak helyezkednek el, meredekségük mutatja a plazma hőmérsékletét, az y tengelymetszetük pedig az egyeneshez tartozó elem koncentrációjának logaritmusát. (3-6. ábra) [17]



3-6. ábra: ún. Boltzmann diagramm kalibrációmentes LIBS-hez. Az y tengelymetszetekből számíthatók a koncentrációk. A diagrammon szereplő mennyiségek (a $k \rightarrow i$ atomi elektronátmenetre és színekpovonlra): E_k a vizsgált színekpovonlhoz tartozó elektronátmenet felső energiaszintje, I_{λ}^{ki} a színekpovonl intenzitása, g_k a felső elektronállapot degenerációfoka, A_{ki} pedig az átmeneti mátrixelem. Forrás: [17].

A módszer egyik hátulütője, hogy az alapfeltevései nem feltétlenül teljesülnek. A lokális termodinamikai egyensúly viszonylag jól elérhető a mérési beállítások gondos megválasztásával (3.1. alfejezet), az önabszorpció azonban gyakran torzítja a mért intenzitásokat, aminek a korrekciójával foglalkozni kell. [102]–[104] Erre az évek folyamán számtalan módszert fejlesztettek ki színekpovonlalk intenzitására való iterációval, belső referencia vagy feketetest sugárzás segítségével. [21], [102], [105] Köztes megoldás az egyponlós kalibrációs módszer. [19] A probléma, bár régóta jól ismert, ma is intenzíven kutatott, köszönhetően az önabszorpcióval terhelt vonlalk összetett viselkedésének. Ismert probléma, hogy az intenzitás koncentrációfüggése bizonyos tartományban negatívva változhat (self-reversal). [106]–[109]

A LIBS technikát sikerrel alkalmazzák könnyű elemek, alkálifémek és alkáliföldfémek vizsgálatára igen változatos körülmények közt. [110]–[113] Alkálifémek és alkáliföldfémek igen intenzív emissziós színekpovonlakkal rendelkeznek, ezért könnyen vizsgálhatók, könnyű elemek vizsgálata pedig más kézenfekvő – mindenekelőtt Röntgen alapú – technikákkal nehézkes. A lítium mindkét halmazba beletartozik, ezért különösen ígéretes a LIBS vizsgálata. A 3-1. táblázatban összefoglaltam a lítium kvantitatív LIBS vizsgálatával kapcsolatos néhány publikációt.

PUBLIKÁCIÓ	MODELL	MINTA	VIZSGÁLT ADAT / SZÍNKÉPVONALAK	VIZSGÁLT TARTOMÁNY / PONTOSSÁG / KIMUTATÁSI HATÁR
FENG 2021. [114]	CF-LIBS	Er ₂ O ₃ bevonat	Li/Er arány	1:20-ig csökkenő / 1%-nál jobb (határ)
VEIS 2020. [115]	CF-LIBS	rozsdamentes acél folyékony fém kísérletek után	Li koncentráció	0,4 - 10,6 at% tartomány
SHETTY 2023. [116]	CF-LIBS	tokamak fala	Li koncentráció	(0,296±0,17)% - (0,81±0,26)%
XING 2021. [117]	neurális háló	telített sósvizek	610,4nm + 670,8nm	5,36mg/L (-10%) – 34,3mg/L (-0,08%)
AHMED 2018 [33]	egyváltozós regresszió	patkány szövetek	670,8nm	0,1ppm kimutatási határ
SEZER 2018 [118]	egyváltozós regresszió	húsgolyók	610nm és 670nm	4,65ppm (670nm) 22,6ppm (610nm)
FABRE 2002 [119]	egyváltozós regresszió	spodumen és petalit gránitban	670,706nm	6,3±1,3t% és 7,6±1,6t% kb. 5ppm (határ)
LEBEDEV 2017 [120]	félkvantitatív	Li-adalékolt forsterit kristály olvadékból növesztve	670,78nm LIBS intenzitás kristályon vs. koncentráció olvadékban	0t%-0,1576t%
SHABBIR 2022 [111]	többszörös regresszió gépi tanulással	nyers kőzetek és azonos anyagú pelletek	80 spektrális tulajdonság	2,19ppm-76,7ppm tartomány / 1,4ppm, ill. 4,4ppm
OLLILA 2013 [121]	egyváltozós regresszió többszörös parciális legkisebb négyzetek	Marshoz hasonló tanító sorozat Mars kőzetek in situ (!)	671nm (egyváltozós) 671nm és 813nm többszörös	0-510ppm kalibráció és 0-60ppm terepen ±10ppm abszolút hiba
FABRE 2022 [122]	egyváltozós regresszió	spodumen, petalit és lepidolit pegmatitban	610,36nm és 670,78nm	1,36-3,54t% / 0,1ppm

3-1. táblázat: lítium LIBS technikával való kvantitatív vizsgálatának néhány eredménye az irodalomból.

A 3-1. táblázatból is jól látszik, hogy a LIBS technikát lítium vizsgálatára széles körben alkalmazzák. Igen változatos a felhasználási terület – mind a vizsgált minták mind pedig az alkalmazás körülményeit tekintve - és a legutóbbi időkből – 2020-as évek – is vannak izgalmas eredmények. Ez a sokféleség az alkalmazott modellekre is jellemző, több népszerű regressziós modell mellett a kalibrációmentes LIBS is az érdeklődés középpontjába került. A lítium nem egy kifejezetten hálás elem, ha kalibrációmentes modellt szeretnénk építeni, mert kevés az intenzív színképvonala. Shetty és társai megadják a mérésük hibáját, ami elég magas: 30-60% relatív hiba az abszolút koncentrációtól függően. Ugyanez a mérés és modell kalcium esetében sokkal jobb eredményeket

ad; a koncentráció ugyanabba a tartományba esik, a relatív hiba mégis 10% alatt marad. Ennek az oka – bár a publikáció nem tér rá ki külön – alighanem a sokkal több felhasználható színekpivonal. [116]

A kalibrált LIBS mérések egyaránt dolgoznak egy- és többváltozós regressziós modellekkel. A többváltozós regresszió fő előnyei, hogy képes kezelni a mátrixhatásokat és jól kiegészíthető korszerű adatfeldolgozási technikákkal, pl. gépi tanulással. Fő hátránya, hogy sok kalibráló mintát igényel. Egy jól kalibrált egyváltozós regresszió is képes nagyon pontos eredményeket adni; jóval kisebb kalibráló-mintasorozat is elegendő, azonban figyelni kell, hogy zavaró mátrixhatások ne legyenek, a kiválasztott színekpivonal intenzitása tényleg csak a vizsgált elem koncentrációjától függjön. Ma is teljesen korszerű eljárásnak számít, amit az utóbbi időkből megjelent publikációk is jeleznek.

Mindezek fényében a saját méréseimhez az egyváltozós regressziót tartom legcélszerűbbnek. A többváltozós regresszióhoz nagyon sok minta kell, többlet-információt pedig elsősorban a mátrixhatások felderítésében várhatunk tőle, a kalibrációmentes LIBS-től pedig nem várható kielégítő pontosság.

Ollila és társai a lítium 610,4nm-es csúcsát kihagyta a többváltozós regresszióból, mert átfedett a Ca 610,3nm-es csúcsával, így nem volt jól használható. [121] Fabre és társai is kiemelik, hogy a vizsgált ásványok kalciumban szegények, így átlapolódás a 610,4nm-es csúcsot nem zavarja. [119]

3.4 A LIBS együttes alkalmazása más technikákkal

A LIBS és Raman spektroszkópiák együttes alkalmazásának gondolata már az ezredforduló környékén felmerült. [123] Az elképzelés alapja, hogy a LIBS az elemi összetételről, míg a Raman spektroszkópia – némileg közvetett módon – az anyagszerkezetről ad információt, melyek egymást jól kiegészítik, együttesen a minta komplex jellemzésére alkalmasak.

A két technika önálló alkalmazásának területei jelentősen eltérnek egymástól, de van megfelelő gyakorlati jelentőséggel is bíró átfedés közöttük. Ennek megfelelően az együttes alkalmazást több mintacsaládon is tárgyalja az irodalom; legnagyobb terjedelemben ásványok [119], [124]–[130] és festékanyagok [123], [131]–[138] esetében. A kőzetmintákon végzett vizsgálatok tapasztalatai alapján fejlesztettek speciális eszközt marsi kőzetminták in situ vizsgálatára. (ld. 3.5. alfejezet) A festékanyagok vizsgálata pl. kulturális örökségvédelemben hasznosítható.

A LIBS és a Raman spektroszkópia eszközei első ránézésre nagyon hasonlítanak – a gerjesztés lézertel történik, a detektálás optikai spektrométer segítségével, közös hullámhossztartományt sem nehéz találni. Ennek ellenére egy közös berendezés építése technikailag nem egyszerű feladat, mivel a két technika több szempontból ellentétes követelményeket támaszt a komponensekkel szemben. A Raman vizsgálatnál a gerjesztés mindenképpen a roncsolási küszöb alatti és legtöbbször folytonos üzemi, míg a LIBS-nél feltétlenül szükséges a minta ablációja és az impulzusüzemi működés. A LIBS jelek nagy intenzitásúak és időben gyorsan változnak, míg Raman esetén a nagy háttér előtti kis jel detektálása okoz nehézséget. Legegyszerűbb megoldás ezért két külön berendezéssel megvizsgálni ugyanazt a mintát, ezt választották már az első próbálkozók is, de napjainkban sem meghaladott az elképzelés. [131], [132], [139] [140]

Lehetséges azonban a berendezések valódi integrációja, ennek első foka két eszközt (két külön lézert és két külön spektrométert) egybeépíteni az optika és a segédberendezések (mintatartó, számítógép stb.) valamilyen szintű megosztásával. [141], [142] Ezen az elven működik pl. a Lasertechnik Berlin CORALIS (COMBINED RAMAN LIBS SYSTEM), kereskedelmi forgalomban kapható berendezése is. [143]

Az integrációnak magasabb foka is elérhető, ha ugyanazt a lézert, ill. spektrográfot használjuk mindkét méréshez. Ennek érdekében számos technikai nehézséget le kell küzdeni – eltérő

követelmények a lézer intenzitást és a spektrális felbontást tekintve, a kibocsátott jelek intenzitása és időtartama stb. Cserébe jóval kompaktabb, kevesebb alkatrészből álló berendezés építhető – hiszen akár egy lézert, akár egy spektrométert vagy a hozzájuk tartozó optikát lehet mindkét célra használni - amivel gyorsabban végezhető a két vizsgálat, melyek azonos helye is garantált. [144], [145]

Különálló LIBS és Raman berendezések alkalmazása egy adott mintán ésszerű választás laboratóriumi mérések esetén. Ilyenkor nem gond a két berendezést a minta ugyanazon pontjára irányítani, és nem jelent hátrányt a hosszabb mérési idő – pl. a beállítások – vagy a nagyobb apparátus – külön lézerek, spektrográfok és optikák. Nagy előny viszont, hogy kész és kiforrott berendezésekkel lehet dolgozni, és a két mérés akár két külön helyszínen vagy időpontban is elvégezhető. LIBS-Raman vizsgálatoknál ezért magam is két külön berendezést használtam.

A lézeres tisztítás során lézersugárzást használunk célirányosan, hogy egy nemkívánt réteget egy hordozóról eltávolítsunk. A besugárzási paramétereket gondosan beállítva nagyon pontos anyageltávolítás érhető el a hordozó sérülése nélkül. Itt a legfontosabb paraméterek a teljesítmény, hullámhossz, fókuszálás, impulzushossz. Különösen jó eredményre lehet számítani, ha a hordozó és a réteg az optikai tulajdonságaiban – is – jelentősen eltérnek egymástól, gondolva elsősorban a lézer hullámhosszán mért abszorpcióra. [146]–[148] Asmus és társai 1970-es évekbeli úttörő munkája óta [149] a lézeres tisztítás a kulturális örökségvédelemben bevett módszerré vált. Széles körben alkalmazzák történelmi épületek [146], [147], [150]–[154], szobrok [155], [156] és fém műtárgyak [148], [157] tisztításánál és felújításánál. Számtalan előnnyel bír a hagyományos mechanikai és kémiai tisztítási eljárásokhoz képest, mint csekélyebb költség, munkaigény és környezetterhelés. [146], [150]

Hatékonyasága, gyorsasága, környezetbarátsága, csekély anyag és munkaigénye, valamint a magas fokú automatizálhatóság a lézeres tisztítást ipari felhasználók számára is vonzóvá tette. Leginkább gyártás előtt előkészítésnél hasznosítják a félvezető- mikroelektronikai és gépgyártás területén, valamint a hulladék-újrahasznosításban is. [158], [159], [168], [160]–[167] Egyes tanulmányok szerint jól használható atomiparban is dekontaminációs céllal. [169]

Nyilvánvaló okokból a lézeres tisztítás leginkább strapabíró tárgyak megtisztítására terjedt el. Kedvelt anyagok a kő: mészkő, gránit és márvány egyaránt [146], [147], [174], [150], [151], [153], [154], [170]–[173], valamint különféle fémek, mint vas, acél, réz, bronz vagy akár nemesfémek. [148], [157], [177]–[180], [158]–[160], [165], [167], [169], [175], [176] Érzékeny tárgyak tisztítására is vannak példák, de jóval kevésbé gyakoriak. Ilyenek lehetnek freskók [181], [182], vagy akár egészen érzékenyek, mint történelmi papírok [183]–[185] és textilnemű [186], de van példa fúziós diagnosztikai tükkörré is. [187] Üveg hordozón való alkalmazásokról is beszámoltak. [188]–[192] Hasonlóan sokfélék az eltávolítandó rétegek és a tisztítás tulajdonképpeni célja is. Történelmi épületek felújítása esetén a fekete mállási kéreg és a graffiti a legelterjedtebb probléma [147], [148], [151], [154], [155], [171], [193], fém műtárgyak esetén a patina [157], [194], oxid- és festékrétegek pedig a gyártási előkészítés során. [159], [165], [177]

A lézeres tisztítás folyamatirányítása fontos a megfelelő besugárzási paraméterek megtalálásához és a hatékony anyageltávolítás megvalósításához. Épületek esetén általában egyszerű szemrevételezés is elegendő, nehezebben kezelhető minták azonban komplex megközelítést igényelnek. Itt a vizsgálatnak rendszerint része optikai mikroszkópia, valamint a célnak megfelelő anyagvizsgálatok, mint Raman spektroszkópia, optikai reflexiós spektroszkópia, pásztázó elektronmikroszkópia és energiadiszperzív röntgenspektroszkópia. [147], [152], [184], [186], [195], [157], [158], [166], [167], [177]–[180] A lézerindukált letörési spektroszkópia ígéretes eszköz akár az abláció ellenőrzésére

tisztítás közben, akár a felület vizsgálatára a tisztítást megelőzően. [153], [170], [173], [189], [196]–[199]

3.5 Szemelvények a LIBS technika gyakorlati alkalmazásaiból

A LIBS módszer gyakorlati alkalmazásai és az ezekkel elért eredmények egy rendkívül mély és szerteágazó területe az irodalomnak. Teljes áttekintés helyett a szilikátüvegek vizsgálatával elért eredményekre koncentrálok, majd bemutatok néhány érdekességet, melyek ugyan a jelen dolgozat témájához csak erősen közvetve kapcsolódnak, de szépen mutatják a technika jelenlegi állását.

A megvalósíthatósági tanulmányok nagyrésze olyan területeken vizsgálja a LIBS alkalmazhatóságát, ahol létezik már régebbi, a gyakorlatban is elterjedt anyagvizsgálati módszer. Ezen tanulmányok a LIBS korábban is tárgyalt kedvező tulajdonságaira építenek, melyek versenyelőnyt jelenthetnek a már meggyökeresedett technikákkal szemben (pl. kedvező ár, egyszerű használat stb.)

Alkálifémek LIBS vizsgálatánál kifejezetten jó kimutatási határookra lehet számítani, a lítiumra vonatkozó irodalmat feldolgoztam a 3.3. fejezetben, kimutatási határokat ld. 3-1. táblázat. Ezek a legfontosabb üvegalkotók közé tartoznak – átmeneti és módosító oxidok is – ezért logikus gondolat szilikátüvegek vizsgálatára LIBS-et használni. Nézetem szerint az összes fémes üvegalkotó esetében jó eredményekre (pontosság és kimutatási határ) számíthatunk, de a kalibrációs minták előállításának nehézsége miatt részletesen csak a lítiumot néztem. (6.3. rész)

Számos megvalósíthatósági tanulmány készült, melyek a LIBS alkalmazhatóságát vizsgálták különböző helyzetekben és célokkal üveg mintákon. Ezek között találjuk üvegdarabok azonosítását bűnügyi [200]–[202] és régészeti céllal [203], üvegolvasztás folyamatának monitorozását [72], [204] és üvegek korróziójának vizsgálatát, szintén archeológiai céllal. [205] Egyes eredmények azt mutatják, hogy a LIBS alkalmas lehet megszokott, de sokkal összetettebb vizsgálati eszközök kiváltására, mint pl. ICP-MS. [202] Kvantitatív vizsgálatokat is végeztek elsősorban kalibrációs módszerrel [206], [207], de kalibrációmentes LIBS-re is találunk példát. [208] Jó eredményeket értek el üveggyártás folyamatának ellenőrzésével is. [209], [210]. Üvegek tisztításának vizsgálatára is vannak példák.

Üvegekéhez hasonló lehetőségeket rejt műanyagok LIBS vizsgálata, bár ez nehezebb területnek számít és kevésbé is kutatott. Szén és vegyületei csak kisebb hatékonysággal mutathatók ki, a LIBS számára könnyen kezelhető fémek csak kis koncentrációban, leginkább nyomelemként vannak jelen. A kutatások egyik fő iránya a különböző műanyagokat a spektrális ujjlenyomatuk segítségével megkülönböztetni – nem utolsósorban a nyomelemek színképvonalainak felhasználásával [211] A megbízható azonosítás érdekében gyakran több spektroszkópiai eljárást alkalmaznak együttesen, amit összetett adatfeldolgozás – pl. gépi tanulás – egészít ki. [212]

A ChemCam és továbbfejlesztése a SuperCam a két egymást követő Marsjáró (Curiosity és Perseverance) fedélzeti spektroszkópiai eszköze. Mindkettő aktív a jelen dolgozat írása idején, a mérési adatok felvétele és kiértékelése folyamatos. A ChemCam alapvetően egy kompakt LIBS távanalitikai berendezés (7m hatótáv) kiegészítve nagyfelbontású kameraegységgel a mérések pontos dokumentálásához. Talajminták és kőzetminták elemzésére használják a Gale kráter övezetében, a Curiosity expedíció működési területén. [213]–[215] A SuperCam egy hasonló berendezés, mely a LIBS mellett Raman és látható és infravörös reflexiók, valamint időfelbontott fluoreszcens spektroszkópiai vizsgálatokra is alkalmas, így egészen komplex geokémiai elemzésekre is használható. Mineralógiai kutatások mellett egyik kiemelt célja az élet nyomainak kimutatása. [216], [217]

Egészen más jellegű, de hasonlóan komoly kihívásokat tartogatnak a mélytengeri kutatások. Itt a fő nehézséget a vizes környezet és az extrém nyomás okozza, amellet, hogy természetesen különleges

célberendezésekre van szükség a helyszín puszta megközelítéséhez is. A víz, mint összenyomhatatlan folyadék akadályozza a LIBS plazma fejlődését, ráadásul a plazma-víz határfelület defókuszálja a lézernyalábot. Az előbbin kétpulzusú LIBS alkalmazásával vagy gáz befújásával lehet segíteni. [218]–[220] Vizes oldatok LIBS vizsgálatát laboratóriumi körülmények közt nem is a tömbi folyadékban szokták elvégezni, hanem víz-levegő határfelületen, esetleg a mintát előkészítve (fagyasztva, porlasztva, kiszárítva stb.) A tengeri LIBS vizsgálatok alkalmasak lehetnek üledékek vagy régészeti leletek felszínre hozás nélküli vizsgálatára. [221] Technikai és alapkutatói szempontból is izgalmas példa a hidrotermális kúrtók vizsgálata. [222]

A LIBS technika egyik látványos előnye, hogy extrém környezetre is jól adaptálható, ill. veszélyes – sugárzó, robbanásveszélyes stb. – minták vizsgálatára is alkalmas. Sőt az ilyen célberendezéseket is nagyjából normál kereskedelmi forgalomban kapható komponensekből rakják össze – elvégezve a szükséges változtatásokat, ahol kell, ami nagyban csökkenti a fejlesztési időt és a költségeket. Mindezt az teszi lehetővé, hogy hasonló vizsgálatokat normál környezetben rutinszerűen végeznek, ehhez hatalmas tapasztalat és jól bejáratott eszközök állnak rendelkezésre.

Kőzet és talajminták elemzése kedvelt területnek számít - már a kezdetektől fogva, és máig intenzív kutatás tárgyát képezi. [223], [224] A hordozható LIBS készülékek egyik fontos felvevőpiaca és sikeres alkalmazási területe. [225] Segítségükkel azonnali, komplex geokémiai elemzések végezhetőek, akár a helyszínen, anélkül, hogy a mintákat laboratóriumba kellene küldeni. [226]–[228] A módszer alkalmas anyagok azonosítására, nyomelemek kimutatására és különféle mennyiségi vizsgálatokra is. Ennek segítségével rutinszerűen lehet azonosítani kőzet- és ásványmintákat, ércek hasznos fémtartalmát meghatározni, fúromagokat és –iszapot vizsgálni, ritka földfémeket és könnyű elemeket kimutatni. [229] A nehézséget a minták nagy változatossága és összetettsége jelenti, így sokszor a kiértékelésnél összetett statisztikai módszerekre lehet szükség. [230]

Régészeti feltárásoknál igen időtálló anyagok előkerülésére lehet számítani, melyek LIBS-szel is jól vizsgálhatók. Kő- és kerámiatárgyak elemzése a geológiai mintákhoz nagyban hasonló, fémeké talán kevésbé összetett módszertanilag. [231]–[233] A tárgy azonosítása mellett információt kaphatunk – az összetétele révén - annak eredetéről és a készítésénél alkalmazott technológiákról is. [231] Ezek az eredmények konzerválás és restaurálás szempontjából is jelentőséggel bírnak, és lehetőséget adnak kormeghatározásra, valamint a hamisítványok kiszűrésére. [234]

3.6 Lítium használata és anyagvizsgáló módszerek az üvegyártásban

Dióhéjban bemutatom a lítium alkalmazását az üvegyártásban, áttekintem a fontosabb anyagvizsgáló módszereket, és látni fogjuk, hogy a lítium kimutatása egy kurrens probléma. Ennek a problémának a megoldásával kapcsolatos saját kutatásaimat a 6. fejezetben mutatom be.

Kvarchomok alapú, ún. szilikátüveget már a XVII. sz. óta, vagyis a szigorú értelemben vett ipari forradalom kezdetét megelőzően is nagyipari módszerekkel állítottak elő, a XIX. sz. végétől pedig tudományos módszerekkel fejlesztik, minősítik és ellenőrzik mind az érintett anyagokat, mind pedig a technológiát. Logikus tehát a kérdés, hogy ennyire kiforrott területen mit nyerhetünk egy újabb mérési módszer bevezetésével.

A lítium a szilikátiparban elterjedten alkalmazzák. Lítiumtartalmú ásvány – leginkább spodumen – vagy finomított lítium alapanyagok – oxid vagy karbonát – formájában adagolják az üvegkeverékhez, amivel csökkenthető az olvadáspont és a viszkozitás. Az olvasztási folyamatban így 5-10% energia takarítható meg, továbbá növekszik az üveghuta kifizetése is a rövidebb olvasztási idő miatt. A kisebb gyártási költségek mellett az üveg mechanikai szilárdsága és környezetállósága is javul. Mindezen előnyök miatt a lítium-aluminoszilikát üvegek kedvelt anyagok a síküveg- és

öblösüveggyártás számára is. A kedvező hatások már 0,1-0,17 tömeg% lítiumoxid vagy 3 tömeg% üvegminőségű spodumen hozzáadásával elérhetők. [235], [236]

Különösen izgalmasak a lítium-aluminoszilikát üvegkerámiák tulajdonságai, melyeket sokféleképpen hasznosítanak. Közel nulla hőtágulási együttható – így hősokkal szembeni rendkívüli ellenállóképesség – nagy mechanikai szilárdság, valamint jó átlátszóság sok alkalmazásnál előnyös – konyhai eszközöktől és kijelzőktől egészen precíziós optikai berendezésekig. [237] A β -spodumen üvegkerámiák alacsony dielektromos állandója előnyös integráltáramkörök tokozásánál. [238]

Vezetőképes lítiumüvegek ígéretes tulajdonságokkal bírnak mint új generációs szilárdtestakkumulátorokban használható elektrolitok. Ez sokat segíthet a hagyományos lítiumakkumulátorokkal kapcsolatos – környezetvédelmi és biztonsági - problémák megoldásában, melyek az elektromos járművek és akkumulátoros energiatároló rendszerek terjedésével egyre inkább előtérbe kerülnek. Megfelelő lítiumüveg anyagokkal a mS/cm-10mS/cm vezetőképesség is elérhető. [239]–[241] A lítium-aluminoszilikát üveg elektródok jó vezetőképességgel bírnak elfogadható hőmérsékleteken, nem mérgezőek, sem gyúlékonyak, továbbá jól nedvesíti őket a fém lítium. Mindez nagyban megkönnyíti a szilárdtestakkumulátorok fejlesztését. [242]

A lítiumtartalom ellenőrzése fontos kérdés, mind minőségbiztosítási okból, mind pedig a gyártási költségek miatt. A lítium kifejezetten drága alapanyag az üveggyártásban, piaci ára ráadásul erősen ingadozik.

Az üveggyártásban számtalan módszert alkalmaznak anyagok minősítésére, mind alapanyag, félkész- és késztermék fázisban. Optikai és pásztázó elektronmikroszkópia [243]; termikus elemzési módszerek, mint dilatometria, termogravimetria és differenciális pásztázó kalorimetria [243]–[247]; optikai anyagvizsgálati módszerek, mint refraktometria, atomi abszorpciós és emissziós spektroszkópia [244], [248]–[250]; Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia [244], [251], [252]. A Röntgenfluoreszcens spektroszkópia (XRF) az egyik legelterjedtebb anyagvizsgálati módszer az üveggyártásban, fő hátránya, hogy a könnyű elemekre nagyon kevésbé érzékeny, lítiumra egyáltalán nem. [244], [253], [254] A lézeriallációs induktív csatolású optikai és tömegspektroszkópia (LA-ICP-OS/MS) és a szekunder ion tömegspektroszkópia (SIMS) kiváló anyagvizsgálati módszerek üvegekhez is, hiszen nyomelemekre nagyon érzékenyek – ppm vagy akár ppb koncentrációig is – valamint hatékonyak kvantitatív vizsgálatokban is. [244], [255]–[257] Hátrányuk a berendezés magas ára és a komplikált üzemeltetése.

Tulajdonság	XRF	LIBS
Foltméret / laterális felbontás	Néhány mm-cm	Néhány 10-100 μ m
Vizsgálati mélység / mélységi felbontás	Tömbi	Felületi / \sim 10 μ m
Roncsolásmentesség	Roncsolásmentes	Mikroroncsolásos
Vizsgálható elemek	Könnyű elemekre kevésbé érzékeny, Li nem vizsgálható	Minden elem vizsgálható
Hordozhatóság	Igen	Igen
Kvantitatívítás	Igen	Igen
Több elem egyidejű vizsgálata	Igen	Igen
Mintaelőkészítés	Nem szükséges	Nem szükséges
Várakozási idő a vizsgálat eredményére	Gyakorlatilag azonnali eredményt ad	Gyakorlatilag azonnali eredményt ad

3-2. táblázat: az XPS és LIBS technika néhány gyakorlati szempontból fontos tulajdonságának összehasonlítása. A két módszer egymást sok esetben képes kiváltani, a LIBS egyértelmű előnye a könnyű elemekre is jó érzékenység, az XRF-é a roncsolásmentesség. A LIBS sokkal érzékenyebb a minta inhomogenitására, ez a vizsgálat szempontjából lehet előny vagy hátrány is.

A fent említett módszerek részbeni bonyolultsága, ill. lítiumra való érzéketlensége (az XRF esetén) azt eredményezi, hogy jelenleg nincs olyan vizsgálati módszer, amivel az üvegek lítiumtartalmát a gyártási folyamat közben, vagy a készterméken végtesztként alkalmazva megfelelően ellenőrizni lehetne. Eközben a LIBS rendelkezik mindazokkal az előnyös tulajdonságokkal, amit egy ipari mérés technikától megkövetelünk, és lítium kvantitatív analízisére is nagy pontossággal alkalmas (3-1. táblázat), nem beszélve a szilikátüvegek többi, már jelenleg is jól vizsgálható összetevőiről. Ezek a megállapítások a LIBS-et ígéretes jelöltté teszik mint jövőbeli üvegyártási mérés technikát.

3.7 Rubídiumgőz cellák

A 7. fejezetben egy rubídiumgőz cella lézeres tisztításával és ahhoz kapcsolódó eredményekkel foglalkozom. Jelen alfejezetben röviden áttekintem hasonló cellák néhány hasznosítását és szennyeződésének formáit.

Rubídiumgőz cellákat sokféleképpen hasznosítják kutatási és kereskedelmi alkalmazásokban is. A legelterjedtebb ezek közül a rubídium frekvencia-etalon. A rubídium alapállapotának hiperfinom felhasadását felhasználva egy kristályoszillátor frekvenciáját 6,8347GHz-en lehet stabilizálni. A kereskedelmi forgalomban kapható eszközök stabilitása eléri a $0,5 \cdot 10^{11}$ 1/s-ot. [258] Az 1950-es évek óta alkalmazzák atomórákban, telekommunikációban, repülő- és űrparban. [259], [260]

Az optikai magnetométerek fény és rezonáns közeg kölcsönhatását használják ki, ahol a közeg gyakran gőzfázisban lévő alkálifém – többek közt rubídium – egy zárt üvegcellában. Ezek a legérzékenyebb eszközök közé tartoznak, ha mágneses teret kell mérni. Köszönhetően pontosságuknak és praktikusságuknak előszeretettel használják föld- és anyagtudományban, MRI készülékekben és sokféle másutt. [261]

A rubídiumgőz hajlamos transzverzális optikai ábrákat létrehozni a benne terjedő fényvel való rezonáns kölcsönhatásban. Egyes mintázatok bonyolult viselkedést mutatnak mint pl. bistabilitás és hiszterézis az állapotváltásban. Ezt a jelenséget kihasználják optikai memóriának is. [262] A közel rezonáns kölcsönhatás pedig kiváló ultrarövid lézerimpulzusok formálására. [263]

A lézeres részecskegyorsítókkal elért újabb eredmények is nagyon biztatók. A technika alapja, hogy nagyenergiájú ultrarövid lézerimpulzusok sűrű plazmát hoznak létre, amelyben a hagyományos részecskegyorsítókért nagyságrendekkel felülmúló elektromos terek alakulnak ki. Ebben a térben

lehetséges elektronok és más részecskék gyorsítása, és így aránylag kompakt és olcsó részecskegyorsítók építése lehetséges. (laser wake field acceleration – LWFA) [264]–[267] Ilyen rendszerek építéséhez nagyon jó minőségű optikai cellára van szükség, mely tartalmazza a rubídiumgőzt, és amelynek az ablakai minimális veszteséggel engedik át a lézersugárzást. Célzerű olyan megoldásokat alkalmazni, melyek az esetleges szennyeződések eltávolítása hosszútávon biztosítják az ablak átlátszóságát.

Rubídiumgőz cellák optikai ablakainak és egyéb részeinek szennyeződése jól ismert probléma, mely az üzemi körülményekkel függ össze. A szennyeződés többféleképpen is káros hatással van a cella működésére: csökkenti a belépő lézerfény intenzitását, megváltoztatja a hullámfront alakját és lokális abszorpció révén elősegítheti a lézer okozta roncsolás kialakulását.

Korábbi tanulmányok a részecske jellegű szennyezőkkel foglalkoztak behatóbban, vizsgálták azok eredetét és eltávolításuk lehetőségeit. Származásukat és anyagi minőségüket tekintve e részecskék elég sokfélék lehetnek: számolni kell többek közt a kísérlet környezetéből származó anyagokkal és az optikai elemek lézer okozta roncsolódásának származékaival is. [268], [269] A szennyeződés természetétől függően háromféle kölcsönhatás képzelhető el a lézersugárzással: a szennyezés eltávolítása, a felület másodlagos szennyezése leporlasztott töredékekkel, valamint a felület roncsolása a lézersugárzás abszorpciójával. Az első gyakorlatilag a lézeres tisztítás, amit ki is használtak alumínium tükör felületének megtisztítására UV lézer segítségével. [270] Nincs azonban nyoma az irodalomban annak, hogy ily módon üveg hordozóról rubídiumalapú réteget távolítottak volna el.

4 Az Atomfizika tanszék LIBS berendezésének leírása

A jelen értekezés alapját adó kísérletekhez a BME Atomfizika tanszékén rendelkezésre álló LIBS eszközöket használtam. Ezek egyike egy nagyteljesítményű asztali összeállítás, mely egy Quantel Brilliant lézerből, valamint egy Andor Mechelle 5000 spektrográfból és vele összeépített Andor iStar 734 kamerából áll, valamint ezek kiegészítőiből (frekvenciatöbbszörözők, száloptikás eszközök, stb.). Mindezt a kísérletekhez szükséges egyéb eszközök (mintabefogók, mozgatók) egészítették ki. Ezenfelül rendelkezésre állt egy StellarNet gyártmányú Porta-LIBS-2000 hordozható LIBS készülék is. Erről csak nagyon rövid leírást adok, mert a későbbi fejezetekben ismertetett kísérletekhez nem használtam.

4.1 Andor Mechelle spektrográf

Az asztali LIBS berendezés egy északír gyártmányú Andor Mechelle-5000 típusú echelle spektrográf és rászertelt iStar-734 típusú ICCD kamera (azonos gyártó) köré épült. Az általam használt kivitel beépített jelkésleltetővel rendelkezett (LIBS mérésekhez hasznos kiegészítő, ld. alább), 50 μ m átmérőjű optikai szálát használtam hozzá, amely egyszersmind a rés szerepét is betöltötte. A kamera képerősítője a mérések során elsősorban a plazma hűtési idejének tartására szolgált elektronikus kapuként – néhány μ s, ez mechanikus zárral nem követhető – erősítésre legtöbbször nem volt szükség. A spektrumfelvételt a lézer Q-kapcsoló kimenete indította, a pontos hűtési időt – a lézerműködés és a spektrumfelvétel közötti késleltetést – a kamera beépített jelkésleltetője adta. A plazma hűtése során a folytonos háttérsugárzás és a színképvonalak szélessége csökken, ami összességében tisztább spektrumot és jobb jel-zaj viszonyt eredményez (ld. 3.1. rész).

A 4-1. táblázatban összefoglaltam a legfontosabb technikai specifikációkat a felhasználói kézikönyvből kivonatolva. [271], [272]

Hullámhossztartomány	200 - 975nm (folytonosan)
Fókusz távolság	195mm
Apertúra	F/7
Spektrális felbontás ($\lambda/\Delta\lambda$, félértékszélesség)	4000
Csatornák száma	25500
Rendek közti távolság	9 - 14 pixel
Tömeg	10kg

4-1. táblázat: a Mechelle 5000 spektrográf legfontosabb technikai specifikációi (kivonat a gyári leírásból) A rendek közti távolság a CCD-n értendő az egymás alá vetített rendek között, a csatornák száma az egy spektrumban rögzíthető intenzitásértékek száma.

A 4-2. táblázat pedig a spektrográffal használt kamera néhány fontos specifikációját tartalmazza, szintúgy a kézikönyv alapján. [273] Az iStar kameráknak számos változata és kivitele létezik (pl. kapható ugyanaz a CCD 18mm és 25mm-es képerősítővel), a táblázat az általam használt példányra vonatkozik.

CCD képátló	1"
Pixelek száma	1024x1024
Képerősítő átmérője	18mm
Képfelvételi sebesség	1 FPS
Legrövidebb kapuzási idő	<2ns
Foszforernyő	P43

4-2. táblázat: az iStar 734 kamera néhány fontos specifikációja (kivonat a gyári leírásból), a paraméterek az Atomfizika tanszék kamerájának kivitelére vonatkoznak.

4.2 Quantel Brilliant lézer

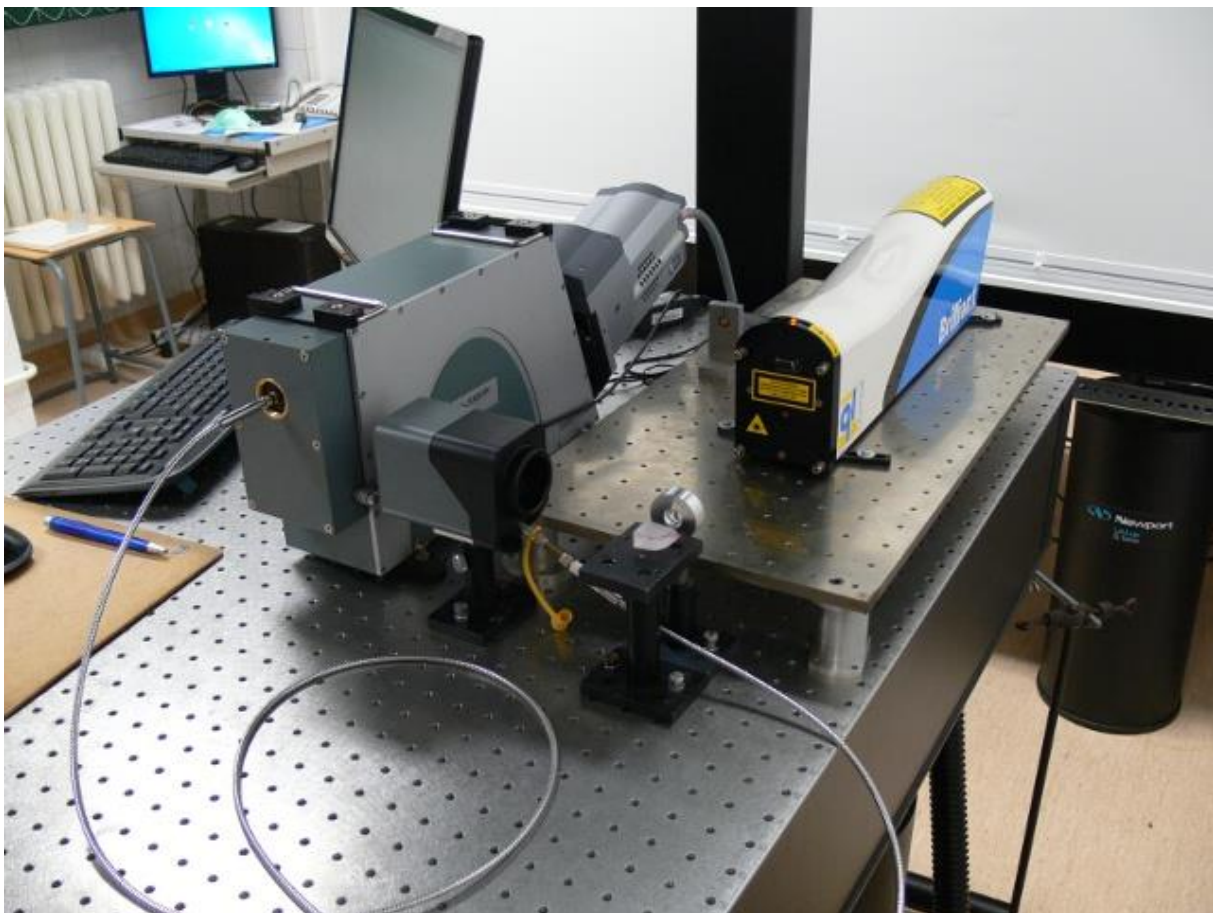
Az asztali LIBS berendezés másik fontos eleme egy Quantel Brilliant lézer volt. Ez egy ipari és kutatási célokra is jól megfelelő, gyári kiegészítőkkel rugalmasan alakítható és vezérelhető villanólámpával pumpált, Q-kapcsolt Nd:YAG lézer. A külön megvásárolható kiegészítők közül a legfontosabbak a frekvenciatöbbszörözők (2ω - 5ω), melyek közül kétszerező és háromszorozó állt a rendelkezésemre. Ilyen módon 1064nm (alapharmonikus), 532nm és 355nm-en végezhettem kísérleteket. A villanólámpát és a Q-kapcsolót külső és belső oszcillátorról is lehetett vezérelni – én valamennyi kísérletemben a belső oszcillátort használtam – és a jelüket ki is lehetett vezetni külső eszközök vezérléséhez. [274] A Q-kapcsoló kimenetét használtam a spektrográf kamera időzítéséhez (ld. 4.1 rész).

Hullámhossz	Energia
1064nm	350mJ
532nm	180mJ
355nm	60mJ

4-3. táblázat: a rendelkezésreálló hullámhosszok és energiák

Ismétlési frekvencia	20Hz
Impulzushossz	3,8ns
Nyalábátmérő	kb. 5mm

4-4. táblázat: a lézer egyéb gyári adatai.



4-1. ábra: az asztali LIBS berendezés a Mechelle spektrográffal és Brilliant lézerrel. A képen egy nagyon egyszerű kísérleti összeállítás látható, egy – nem mozgatható tárgyasztalon elhelyezkedő – üvegtömb vizsgálata. A lézer tápegysége az asztal alatt van, a képen nem látszik.

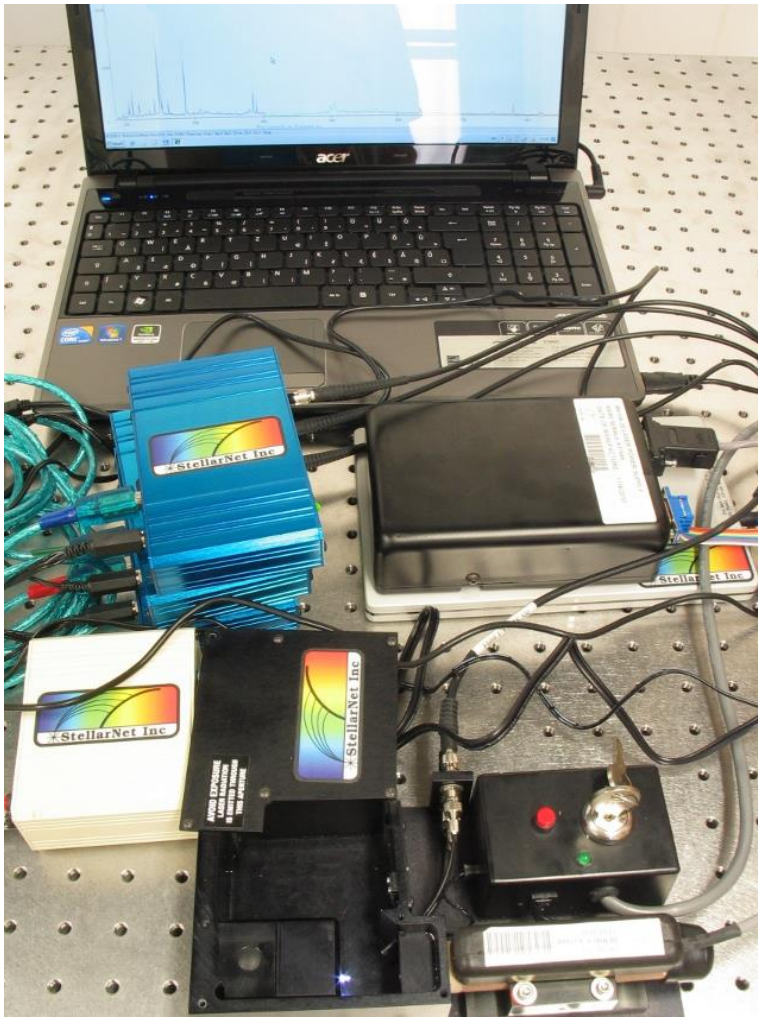
A Brilliant lézer villanólámpájának ismétlési frekvenciáját nem lehet állítani, és attenuátorral sem rendelkeztem, ezért a lézer kimeneti teljesítményértékeit csak a Q-kapcsoló beállításával tudtam szabályozni. A gyári alapértelmezés szerint a lámpa minden egyes szinkronjele után az optimális késleltetéssel (ez 195 μ s) a Q-kapcsoló is működésbe lép. Lehetőség van azonban a Q-kapcsoló vezérlésénél egyeslövéseket beállítani, továbbá a villanólámpa ismétlési frekvenciája (20Hz) osztható a Q-kapcsoló számára, így a 20Hz ismétlési frekvencia egész számú hányadosai is előállíthatók. Az egyes lézerimpulzusok energiája pedig a Q-kapcsoló már említett késleltetésével szabályozható. Az optimálisnál nagyobb késleltetést megadva a lézerátmenet felső szintjének spontán bomlása miatt a lézerrúdba pumpált energia fogy, így a lézerimpulzus energiája is csökken. Ez a módszer az alapharmonikus egyeslövéseinek szabályozására bizonyult megfelelőnek az 50mJ - 350mJ tartományban.

4.3 Porta-LIBS-2000

Az előző részekben leírt asztali LIBS berendezést egészítette ki egy hordozható készülék. A StellarNet PortaLIBS-2000 készülékét egy bőröndben lehet szállítani, saját akkumulátorról üzemeltetni, tartalmaz egy egyszerű vezérlőegységet, mintatartót, egy Kigre MK-367 passzív Q-kapcsolt Nd:YAG lézert és StellarNet BlueWave száloptikás Czerny-Turner spektrográfokat (opcionálisan 1-8db vásárolható), valamint az ezekhez szükséges optikai szálakat. Az Atomfizika tanszék készüléke 3 spektrográffal rendelkezik, melyek összesen 200-800nm átfogást és 0,2nm-es felbontást biztosítanak. A spektrográfok nem kapuzottak, a hűtési és összegzési idő nem állítható. [275]

Lézer típus	Kigre MK-367
Lézer energia	50mJ
Ismétlési frekvencia	1Hz (névleges)
Spektrográf(ok)	StellarNet BlueWave 3 csatorna
Hullámhossztartomány	200 - 800nm
Felbontás	0,2nm

4-5. táblázat: a hordozható LIBS berendezés fontosabb adatai (az Atomfizika tanszék változata szerint)



4-2. ábra: a PortaLIBS hordozható LIBS készülék mérés közben.

A fentieket összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az asztali berendezéstől sokkal jobb analitikai képességeket várhatunk, mint a hordozható készüléktől. A jobb spektrális felbontás precízebb detektálást tesz lehetővé, a nagyobb lézereenergia és ismétlési frekvencia pedig előnyösen befolyásolja a plazmakeltést és a mérések ismétlésének számát, ezáltal a jel/zaj viszonyt. Legnagyobb előnyt a gyakorlatban a kapuzott detektor jelenti. A plazma pontosan szabályozott hűtésével nagymértékben ki lehet emelni a vizsgált színképvonalakat a háttérből csökkentve egyszersmind azok kiszélesedését. Ezt még a kísérletek során kiegészítették különféle – nagyoobrsznt a BME Atomfizika tanszékén készült - egyedi mintatartók, melyekkel a mintavételi geometriát is jól lehetett szabályozni.

Összességében véve sokkal tisztább és zajmentesebb spektrumokat lehetett az asztali készülékkel felvenni. A hordozható készülék létjogosultságát ezzel szemben olyan minták vizsgálata adta, amelyeket nem lehetett a laboratóriumba beszállítani.

5 Kráterképződés vizsgálata

5.1 A probléma felvetése

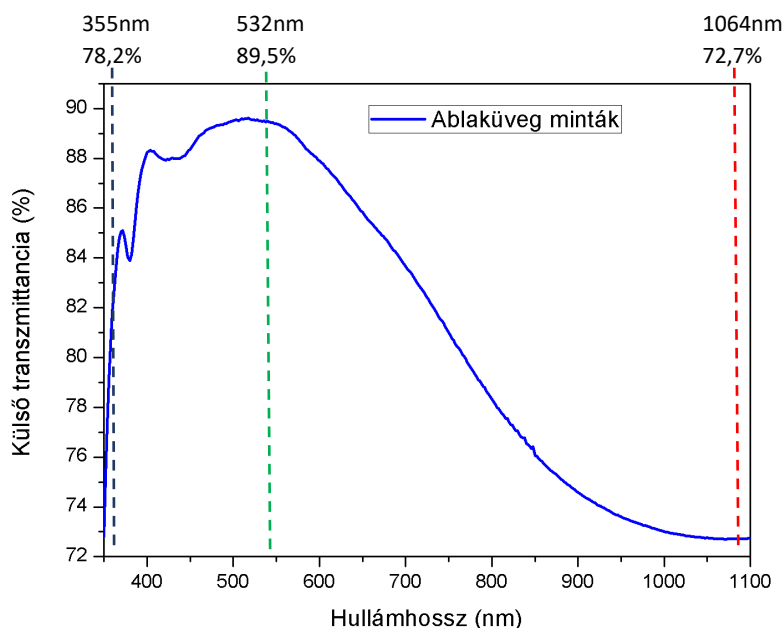
Vizsgálataim üvegek lézer által keltett plazma segítségével történő analizisére (LIBS) és tisztítására irányultak, így elsődleges kérdés a lézeres besugárzás üvegmintákra gyakorolt hatásának a tanulmányozása. A tisztításnál létfontosságú, hogy a munkadarab ne sérüljön semmilyen mértékben sem, míg a vizsgálatnál meg kell határozni az eredményes vizsgálathoz szükséges, a lézersugárzás által okozott károsodást a mintában. Mivel kevés az irodalomban hozzáférhető információ, az alapokhoz kellett visszanyúlni.

Mindkét esetben kulcskérdés a plazma pozíciója a tisztítandó munkadarabhoz, illetve a mintához képest. Előbbi esetben egyértelmű, hogy csak olyan pozíció fogadható el, ahol a mintán semmilyen sérülés sem látszik, míg utóbbi esetben meg kell határozni az értékelhető vizsgálathoz tartozó plazma pozíciója által okozott sérülés jellegét és mértékét.

A tesztek során különböző plazma-minta (munkadarab) pozíciók mellett felvett LIBS spektrumokat és a lézersugárzás által okozott kár mikroszkópos és elektronmikroszkópos felvételeit analizáltam, esetenként profilméréssel összekötve, majd összevettem a sérülést és a kapott spektrális információt.

5.2 Anyagok és eszközök

A minták kereskedelmi ablaküveg darabok voltak 50x30x5mm-es méretben. A kedvező árú szódamész üveg egyik fontos és a kísérlet szempontjából előnyös tulajdonsága volt, hogy a transzmissziója nagyban változik a gerjesztő hullámhosszak tartományában. (5-1. ábra)

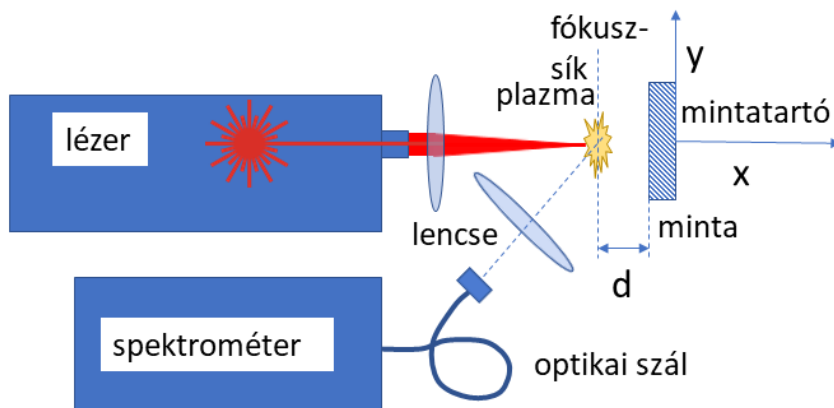


5-1. ábra: A vizsgált minták külső transzmittanciája a hullámhossz függvényében, kiemelve a mérésekben szereplő hullámhosszokat és a hozzájuk tartozó transzmittancia értékeket.

A kísérletekben használt berendezés alapjául a Quantel Brilliant Q-kapcsolt Nd:YAG lézer szolgált frekvenciakétszerező és -háromszorozó modulokkal (1064nm, 532nm és 355nm). Az egyes impulzusok energiája 350mJ, 180mJ és 90mJ volt (a frekvenciáknak megfelelően) 3,2ns hosszúsággal, 20Hz ismétlési frekvenciával és 5mm nyalábátmérővel. A lézernyalábot egy kvarc lencsével fókuszáltam, melynek a gyújtótávolsága 40,6mm, 41,9mm és 43mm a három különböző

hullámhosszon. A Rayleigh-hossz 0,03mm és 0,1mm között változott, vagyis jóval kisebb volt a mintára merőleges mozgásoknál a kísérletekben, ami $\pm 1\text{mm}$ -t és $\pm 3\text{mm}$ -t tett ki. (A Rayleigh-hosszon a Gauss-nyaláb átmérője – a nyalábnyakhoz képest – a $\sqrt{2}$ -szeresére nő, ezt tekintettem a kísérlet mélységélességének. Értékét [276] alapján a következőképpen számítottam: $Z_R = \frac{4\lambda}{\pi} \theta^2$, ahol Z_R a Rayleigh-hossz, λ a hullámhossz, a – fókuszált – nyalábdivergencia (fél)szöge. A lencse és a beeső nyaláb paramétereiből $\theta = \frac{f}{d/2}$, ahol f a fókusztávolság, d a beeső nyalábátmérő.)

A plazma kibocsátotta fényt a spektrográf gyári kollimátor optikája csatolta egy optikai szálon keresztül a Mechelle-5000 spektrográfba (iStar-734 ICCD kamerával szerelve), 5-2. ábra.



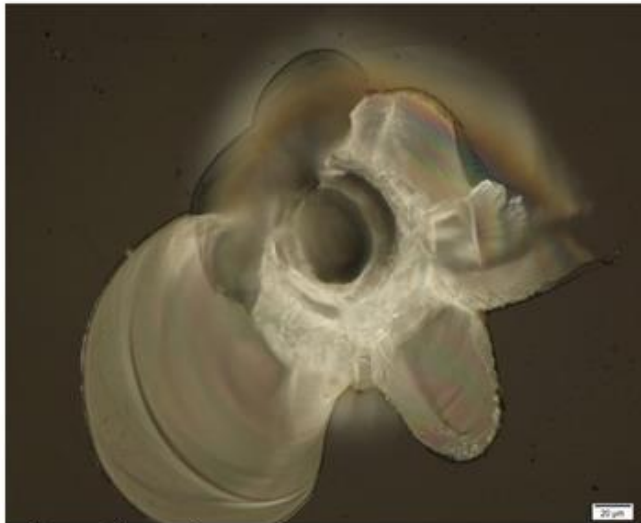
5-2. ábra: Kísérleti elrendezés jelölve a minta defókuszálását

A lézermimpulzusokat az üvegfelület elé (pozitív defókuszálás, $d > 0\text{mm}$, gyakorlatban $d = +1\text{mm}$), pont a felületre (közvetlen fókuszálás, $d = 0\text{mm}$), és az üvegtömbbe (negatív defókuszálás, $d < 0\text{mm}$, $d = -1\text{mm}$) fókuszáltam. (5-2. ábra) Egy mérési pontra 1, 10 vagy 100 lövést adtam le, hogy a kezdeti roncsolás terjedését is vizsgálni tudjam.

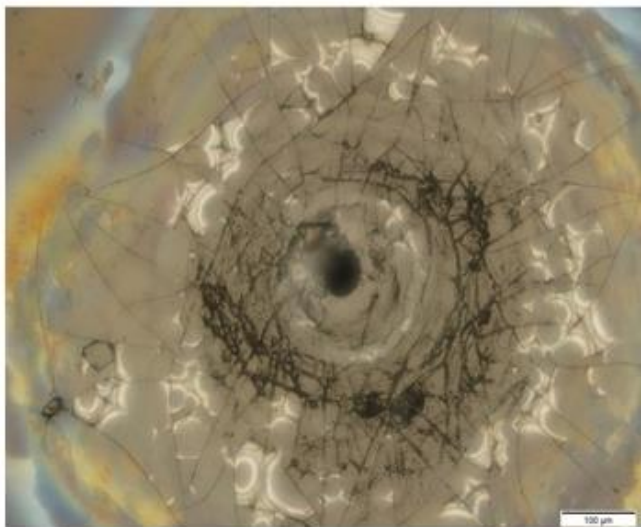
A sérült felületeket optikai mikroszkóp segítségével minősítettem (Olympus BX51 mikroszkóp DP72 kamerával), és némely esetben optikai profilometriát (Bruker Contour GT-K0X fehérfényű interferométer, továbbá Jeol 840 A elektronmikroszkópot alkalmaztam).

5.3 Minták sérüléseinek kvalitatív leírása

A mintákon a rideg anyagokra jellemző károsodásokat figyeltem meg. Sok esetben a kiszóródott anyag egy jól megfigyelhető ablációs kráter körül lerakódik. További sérülések is előfordulnak, ami a minta túlhevítésére utal. Három alapvető formával lehet ezeket jellemezni, melyek együttesen is megjelenhetnek. Mikrorepedések jelenhetnek meg a besugárzott folt körül, *kagylós törések* nagyobb anyagdarabok eltávolítását jelzik, továbbá diffúz belső sérülések a hőstressz ellenőrizetlen terjedését mutatják az anyagban. Az 5-3. ábra mindhárom esetre mutat egy-egy jellemző példát. Kagylós törés: balra fent, közvetlenül a felületre fókuszálva már egyetlen lövés hatására megjelent (355nm-es hullámhossz); mikrorepedések: balra lent, ez is közvetlenül a felületre fókuszálva, de a kép a 100 lövés utáni állapotot mutatja (1064nm), diffúz belső sérülések: jobb oldali ábrarész, mélyen - 3mm-rel – a tömbbe fókuszálva, 1064nm, 1 – 10 - 100 lövés, 1064nm-es lézersugárzás. (Foltméreteket és besugárzás értékeket ld. 5-2. táblázat.)



a) Kagylós törés



b) Mikrorepedések

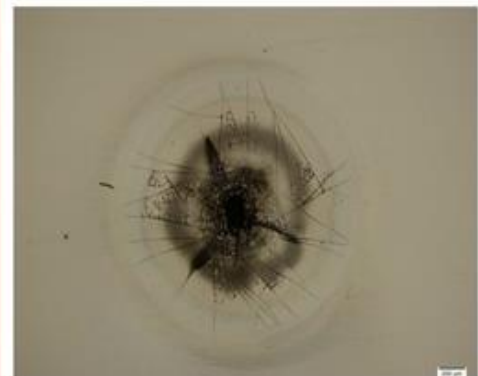
1 lövés



10 lövés



100 lövés



c) Belső roncsolódás

5-3. ábra: példák a kísérletek során megfigyelt jellemző sérülési formákra:

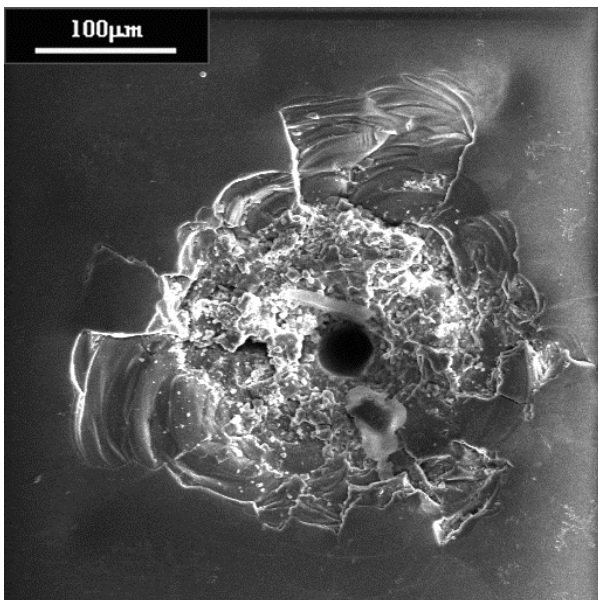
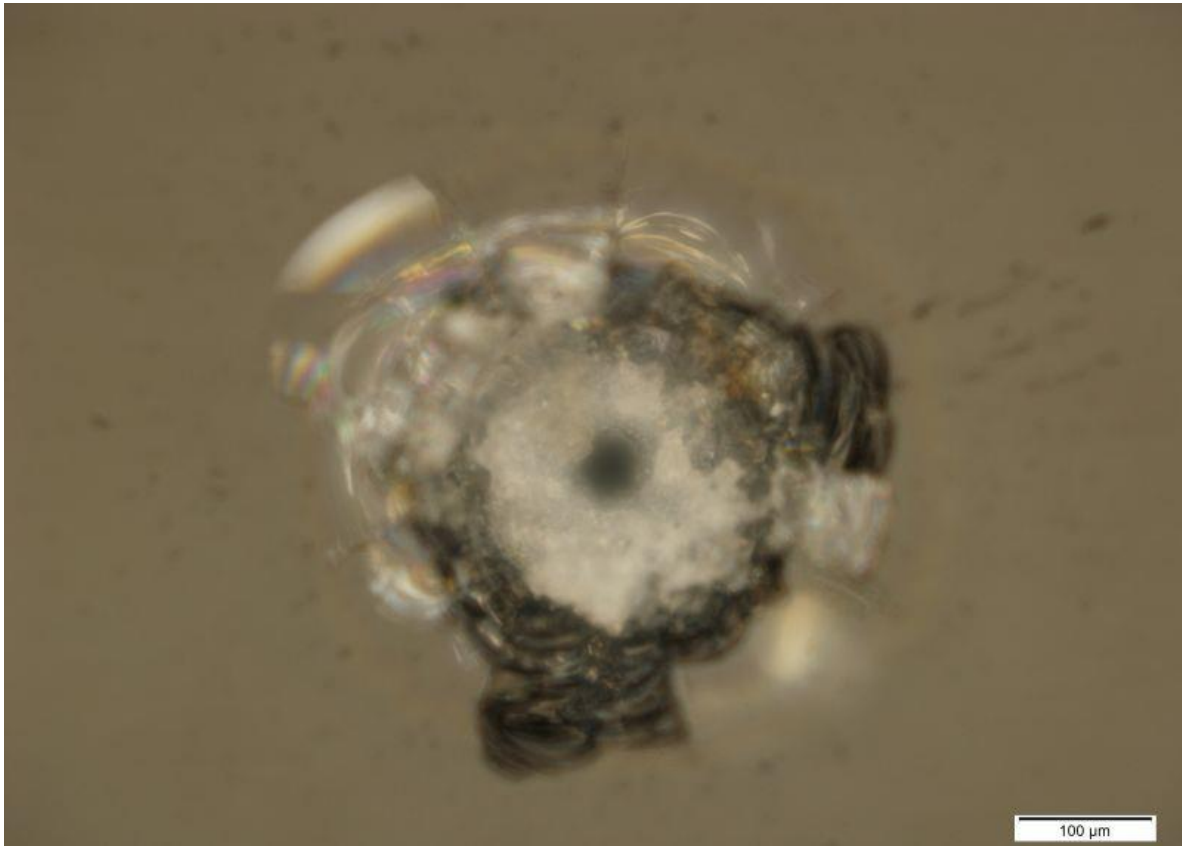
a) kagylós törés, a felületre fókuszálva a lézersugárzást (balra fent, $\lambda=355\text{nm}$, $d=0\text{mm}$, 1 lövés);

b) mikrorepedések szintén a felületre fókuszálva (balra lent, $\lambda=1064\text{nm}$, $d=0\text{mm}$, 100 lövés);

c) diffúz belső roncsolódás, ami – a lövések számának növelésével – az üvegfelzín felé terjed, mélyen a tömbbe fókuszált lézersugárzással (jobbra, $\lambda=1064\text{nm}$, $d=-3\text{mm}$, 1, 10 és 100 lövések, a képen jelölve).

A mikrorepedések és a kagylós törések a hőterheléssel hozhatók összefüggésbe, amit a minta lokális túlhevítése okoz a fókuszban. A diffúz roncsolódás legvalószínűbb magyarázata ugyanakkor az, hogy a fókuszterefogaton kívül elnyelt szórt lézersugárzás okozta feszültség még meghaladja az üveg szakítószilárdságát. A lézerimpulzusok számának növelésével a belső sérülések jellemző módon az üveg felülete felé terjednek. Ha a fókusz közvetlenül a minta felületére esik, akkor a legnagyobb a beeső nyaláb intenzitása a felületen (legkisebb a foltméret), így a legintenzívebb a helyi melegítés és

következésképpen legjelentősebb a hőterhelés. Ilyenkor kell leginkább repedésekkel és törésekkel számolni. (5-1. táblázat)



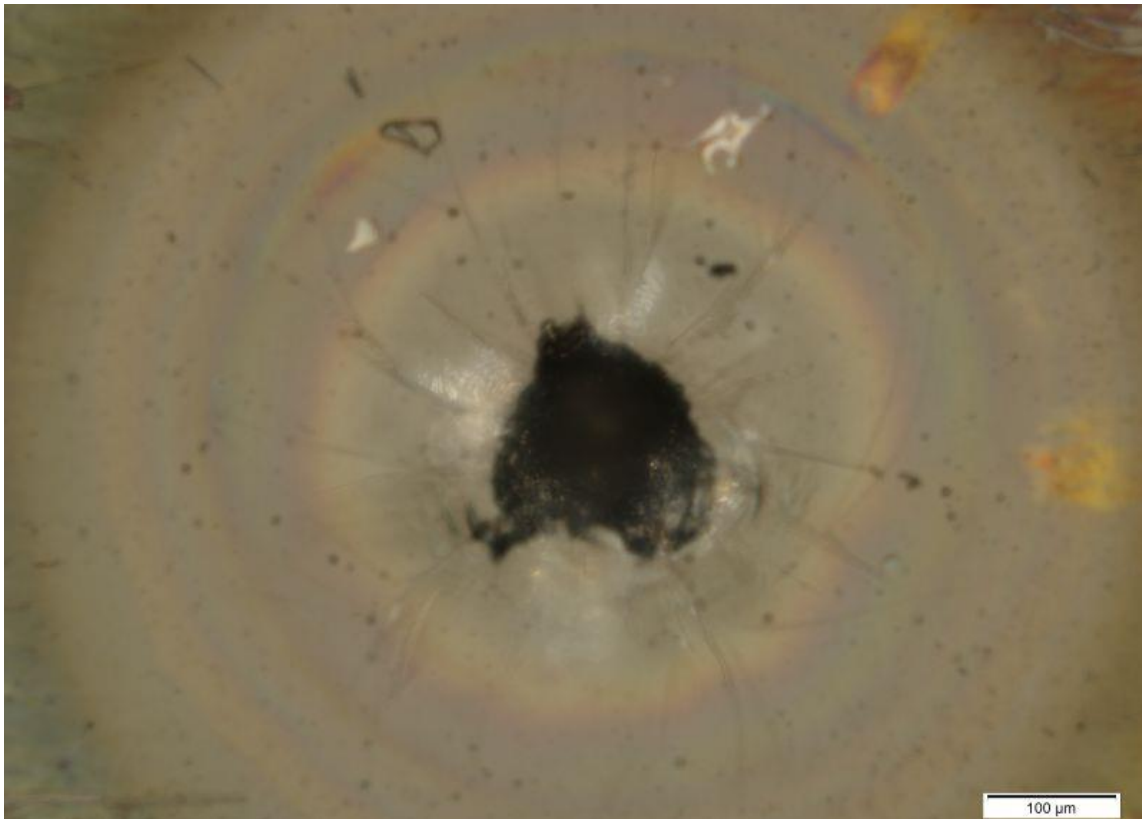
5-4. ábra: $\lambda=532\text{nm}$, $d=0\text{mm}$, 10 lövés; a minta túlhevítése nyilvánvalóan látszik, az erősen roncsolódott felszín egy egyébiránt szabályos ablációs krátert vesz körül. (Fönt optikai, alul elektronmikroszkópos kép.)

Hullám-hossz	Lövések száma	kráter átmérő	foltméret (számított, μm)*	Besugárzás (kJ/cm^2)	HAZ* átmérő (mm)	sérülések jellege
1064nm	1	nem látható	12	318		kagylós törés 60x40 μm
	10	40	12	318	0,8	törmelékiszóródás, 0,2mm hosszú mikrorepedések, 0,14mm átmérő tiszta a kráter körül
	100	40	12	318	1	0,8mm-es kör alakú terület a kráter körül mikrorepedésekkel és kagylós törésekkel
532nm	1	20	6	637	0,32	Semmi érdemleges
	10	40	6	637	0,4	Kagylós törés, 0,4mm átmérő
	100	300	6	637	2,6	kagylós törés 0,8mm átmérő, sugárirányú repedések 0,7mm hossz, törmelékiszóródás
355nm	1	60	4	716	0,5	0,26x0,2mm kagylós törés
	10	60	4	716	2,7	kagylós törés 3mm átmérő
	100	250	4	716	2,7	kagylós törés 3,5mm átmérő

5-1. táblázat a lézernyalábot a felületre fókuszálva megfigyelt sérülések. Szinte minden esetben (kivétel: $\lambda = 532\text{nm}$, 1 lövés) megfigyelhetők törések és repedések, melyek a hőterheléssel hozhatók összefüggésbe. Meglehetősen nagy hő által érintett zónák is jellemzőek.

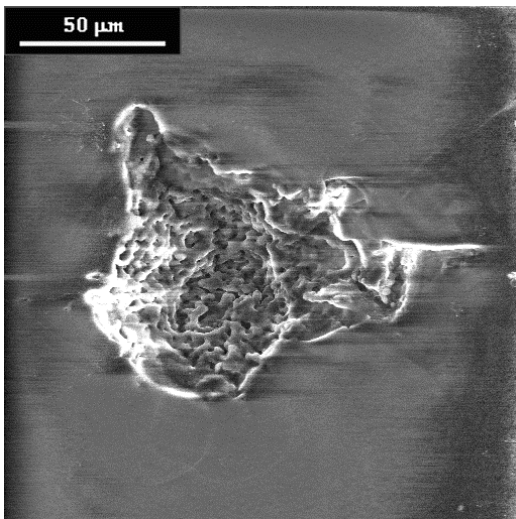
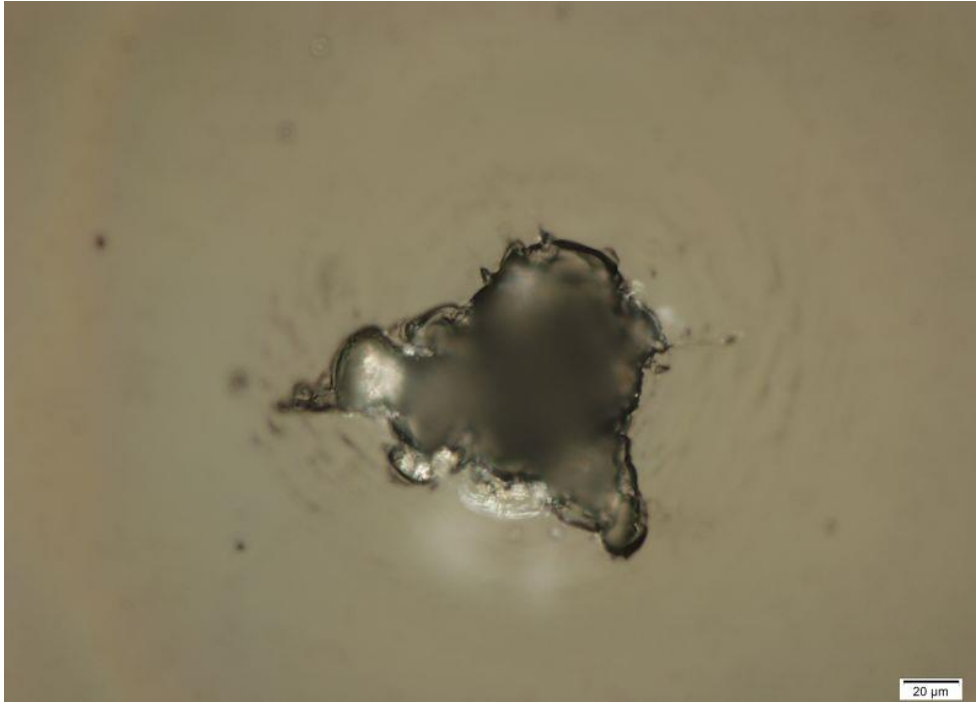
*: HAZ = Heat Affected Zone, hő által érintett zóna (v. terület)

A repedések kialakulásának kockázata csökkenthető a lézernyaláb defókuszálásával. Azonban a felület mögé fókuszálva a lézernyaláb a lökeshullám is a tömbi anyagban keletkezik, ami igen kedvezőtlen mechanikai igénybevételt jelent. Nem csak az ablációs kráter lesz mélyebb ilyenkor – ami nagyobb porlasztott anyagmennyiséget jelent – hanem a plazma sokkhullám is a minta belsejében keletkezik, ami fokozott törés- és repedésképződéssel járhat.



5-5. ábra: $\lambda=532\text{nm}$, $d=-1\text{mm}$, 10 lövés, (a lézert a tömbbe fókuszálva) a minta belsejében kitáguló anyag kiterjedt károkat okozott.

Ez az egész probléma elkerülhető, ha a minta elé fókuszálunk. Ez esetben a plazma is a minta előtt keletkezik, így a belső sérülések kockázata nagyban csökken. Közben a besugárzott felület is nagyobb, mint közvetlen fókuszálás esetén, miáltal a minta hőterhelése is előnyösebben oszlik el, így csökken a repedések és törések kockázata. (5-6. ábra) Legtöbbször a hő által érintett zóna mérete is jelentősen csökken, ha a minta elé fókuszálunk. (5-2. táblázat)



5-6. ábra: $\lambda=532\text{nm}$, $d=+1\text{mm}$, 10 lövés, az aránylag kedvező hőterhelésnek és a szórt fény csekély abszorpciójának köszönhetően a minta sérülése a besugárzás helyére korlátozódik, miáltal a mértéke jobban kézben tartható. Szabályos ablációs kráter nem azonosítható, ellenben az elektronmikroszkópos felvételen jól látszik a megolvadt anyag.

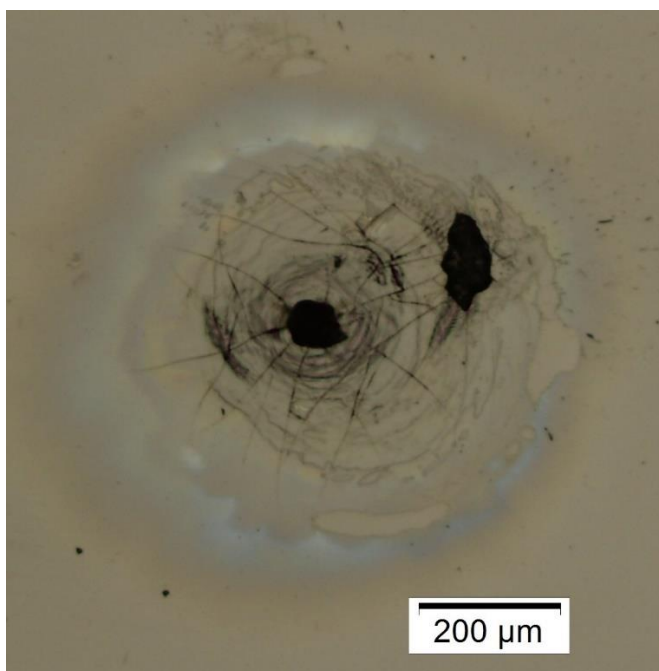
Hullám-hossz	defókuszá- lás (mm)	kráter átmérő	foltméret a felületen (számított, μm) *	Besu- gárzás (kJ/cm^2)	HAZ ** átmérő (mm)	kagylós törés	Mikrorepedések
1064nm	0	40	12	318	1	nincs	0,8mm a kráter körül
	+1	60	125	2,9	1	nincs	kör alakú 0,2mm átmérő
	-1	150	125	2,9	3	nincs	1,5mm felület a kráter körül
532nm	0	300	6	600	2,6	0,8mm	kör alakú, 0,7mm átmérő
	+1	200	125	1,5	1	nincs	nincs
	-1	200	125	1,5	1,8	0,7	0,2mm hosszú
355nm	0	250	4	716	2,7	3,7mm	nem megfigyelhető
	+1	400	125	0,7	0,9	nincs	0,4mm hosszú
	-1	300	125	0,7	1,5	0,8mm	0,6mm hosszú

5-2. táblázat: minták károsodása 100 lövést követően, hullámhossz- és defókuszázás függés

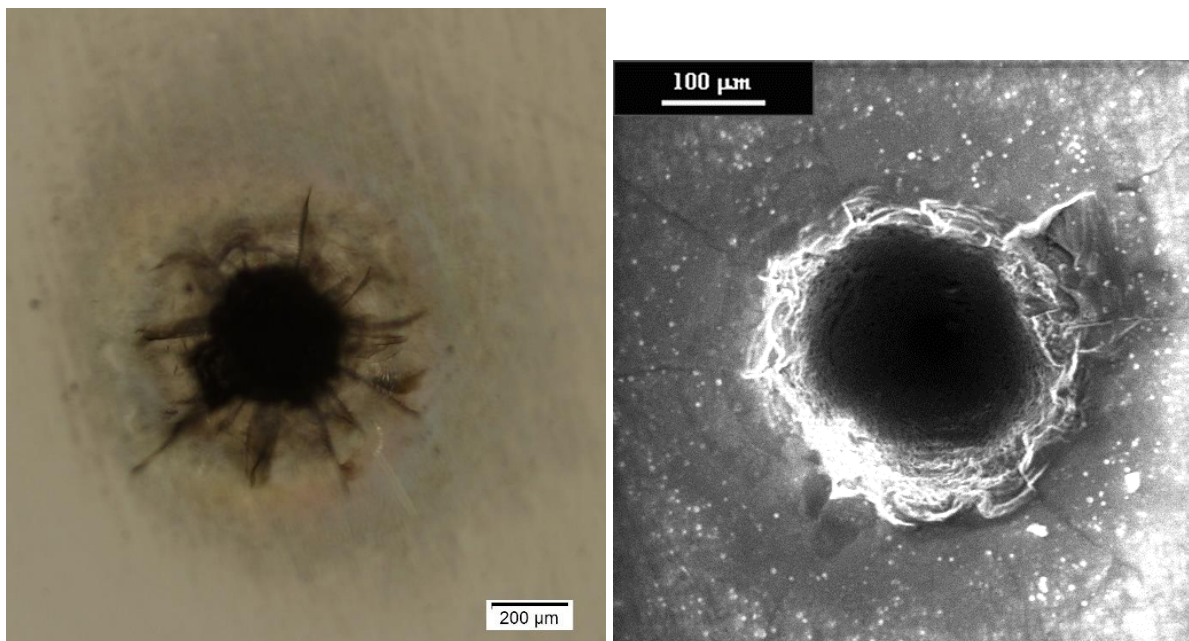
*: a minta felületén számított foltméret

** : HAZ = Heat Affected Zone, hő által érintett zóna

A hullámhossz is jelentősen befolyásolja az abláció folyamatát. Ez a plazma árnyékoló hatásán és az energia csatolásán keresztül érvényesül, amik megváltoztatják a mintának átadott energia mennyiségét. Továbbá a roncsolás jellege nagyban függ az elnyelt energia térbeli eloszlásától, aminek ugyancsak van egy erős hullámhosszfüggése a minta változó transzmittanciája miatt. 355nm és 1064nm esetén a szórt sugárzás elnyelődését figyelembe kell venni. Az 1064nm-es nyaláb (itt a legerősebb az abszorpció) különösen hajlamos a fókuszterfogatán kívül is károkat okozni. (5-7. ábra). 355nm esetén ez a hatás kevésbé jelentős, de még mindig számottevő sérülésekkel lehet a minta felületén számolni (5-8. ábra). 532nm-en ez a hatás csekély, miáltal a minta roncsolódása jobban kézben tartható. (5-6. ábra)



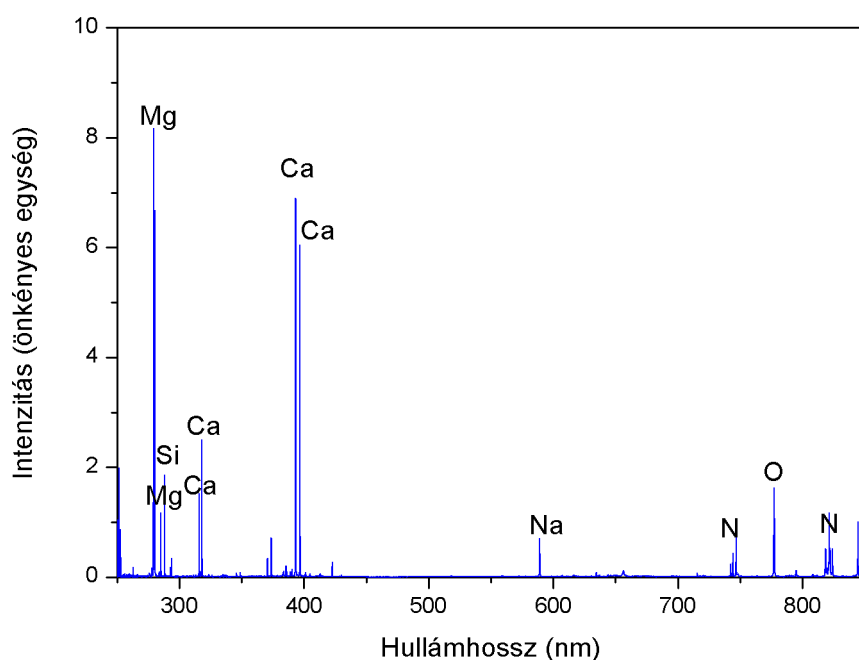
5-7. ábra: $\lambda=1064\text{nm}$, $d=+1\text{mm}$, 100 lövés, a túlzott hőterhelés nagy területet érint



5-8. ábra: $\lambda=355\text{nm}$, $d=+1\text{mm}$, 100 lövés, a szórt lézersugárzás elnyelődése kiterjedt roncsoláshoz, mindeneelőtt repedések megjelenéséhez vezetett. Az ablációs kráter markáns, körülötte jól látszanak kiszóródott anyagszemcsék. (Balra optikai, jobbra elektronmikroszkópos felvétele ugyanazon kráternek.)

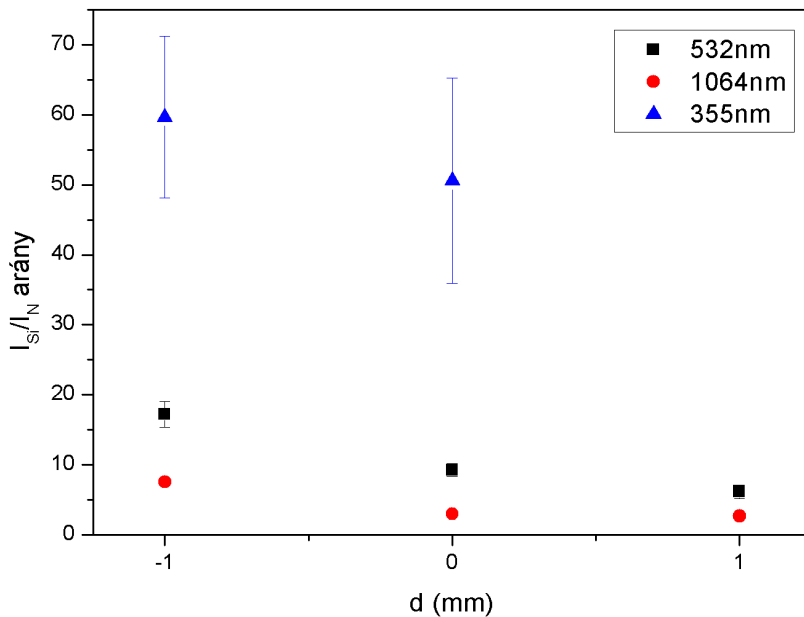
5.4 A mérési beállítások hatása a LIBS spektrumokra

Valamennyi mérési beállítással kaptam értékelhető LIBS spektrumot, melyek anyagvizsgálatot is lehetővé tesznek. A spektrumok minősége sok eltérést mutat, így érdemes mindet a további vizsgálatba bevonni.

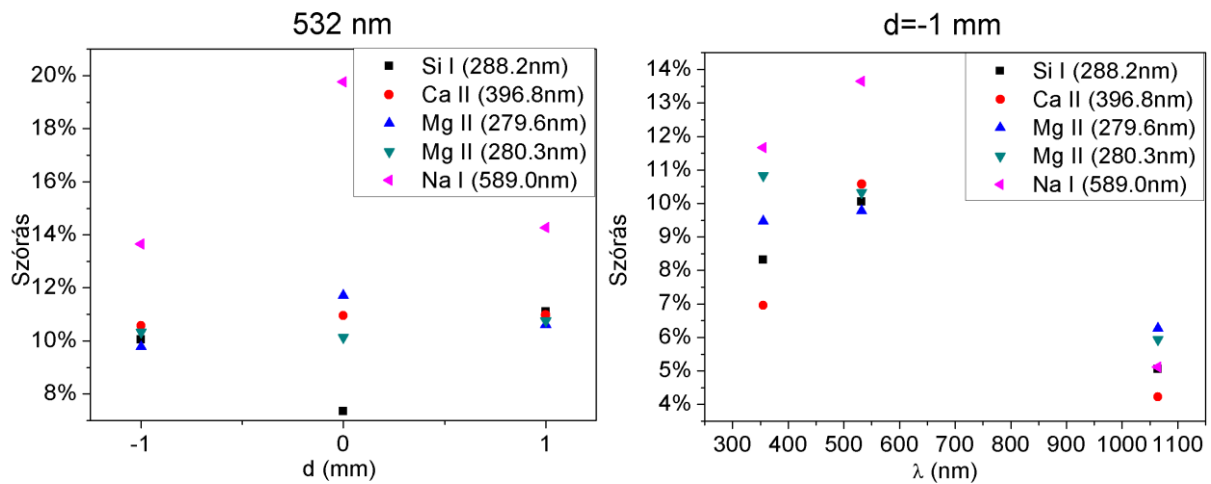


5-9. ábra: egy jellemző spektrum a kísérletekből (beállítások: $\lambda=1064\text{nm}$ lézer hullámhossz, 100 lövés és $d=+1\text{mm}$ defókuszálás, valamint $2\mu\text{s}$ hűtési és $5\mu\text{s}$ integrálási idő)

Figyelembe véve az anyagvizsgálat képességét, a minta fent leírt kémelése rontja a LIBS spektrum minőségét. A látható gerjesztés az irodalom szerint egyaránt kevésbé előnyös az energia átcsatolását és a plazma árnyékoló hatását tekintve [207]. A minta elé fókuszálva a nyalábot a lézer energiája nagyobb mértékben fűti magát a plazmát és csak kevesebb jut a minta felületére. A levegő gerjesztett komponensei erősebben jelennek meg a plazma sugárzásában, és valamelyest csökken az üveg komponenseinek jele. (5-10. ábra) Végeredményben a „hasznos” színekvonalak intenzitásának bizonytalansága nő (5-11. ábra), így a reprodukálhatóság némiképp romlik más hullámhosszokhoz és fókuszbeállításokhoz képest. Röviden „levegős” lesz a plazma.

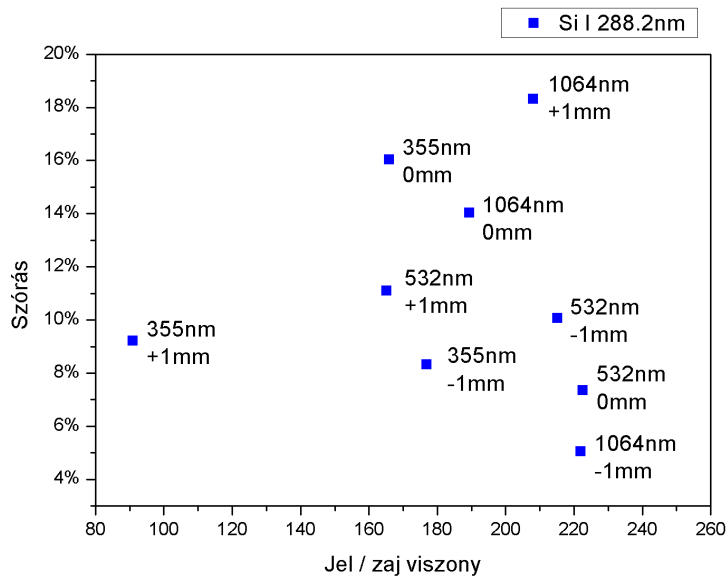


5-10. ábra: a Si I (288,2nm) és N I (746,8nm) színekvonalak aránya a fókuszpozíció függvényében a három besugárzási hullámhosszon. A két összetevő arányát – kalibráció hiányában – nem tudjuk közvetlenül mérni a plazmában, de a két színekvonal intenzitásaránya mutatja, hogy mennyire „levegős” a plazma. (A plazma anyagát mekkora részben adja a levegő és mekkora részben az üveg.) A nitrogén jele erősödik (relatív is), ha a fókuszt a mintán kívülre helyezzük.



5-11. ábra: néhány színekvonal intenzitásainak (relatív) szórása különböző mintavételi geometriák esetén.

Valamennyi itt közölt beállítás alkalmasnak bizonyult LIBS vizsgálatra olyan értelemben, hogy tiszta és értékelhető LIBS spektrumokat eredményezett. Valóban jó analitikai képességeket azonban kis szórással és magas jel / zaj viszonyal lehet elérni. Az 5-12. ábra mutatja a kísérleti beállításokat ezen két szempont szerint csoportosítva; jobbra és lefelé haladva (az ábrán) a jel minősége javul. Pusztán a LIBS vizsgálatot tekintve az ideális beállítások 1064nm lézer hullámhossz és -1mm defókuszálás (vagyis a tömbbe fókuszlva). Fontosnak tartom megjegyezni, hogy ez a beállítás azonban a mintát erősen roncsolja (5-2. táblázat), így értékes minták vizsgálatához nem ajánlott.

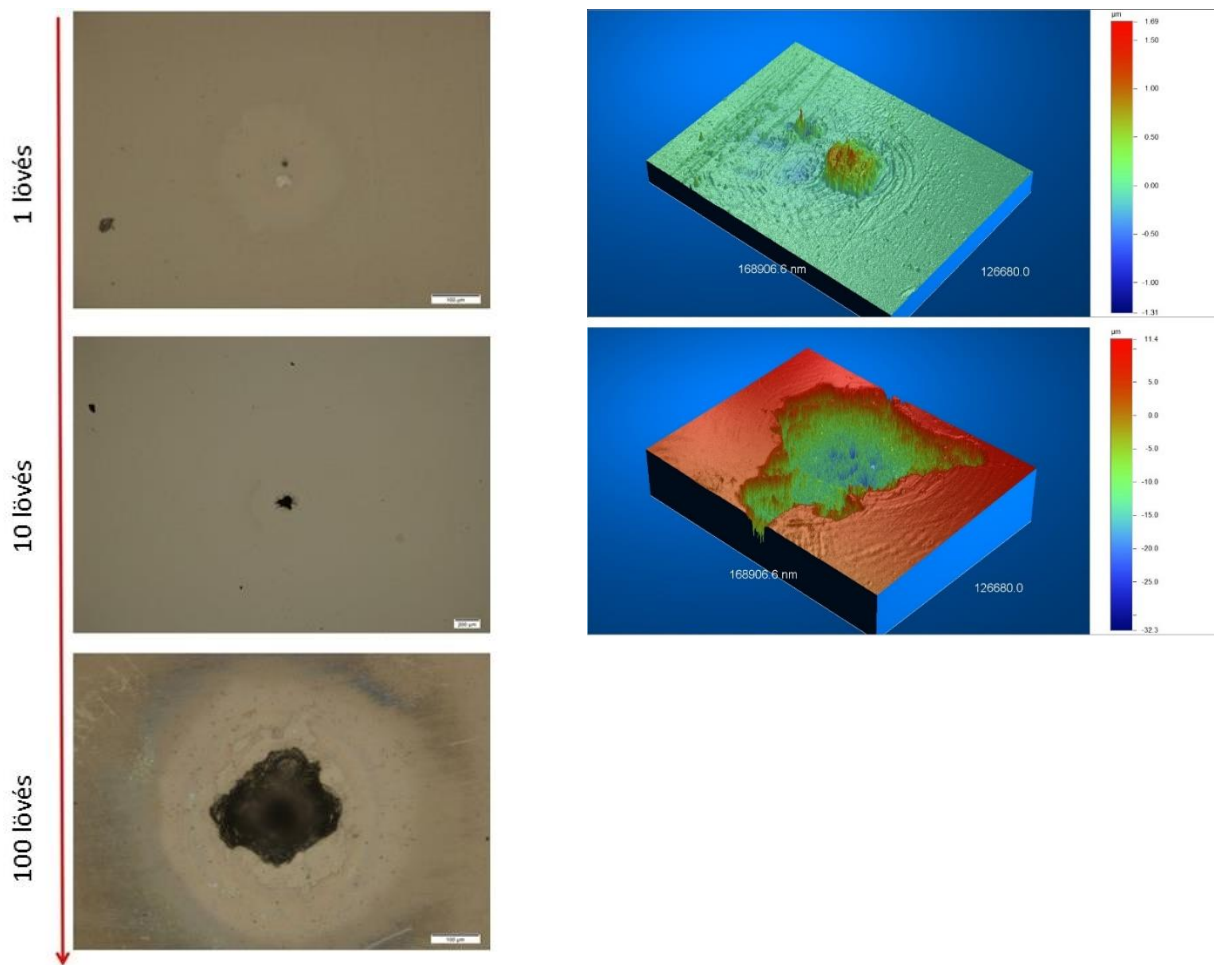


5-12. ábra: a Si I 288,2nm színekvonalának (relatív szórása) és jel / zaj viszonya az egyes beállítások esetén. A legjobb analitikai képességeket alacsony szórás és magas jel / zaj viszony esetén remélhetjük. Ezek a beállítások az ábrán jobbra lent találhatóak; a minta fokozott roncsolódásával járnak.

5.5 Következtetések

A kísérletek során vizsgált összes hullámhossz és fókuszbeállítás alkalmasnak bizonyult LIBS vizsgálatra. Jelentős különbségek mutatkoztak azonban a spektrum minőségében és a minta roncsolódásában. Ha nem szempont a minta roncsolódásának mértéke, akkor a legjobb spektrumra $\lambda=1064\text{nm}$ gerjesztő hullámhosszal és $d=-1\text{mm}$ -rel (a tömbbe fókuszálva) számíthatunk. Ezt a beállítást semmiképpen sem javaslom értékes minták vizsgálatára, mert fokozott károsodással jár.

A minta mechanikai és optikai degradációja akkor bizonyult legcsekélyebbnek, amikor a minta elé fókuszálva használtam olyan hullámhosszt, amire az a leginkább transzparens volt, nevezetesen 532nm és $d=+1\text{mm}$. Ezek a beállítások kedvezően befolyásolták a mintában elnyelt energia eloszlását megakadályozva repedések és törések kialakulását. A lövések számát növelve a kráter mélységében és átmérőjében is nőtt, de az abláción felüli, járulékos kár nem keletkezett. ((5-13. ábra) A lézerezimpulzusok száma meghatározza kráter méretét, de a minta felülete előtti fókusszal mikrorepedés-mentes abláció érhető el.



5-13. ábra: A legrobustusabb mérési beállításnak az 532nm-es besugárzás bizonyult 1mm-rel a minta elé fókuszálva. A kráter mérete nő a lövések számával, de a minta roncsolódása jól kézben tartható a folyamat során. Balra optikai mikroszkópos felvételek, jobbra a nekik megfelelő 3D profilok.

Az itt ismertetett eredmények várhatóan jól alkalmazhatók más üvegeken, ahogyan azt személyes tapasztalataim is mutatják. A következő két fejezetben nehezen pótolható és igen érzékeny minták vizsgálatát mutatom be, amit sikerrel, a minták tönkretétele nélkül abszolváltam felhasználva az e fejezetben ismertetett eredményeket. További vizsgálatokat is végeztem üvegtárgyakon, úgyszintén azok tönkretétele nélkül.

Még érdekesebb kérdés lehet hőterhelésre érzékeny egykristályok LIBS vizsgálata. Ezeknél nemcsak a besugárzás paramétereit számítanak, hanem fontos tényező lehet a kristály orientációja is. Elképzelhető az is, hogy az orientációtól függően más és más besugárzási paraméterek lehetnek célravezetőek.

5.6 Új tudományos eredmények

Tézispont 1: Igazoltam, hogy a LIBS technika megfelelő mérési beállítással alkalmas üvegtárgyak kvázi roncsolásmentes vizsgálatára. Meghatároztam olyan mérési beállításokat, amelyek egyszerre biztosítják a kvázi roncsolásmentes vizsgálatot és a jó minőségű LIBS spektrumot. A minta megőrzése szempontjából legkedvezőbb beállítások szóda-mész ablaküveg minták esetén 532nm-es lézersugárzás alkalmazása a minta felülete elé fókuszálva 1mm-rel. Megállapítottam továbbá, hogy a minta tömbjébe fókuszált 1064nm-es lézersugárzással jobb jel / zaj viszony érhető el, de ez a minta fokozott károsodásával jár. [T1]

6 Lítium kimutatása üvegben

Ebben a fejezetben azt tárgyalom, hogy alkalmas-e a LIBS technika lítium kvantitatív analízisére szilikátüveg mintákban, és ha igen, milyen vizsgálati képességekre számíthatunk tőle.

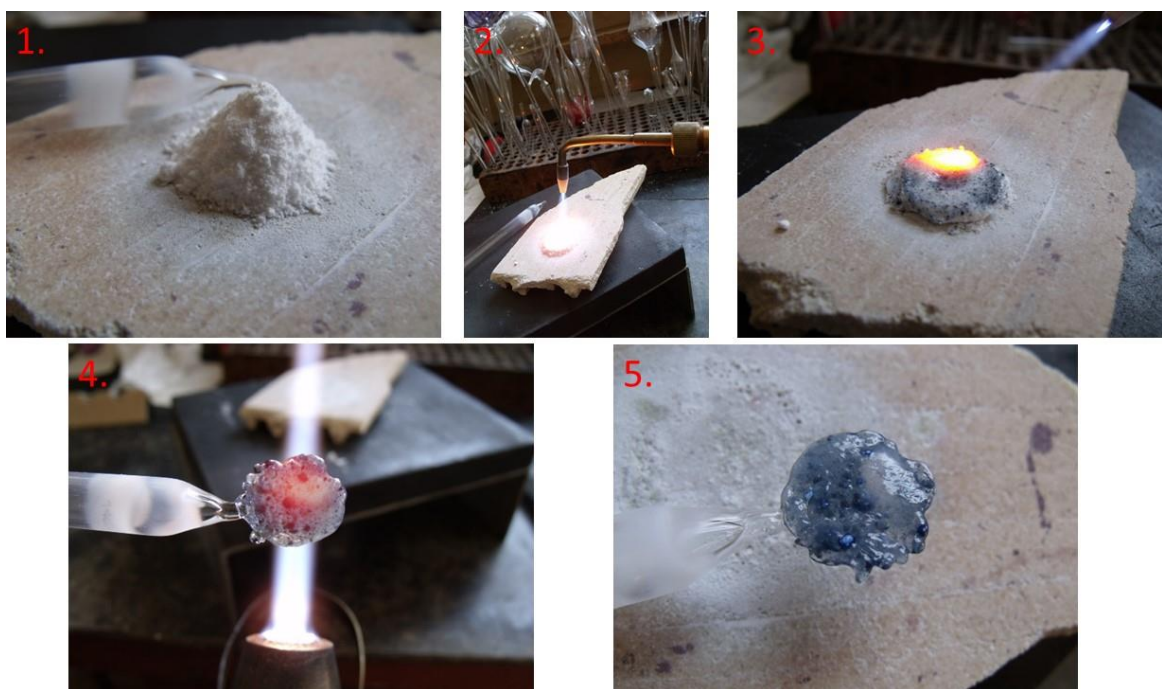
6.1 A probléma felvetése: lítium a szilikátiparban

A lítiumot a szilikátipar igen elterjedten használja olvadáspont csökkentésére, mechanikai szilárdság javítására, hőtágulási együttható beállítására valamint vezetőképes üvegek előállítására. Adagolása spodumen, lítium-oxid vagy -karbonát formájában történik. Közvetlen mérése a folyamatirányításban, minőségellenőrzésben nehézségekbe ütközik, ezért felmerült az igény egy azonnali választ adó, kvázi érintésmentes módszerre, amely igény szerint gyártósorba is integrálható. (Ld. bővebben: 3.6. alfejezet.)

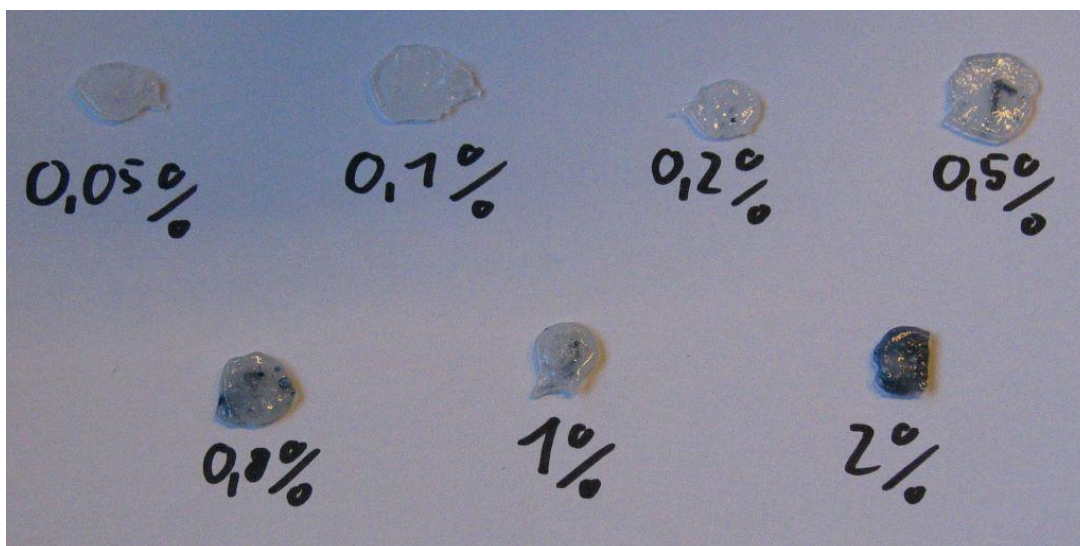
6.2 Útban a kalibrációs mintasorozat felé: kísérletek lítium-niobáttal

A kereskedelemben a kísérlet céljára alkalmas sorozatot nem találtam sem egységes kalibrációs mintasorozat, sem pedig egy megfelelő sorozatot kiadó egyedi üveg anyagok formájában, ezért első feladat ennek elkészítése volt. Első próbálkozásként tiszta kvarc port kevertünk lítium-niobáttal. Ezzel egy – spektroszkópiai szempontból – igen egyszerű mintasorozatot nyertem, hiszen csupán három komponenssel - szilícium, lítium és nióbium - kellett számolni, úgy, hogy az utóbbi kettő 1:1 arányban (atomszám) van jelen. Ebből egy 7 elemű kalibrációs mintasorozatot készítettünk: 0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,5%, 0,8%, 1% és 2% lítiumtartalommal (tömegszázalék). Az oxigén a levegőben is nagy koncentrációban megtalálható, így ezt a – szabad levegőn végzett - LIBS vizsgálatok szempontjából nem vettem figyelembe.

Ez a megoldás sok technikai nehézséget okozott, és csupán részleges sikert hozott. Az egyik fő gond a minták magas olvasztási hőmérséklete volt (1500°C), amit csupán külső kvarctechnikai műhelyben, nyílt hidrogénláng fölött tudtunk elérni. (6-1. ábra) A félig szilárd öntecseket kvarc és grafit szerszámokkal formázva homogén összetétel kialakításáról szó sem lehetett, ami szabad szemmel is jól látszott. (6-2. ábra)

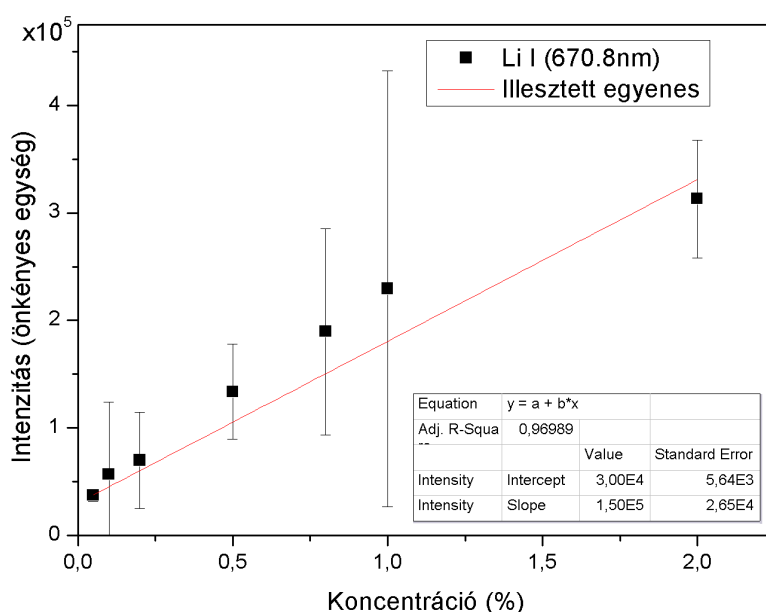


6-1. ábra: lítium-niobát-kvarc mintasorozat készítése: por, olvasztás nyílt lángon és a kész öntecs.



6-2. ábra: a kész lítium-nióbium-kvarc üvegpogácsák, szemmel is jól látszik az inhomogenitás.

Elvégezve a LIBS méréseket ezen a mintasorozaton tanulságos, egyszersmind biztató eredményeket kaptam. A kísérleti elrendezés részletes leírását ld. 6.4. rész.



6-3. ábra: kalibrációs görbe a lítium-niobátos mintákkal.

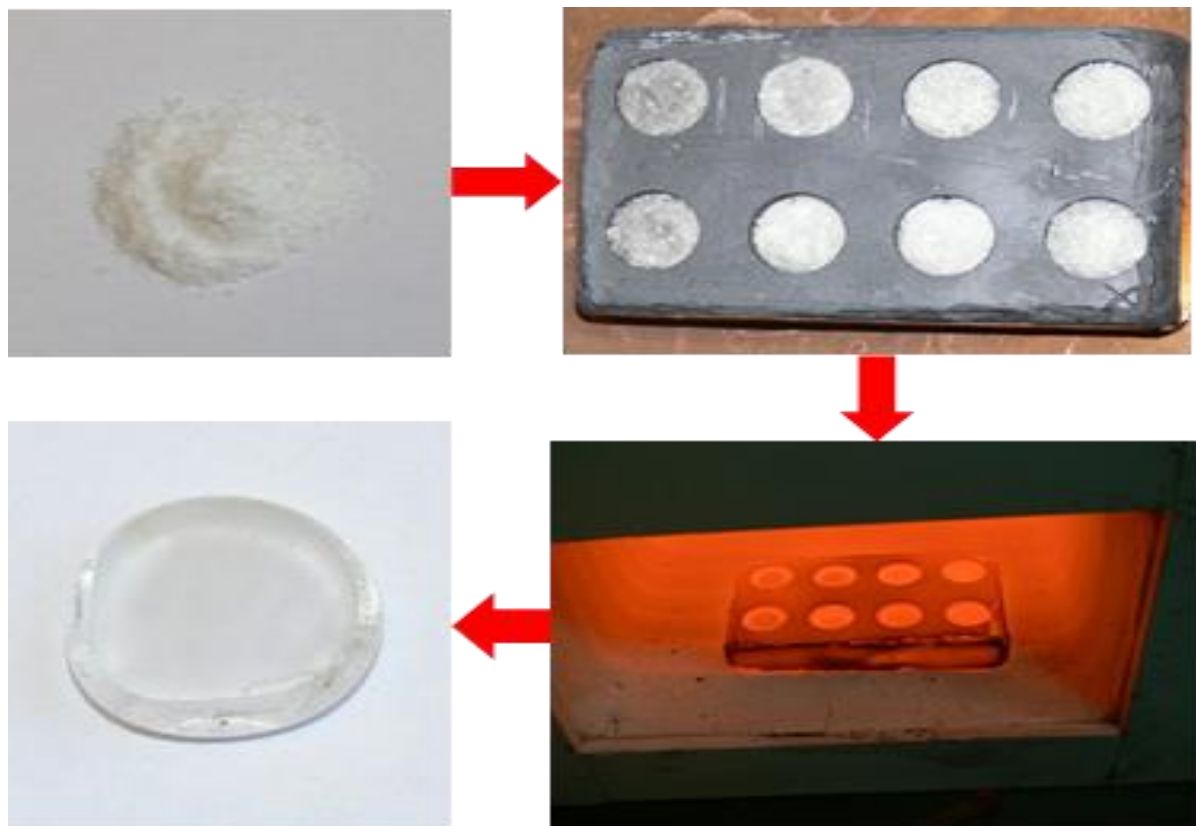
A mérésekből az alábbi következtetéseket vontam le, ami a további munka irányát kijelölte. Az összefüggés az intenzitás és koncentráció között létezik, a rendelkezésemre álló eszközökkel jól mérhető és valószínűleg lineáris; ugyanakkor a mérés kalibrációjához sokkal jobb minőségű mintasorozatra van szükség, így az elsődleges feladat ennek az előállítására. (Az illesztési paraméterek relatív hibája majdnem 20%.) Meg kell jegyezmem azt is, hogy az itt ismertetett eredményeken az adatok további feldolgozása (pl. intenzitások normalizálása) már érdemben nem segített, így ezt nem is tárgyalom. (Ennek fő oka, hogy a nagy szórásokat valószínűleg a minta inhomogenitása okozta, míg az intenzitás normalizálása elsősorban a plazma fluktuációiból adódó szórást tudja csökkenteni.)

6.3 Mintaelőkészítés: kalibrációs sorozat lítium-karbonát adagolásával

Lítiumot nem tartalmazó lágyüveghez (Schott AR típus, összetétel ld. 6-1. táblázat) lítium-karbonátot adagolva egy 8 elemű kalibrációs mintasorozatot nyertünk a lítium koncentrációjára (6-2. táblázat). Ennek előnye, hogy alacsony, már 800°C hőmérsékleten megolvadt, így a megfelelő üvegesedést az Atomfizika Tanszék technikájával is lehetett biztosítani. Az üveget először mozsárban porítani kellett, majd ehhez adagolni az eleve por formájában beszerezhető lítium-karbonátot. Az egyes minták tömege 10g volt, az adagoláshoz egy 1mg pontosságú Kern Tab mérleget használtam. Így a lítium-karbonát koncentrációjának abszolút hibájára $\pm 0,01$ tömeg% adódott. A poralakú, már készre kevert mintákat grafit tégelybe adagolva egy elektromos kemencében olvasztottam normál atmoszférán. Az 1000°C hőmérséklet és 2-4 óra hőkezelési idő egyenletes hőmérsékleteloszlást biztosított és a minták megfelelő üvegesedését. A mintagyártás utolsó lépése a minták felületének síkra csiszolása volt a vizsgálatok számára. (6-4. ábra)

Összetevő	Koncentráció (tömeg%)
SiO ₂	69,0
B ₂ O ₃	1,0
Al ₂ O ₃	4,0
Na ₂ O	13,0
K ₂ O	3,0
BaO	2,0
CaO	5,0
MgO	3,0

6-1. táblázat: az alapüveg összetétele (Schott AR típus, a gyártó közlése).



6-4. ábra: a mintaelőkészítés állomásai; sorrendben: 1. készre kevert üveg por, 2. grafit tégelyben hőkezelésre előkészítve, 3. hőkezelés közben (kb. 1000°C hőmérsékleten), 4. vizsgálatra kész üveg pogácsa.

Minta	Adalék	Ekvivalens koncentrációk		
Li ₂ CO ₃ (tömeg%, névleges)	Li ₂ CO ₃ (±0,01 tömeg%, tényleges)	Li (±0,002 tömeg%)	Li ₂ O (±0,004 tömeg%)	LiAl(SiO ₃) ₂ (±0,05 tömeg%)
0%	0,00	0,000	0,00	0,00
0,5%	0,52	0,098	0,21	2,61
0,8%	0,80	0,150	0,32	4,02
1%	1,06	0,199	0,43	5,33
1,5%	1,50	0,282	0,61	7,54
2%	1,98	0,372	0,80	9,95
2,5%	2,50	0,470	1,01	12,56
3%	3,07	0,577	1,24	15,43

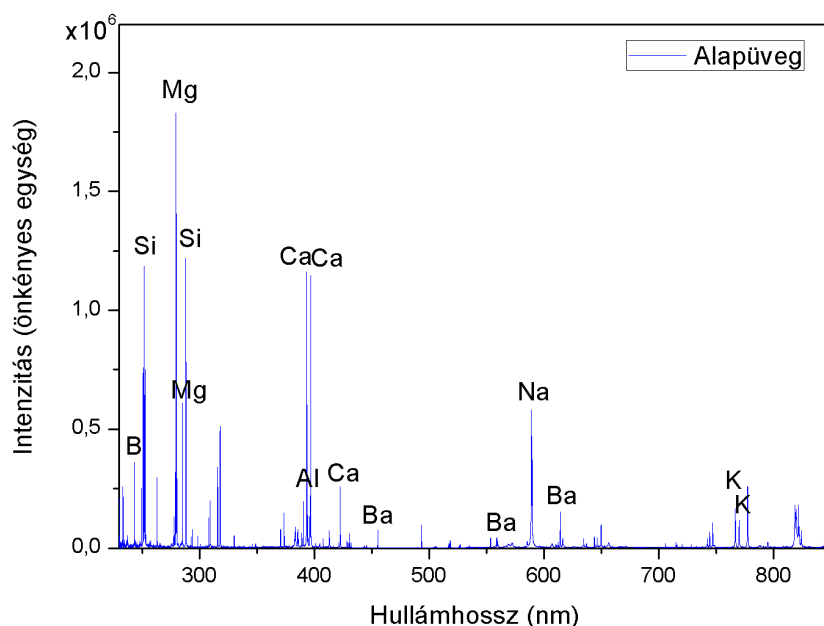
6-2. táblázat: a minták lítium koncentrációja a ténylegesen hozzáadott lítium-karbonát alapján; tájékoztatásul átszámítva egyéb, üveggyártásban használatos lítium-tartalmú szilikátipari nyersanyagokra (a számítás alapja, hogy az eltérő molekulatömegű vegyületekből mennyit kellene adagolni ugyanakkora fém lítium-tartalom eléréséhez).

6.4 LIBS vizsgálatok

A LIBS mérésekhez az Atomfizika Tanszék asztali készülékét használtam. A Quantel Brilliant Nd:YAG lézer alapharmonikusát használtam (1064nm hullámhossz, 350mJ energia és 20Hz ismétlési frekvencia; ettől jó jel/zaj viszonyt remélhetünk a minta elé fókuszált lézernyalábbal is, ld. 5-12. ábra) és az Andor Mechelle 5000 echelle spektrográfot iStar 734 ICCD kamerával 2µs hűtési és 5µs integrálási időt beállítva. Az üveg mintákat egy 3 tengelyes mintatartóra helyeztem a megfelelő felületi pásztázás és a reprodukálható mintavételi geometria biztosítása végett. A beeső nyalábot egy 40,3mm fókusztávolságú bikonvex lencsével fókuszáltam, a minták felületét 1mm-rel a fókuszpont mögött helyeztem el. Valamennyi mintának 10 különböző pontján végeztem el a mérést, a minták esetleges inhomogenitásából adódó hibát csökkentendő. Minden egyes ponton 20 tisztító lövés után (melyek spektrumát nem rögzítettem) 100 egymást követő lövés spektrumait integráltam. A színképvonalak intenzitásainak szórásai a különböző pontokban felvett spektrumokból adódtak. A foltméret 0,6mm volt (a kráterátmérőkből becsülve), amiből a besugárzás értéke 130J/cm²-nek adódik. A méréseket szabad levegőn végeztem.

6.5 Eredmények

Az 6-5. ábra látható a (lítiumot nem tartalmazó) alapüveg LIBS spektruma, melynek elemi összetételét (a gyártó adatai alapján, ld. 6-1. táblázat) a 6-2. táblázat foglalja össze. Látható, hogy a legnagyobb koncentrációban jelenlévő (fémes) összetevő a szilícium. További összetevők a nátrium, kalcium, magnézium, kálium, alumínium és bór, melyek a LIBS spektrumon (ld. 6-5. ábra és 6-3. táblázat) mind egyértelműen azonosíthatók.



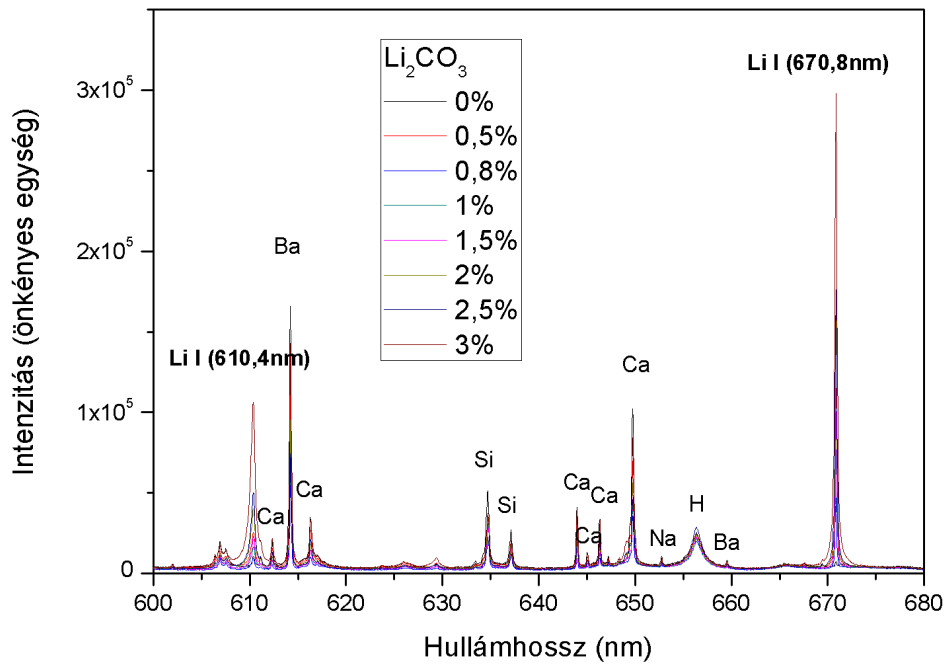
6-5. ábra: alapüveg LIBS spektruma, jelölve az üveg főbb összetevőit.

Elem	Koncentráció (at%, teljes anyag)	Koncentráció (at% csak fémek)	Legintenzívebb színképvonal(ak)	Intenzitás (önkéntes egység)
Si	24,0%	59,9%	Si I 288,2nm	$1,22 \times 10^6$
B	0,6%	1,5%	B I 249,8nm	$2,51 \times 10^5$
Al	1,6%	4,1%	Al I 309,3nm / 396,1nm	$1,99 \times 10^5$ / $2,22 \times 10^5$
Na	8,7%	21,9%	Na I 589,0nm / 589,6nm	$5,80 \times 10^5$ / $4,72 \times 10^5$
K	1,3%	3,3%	K I 766,5nm / 769,9nm	$1,67 \times 10^5$ / $1,18 \times 10^5$
Ba	0,3%	0,7%	Ba I 553,5nm	$4,23 \times 10^4$
Ca	1,9%	4,7%	Ca II 393,3nm / 396,8nm	$1,16 \times 10^6$ / $1,15 \times 10^6$
Mg	1,6%	3,9%	Mg II 279,6nm / 280,3nm	$1,83 \times 10^6$ / $1,41 \times 10^6$

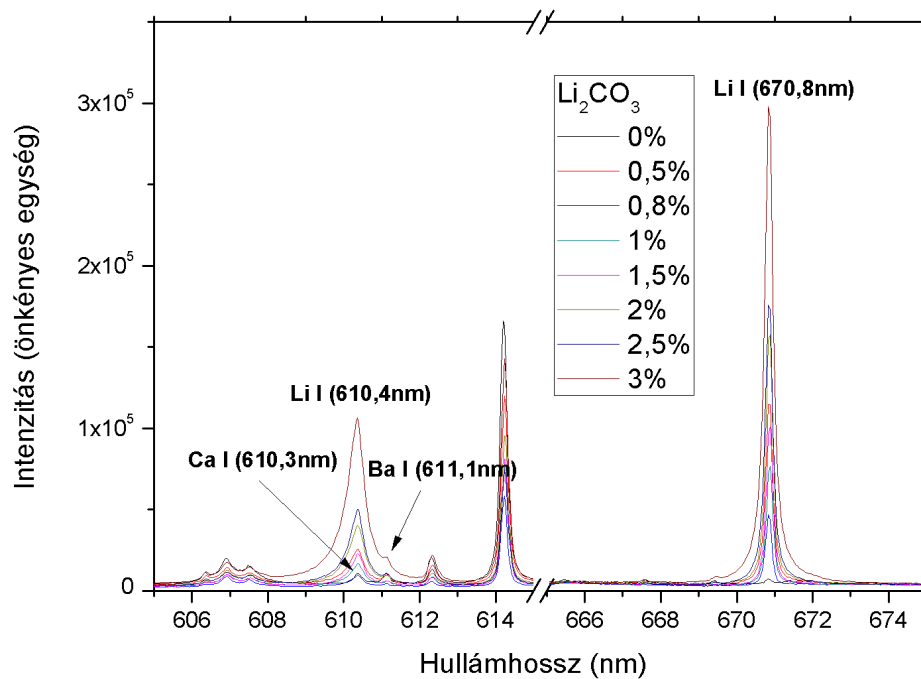
6-3. táblázat: az üveget alkotó fémek koncentrációja atomszázalékban a teljes anyagmennyiségre, ill. csak fémekre vonatkoztatva. (Az 6-1. táblázatban megadott adatok alapján számítva.) Az intenzitások az 6-5. ábráról leolvasott értékek.

A mérések során felvett LIBS spektrumok vizsgálata megerősíti azt az előzetes feltevést, hogy a lítiumnak két színképvonala van, amely az itt előforduló koncentrációkban jól detektálható, és ezáltal alkalmas lehet a lítium kimutatására. Ezek 610,4nm-nél és 670,8nm-nél jelentkeznek. Az előbbi kevésbé intenzív, ráadásul alig 0,1nm távolságra található a kalcium 610,3nm-es vonalától, ami messze belül van a LIBS technikában megszokott kiszélesedéseknek. Ilyen módon a 670,8nm-es vonal ígéretesebb a vizsgálataink számára, nagyobb pontosságot és jobb kimutatási határt remélhetünk

tőle. Ez általában igaz a LIBS technikára, hogy olyan intenzív színeképvonalakat érdemes a vizsgálatokhoz választani, melyeket nem zavarhatnak más elemek vonalai.

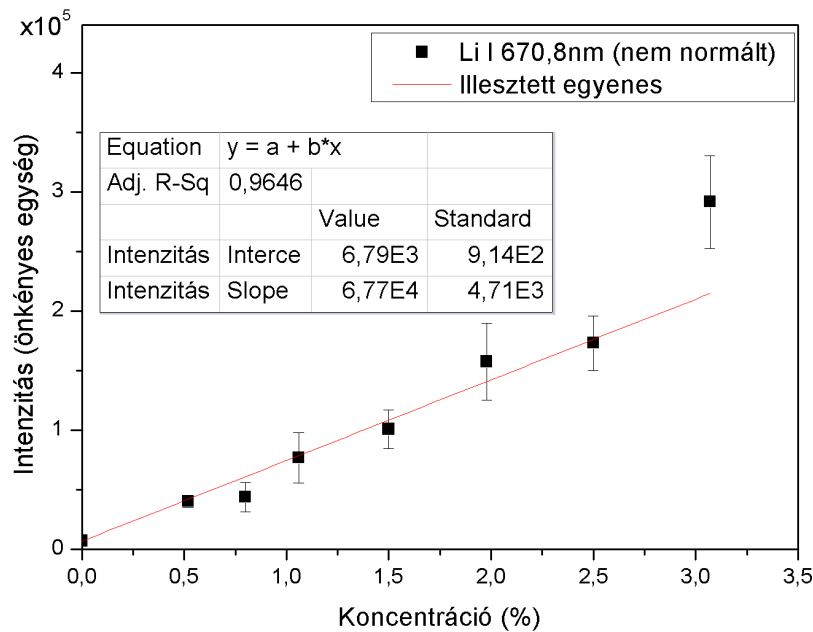


6-6. ábra: a 600-680nm-es spektrális tartomány, ahol a lítium két fő színeképvonala jelentkezik.



6-7. ábra; a 610,4nm-es és 670,8nm-es színeképvonalak vonalak és környezetük kiemelve a 600-680nm-es spektrális tartományból.

A 6-8. ábra mutatja a nyers 670,8nm-es színeképvonal intenzitásainak egyenesilleszkedését. Egy kiszóró pont van 3% koncentrációnál, egyébként az illeszkedés jó.



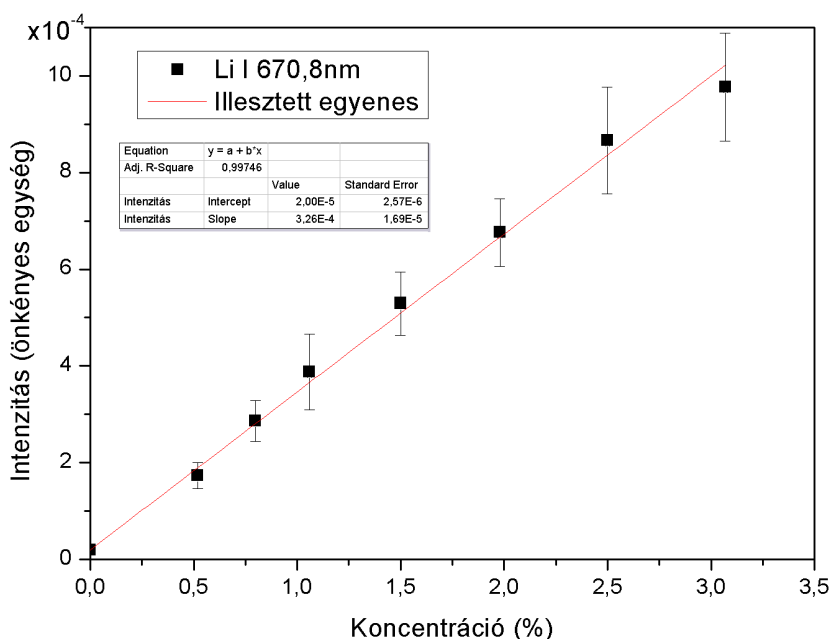
6-8. ábra: a 670,8nm-es nyers intenzitások és a rájuk illesztett egyenes. Az egyenes illeszkedés szemmel látható, egy kiszóró pont van a plazma nagyobb fényessége miatt.

A LIBS plazmák legtöbbször meglehetősen instabilak, tulajdonságaik (fényesség, hőmérséklet, ionizáció stb.) erős véletlen fluktuációkat mutatnak, ami jelen van a színeképvonalak intenzitásában is. Ez a hatás nagymértékben csökkenthető, ha az intenzitást valamilyen az adott színeképvonaltól kvázi független referenciához viszonyítjuk, ami lehet valamilyen erre alkalmas színeképvonal intenzitása vagy a plazma fényessége (akár egy fotodiódával mérve). Én itt célszerűségi okokból az összfényességet választottam a mérési tartományban a spektrográffal mérve.

$$I_{\text{össz}} = \int_{230\text{nm}}^{850\text{nm}} I_{\text{nyers}} d\lambda$$

$$I_{\text{norm}} = I_{\text{nyers}} / I_{\text{össz}}$$

A 670,8nm-es vonal – az imént tárgyalt módon - normált intenzitásának függését a lítium koncentrációjától a 6-9. ábra láthatjuk, az értékek igen jó korrelációt mutatnak. A javulás a nem normált intenzitás illesztéséhez képest (6-8. ábra) szemmel látható.



6-9. ábra: a lítium 670,8nm-es színekvonalának intenzitása a koncentráció (lítium-karbonát) függvényében. Az illeszkedés igen jó, a regressziós állandó $R^2 = 0,997$.

A kétkomponensű rendszer (alapüveg + lítium-karbonát) kalibrációs görbéje kiválóan illeszkedik egy egyenesre $R^2=0,997$ regressziós állandóval. Ez a jó korreláció a teljes vizsgált koncentrációtartományra jellemző, a kvantitatív analízist nem csak megvalósíthatóvá teszi, hanem kényelmessé és megbízhatóvá is. A relatív hibája a koncentrációmérésnek $\pm 5\%$ -nak adódik, ami a vizsgált tartomány tetején (3% koncentrációnál) 0,15 tömeg% abszolút hibának felel meg lítium-karbonátra vagy 0,06 tömeg%-nak lítium-oxidra számítva. A hiba oka a mért intenzitások külön-külön 10% körüli szórása (normálás után). Ez nagyobb részt a minták inhomogenitására vezethető vissza, ami kifinomultabb mintaelőkészítő eljárással javítható, úgymint magasabb hőmérséklet, szabályozott atmoszféra stb. A kimutatási határ, 3σ -t alapul véve, 1,3ppm fém lítiumnál, ill. 7ppm lítium-karbonátnál. Ez megfelel a LIBS lítiumra vonatkozó szokásos képességeinek. (v. ö. 3-1. táblázat) Ez az érték egyébként többféleképpen is javítható: egyrészt kétpulzusú LIBS alkalmazásával a berendezés árát és összetettségét növelve vagy egy nagyobb felbontású, ámde kisebb spektrális átfogású spektrográf alkalmazásával, ami a vizsgálati lehetőségek átfogó jellegét rontja. Azonban már így is a kvantitatív vizsgálat határa is (10σ -val számolva) 9,4ppm lítium-oxidnak adódik.

Érdemes azonban itt figyelembe venni, hogy a lítiumot most nem nyomelemként vizsgáljuk, hanem ipari alkalmazás céljából. Már folyasztszerként is legalább 0,1 tömeg% arányban kell adagolni (lítium-oxidot) az üveg alapanyagba az üveg tulajdonságainak módosítása végett, más céllal alkalmazva pedig jóval nagyobb arány válhat szükségessé. Ez jó százszorosa az előbb számolt határértéknek, így azt kell mondjam, a fent leírt kísérletben elért sarokszámok megfelelnek a szilikátipar általános igényeinek.

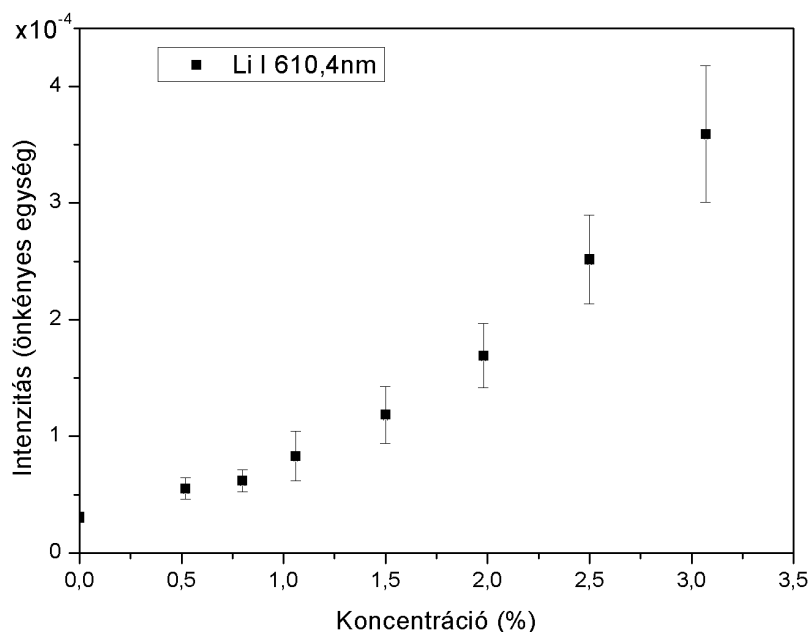
6.6 Új tudományos eredmények

Tézispont 2: Igazoltam, hogy a LIBS módszer alkalmas lítium kvantitatív analízisére szilikátüvegekben. Saját készítésű mintasorozat segítségével kalibráltam a mérést, és meghatároztam a lítium kimutatási

határát, valamint a kvantitatív analízis pontosságát. A lítium 670,8nm-es színeképvonalának intenzitás-koncentráció függésére illesztett egyenes alapján a kimutatási határ 1,3ppm. [T2]

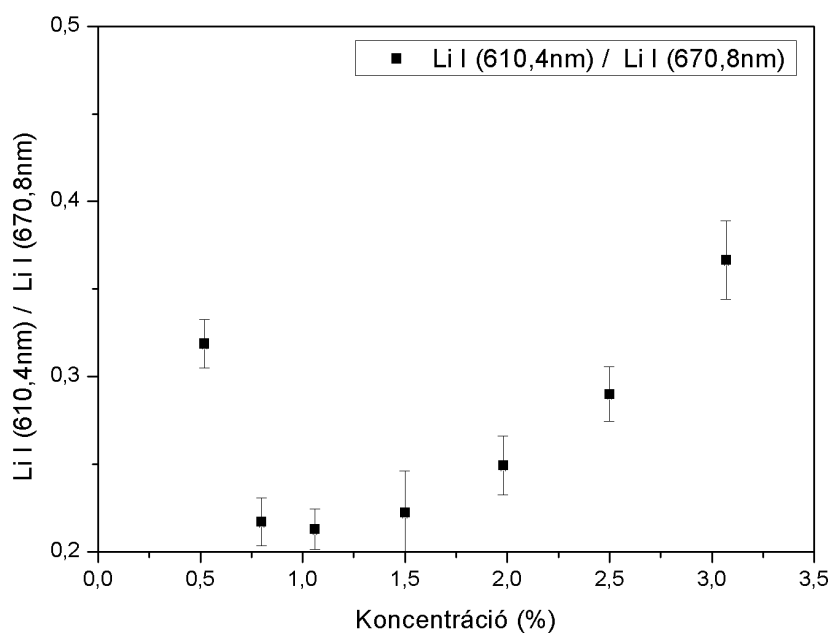
6.7 Kitekintés

Ahogy az eredmények összefoglalása során már említettem, a semleges lítiumnak van egy második jellegzetes színeképvonala is, mely 610,4nm-nél jelentkezik. Intuitíve ez kevésbé előnyös a koncentráció meghatározásához, mivel kevésbé intenzív, és átfed a kalcium 610,3nm-es vonalával. (Valójában a különbség még kevesebb is köztük 0,1nm-nél, ami LIBS körülmények között nagyon nehezen felbontható, már ha egyáltalán.) Ezért, ill. természetesen a spektrumok előzetes vizsgálata alapján is, a koncentrációmérést a 670,8nm-es csúcsra alapoztam. Egy pillantást azonban érdemes erre a második csúcsra is vetni. (6-10. ábra)



6-10. ábra: a Li I 610,4nm-es színeképvonalának intenzitása a koncentráció függvényében

A 6-10. ábra alapján levonhatunk néhány egyszerű következtetést a színeképvonal viselkedéséről. Mindenekelőtt a Ca I 610,3nm-es színeképvonal jelenléte tényleg zavarja a vizsgálatot, kis koncentrációknál (1% lítium-karbonát alatt) ez a csúcs aligha alkalmas analízis céljára, ill. nagyon bizonytalan eredményekre számíthatunk.



6-11. ábra: a két vizsgált lítium színekpvonala aránya a koncentráció függvényében.

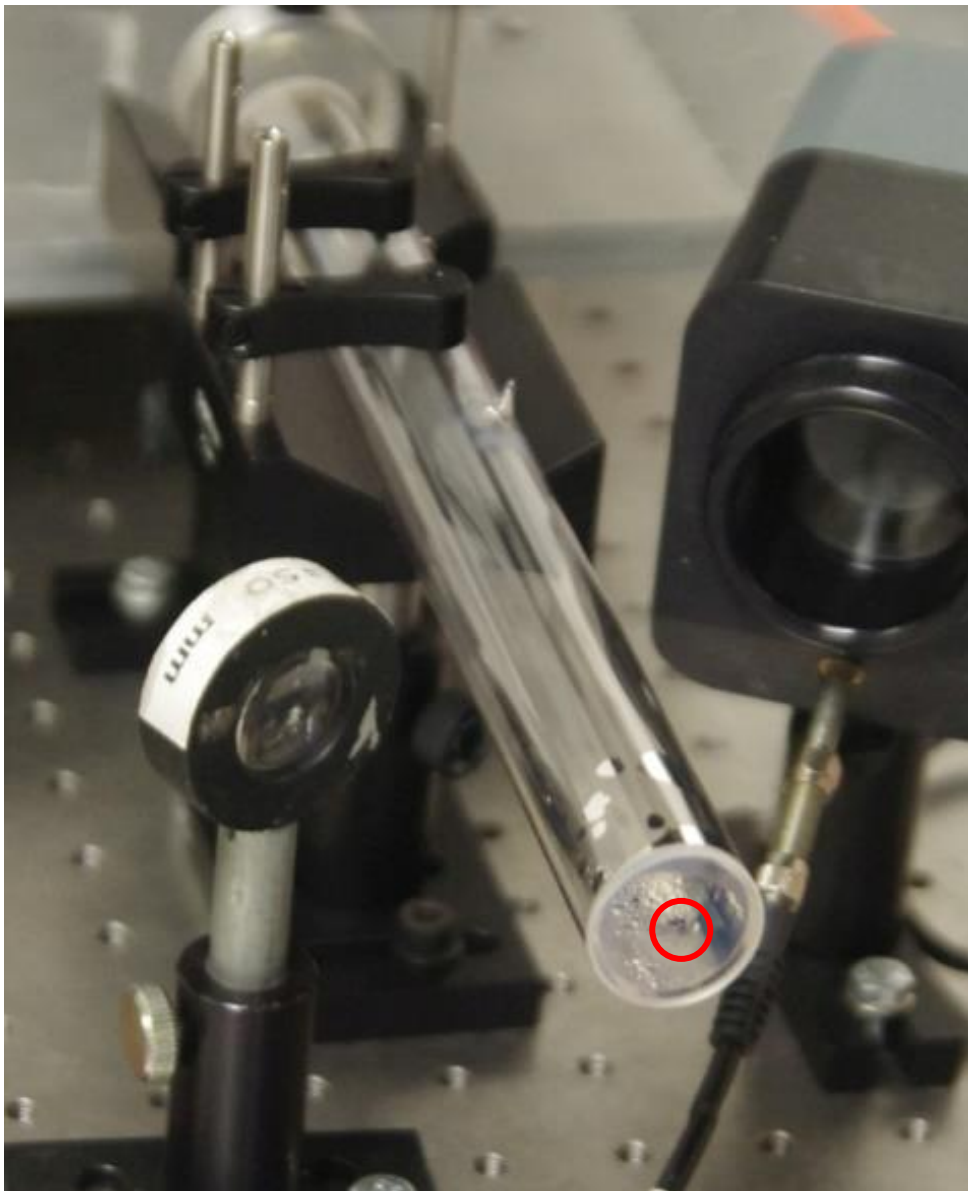
A két lítium színekpvonala arányát vizsgálva is megerősítést nyer, hogy a 610,4nm-es színekpvonala intenzitása keresztthatásokkal terhelt, regressziós analízisre kevésbé alkalmas. (6-11. ábra) Ez a megfigyelés egybevág az irodalmi bevezető 3.3. alfejezetében is tárgyalt megállapításokkal, ahol az irodalom a kalcium jelenlétére – ill. hiányára – vezeti vissza a lítium 610,4nm-es csúcsának kvantitatív analízisre való alkalmazhatóságát. [119], [121] Mivel az én mintáim kalciumban gazdagok, a 610,4nm-es csúcsot célszerűbb figyelmen kívül hagyni. (6-1. táblázat és 6-3. táblázat)

7 Rubídiumgőz cella lézeres tisztítása

Kutatásaim tárgya plazma keltéséhez használt rubídiumgőz cellák belső falán kialakult, ismeretlen eredetű réteg vizsgálata és eltávolítása volt.

7.1 A rubídiumgőz cella és rendeltetése

A Wigner Kutatóközpont és a BME Atomfizika tanszék közötti – LIBS és Raman spektroszkópiák együttes alkalmazását célzó - kutatási együttműködés keretében kaptam egy használt rubídiumgőz cellát. A cellát korábban a Lézeres Részecskegyorsító Technológiák kutatócsoport rubídiumplazma valós idejű diagnózisát célzó kísérletekben alkalmazták, ahonnan az – egyik – optikai ablak elszíneződése miatt ki kellett szerelni. Maga a cella egy 2,5cm átmérőjű üvegcső, mely két optikai minőségű kvarc ablakban végződik (ld. 7-1. ábra).



7-1. ábra: a rubídiumgőz cella vizsgálatra készen, bekarikázva a problémás terület

A plazmadiagnosztikai kísérletek során a rubídiumgőz sűrűségét a hőmérséklet beállításával szabályozták. A plazmát egy Coherent Legend Ti-zafír lézert keltette, mely 800nm hullámhosszon, 1kHz ismétlési frekvenciával, 40fs-os impulzushosszal dolgozik, és maximum 4mJ energiára képes. A

lézernyalábot a már említett optikai ablakokon keresztül a cella tengelyirányában csatolták be, a lézertény cellán átjutó részét nyalábblokkoló fogta fel. [277] Az elszíneződés a kilépő ablakon jelentkezett. (7-2. ábra)

7.2 A cellaablak meghibásodása, a vizsgált hibás minta jellemzése

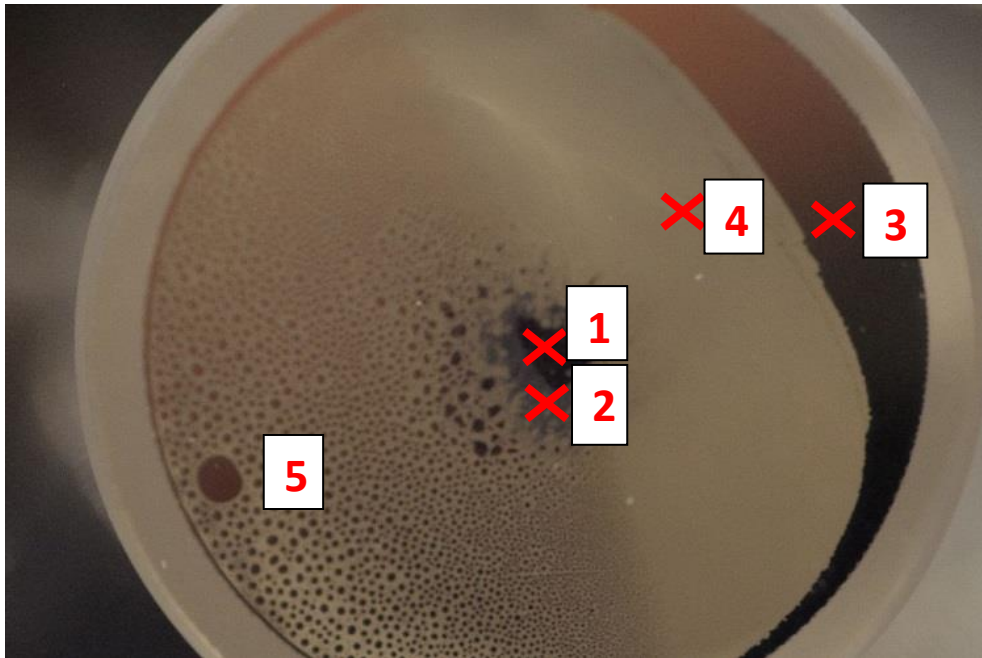
Egy új cella kvarcablakai optikailag nagy, mondhatni a kvarcra jellemző, ideális áteresztőképességgel ($T=92\%$) rendelkeznek. A használat során a cella kilépő ablakán homályos, szürke felület jelenik meg, mely helyenként elfeketedik, és az áteresztőképességet ott egyre inkább lerontja, míg a cella használhatatlanná nem válik (7-2. ábra).



7-2. ábra: Meghibásodott rubídiumgőz cella vázlata

Mivel a cella a kísérletek egyik központi eleme volt, és cseréje a plazmakutatás szempontjából komoly költségeket és idővesztéseket jelentett, előtérbe került egy felújítási technológia kifejlesztése. Ehhez két feladatot kellett megoldani, a keletkező réteg tulajdonságainak meghatározását és egy alkalmas tisztítási technológia megvalósítását. Ezért a meghibásodott cellák rétegének vizsgálatát kezdeményeztük.

Optikai szempontból egy hibás cella ablakán (7-3. ábra) négy különböző, jól definiálható területet lehet definiálni a tiszta, áteresztő felületrészekkel (7-3. ábra 4. jelölés) szemben. A fémes és vörös színű területeken fém rubídium folytonos réteggént (az ablak jobb szélén, 7-3. ábra, 3. jelölés), vagy másutt cseppek formájában (7-3. ábra baloldal, 5. jelölés) csapódott le. Ezek a felületek semmiképpen sem befolyásolják a cella működését, hiszen használat közben – a cella hőmérsékletével szabályozva - a rubídium gőzfázisba kerül (ld. 7.1. rész), és működés közben nincsenek jelen az üvegfelületeken. Ezen felül megfigyelhető egy alaktalan elszíneződés az ablak középső területein, mely egy matt fekete részből (7-3. ábra, 1. jelölés), valamint annak szürke udvarából (7-3. ábra, 2. jelölés) áll. A fekete réteg anyaga üzemi hőmérsékleten sem kerül gőzfázisba, hanem az ablakon maradván rontja a cella működését. A réteg anyagi összetételét a 7.5. részben részletesen tárgyalom.



7-3. ábra: a rubídiumgőz cella kilépő ablakának képe jelölve az egyes régiókat: fekete elszíneződés (1), szürke elszíneződés az előbbi udvarában (2), kondenzált rubídium összefüggő réteggként (3) és cseppek formájában (5), valamint a tiszta optikai felület (4).

7.3 Lézeres tisztítás

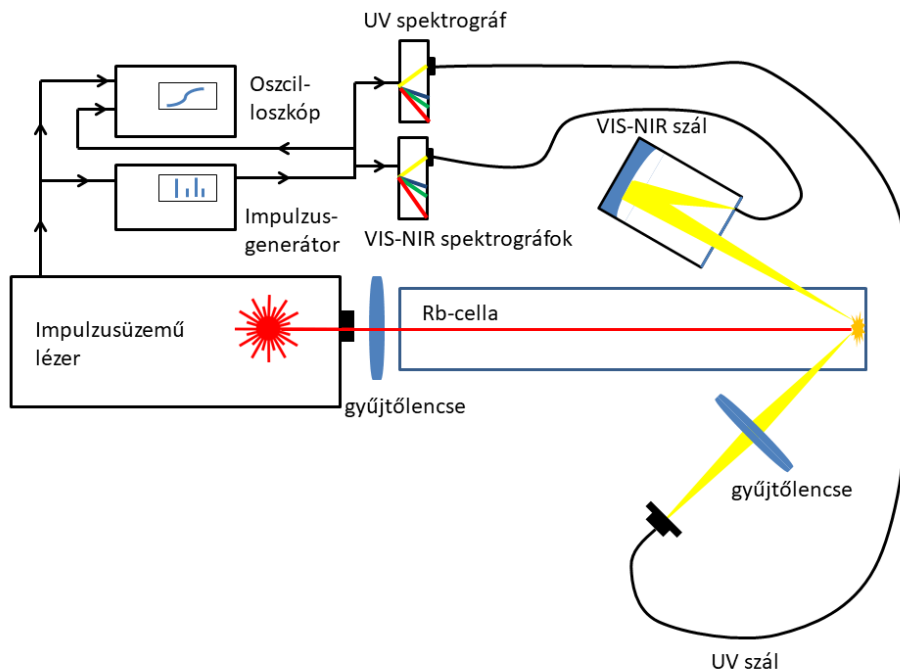
A cella szennyeződésének optikai vizsgálata alapján felmerült bennem a lézeres tisztítás lehetősége. Ennek lényege azon a felismerésen alapul, hogy ha a cella közepén található fekete és szürke rétegeket megfelelően nagy intenzitású és frekvenciájú lézeres impulzusoknak vetjük alá, akkor ezeket a rétegeket a lövésszám alkalmas megválasztásával, a felületen pásztázva, kontrolláltan (LIBS) leporlaszthatom. Ehhez viszont a rétegeket a cellatér felől kell megvilágítani, hogy az üveglak ne sérüljön. A megoldás az, hogy az intakt ablakon keresztül, a réteg elé, a cellán kívül elhelyezett, nagy fókusz távolságú lencse segítségével plazmát keltek, ami a réteg ablációjához vezet, miközben a hordozó sértetlen marad. Ehhez a kráterképződés vizsgálataimnál szerzett tapasztalataimat (5. fejezet) használtam.

A lézeres tisztítást gyakorlatilag az alábbi eszközökkel és paraméterekkel valósítottam meg. Az elszíneződött felületeken a tisztítást a Quantel Brilliant Q-kapcsolt Nd:YAG lézerrel hajtottam végre, annak alapharmonikusát (1064nm) használva. Az impulzus hosszúsága 3,2ns volt (félérték szélesség). Több energiát is kipróbáltam, óvatosan növelve az energiát 50mJ-ról 350mJ-ra (ami a kísérletben szereplő lézer maximális energiája), amit a Q-kapcsolás és a pumpáló lámpa közti késleltetési idő állításával értem el. A lézernyaláb profilja Gauss volt 5mm átmérővel. A lézernyaláb a cella intakt ablakán lépett be, és egy 295mm fókusz távolságú lencse (a cellán kívül elhelyezve) fókuszálta 1mm-rel a szennyezett felület elé, vagyis az ablak belső felületére. (7-4. ábra) Ennek az elrendezésnek a célja elsősorban a minta hőterhelésének csökkentése volt megakadályozandó a mikro-repedések (5. fejezet) keletkezését, ami ebben a kísérletben a minta megsemmisülését okozhatta volna. Ugyanezen oknál fogva a lézert egylövéses üzemmódban használtam.

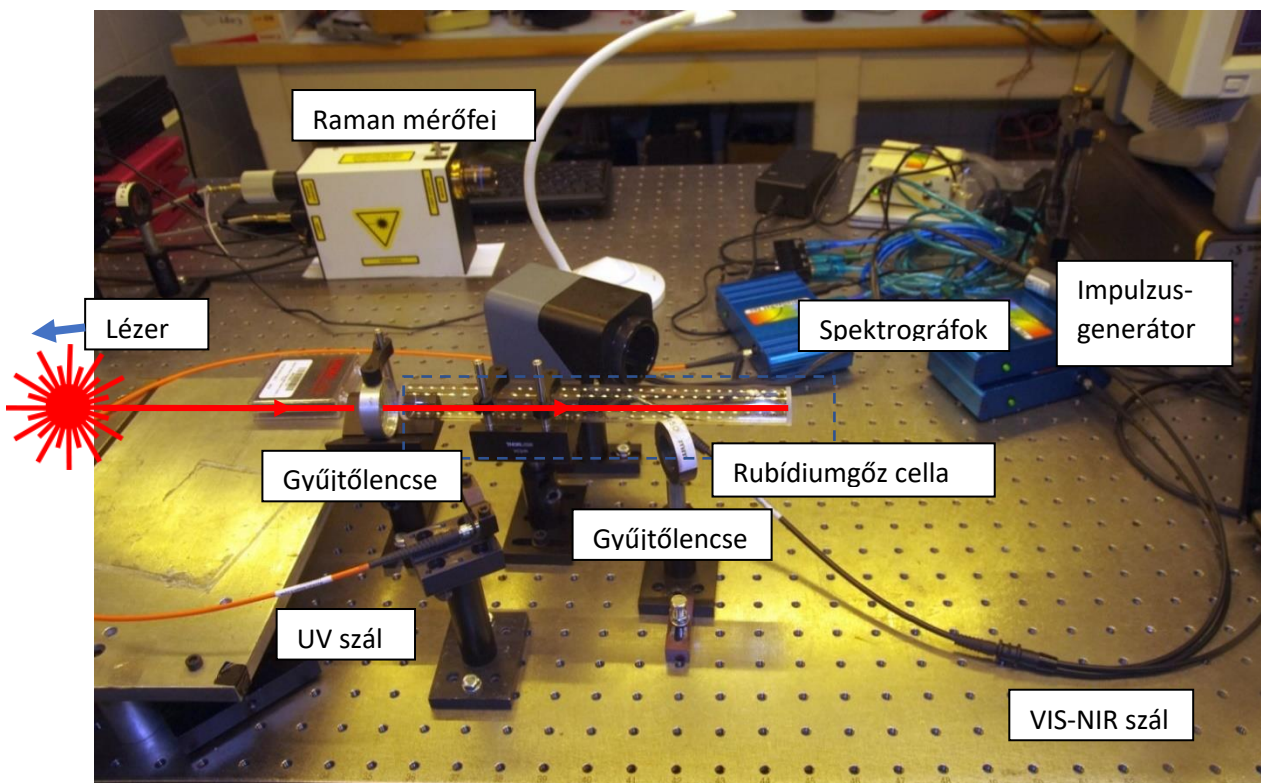
A besugárzást $400\text{J}/\text{cm}^2$ -nek számoltam ($1,25 \times 10^{11}\text{W}/\text{cm}^2$ intenzitás), ideális fókuszálást feltételezve 50mJ nyalábenergiával, 295mm fókusz távolsággal, 5mm nyalábátmérővel és 1mm defókuszálással. Ugyanez 350mJ energiával (az a maximum) kb. $3\text{kJ}/\text{cm}^2$ besugárzást ($9 \times 10^{11}\text{W}/\text{cm}^2$). Ezek az értékek legtöbbször elegendőek gyenge mikroplazma létrehozásához. A plazma keltette sokk hullám javítja a tisztítás hatékonyságát, míg az emisszióját LIBS vizsgálathoz lehet felhasználni.

A besugárzott felület merőlegesen helyezkedett el a lézernyalábra. A minta 2D pásztázását manuális mintamozgatóval valósítottam meg állandó (1mm-es) defókuszálással a felület egy pontjára csak egyszer lőve.

StellarNet BlueWave kompakt Czerny-Turner spektrográfokat állítottam be az esetleges mikroplazma sugárzásának elemzésére javítandó a tisztítási folyamat megértését és ellenőrzését. (7-5. ábra)



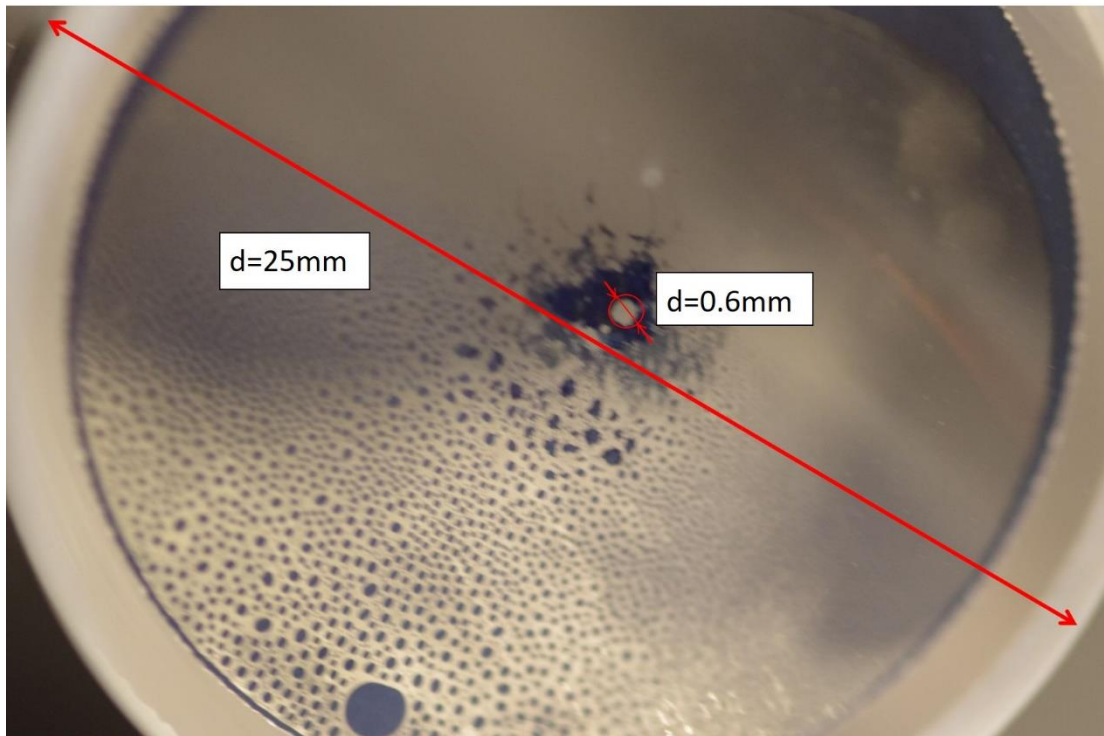
7-4. ábra: kísérleti elrendezés vázlatja (fénykép: 7-5. ábra)



7-5. ábra: a lézeres tisztítás kísérleti elrendezése fényképe (vázlat: 7-4. ábra)

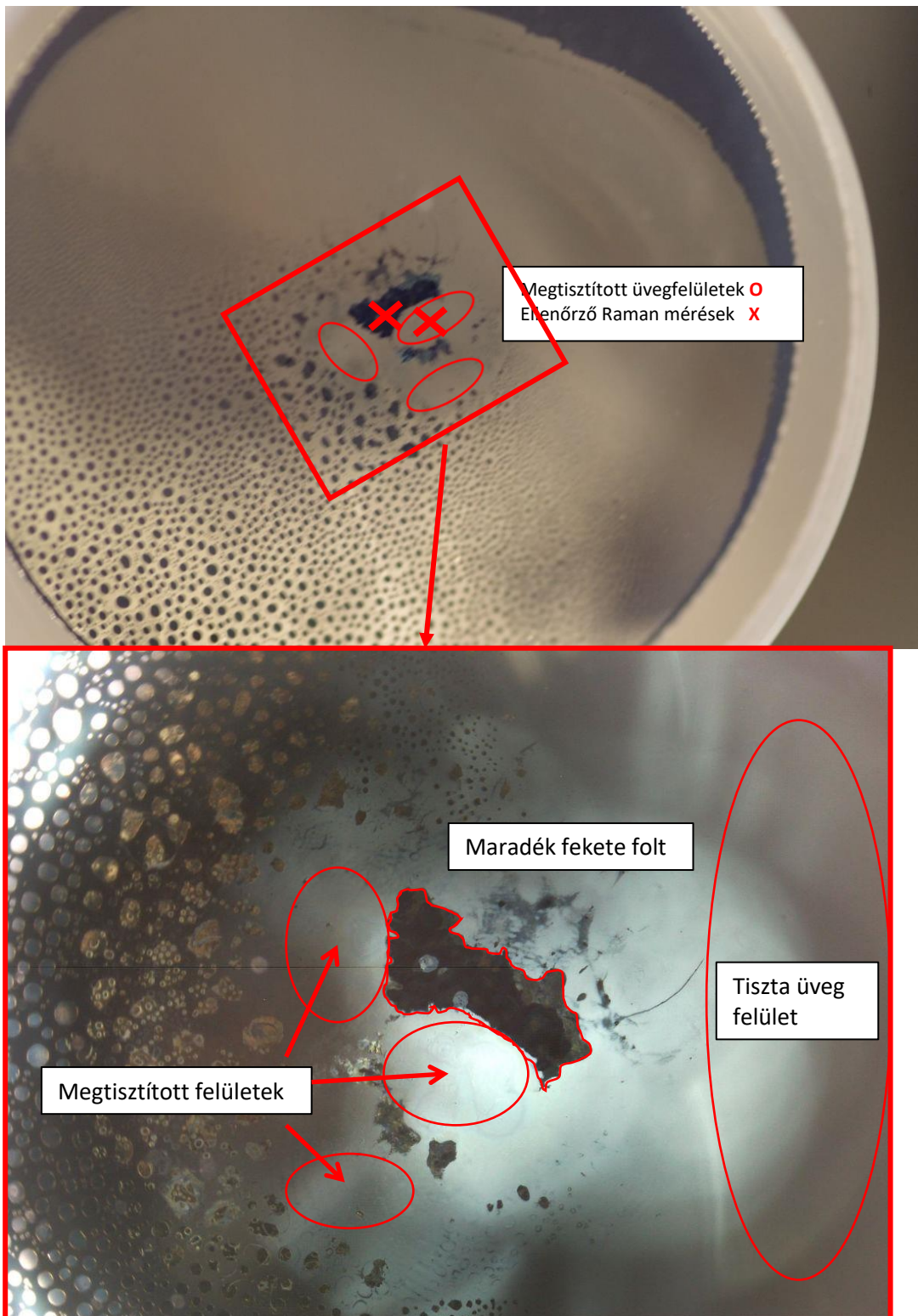
7.4 A tisztítás eredménye, a szennyeződés eltávolítása

A tisztítandó minta elfeketedett helyén (7-3. ábra, az 1. pont) a minimális energiát alkalmaztam. Ez elegendőnek bizonyult az ablak átlátszóságának helyreállítására egy 0,6mm átmérőjű folton (7-6. ábra).



7-6. ábra: A rubidiumgőz cella kilépő ablaka az első tisztító lövés után. A fekete lerakódás egy, a fókusz körüli 0,6mm átmérőjű körben eltűnt, egyéb változás nem észlelhető.

Az ablakon magán semmilyen károsodást nem figyeltem meg, így fokozatosan növeltem a besugárzás értékét a minimális értéktől a maximálisig (kb. $3\text{kJ}/\text{cm}^2$, ld. előbb). A besugárzás hatására az ablak elszíneződése megszűnt, és újra átlátszóvá vált. Az intakt és a megtisztított felületek között semmilyen különbség nem látszott, még mikroszkópos vizsgálattal sem. (7-7. ábra) Azonban a folyamat során mikroplazmát nem sikerült megfigyelni.



7-7. ábra: A Rubídiumgőz cella a tisztítás után. A lerakódás egy részét további mérések céljából meghagytam. X jelöli (fent) az ellenőrző Raman mérések helyét.

Tekintve azonban, hogy az ablak anyaga (a szennyeződés eltávolítását követően) gyakorlatilag teljesen átlátszó az 1064nm-es hullámhosszon, az elnyelődött energia csupán csekély hányada a nyaláb összesített energiájának. Ez, amellett, hogy a mintát kímélte, azzal járt, hogy plazma nem jött létre, és így LIBS vizsgálatot sem lehetett a tisztítással egybekötve végezni.

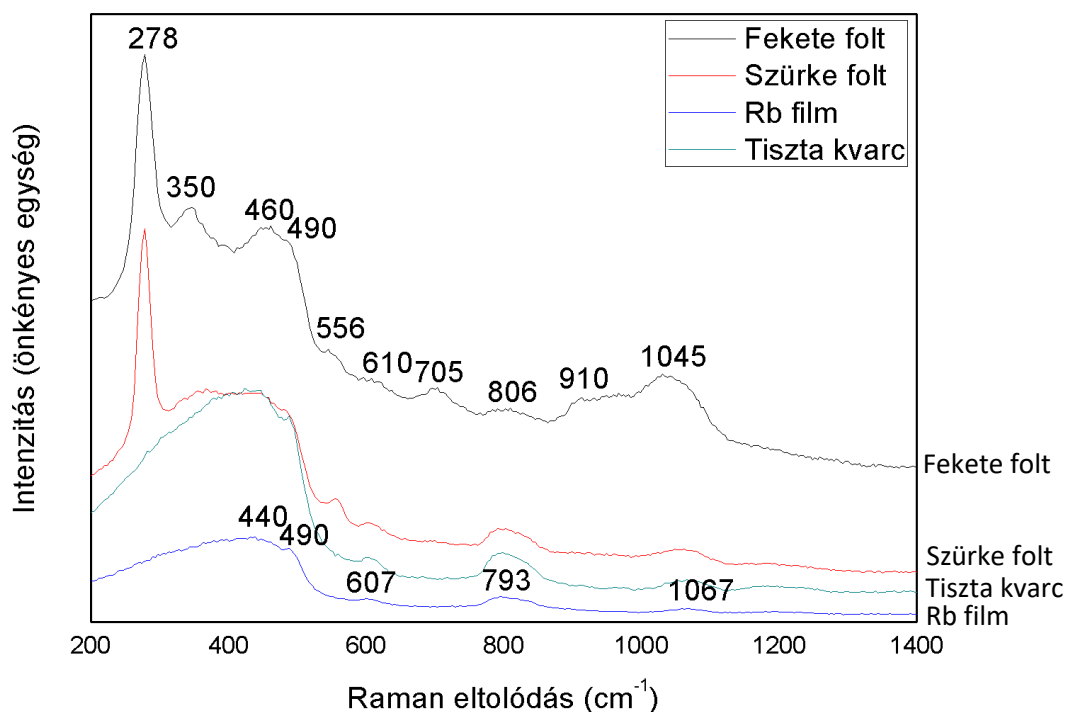
A felületről eltávolított anyag valószínűleg elbomlott, de erre vonatkozó méréseket nem tudtam végezni. Az 7-7. ábra szereplő maradék réteget („maradék fekete folt”) az ellenőrző mérések céljára hagytam meg. A tisztítás után itt történtek Raman mérések.

Ugyanakkor az eljárás, amit kidolgoztam, valószínűleg alkalmas más gyengén kötődő felületi rétegek eltávolítására is kvarc, esetleg üveg hordozóról. A besugárzás paramétereinek gondos megválasztásával biztosítható a hordozó sértetlensége, optikai üvegeknél vigyázni kell a hullámhosszal, és olyan beállítást választani, hogy a hordozónak a lehető legnagyobb transzmittanciája legyen a lézersugárzásra. A felület elé fókuszálást mindenképpen javaslom a hordozó kímélése végett. Szerencsés esetben – pl. levegőn alkalmazva – a tisztítással egyidőben LIBS vizsgálat is végezhető, ami többek között egy ismeretlen réteg azonosításánál hasznos segítséget jelent.

7.5 Rétegösszetétel meghatározása, Raman vizsgálatok

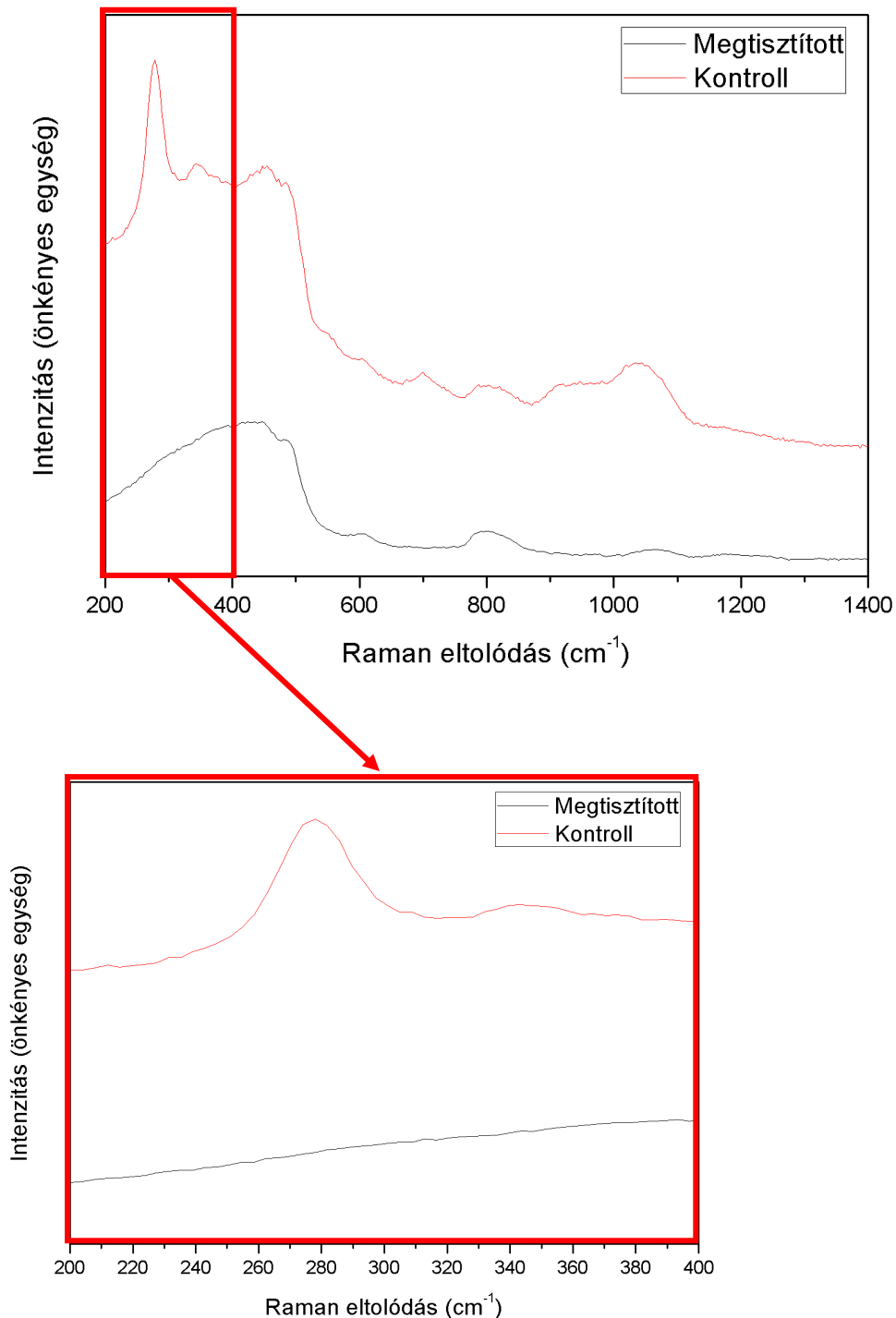
A Raman spektroszkópiai vizsgálatokat egy Horiba Jobin Yvon hordozható mikro-Raman berendezéssel végeztük. Az 532nm-es gerjesztő nyalábot kívülről fókuszáltuk egy 50-szeres Nikon objektívvel az optikai ablak különböző pontjaira (7-3. ábra és 7-7. ábra), ott a belső felületre. A Raman spektrumokat 200-1400 cm^{-1} tartományban vettük fel 6 cm^{-1} felbontással.

Mivel a Raman berendezés igen érzékeny a mérés geometriájára, amit a kísérlet felépítéséből fakadóan nem is tudtunk pontosan szabályozni, valamennyi helyen több spektrumot is felvettünk, egymástól jelentősen különböző intenzitású Raman szórásokat kapva. Jellegükben azonban az egy területről felvett spektrumok azonosak, míg az egyes területek egymástól különböznek.



7-8. ábra: az optikai ablak egyes területeinek jellegzetes Raman spektrumai. A felvételek helye ld. 7-3. ábra.

Mind a fekete, mind a szürke foltokon 278 cm^{-1} -nél jelentkezik egy intenzív Raman csúcs, amit a többi területen – tiszta, átlátszó kvarc és rubídiumcseppek - nem lehet megfigyelni (vizsgálati helyek: 7-3. ábra).



7-9. ábra: Raman kontrollvizsgálatok a lézeres tisztítás után. A megtisztított felület spektruma a kvarcénak felel meg (v. ö. 7-8. ábra alsó spektrum), míg a kontrollmérés – meg nem tisztított felület – a fekete folté (v. ö. 7-8. ábra felső spektrum). A látványos 278 cm^{-1} -es csúcs teljesen eltűnt, ezt ki is nagyítottam. A spektrumok felvételi helyeit ld. 7-7. ábra, alsó kép.

Az előzetes Raman spektroszkópiai vizsgálatokat követte a lézeres tisztítás, fokozatosan növelt nyalábenergiával, és nagyobb területre kiterjedő módon, de egy részét a szennyeződésnek meghagyva kontrolvizsgálatok céljára (részletes leírás: 7.3. alfejezet). Az optikai mikroszkópos ellenőrzés a réteg eltűntét mutatta (7-7. ábra). Ezt az utólagos Raman vizsgálatok is alátámasztják: a megtisztított felület Raman spektruma az üvegének felel meg, míg a körülötte megmaradt fekete terület spektruma nem változott.

A mérések tehát jól alátámasztják a lézeres tisztítás sikerességét, vagyis a szennyező réteg eltávolítását. Ugyanakkor – használható LIBS spektrum hiányában - továbbra is kérdés maradt annak anyagi minősége, amihez a 7-8. ábra Raman spektrumait kellett részletesen kiértékelni (fekete és szürke területek). Ez azonban a vártnál nehezebb feladatnak bizonyult, mivel a 278cm^{-1} -es csúccsal kapcsolatban az irodalom nem adott megfelelő támpontot.

Néhány egyszerű megfontolás azonban adta magát. Szemrevételezéssel is megállapítható volt, hogy az elszíneződés az ablak belső felületét érinti csak. (Ezt már lézeres tisztítás tervezésénél figyelembe vettem.) Már aránylag kis besugárzás (kb. $3\text{kJ}/\text{cm}^2$) elegendőnek bizonyult a réteg eltávolításához, az optikai felületen semmilyen roncsolódás nem maradt vissza. Mindezek a megfigyelések egy gyengén kötődő felületi rétegre utalnak, aminek az anyaga csak a plazmatérből (rubídium) jöhetett, ami a besugárzás hatására reakcióba lépett az ablak anyagával (kvarc). A gyanú tehát egyértelműen valamilyen rubídium-szilikátra terelődött, azonban ezek Raman spektruma az irodalomban nem volt megtalálható, nem tudtuk összevetni semmilyen irodalmi adattal. (Ami egybecseng az ismeretlen 278cm^{-1} -es csúccsal.)

Korábban vizsgálták alkáli kationok hatását kvarcüvegekre [278], és leírták az $(\text{M}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ és Cs) mátrixok jellegzetes vibrációs módusait. Jellegzetes sávok figyeltek meg $900\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ spektrális tartományban, melyek segítségével az SiO_4 tetraéder körül az alkálieloszlás megállapítható. Egy másik releváns publikáció $(\text{Rb}_2\text{O})_x(\text{Ge}_2\text{O})_{1-x}$ rubídium-germanát rendszerek Raman spektrumaival foglalkozik [279], ami jó összehasonlítási alap, tekintve, hogy a szilikátok és germanátok szerkezete megegyezik. Három jellegzetes csúcsról számol be 250cm^{-1} , 370cm^{-1} és 512cm^{-1} -nél, melyek intenzitása a rubídium-oxid tartalommal nő, és a Raman spektrum más változásairól is. A szerkezeti változásokat a rubídium-oxid üveghálózatba való beépülése okozza.

A rubídium-germanáthoz hasonló változásokat lehet megfigyelni, amikor az ismeretlen réteg Raman spektrumát hasonlítjuk a kvarcüvegéhez. A csúcsok helyzete némileg eltérő (278cm^{-1} , 350cm^{-1} és 545cm^{-1}), mivel a germániumnál könnyebb szilícium jelenléte a magasabb hullámszámok felé tolja a Raman csúcsokat. De a spektrum szerkezetének hasonlóságai arra engednek következtetni, hogy a fekete szennyeződés rubídiumot tartalmazó kvarcüveg, ahol a rubídium feltehetően oxid formájában van jelen.

A fenti feltételezés megerősítése különböző, gáz fázisú szilícium-oxid, rubídium-szilícium, rubídium-oxid és rubídium-szilícium-oxid klaszterek molekuláris modellezésével történt. Az ezekből nyert szimulált Raman spektrumok jó egyezést mutattak a mértekkel. A spektrumok részletes elemzését és a molekuláris szimulációkat ld.: [T3].

Itt hozzá kell tennem, hogy a Raman szórás a lézeres tisztításhoz kontrolvizsgálatként vettem igénybe. A magam részéről beértem azzal, hogy a szürke és fekete zónák Raman spektruma minőségileg eltér a tiszta kvarcétól, a megtisztított terület spektruma pedig a tiszta kvarcéval azonos. Megfelelő magyarázatot ezekre a megfigyelésekre – azon túl, hogy a réteg a tisztítás hatására eltűnt – a szertőársaimtól kaptam, amit a [T3] cikkben publikáltunk az eredményes tisztítással együtt. A spektrumok részletes kiértékelését Roman Holomb (Wigner Kutatóintézet) végezte.

7.6 Tudományos eredmények

Tézispont 3: Felismertem, hogy plazmakísérletekhez használt rubídiumgőz cellák kvarc ablakának belső felületén kialakult, a működést lehetetlenné tevő réteg eltávolítható lézeres tisztítással a cellák felnyitása nélkül. A művelet során a cellák intakt ablakán keresztül, hosszú fókusztávolságú lencsével a tisztítandó felület elé fókuszáltam egy nagyteljesítményű lézernyalábot, mely egy megfelelő energiájú impulzussal a réteget szelektív ablációval eltávolítja, miközben a kvarc ablakon nem keletkezik a LIBS-re jellemző kráteres vagy mikrorepedéses roncsolás. Ezzel a módszerrel rubídiumszilikát kvarc hordozóról való eltávolítására alkalmas lézeres tisztítási technológiát valósítottam meg. [T3]

8 Tézispontok

Tézispont 1: Igazoltam, hogy a LIBS technika megfelelő mérési beállításokkal alkalmas üvegtárgyak kvázi roncsolásmentes vizsgálatára. Meghatároztam olyan mérési beállításokat, amelyek egyszerre biztosítják a kvázi roncsolásmentes vizsgálatot és a jó minőségű LIBS spektrumot. A minta megőrzése szempontjából legkedvezőbb beállítások szóda-mész ablaküveg minták esetén 532nm-es lézersugárzás alkalmazása a minta felülete elé fókuszálva 1mm-rel. Megállapítottam továbbá, hogy a minta tömbjébe fókuszált 1064nm-es lézersugárzással jobb jel / zaj viszony érhető el, de ez a minta fokozott károsodásával jár. [T1]

Tézispont 2: Igazoltam, hogy a LIBS módszer alkalmas lítium kvantitatív analízisére szilikátüvegekben. Saját készítésű mintasorozatot felhasználva kalibráltam a mérést egyváltozós regresszió segítségével, és meghatároztam a lítium kimutatási határát, valamint a kvantitatív analízis pontosságát. A lítium 670,8nm-es színekvonalának intenzitás-koncentráció függésére illesztett egyenes alapján a kimutatási határ 1,3ppm. [T2]

Tézispont 3: Felismertem, hogy plazmakísérletekhez használt rubídiumgőz cellák kvarc ablakának belső felületén kialakult, a működést lehetetlenné tevő réteg eltávolítható lézeres tisztítással a cellák felnyitása nélkül. A művelet során a cellák intakt ablakán keresztül, hosszú fókusztávolságú lencsével a tisztítandó felület elé fókuszáltam egy nagyteljesítményű lézernyalábot, mely egy megfelelő energiájú impulzussal a réteget szelektív ablációval eltávolítja, miközben a kvarc ablakon nem keletkezik a LIBS-re jellemző kráteres vagy mikrorepedéses roncsolás. Ezzel a módszerrel rubídiumszilikát kvarc hordozóról való eltávolítására alkalmas lézeres tisztítási technológiát valósítottam meg. [T3]

9 Az új tudományos eredményekhez kapcsolódó publikációk listája

- [T1] **Gádoros, P.**, Péczeli, I., Kocsányi, L., & Richter, P. (2023). Crater Formation and Damage Optimisation on Soda-Lime Glass for LIBS Analysis. *JOURNAL OF LASER MICRO NANOENGINEERING*, 18(1), 51–57. <http://doi.org/10.2961/jlmn.2023.01.2009>
- [T2] **Gádoros, P.**, Váczi, T., Himics, L., Holomb, R., Bolla, R., Veres, M., & Kocsányi, L. (2021). Comparative analysis of lithiated silica glasses by laser-induced breakdown spectroscopy and Raman spectroscopy. *JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS*, 553. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120472>
- [T3] **Gádoros, P.**, Czitrovsky, A., Nagy, A., Holomb, R., Kocsányi, L., & Veres, M. (2022). Laser cleaning and Raman analysis of the contamination on the optical window of a rubidium vapor cell. *SCIENTIFIC REPORTS*, 12(1). <http://doi.org/10.1038/s41598-022-19645-z>

10 További publikációk

- [4] Majer-Baranyi, K., Barócsi, A., **Gádoros, P.**, Kocsányi, L., Székács, A., Adányi, N. (2022). Development of an Immunofluorescent Capillary Sensor for the Detection of Zearalenone Mycotoxin. *TOXINS*, 14(12), 866. <http://doi.org/10.3390/toxins14120866>
- [5] Gémes, B., Takács, E., **Gádoros, P.**, Barócsi, A., Kocsányi, L., Lenk, S., ... Székács, A. (2021). Development of an Immunofluorescence Assay Module for Determination of the Mycotoxin Zearalenone in Water. *TOXINS*, 13(3). <http://doi.org/10.3390/toxins13030182>
- [6] Lenk, S., **Gádoros, P.**, Kocsányi, L., Barócsi, A. (2016). Teaching laser induced fluorescence of plant leaves. *EUROPEAN JOURNAL OF PHYSICS*, 37(6). <http://doi.org/10.1088/0143-0807/37/6/064003>
- [7] Lenk, S., **Gádoros P.**, Kocsányi, L., Barócsi A. (2015). Demonstration of plant fluorescence by imaging technique and Intelligent FluoroSensor. *PROCEEDINGS OF SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING*, 9793. <http://doi.org/10.1117/12.2223179>
- [8] **Gádoros P.**, Péczeli I., Kocsányi L., Richter P. (2012). Damage optimization of LIBS analysis of glass samples.

11 Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Kocsányi Lászlónak a kutatásaim és az értekezés készítése során nyújtott kitartó támogatásáért, továbbá Kiss Gábornak ezen értekezés elkészítéséhez adott hasznos tanácsaiért. Valamint Koppa Pálnak, Richter Péternek és **Péczeli Imrének** a LIBS tárgyú kutatásokban és az eredmények publikációjában vállalt értékes közreműködéséért.

Szeretnék továbbá köszönetet mondani Czitrovsky Aladárnak és Lévai Péternek a LIBS-Raman kutatási együttműködés szervezéséért, Veres Miklósnak és munkatársainak a közös kutatásokhoz és publikációkhoz való nélkülözhetetlen hozzájárulásáért.

12 Irodalomjegyzék

- [1] "XII World Conference On Laser Induced Breakdown Spectroscopy," *Bari, September 5/9*, 2022. <https://www.miamisic.org/xii-world-conference-on-laser-induced-breakdown-spectroscopy/>.
- [2] "XIII LIBS 2024 International Meeting & II Latin American Meeting on Laser Induced Breakdown Spectroscopy," *2-6 Sep 2024 Iguazú (Argentina)*, 2024. <https://libs2024-ar.sciencesconf.org/>.
- [3] J. Debras-Guédon and N. Liodec, "De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur a ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser à rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments," *CR Acad. Sci*, vol. 257, p. 3336, 1963.
- [4] A. W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schlichter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*, 1st ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006.
- [5] R. Noll, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, pp. 7–15.
- [6] D. A. Cremers and R. L. J., *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 1st ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

- [7] L. J. Cramers, D. A.; Radziemski, "Basics of the LIBS Plasma," in *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 23–52.
- [8] I. Schlechter and V. Bulatov, "Plasma morphology," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*, A. W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schlechter, Eds. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006, pp. 40–122.
- [9] L. J. Radziemski, D. A. Cremers, and T. M. Niemczyk, "Measurement of the properties of a CO₂ laser induced air-plasma by double floating probe and spectroscopic techniques," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 40, no. 3, pp. 517–525, Jan. 1985, doi: 10.1016/0584-8547(85)80089-6.
- [10] G. Cristoforetti *et al.*, "Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 1, pp. 86–95, 2010, doi: 10.1016/j.sab.2009.11.005.
- [11] J. A. Merten, B. W. Smith, and N. Omenetto, "Local thermodynamic equilibrium considerations in powerchip laser-induced plasmas," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 83–84, pp. 50–55, 2013, doi: 10.1016/j.sab.2013.01.011.
- [12] J. Lam, V. Motto-Ros, D. Misiak, C. Dujardin, G. Ledoux, and D. Amans, "Investigation of local thermodynamic equilibrium in laser-induced plasmas: Measurements of rotational and excitation temperatures at long time scales," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 101, pp. 86–92, 2014, doi: 10.1016/j.sab.2014.07.013.
- [13] A. Chemin *et al.*, "On the use of laser-induced fluorescence to probe the thermodynamic equilibrium in laser-generated plasmas," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 205, no. April, 2023, doi: 10.1016/j.sab.2023.106685.
- [14] S. Acquaviva, E. D'Anna, M. L. De Giorgi, and F. Moro, "Laser-induced breakdown spectroscopy for compositional analysis of multielemental thin films," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, no. 7, pp. 810–816, 2006, doi: 10.1016/j.sab.2006.04.010.
- [15] J. Hermann, D. Grojo, E. Axente, and V. Craciun, "Local thermodynamic equilibrium in a laser-induced plasma evidenced by blackbody radiation," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 144, pp. 82–86, 2018, doi: 10.1016/j.sab.2018.03.013.
- [16] Y. Zhang, Z. Zhao, T. Xu, G. Niu, Y. Liu, and Y. Duan, "Characterization of local thermodynamic equilibrium in a laser-induced aluminum alloy plasma," *Appl. Opt.*, vol. 55, no. 10, pp. 2741–2747, 2016, doi: 10.1364/AO.55.002741.
- [17] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, and E. Tognoni, "New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 53, no. 8, pp. 960–964, 1999, doi: 10.1366/0003702991947612.
- [18] K. K. Herrera, E. Tognoni, I. B. Gornushkin, N. Omenetto, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, "Comparative study of two standard-free approaches in laser-induced breakdown spectroscopy as applied to the quantitative analysis of aluminum alloy standards under vacuum conditions," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 24, no. 4, pp. 426–438, 2009, doi: 10.1039/b820494b.
- [19] G. H. Cavalcanti, D. V. Teixeira, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, L. Pardini, and V. Palleschi, "One-point calibration for calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy quantitative analysis," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 87, pp. 51–56, 2013, doi: 10.1016/j.sab.2013.05.016.
- [20] J. A. Aguilera and C. Aragón, "Multi-element Saha-Boltzmann and Boltzmann plots in laser-

- induced plasmas," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 4, pp. 378–385, 2007, doi: 10.1016/j.sab.2007.03.024.
- [21] D. Bulajic *et al.*, "A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 57, no. 2, pp. 339–353, 2002, doi: 10.1016/S0584-8547(01)00398-6.
- [22] N. I. Sushkov and T. A. Labutin, "Laser-induced breakdown spectroscopy of biological tissues: Plasma diagnostics and a comparison of quantification approaches," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 211, no. September 2023, p. 106834, 2024, doi: 10.1016/j.sab.2023.106834.
- [23] S. Atikukke *et al.*, "Resonant Laser Induced Breakdown Spectroscopy for quantitative elemental depth profile analysis of WTa coating," *Nucl. Mater. Energy*, vol. 38, no. August 2023, 2024, doi: 10.1016/j.nme.2023.101558.
- [24] T. A. Labutin, V. N. Lednev, A. A. Ilyin, and A. M. Popov, "Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 31, no. 1, pp. 90–118, 2016, doi: 10.1039/c5ja00301f.
- [25] M. Sabsabi, R. Héon, and L. St-Onge, "Critical evaluation of gated CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy analysis," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 7–8, pp. 1211–1216, 2005, doi: 10.1016/j.sab.2005.05.030.
- [26] J. E. Carranza and D. W. Hahn, "Sampling statistics and considerations for single-shot analysis using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 57, no. 4, pp. 779–790, 2002, doi: 10.1016/S0584-8547(02)00007-1.
- [27] W. T. Y. Mohamed, "Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera," *Opt. Laser Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 30–38, 2008, doi: 10.1016/j.optlastec.2007.04.004.
- [28] P. Robert, C. Fabre, J. Dubessy, M. Flin, and M. C. Boiron, "Optimization of micro-Laser Induced Breakdown Spectroscopy analysis and signal processing," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 10, pp. 1109–1116, 2008, doi: 10.1016/j.sab.2008.06.002.
- [29] D. Bleiner, D. Qu, K. Kraft, and O. Shlyakhtun, "Laser-induced XUV spectroscopy (LIXS): From fundamentals to application for high-precision LIBS," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 204, no. February, p. 106668, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.sab.2023.106668.
- [30] "Quantel Q-Smart Q-Switched Nd:YAG Laser Series (450 and 850mJ)."
<https://www.coherent.com.au/products/lasers/pulsed-other/quantel-q-smart-q-switched-ndyag-laser-series-and-mj-655.html>.
- [31] G. S. Senesi, R. S. Harmon, and R. R. Hark, "Field-portable and handheld laser-induced breakdown spectroscopy: Historical review, current status and future prospects," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 175, no. May 2020, p. 106013, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.sab.2020.106013.
- [32] R. Yang and L. Bi, "Spectral enhancement mechanism and analysis of defocused collinear DP-LIBS technology," *Optik (Stuttg.)*, vol. 243, no. March, p. 167025, 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2021.167025.
- [33] R. Ahmed and M. A. Baig, "A comparative study of enhanced emission in double pulse laser induced breakdown spectroscopy," *Opt. Laser Technol.*, vol. 65, pp. 113–118, 2015, doi: 10.1016/j.optlastec.2014.07.011.

- [34] V. Hohreiter and D. W. Hahn, "Dual-pulse laser induced breakdown spectroscopy: Time-resolved transmission and spectral measurements," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 7–8, pp. 968–974, 2005, doi: 10.1016/j.sab.2005.05.031.
- [35] A. A. I. Khalil, "A comparative spectroscopic study of single and dual pulse laser produced UV tin plasmas," *Opt. Laser Technol.*, vol. 45, no. 1, pp. 443–452, 2013, doi: 10.1016/j.optlastec.2012.06.011.
- [36] A. Santagata *et al.*, "fs/ns dual-pulse LIBS analytic survey for copper-based alloys," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 4, pp. 863–867, 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.07.203.
- [37] G. W. Rieger, M. Taschuk, Y. Y. Tsui, and R. Fedosejevs, "Comparative study of laser-induced plasma emission from microjoule picosecond and nanosecond KrF-laser pulses," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 58, no. 3, pp. 497–510, 2003, doi: 10.1016/S0584-8547(03)00014-4.
- [38] J. H. Kim, S. H. Lee, H. Do, and J. J. Yoh, "Instantaneous monitoring of local fuel concentration in a liquid hydrocarbon-fueled flame using a LIBS plug," *Energy*, vol. 140, pp. 18–26, 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.08.081.
- [39] "Versatile UV-Vis and NIR spectrometers from Ocean Optics address a range of applications and industries." <https://www.oceaninsight.com/products/spectrometers/general-purpose-spectrometer/>.
- [40] "Portable low cost analyzer LIBS." <https://www.laser2000.com/en/spectrometer-systems/3025-portable-low-cost-analyzer-lib.html>.
- [41] R. Al-Wazzan, "Mechelle Spectrograph Specifications," no. mm. pp. 2008–2008, 2008.
- [42] S. Vogt, "The Light Path of the High-Resolution Echelle Spectrograph." <https://www2.keck.hawaii.edu/inst/hires/>.
- [43] S. Nikumb *et al.*, "Precision glass machining, drilling and profile cutting by short pulse lasers," *Thin Solid Films*, vol. 477, no. 1–2, pp. 216–221, Apr. 2005, doi: 10.1016/J.TSF.2004.08.136.
- [44] C. Ungaro and A. Liu, "Single-pass cutting of glass with a curved edge using ultrafast curving bessel beams and oblong airy beams," *Opt. Laser Technol.*, vol. 144, p. 107398, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.OPTLASTEC.2021.107398.
- [45] C. Ungaro *et al.*, "Using phase-corrected Bessel beams to cut glass substrates with a chamfered edge," *Appl. Opt.*, vol. 60, no. 3, p. 714, Jan. 2021, doi: 10.1364/AO.413306.
- [46] V. Detalle and X. Bai, "The assets of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the future of heritage science," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 191, no. March, p. 106407, May 2022, doi: 10.1016/j.sab.2022.106407.
- [47] J. P. Dudeja, "Laser technology for analysis, cleaning and restoration of ancient painted artworks," *Lasers Eng.*, vol. 48, no. 1, 2021.
- [48] C. H. Tsai and B. C. Lin, "Laser cutting with controlled fracture and pre-bending applied to LCD glass separation," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 32, no. 11–12, pp. 1155–1162, May 2007, doi: 10.1007/S00170-006-0422-9.
- [49] Y. Z. Wang and J. Lin, "Characterization of the laser cleaving on glass sheets with a line-shape laser beam," *Opt. Laser Technol.*, vol. 39, no. 5, pp. 892–899, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.optlastec.2006.07.005.
- [50] Y. L. Kuo and J. Lin, "Laser cleaving on glass sheets with multiple laser beams," *Opt. Lasers*

- Eng.*, vol. 46, no. 5, pp. 388–395, May 2008, doi: 10.1016/j.optlaseng.2007.12.006.
- [51] S. Nisar, L. Li, and M. A. Sheikh, “Laser glass cutting techniques—A review,” *J. Laser Appl.*, vol. 25, no. 4, p. 042010, Aug. 2013, doi: 10.2351/1.4807895.
- [52] J. Dudutis, R. Stonys, G. Račiukaitis, and P. Gečys, “Glass dicing with elliptical Bessel beam,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 111, pp. 331–337, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.optlastec.2018.10.007.
- [53] C. Zhao, H. Zhang, and Y. Wang, “Semiconductor laser asymmetry cutting glass with laser induced thermal-crack propagation,” *Opt. Lasers Eng.*, vol. 63, pp. 43–52, Dec. 2014, doi: 10.1016/J.OPTLASENG.2014.06.008.
- [54] S. Butkus, D. Paipulas, R. Sirutkaitis, E. Gaižauskas, and V. Sirutkaitis, “Rapid cutting and drilling of transparent materials via femtosecond laser filamentation,” *J. Laser Micro Nanoeng.*, vol. 9, no. 3, pp. 213–220, 2014, doi: 10.2961/JLMN.2014.03.0006.
- [55] M. H. Hong *et al.*, “Crack-free laser processing of glass substrate and its mechanisms,” *Phot. Process. Microelectron. Photonics*, vol. 4637, p. 270, Jun. 2002, doi: 10.1117/12.470632.
- [56] M. Hong *et al.*, “Laser-induced-plasma-assisted ablation for glass microfabrication,” *Photonic Syst. Appl.*, vol. 4595, pp. 138–146, Oct. 2001, doi: 10.1117/12.446603.
- [57] G. K. Kostyuk, M. M. Sergeev, R. A. Zakoldaev, and E. B. Yakovlev, “Fast microstructuring of silica glasses surface by NIR laser radiation,” *Opt. Lasers Eng.*, vol. 68, pp. 16–24, 2015.
- [58] P. Lorenz, M. Ehrhardt, and K. Zimmer, “Laser-induced front side and back side etching of fused silica with KrF and XeF excimer lasers using metallic absorber layers: A comparison,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 24, pp. 9742–9746, Oct. 2012.
- [59] D. Nieto, T. Delgado, and M. T. Flores-Arias, “Fabrication of microchannels on soda-lime glass substrates with a Nd:YVO4 laser,” *Opt. Lasers Eng.*, vol. 63, pp. 11–18, 2014.
- [60] T. U. Rahman *et al.*, “Laser-induced plasma-assisted ablation (LIPAA) of glass: Effects of the laser fluence on plasma parameters and crater morphology,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 120, p. 105768, Dec. 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105768>.
- [61] C. Pan *et al.*, “Fabrication of micro-texture channel on glass by laser-induced plasma-assisted ablation and chemical corrosion for microfluidic devices,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 240, pp. 314–323, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.JMATPROTEC.2016.10.011.
- [62] J. Long, J. Li, M. Li, and X. Xie, “Fabrication of robust metallic micropatterns on glass surfaces by selective metallization in laser-induced porous surface structures,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 374, pp. 338–344, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2019.06.018.
- [63] J. Zhang, K. Sugioka, and K. Midorikawa, “Direct fabrication of microgratings in fused quartz by laser-induced plasma-assisted ablation with a KrF excimer laser,” *Opt. Lett.*, vol. 23, no. 18, p. 1486, Sep. 1998, doi: 10.1364/OL.23.001486.
- [64] X. Ding, Y. Kawaguchi, T. Sato, A. Narazaki, R. Kurosaki, and H. Niino, “Micron- and submicron-sized surface patterning of silica glass by LIBWE method,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 166, no. 1–3, pp. 129–133, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.04.040.
- [65] Y. Kawaguchi, T. Sato, A. Narazaki, R. Kurosaki, and H. Niino, “Rapid prototyping of silica glass microstructures by the LIBWE method: Fabrication of deep microtrenches,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 182, no. 3, pp. 319–324, Sep. 2006, doi: 10.1016/J.PHOTOCHEM.2006.05.033.

- [66] K. K. Kwon, H. Kim, T. Kim, and C. N. Chu, "High aspect ratio channel fabrication with near-infrared laser-induced backside wet etching," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 278, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2019.116505.
- [67] Y. Xia, X. Jing, D. Zhang, F. Wang, S. H. I. Jaffery, and H. Li, "A comparative study of direct laser ablation and laser-induced plasma-assisted ablation on glass surface," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 115, p. 103737, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.INFARED.2021.103737.
- [68] S. Xu *et al.*, "Ultrafast fabrication of micro-channels and graphite patterns on glass by nanosecond laser-induced plasma-assisted ablation (LIPAA) for electrofluidic devices," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 247, pp. 204–213, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.JMATPROTEC.2017.04.028.
- [69] C. Zhang, Y. Yu, Y. Cao, X. Wei, S. Su, and W. Liu, "Routing a glass substrate via laser induced plasma backward deposition of copper seed layer for electroplating," *Opt. Laser Technol.*, vol. 138, p. 106849, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106849>.
- [70] D. Diego-Vallejo, M. Schwagmeier, D. Ashkenasi, G. Illing, and H. J. Eich-Ler, "Laser-induced plasma investigations during material processing," *J. Laser Micro Nanoeng.*, vol. 6, no. 2, pp. 146–150, 2011, doi: 10.2961/JLMN.2011.02.0009.
- [71] J. Skruibis, O. Balachninaite, S. Butkus, V. Vaicaitis, and V. Sirutkaitis, "Multiple-pulse Laser-induced breakdown spectroscopy for monitoring the femtosecond laser micromachining process of glass," *Opt. Laser Technol.*, vol. 111, pp. 295–302, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.OPTLASTEC.2018.10.005.
- [72] A.-M. Matiaske, I. B. Gornushkin, and U. Panne, "Double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of molten glass," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 402, no. 8, pp. 2597–2606, 2012, doi: 10.1007/s00216-011-5165-2.
- [73] K. Maeda and Y. Nakao, "Mechanical properties and fracture analysis of glass substrate for PDPs," *J. Soc. Inf. Disp.*, vol. 11, no. 3, p. 481, 2003, doi: 10.1889/1.1825678.
- [74] T. Rouxel and S. Yoshida, "The fracture toughness of inorganic glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 10, pp. 4374–4396, Oct. 2017, doi: 10.1111/JACE.15108.
- [75] A. K. Varshneya, "Stronger glass products: Lessons learned and yet to be learned," *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 9, no. 2, pp. 140–155, Apr. 2018, doi: 10.1111/IJAG.12341.
- [76] M. Sun, U. Eppelt, C. Hartmann, W. Schulz, J. Zhu, and Z. Lin, "Damage morphology and mechanism in ablation cutting of thin glass sheets with picosecond pulsed lasers," *Opt. Laser Technol.*, vol. 80, pp. 227–236, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.OPTLASTEC.2016.01.023.
- [77] V. S. Rymkevich, M. M. Sergeev, and R. A. Zakoldaev, "Laser microplasma as a spot tool for glass processing: Focusing conditions," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 292, p. 117061, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.JMATPROTEC.2021.117061.
- [78] C. Barnett, E. Cahoon, and J. R. Almirall, "Wavelength dependence on the elemental analysis of glass by Laser Induced Breakdown Spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 10, pp. 1016–1023, Oct. 2008, doi: 10.1016/J.SAB.2008.07.002.
- [79] E. Bulushev, V. Bessmeltsev, A. Dostovalov, N. Goloshevsky, and A. Wolf, "High-speed and crack-free direct-writing of microchannels on glass by an IR femtosecond laser," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 79, pp. 39–47, Apr. 2016.
- [80] S. Xiong, R. Wang, and H. Tao, "Ultrafast laser micromachining the ultra-low expansion glass-ceramic: Optimization of processing parameters and physical mechanism," *J. Eur. Ceram. Soc.*,

vol. 41, no. 12, pp. 5990–5999, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2021.05.018.

- [81] H. Sobral, R. Sanginés, and A. Trujillo-Vázquez, “Detection of trace elements in ice and water by laser-induced breakdown spectroscopy,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 78, pp. 62–66, 2012, doi: 10.1016/j.sab.2012.09.005.
- [82] L. Casanova *et al.*, “Evaluation of limits of detection in laser-induced breakdown spectroscopy: Demonstration for food,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 207, no. July, 2023, doi: 10.1016/j.sab.2023.106760.
- [83] K. Keerthi, S. D. George, S. D. Kulkarni, S. Chidangil, and V. K. Unnikrishnan, “Elemental analysis of liquid samples by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): Challenges and potential experimental strategies,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 147, no. October 2021, p. 107622, 2022, doi: 10.1016/j.optlastec.2021.107622.
- [84] D. Parmar, R. Srivastava, and P. K. Baruah, “Laser induced breakdown spectroscopy: A robust technique for the detection of trace metals in water,” *Mater. Today Proc.*, vol. 77, pp. 234–239, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2022.11.267.
- [85] C. R. Ytsma, C. A. Knudson, M. D. Dyar, A. C. McAdam, D. D. Michaud, and L. M. Rollosson, “Accuracies and detection limits of major, minor, and trace element quantification in rocks by portable laser-induced breakdown spectroscopy,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 171, no. February, p. 105946, 2020, doi: 10.1016/j.sab.2020.105946.
- [86] S. Moncayo, J. D. Rosales, R. Izquierdo-Hornillos, J. Anzano, and J. O. Caceres, “Classification of red wine based on its protected designation of origin (PDO) using Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS),” *Talanta*, vol. 158, pp. 185–191, 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2016.05.059.
- [87] P. Yang *et al.*, “Evaluation of sample preparation methods for rice geographic origin classification using laser-induced breakdown spectroscopy,” *J. Cereal Sci.*, vol. 80, pp. 111–118, 2018, doi: 10.1016/j.jcs.2018.01.007.
- [88] S. Moncayo, S. Manzoor, J. D. Rosales, J. Anzano, and J. O. Caceres, “Qualitative and quantitative analysis of milk for the detection of adulteration by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS),” *Food Chem.*, vol. 232, pp. 322–328, 2017, doi: 10.1016/j.foodchem.2017.04.017.
- [89] S. Shin *et al.*, “Analytical approaches for food authentication using LIBS fingerprinting,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 205, no. April, 2023, doi: 10.1016/j.sab.2023.106693.
- [90] C. Dutouquet, “LIBS detection of nanomaterials for process control and in the workplace,” vol. 30, 2015.
- [91] J. J. Valdiande, M. Martínez-Mincheró, A. Cobo, J. M. Lopez-Higuera, and J. Mirapeix, “On-line monitoring and defect detection of arc-welding via plasma optical spectroscopy and LIBS,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 194, no. June, p. 106474, 2022, doi: 10.1016/j.sab.2022.106474.
- [92] S. Klein, J. Hildenhagen, K. Dickmann, T. Stratoudaki, and V. Zafirooulos, “LIBS-spectroscopy for monitoring and control of the laser cleaning process of stone and medieval glass,” *J. Cult. Herit.*, vol. 1, no. 2, pp. 287–292, 2000, doi: 10.1016/S1296-2074(00)00173-4.
- [93] M. Ángel Aguirre, M. Hidalgo, A. Canals, J. A. Nóbrega, and E. R. Pereira-Filho, “Analysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE) using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and multivariate analysis,” *Talanta*, vol. 117, pp. 419–424, 2013, doi:

10.1016/j.talanta.2013.09.046.

- [94] F. F. Fontana *et al.*, "Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for whole rock geochemistry," *J. Geochemical Explor.*, vol. 246, no. November 2022, p. 107160, 2023, doi: 10.1016/j.gexplo.2023.107160.
- [95] S. Kumar, J. Park, V. K. Singh, S. H. Nam, C. Y. Yoo, and Y. Lee, "Univariate and multivariate analyses of Gd in gadolinia-doped ceria using laser-induced breakdown spectroscopy," *Optik (Stuttg.)*, vol. 240, no. March, p. 166909, 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2021.166909.
- [96] R. Hernández-García *et al.*, "Quantitative analysis of Lead Zirconate Titanate (PZT) ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in combination with multivariate calibration," *Microchem. J.*, vol. 130, pp. 21–26, 2017, doi: 10.1016/j.microc.2016.07.024.
- [97] J. A. Aguilera, C. Aragón, V. Madurga, and J. Manrique, "Study of matrix effects in laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples using plasma characterization by emission spectroscopy," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 10, pp. 993–998, 2009, doi: 10.1016/j.sab.2009.07.007.
- [98] P. K. Diwakar, P. B. Jackson, and D. W. Hahn, "The effect of multi-component aerosol particles on quantitative laser-induced breakdown spectroscopy: Consideration of localized matrix effects," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 12, pp. 1466–1474, 2007, doi: 10.1016/j.sab.2007.10.001.
- [99] K. H. Lepore *et al.*, "Matrix Effects in Quantitative Analysis of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) of Rock Powders Doped with Cr, Mn, Ni, Zn, and Co," *Appl. Spectrosc.*, vol. 71, no. 4, pp. 600–626, 2017, doi: 10.1177/0003702816685095.
- [100] J. Vrenegor, R. Noll, and V. Sturm, "Investigation of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy plasmas of high-alloy steel for matrix and minor elements," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 7–8, pp. 1083–1091, 2005, doi: 10.1016/j.sab.2005.05.027.
- [101] M. Martinez and M. Baudelet, "Matrix-matched calibration material for zinc analysis of human nails by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 163, no. November 2019, p. 105732, 2020, doi: 10.1016/j.sab.2019.105732.
- [102] T. Li, Z. Hou, Y. Fu, J. Yu, W. Gu, and Z. Wang, "Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy (CF-LIBS) with blackbody radiation reference," *Anal. Chim. Acta*, vol. 1058, pp. 39–47, 2019, doi: 10.1016/j.aca.2019.01.016.
- [103] Y. Yang, X. Hao, and L. Ren, "Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy(CF-LIBS) by considering plasma temperature and electron density," *Optik (Stuttg.)*, vol. 208, no. October 2019, p. 163702, 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2019.163702.
- [104] Y. Zhang *et al.*, "Quantitation improvement of underwater laser induced breakdown spectroscopy by using self-absorption correction based on plasma images," *Anal. Chim. Acta*, vol. 1195, p. 339423, 2022, doi: 10.1016/j.aca.2021.339423.
- [105] L. Sun and H. Yu, "Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy by an internal reference method," *Talanta*, vol. 79, no. 2, pp. 388–395, 2009, doi: 10.1016/j.talanta.2009.03.066.
- [106] R. Hedwig *et al.*, "Using laser-generated air spark to suppress the self-reversal effect of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for quantitative in-situ analysis of high-concentration Al in Ti-Al alloys," *Talanta Open*, vol. 8, no. April, 2023, doi: 10.1016/j.talo.2023.100251.

- [107] K. Touchet, F. Chartier, J. Hermann, and J. B. Sirven, "Laser-induced breakdown self-reversal isotopic spectrometry for isotopic analysis of lithium," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 168, no. April, p. 105868, 2020, doi: 10.1016/j.sab.2020.105868.
- [108] I. Urbina, F. Bredice, C. Sanchez-Aké, M. Villagrán-Muniz, and V. Palleschi, "Temporal analysis of self-reversed Ag I resonant lines in LIBS experiment at different laser pulse energy and in different surrounding media," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 195, no. April, 2022, doi: 10.1016/j.sab.2022.106489.
- [109] F. Rezaei, G. Cristoforetti, E. Tognoni, S. Legnaioli, V. Palleschi, and A. Safi, "A review of the current analytical approaches for evaluating, compensating and exploiting self-absorption in Laser Induced Breakdown Spectroscopy," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 169, no. March, p. 105878, 2020, doi: 10.1016/j.sab.2020.105878.
- [110] M. A. Khater, "Laser-induced breakdown spectroscopy for light elements detection in steel: State of the art," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 81, pp. 1–10, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.SAB.2012.12.010.
- [111] S. Shabbir *et al.*, "Machine learning and transfer learning for correction of the chemical and physical matrix effects in the determination of alkali and alkaline earth metals with LIBS in rocks," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 194, no. June, p. 106478, 2022, doi: 10.1016/j.sab.2022.106478.
- [112] Y. Rao *et al.*, "Precise chlorine determination in geological materials using LIBS coupled with stable learning for Mars explorations," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 213, no. July 2023, p. 106881, 2024, doi: 10.1016/j.sab.2024.106881.
- [113] R. C. Wiens *et al.*, "Pre-flight calibration and initial data processing for the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory rover," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 82, pp. 1–27, 2013, doi: 10.1016/j.sab.2013.02.003.
- [114] S. Feng, C. Ke, Y. Chen, H. Zhang, Y. He, and Y. Zhao, "CF-LIBS analysis in depth profile of lithium corrosion resistance of Er₂O₃ coatings prepared by sol-gel method," *Fusion Eng. Des.*, vol. 170, no. December 2020, p. 112506, 2021, doi: 10.1016/j.fusengdes.2021.112506.
- [115] P. Veis *et al.*, "LIBS analysis of samples from the COMPASS vacuum chamber after liquid metal experiments – Li campaign," *Nucl. Mater. Energy*, vol. 25, p. 100809, 2020, doi: 10.1016/j.nme.2020.100809.
- [116] S. J. Shetty *et al.*, "Depth profile CF LIBS analysis of the wall deposited layer in the COMPASS tokamak after LiSn testing campaign," *Nucl. Mater. Energy*, vol. 37, no. August, pp. 1–5, 2023, doi: 10.1016/j.nme.2023.101547.
- [117] P. Xing *et al.*, "Quantitative analysis of lithium in brine by laser-induced breakdown spectroscopy based on convolutional neural network," *Anal. Chim. Acta*, vol. 1178, p. 338799, 2021, doi: 10.1016/j.aca.2021.338799.
- [118] B. Sezer *et al.*, "Detection and quantification of a toxic salt substitute (LiCl) by using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)," *Meat Sci.*, vol. 135, no. June 2017, pp. 123–128, 2018, doi: 10.1016/j.meatsci.2017.09.010.
- [119] C. Fabre, M. C. Boiron, J. Dubessy, A. Chabiron, B. Charoy, and T. Martin Crespo, "Advances in lithium analysis in solids by means of laser-induced breakdown spectroscopy: An exploratory study," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 66, no. 8, pp. 1401–1407, 2002, doi: 10.1016/S0016-7037(01)00858-4.

- [120] V. F. Lebedev, P. S. Makarchuk, and D. N. Stepanov, "Real-time qualitative study of forsterite crystal – Melt lithium distribution by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 137, pp. 23–27, 2017, doi: 10.1016/j.sab.2017.09.008.
- [121] A. M. Ollila *et al.*, "Trace element geochemistry (Li, Ba, Sr, and Rb) using Curiosity's ChemCam: Early results for Gale crater from Bradbury Landing Site to Rocknest," *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 119, no. 1, pp. 255–285, 2014, doi: 10.1002/2013JE004517.
- [122] C. Fabre, N. E. Ourti, C. Ballouard, J. Mercadier, and J. Cauzid, "Handheld LIBS analysis for in situ quantification of Li and detection of the trace elements (Be, Rb and Cs)," *J. Geochemical Explor.*, vol. 236, no. June 2021, 2022, doi: 10.1016/j.gexplo.2022.106979.
- [123] M. Castillejo *et al.*, "Analysis of pigments in polychromes by use of laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy," *J. Mol. Struct.*, vol. 550–551, pp. 191–198, 2000, doi: 10.1016/S0022-2860(00)00386-0.
- [124] R. C. Wiens, S. K. Sharma, J. Thompson, A. Misra, and P. G. Lucey, "Joint analyses by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and Raman spectroscopy at stand-off distances," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 61, no. 10, pp. 2324–2334, 2005, doi: 10.1016/j.saa.2005.02.031.
- [125] S. K. Sharma, A. K. Misra, P. G. Lucey, R. C. Wiens, and S. M. Clegg, "Combined remote LIBS and Raman spectroscopy at 8.6 m of sulfur-containing minerals, and minerals coated with hematite or covered with basaltic dust," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 68, no. 4, pp. 1036–1045, 2007, doi: 10.1016/j.saa.2007.06.046.
- [126] S. K. Sharma, A. K. Misra, P. G. Lucey, and R. C. F. Lentz, "A combined remote Raman and LIBS instrument for characterizing minerals with 532 nm laser excitation," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 73, no. 3, pp. 468–476, 2009, doi: 10.1016/j.saa.2008.08.005.
- [127] D. Derome *et al.*, "Paleo-fluid composition determined from individual fluid inclusions by Raman and LIBS: Application to mid-proterozoic evaporitic Na-Ca brines (Alligator Rivers Uranium Field, northern territories Australia)," *Chem. Geol.*, vol. 237, no. 3–4, pp. 240–254, 2007, doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.10.015.
- [128] M. Hoehse, I. Gornushkin, S. Merk, and U. Panne, "Assessment of suitability of diode pumped solid state lasers for laser induced breakdown and Raman spectroscopy," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 26, no. 2, pp. 414–424, 2011, doi: 10.1039/c0ja00038h.
- [129] J. Lambert *et al.*, "Standoff LIBS and Raman Spectroscopy under Venus Conditions," in *Lunar and Planetary Science Conference*, 2010, vol. 41, no. 1, pp. 43–49, [Online]. Available: <http://ci.nii.ac.jp/naid/40017349871/>.
- [130] W. G. Kong, A. Wang, J. J. Freeman, and P. Sobron, "A comprehensive spectroscopic study of synthetic Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ and Al³⁺ copiapite by Raman, XRD, LIBS, MIR and vis-NIR," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 42, no. 5, pp. 1120–1129, 2011, doi: 10.1002/jrs.2790.
- [131] M. Bicchieri *et al.*, "Characterization azurite lazurite pigments LIBS Raman," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. October 2000, pp. 915–922, 2001.
- [132] L. Burgio, K. Melessanaki, M. Doulgeridis, R. J. H. Clark, and D. Anglos, "Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 6, pp. 905–913, 2001, doi: 10.1016/S0584-8547(01)00215-4.
- [133] N. F. C. Mendes, I. Osticioli, J. Striova, A. Sansonetti, M. Becucci, and E. Castellucci, "Versatile pulsed laser setup for depth profiling analysis of multilayered samples in the field of cultural

- heritage," *J. Mol. Struct.*, vol. 924–926, no. C, pp. 420–426, 2009, doi: 10.1016/j.molstruc.2009.01.047.
- [134] A. Giakoumaki, I. Osticioli, and D. Anglos, "Spectroscopic analysis using a hybrid LIBS-Raman system," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 83, no. 4, pp. 537–541, 2006, doi: 10.1007/s00339-006-3541-0.
- [135] M. Hoehse, A. Paul, I. Gornushkin, and U. Panne, "Multivariate classification of pigments and inks using combined Raman spectroscopy and LIBS," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 402, no. 4, pp. 1443–1450, 2012, doi: 10.1007/s00216-011-5287-6.
- [136] I. Osticioli, N. F. C. Mendes, A. Nevin, F. P. S. C. Gil, M. Becucci, and E. Castellucci, "Analysis of natural and artificial ultramarine blue pigments using laser induced breakdown and pulsed Raman spectroscopy, statistical analysis and light microscopy," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 73, no. 3, pp. 525–531, 2009, doi: 10.1016/j.saa.2008.11.028.
- [137] I. Osticioli, N. F. C. Mendes, S. Porcinai, A. Cagnini, and E. Castellucci, "Spectroscopic analysis of works of art using a single LIBS and pulsed Raman setup," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 394, no. 4, pp. 1033–1041, 2009, doi: 10.1007/s00216-009-2653-8.
- [138] A. Brysbaert, K. Melessanaki, and D. Anglos, "Pigment analysis in Bronze Age Aegean and Eastern Mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)," *J. Archaeol. Sci.*, vol. 33, no. 8, pp. 1095–1104, 2006, doi: 10.1016/j.jas.2005.11.016.
- [139] M. Sovago, E. J. Buis, and M. Sandtke, "Nanoparticle detection in aqueous solutions using Raman and Laser Induced Breakdown Spectroscopy," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 87, pp. 182–187, 2013, doi: 10.1016/j.sab.2013.05.033.
- [140] D. Holub, J. Buday, P. Pořízka, and J. Kaiser, "Determination of Pb content in recycled plastic debris by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 207, no. January, p. 106752, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.sab.2023.106752.
- [141] M. Hoehse, D. Mory, S. Florek, F. Weritz, I. Gornushkin, and U. Panne, "A combined laser-induced breakdown and Raman spectroscopy Echelle system for elemental and molecular microanalysis," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 11–12, pp. 1219–1227, 2009, doi: 10.1016/j.sab.2009.09.004.
- [142] A. Li *et al.*, "Microzone analysis of stalagmite chemical components in caves based on confocal controlled Raman and laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 214, no. September 2023, p. 106901, 2024, doi: 10.1016/j.sab.2024.106901.
- [143] "CORALIS." <http://www.ltb-berlin.de/en/products/analyzers/coralis/>.
- [144] F. Matroodi and S. H. Tavassoli, "Simultaneous Raman and laser-induced breakdown spectroscopy by a single setup," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 117, no. 4, pp. 1081–1089, 2014, doi: 10.1007/s00340-014-5929-4.
- [145] K. M. Muhammed Shameem *et al.*, "Echelle LIBS-Raman system: A versatile tool for mineralogical and archaeological applications," *Talanta*, vol. 208, no. July 2019, p. 120482, 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2019.120482.
- [146] J. S. Pozo-Antonio, T. Rivas, A. J. López, M. P. Fiorucci, and A. Ramil, "Effectiveness of granite cleaning procedures in cultural heritage: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 571, pp. 1017–1028, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2016.07.090.
- [147] T. Rivas, S. Pozo, M. P. Fiorucci, A. J. López, and A. Ramil, "Nd:YVO₄ laser removal of graffiti from granite. Influence of paint and rock properties on cleaning efficacy," *Appl. Surf. Sci.*, vol.

263, pp. 563–572, Dec. 2012, doi: 10.1016/J.APSUSC.2012.09.110.

- [148] S. Siano *et al.*, “Laser cleaning in conservation of stone, metal, and painted artifacts: state of the art and new insights on the use of the Nd:YAG lasers,” *Appl. Phys. A*, vol. 106, no. 2, pp. 419–446, Feb. 2012, doi: 10.1007/s00339-011-6690-8.
- [149] J. F. Asmus, C. G. Murphy, and W. H. Munk, “Studies On The Interaction Of Laser Radiation With Art Artifacts,” in *Developments in Laser Technology II*, 1974, vol. 0041, pp. 19–30, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1117/12.953831>.
- [150] J. S. Pozo-Antonio, A. Ramil, T. Rivas, A. J. López, and M. P. Fiorucci, “Effectiveness of chemical, mechanical and laser cleaning methods of sulphated black crusts developed on granite,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 112, pp. 682–690, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.02.195.
- [151] J. Penide *et al.*, “Removal of graffiti from quarry stone by high power diode laser,” *Opt. Lasers Eng.*, vol. 51, no. 4, pp. 364–370, Apr. 2013, doi: 10.1016/J.OPTLASENG.2012.12.002.
- [152] R. D. Wakefield, E. Brechet, and D. McStay, “<title>Effect of laser cleaning on Scottish granite</title>,” in *Lasers as Tools for Manufacturing II*, Mar. 1997, vol. 2993, pp. 246–251, doi: 10.1117/12.270035.
- [153] G. S. Senesi, I. Carrara, G. Nicolodelli, D. M. B. P. Milori, and O. De Pascale, “Laser cleaning and laser-induced breakdown spectroscopy applied in removing and characterizing black crusts from limestones of Castello Svevo, Bari, Italy: A case study,” *Microchem. J.*, vol. 124, pp. 296–305, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.MICROC.2015.09.011.
- [154] G. Sabatini, M. Giamello, R. Pini, S. Siano, and R. Salimbeni, “Laser cleaning methodologies for stone façades and monuments: Laboratory analyses on lithotypes of Siena architecture,” *J. Cult. Herit.*, vol. 1, no. 2, Aug. 2000.
- [155] P. Pouli, M. Oujja, and M. Castillejo, “Practical issues in laser cleaning of stone and painted artefacts: Optimisation procedures and side effects,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 106, no. 2, pp. 447–464, Feb. 2012, doi: 10.1007/S00339-011-6696-2.
- [156] C. Pelosi *et al.*, “An integrated approach to the conservation of a wooden sculpture representing Saint Joseph by the workshop of Ignaz Günther (1727–1775): Analysis, laser cleaning and 3D documentation,” *J. Cult. Herit.*, vol. 17, pp. 114–122, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.CULHER.2015.07.004.
- [157] T. Palomar *et al.*, “Evaluation of laser cleaning for the restoration of tarnished silver artifacts,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 387, pp. 118–127, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.APSUSC.2016.06.017.
- [158] Y. C. Guan, G. K. L. Ng, H. Y. Zheng, M. H. Hong, X. Hong, and Z. Zhang, “Laser surface cleaning of carbonaceous deposits on diesel engine piston,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 270, pp. 526–530, Apr. 2013, doi: 10.1016/J.APSUSC.2013.01.075.
- [159] J.-M. Lee and K. Watkins, “Laser removal of oxides and particles from copper surfaces for microelectronic fabrication,” *Opt. Express*, vol. 7, no. 2, p. 68, Jul. 2000, doi: 10.1364/OE.7.000068.
- [160] C. Curran, J. M. Lee, and K. G. Watkins, “Ultraviolet laser removal of small metallic particles from silicon wafers,” *Opt. Lasers Eng.*, vol. 38, no. 6, pp. 405–415, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0143-8166(02)00022-2.
- [161] M. W. Turner, P. L. Crouse, L. Li, and A. J. E. Smith, “Investigation into CO₂ laser cleaning of titanium alloys for gas-turbine component manufacture,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 13

SPEC. ISS., pp. 4798–4802, Apr. 2006.

- [162] M. W. Turner, M. J. J. Schmidt, and L. Li, "Preliminary study into the effects of YAG laser processing of titanium 6Al-4V alloy for potential aerospace component cleaning application," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 247, no. 1–4, pp. 623–630, Jul. 2005.
- [163] V. P. Veïko, E. A. Shakhno, V. N. Smirnov, A. M. Myaskovskii, S. S. Borovskikh, and G. D. Nikishin, "Laser decontamination of metallic surfaces," *J. Opt. Technol.*, vol. 74, no. 8, p. 536, Aug. 2007, doi: 10.1364/JOT.74.000536.
- [164] J. Graf *et al.*, "Matrix laser cleaning: A new technique for the removal of nanometer sized particles from semiconductors," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 88, no. 2, pp. 227–230, Aug. 2007, doi: 10.1007/S00339-007-4017-6.
- [165] G. X. Chen, T. J. Kwee, K. P. Tan, Y. S. Choo, and M. H. Hong, "Laser cleaning of steel for paint removal," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 101, no. 2, pp. 249–253, Nov. 2010, doi: 10.1007/S00339-010-5811-0.
- [166] A. Kumar *et al.*, "Laser cleaning of tungsten ribbon," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 308, pp. 216–220, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.APSUSC.2014.04.138.
- [167] Q. H. Tang, D. Zhou, Y. L. Wang, and G. F. Liu, "Laser cleaning of sulfide scale on compressor impeller blade," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 355, pp. 334–340, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.APSUSC.2015.07.128.
- [168] S. H. Lee, J. G. Park, J. M. Lee, S. H. Cho, and H. K. Cho, "Si wafer surface cleaning using laser-induced shock wave: a new dry cleaning methodology," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 169–170, pp. 178–180, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0257-8972(03)00038-0.
- [169] D. E. Roberts and T. S. Modise, "Laser removal of loose uranium compound contamination from metal surfaces," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 12, pp. 5258–5267, Apr. 2007.
- [170] G. S. Senesi, D. Manzini, and O. De Pascale, "Application of a laser-induced breakdown spectroscopy handheld instrument to the diagnostic analysis of stone monuments," *Appl. Geochemistry*, vol. 96, pp. 87–91, Sep. 2018.
- [171] S. Siano, M. Giamello, L. Bartoli, A. Mencaglia, V. Parfenov, and R. Salimbeni, "Laser cleaning of stone by different laser pulse duration and wavelength," *Laser Phys.*, vol. 18, no. 1, pp. 27–36, 2008, doi: 10.1134/s1054660x08010064.
- [172] M. I. Cooper, D. C. Emmony, and J. Larson, "Characterization of laser cleaning of limestone," *Opt. Laser Technol.*, vol. 27, no. 1, pp. 69–73, 1995.
- [173] I. Gobernado-Mitre, A. C. Prieto, V. Zafiropulos, Y. Spetsidou, and C. Fotakis, "On-line monitoring of laser cleaning of limestone by laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence," *Appl. Spectrosc.*, vol. 51, no. 8, pp. 1125–1129, 1997, doi: 10.1366/0003702971941944.
- [174] S. Klein *et al.*, "Discoloration of marble during laser cleaning by Nd:YAG laser wavelengths," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 171, no. 3–4, pp. 242–251, Feb. 2001.
- [175] E. Gubbini *et al.*, "'On-line' cleaning of optical components in a multi-TW-Ti:Sa laser system," *Vacuum*, vol. 76, no. 1, pp. 45–49, Oct. 2004, doi: 10.1016/J.VACUUM.2004.05.021.
- [176] S. Siano, R. Pini, and R. Salimbeni, "Coated bronze cleaning by Nd:YAG lasers," in *Laser Techniques and Systems in Art Conservation*, 2001, vol. 4402, pp. 42–45, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1117/12.445673>.

- [177] A. Kearns *et al.*, "Laser removal of oxides from a copper substrate using Q-switched Nd:YAG radiation at 1064 nm, 532 nm and 266 nm," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 127–129, pp. 773–780, May 1998, doi: 10.1016/S0169-4332(97)00741-1.
- [178] G. Buccolieri, V. Nassisi, A. Buccolieri, F. Vona, and A. Castellano, "Laser cleaning of a bronze bell," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 272, pp. 55–58, May 2013.
- [179] Y. Ye *et al.*, "Laser plasma shockwave cleaning of SiO₂ particles on gold film," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 49, no. 4, pp. 536–541, Apr. 2011, doi: 10.1016/J.OPTLASENG.2010.12.006.
- [180] C. A. Cottam and D. C. Emmony, "TEA–CO₂ laser surface processing of corroded metals," *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 8, pp. 1529–1538, Aug. 1999, doi: 10.1016/S0010-938X(98)00202-9.
- [181] J. Striova *et al.*, "Optical devices provide unprecedented insights into the laser cleaning of calcium oxalate layers," *Microchem. J.*, vol. 124, pp. 331–337, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.MICROC.2015.09.005.
- [182] Z. Márton *et al.*, "Holographic testing of possible mechanical effects of laser cleaning on the structure of model fresco samples," *NDT E Int.*, vol. 63, pp. 53–59, Apr. 2014, doi: 10.1016/J.NDTEINT.2014.01.007.
- [183] T. Ersoy, T. Tunay, M. Uğuryol, G. Mavili, and S. Akturk, "Femtosecond laser cleaning of historical paper with sizing," *J. Cult. Herit.*, vol. 15, no. 3, pp. 258–265, May 2014, doi: 10.1016/J.CULHER.2013.07.002.
- [184] J. Kolar *et al.*, "Laser cleaning of paper using Nd:YAG laser running at 532 nm," *J. Cult. Herit.*, vol. 4, no. SUPPL. 1, pp. 185–187, 2003.
- [185] K. Ochocińska, A. Kamińska, and G. Śliwiński, "Experimental investigations of stained paper documents cleaned by the Nd:YAG laser pulses," *J. Cult. Herit.*, vol. 4, no. SUPPL. 1, pp. 188–193, Jan. 2003, doi: 10.1016/S1296-2074(02)01197-4.
- [186] B. Radojković, S. Ristić, S. Polić, R. Jančić-Heinemann, and D. Radovanović, "Preliminary investigation on the use of the Q-switched Nd:YAG laser to clean corrosion products on museum embroidered textiles with metallic yarns," *J. Cult. Herit.*, vol. 23, pp. 128–137, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.CULHER.2016.07.001.
- [187] A. Uccello, A. Maffini, D. Dellasega, and M. Passoni, "Laser cleaning of pulsed laser deposited rhodium films for fusion diagnostic mirrors," *Fusion Eng. Des.*, vol. 88, no. 6–8, pp. 1347–1351, Oct. 2013, doi: 10.1016/J.FUSENGDES.2013.01.036.
- [188] A. Kumar *et al.*, "Laser shock cleaning of radioactive particulates from glass surface," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 57, pp. 114–120, Jun. 2014, doi: 10.1016/J.OPTLASENG.2014.01.013.
- [189] H. Römich, K. Dickmann, P. Mottner, J. Hildenhagen, and E. Müller, "Laser cleaning of stained glass windows – Final results of a research project," *J. Cult. Herit.*, vol. 4, no. SUPPL. 1, pp. 112–117, Jan. 2003, doi: 10.1016/S1296-2074(02)01187-1.
- [190] M. Ueda, R. Makino, K. ichiro Kagawa, and B. ichi Nishiyama, "Laser cleaning of glass," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 15, no. 4, pp. 275–278, Jan. 1991, doi: 10.1016/0143-8166(91)90065-2.
- [191] J. H. Kim, Y. J. Suh, and S. S. Kim, "Enhanced cleaning of photoresist film on a transparent substrate by backward irradiation of a Nd:YAG laser," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 4, pp. 1843–1848, Dec. 2006, doi: 10.1016/J.APSUSC.2006.03.024.
- [192] Y. Ye, X. Yuan, X. Xiang, X. Cheng, and X. Miao, "Laser cleaning of particle and grease contaminations on the surface of optics," *Optik (Stuttg.)*, vol. 123, no. 12, pp. 1056–1060, Jun. 2012, doi: 10.1016/J.IJLEO.2011.07.030.

- [193] L. Bartoli, P. Pouli, C. Fotakis, S. Siano, and R. Salimbeni, "Characterization of Stone Cleaning by Nd:YAG Lasers with Different Pulse Duration," *Laser Chem.*, vol. 2006, pp. 1–6, 2006, doi: 10.1155/2006/81750.
- [194] M. Bertasa and C. Korenberg, "Successes and challenges in laser cleaning metal artefacts: A review," *J. Cult. Herit.*, vol. 53, pp. 100–117, 2022, doi: 10.1016/j.culher.2021.10.010.
- [195] E. Di Francia *et al.*, "Novel procedure for studying laser-surface material interactions during scanning laser ablation cleaning processes on Cu-based alloys," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 544, no. November 2020, p. 148820, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148820.
- [196] P. Maravelaki-Kalaitzaki, D. Anglos, V. Kilikoglou, and V. Zafirooulos, "Compositional characterization of encrustation on marble with laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 6, pp. 887–903, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0584-8547(01)00226-9.
- [197] P. V. Maravelaki, V. Zafirooulos, V. Kilikoglou, M. Kalaitzaki, and C. Fotakis, "Laser-induced breakdown spectroscopy as a diagnostic technique for the laser cleaning of marble," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 52, no. 1, pp. 41–53, Jan. 1997.
- [198] A. Staicu, I. Apostol, A. Pascu, I. Urzica, M. L. Pascu, and V. Damian, "Minimal invasive control of paintings cleaning by LIBS," *Opt. Laser Technol.*, vol. 77, pp. 187–192, Mar. 2016, doi: 10.1016/J.OPTLASTEC.2015.09.010.
- [199] S. Klein, J. Hildenhagen, K. Dickmann, T. Stratoudaki, and V. Zafirooulos, "LIBS-spectroscopy for monitoring and control of the laser cleaning process of stone and medieval glass," *J. Cult. Herit.*, vol. 1, no. 2, pp. S287–S292, Aug. 2000, doi: 10.1016/S1296-2074(00)00173-4.
- [200] C. M. Bridge, J. Powell, K. L. Steele, and M. E. Sigman, "Forensic comparative glass analysis by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 12, pp. 1419–1425, 2007, doi: 10.1016/j.sab.2007.10.015.
- [201] E. M. Rodriguez-Celis *et al.*, "Laser induced breakdown spectroscopy as a tool for discrimination of glass for forensic applications," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 391, no. 5, p. 1961, 2008, doi: 10.1007/s00216-008-2104-y.
- [202] B. E. Naes, S. Umpierrez, S. Ryland, C. Barnett, and J. R. Almirall, "A comparison of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, micro X-ray fluorescence spectroscopy, and laser induced breakdown spectroscopy for the discrimination of automotive glass," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 10, pp. 1145–1150, Oct. 2008, doi: 10.1016/J.SAB.2008.07.005.
- [203] K. Müller and H. Stege, "EVALUATION OF THE ANALYTICAL POTENTIAL OF LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROMETRY (LIBS) FOR THE ANALYSIS OF HISTORICAL GLASSES*," *Archaeometry*, vol. 45, no. 3, pp. 421–433, Aug. 2003, doi: <https://doi.org/10.1111/1475-4754.00119>.
- [204] U. Panne, R. E. Neuhauser, C. Haisch, H. Fink, and R. Niessner, "Remote Analysis of a Mineral Melt by Laser-Induced Plasma Spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 56, no. 3, pp. 375–380, Mar. 2002, [Online]. Available: <http://as.osa.org/abstract.cfm?URI=as-56-3-375>.
- [205] N. Carmona, M. Oujja, E. Rebollar, H. Römich, and M. Castillejo, "Analysis of corroded glasses by laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 7–8, pp. 1155–1162, Aug. 2005, doi: 10.1016/J.SAB.2005.05.016.
- [206] E. M. Cahoon and J. R. Almirall, "Wavelength dependence on the forensic analysis of glass by nanosecond 266 nm and 1064 nm laser induced breakdown spectroscopy," *Appl. Opt.*, vol. 49,

- no. 13, pp. C49--C57, May 2010, doi: 10.1364/AO.49.000C49.
- [207] K. Loebe, A. Uhl, and H. Lucht, "Microanalysis of tool steel and glass with laser-induced breakdown spectroscopy," *Appl. Opt.*, vol. 42, no. 30, pp. 6166–6173, Oct. 2003, doi: 10.1364/AO.42.006166.
- [208] V. S. Burakov, V. V. Kiris, P. A. Naumenkov, and S. N. Raikov, "Calibration-Free Laser Spectral Analysis of Glasses and Copper Alloys," *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 71, no. 5, pp. 740–746, 2004, doi: 10.1023/B:JAPS.0000049638.55151.80.
- [209] U. Panne, C. Haisch, M. Clara, R. Niessner, C. Haisch, and R. Niessner, "Analysis of glass and glass melts during the vitrification of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part II. Process analysis," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 53, no. 14, pp. 1969–1981, Dec. 1998, doi: 10.1016/S0584-8547(98)00239-0.
- [210] U. Panne, C. Haisch, M. Clara, and R. Niessner, "Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 53, no. 14, pp. 1957–1968, Dec. 1998, doi: 10.1016/S0584-8547(98)00238-9.
- [211] R. Junjuri and M. K. Gundawar, "A low-cost LIBS detection system combined with chemometrics for rapid identification of plastic waste," *Waste Manag.*, vol. 117, pp. 48–57, 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2020.07.046.
- [212] J. Yang, Y. P. Xu, P. Chen, J. Y. Li, D. Liu, and X. L. Chu, "Combining spectroscopy and machine learning for rapid identification of plastic waste: Recent developments and future prospects," *J. Clean. Prod.*, vol. 431, no. August, p. 139771, 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.139771.
- [213] "ChemCam for Scientists," *Mars Curiosity Rover*.
<https://mars.nasa.gov/msl/spacecraft/instruments/chemcam/for-scientists/>.
- [214] "ChemCam: under the hood," *Photonics World*, 2012. <https://optics.org/indepth/3/9/4>.
- [215] N. Melikechi, R. Wiens, H. Newsom, and S. Maurice, "Zapping Mars," *Opt. Photonics News*, no. January, pp. 26–33, 2013.
- [216] S. Maurice *et al.*, "The SuperCam Instrument Suite on the Mars 2020 Rover: Science Objectives and Mast-Unit Description," *Space Sci. Rev.*, vol. 217, no. 3, p. 47, 2021, doi: 10.1007/s11214-021-00807-w.
- [217] "SuperCam for Scientists," *Mars 2020 Mission Perseverance Rover*, [Online]. Available: <https://mars.nasa.gov/mars2020/spacecraft/instruments/supercam/for-scientists/>.
- [218] M. Henkel, M. Siemens, R. Methling, B. Emde, J. Hermsdorf, and D. Gonzalez, "Double-pulse LIBS in water with up to 600 bar hydrostatic pressure and up to 150 mJ energy of each pulse," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 213, no. December 2023, p. 106877, 2024, doi: 10.1016/j.sab.2024.106877.
- [219] M. Sui *et al.*, "A micro-gas column assisted in situ laser-induced breakdown spectroscopy system: Development and field testing," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 213, no. January, p. 106875, 2024, doi: 10.1016/j.sab.2024.106875.
- [220] B. Xue, Y. Tian, Y. Lu, Y. Li, and R. Zheng, "Characteristics of the secondary breakdown of DP-LIBS in bulk water with different axial focusing arrangements and laser energies," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 151, no. September 2018, pp. 20–25, 2019, doi: 10.1016/j.sab.2018.11.005.
- [221] S. Guirado, F. J. Fortes, V. Lazic, and J. J. Laserna, "Chemical analysis of archeological materials

- in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 74–75, pp. 137–143, 2012, doi: 10.1016/j.sab.2012.06.032.
- [222] Z. Du, X. Zhang, B. Xue, Z. Luan, and J. Yan, "The applications of the in situ laser spectroscopy to the deep-sea cold seep and hydrothermal vent system," *Solid Earth Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 153–168, 2020, doi: 10.1016/j.sesci.2020.06.001.
- [223] S. Selmani *et al.*, "Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of palladium in rock ore," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 196, no. August, p. 106523, 2022, doi: 10.1016/j.sab.2022.106523.
- [224] D. V. Babos *et al.*, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool in precision agriculture: Evaluation of spatial variability of soil fertility in integrated agricultural production systems," *Catena*, vol. 239, no. December 2023, 2024, doi: 10.1016/j.catena.2024.107914.
- [225] C. P. M. Roux *et al.*, "In situ Laser Induced Breakdown Spectroscopy as a tool to discriminate volcanic rocks and magmatic series, Iceland," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 103–104, pp. 63–69, 2015, doi: 10.1016/j.sab.2014.11.013.
- [226] Y. Kim, C. Fabre, and J. Cauzid, "Access to quantitative analysis of carbonates using a portable LIBS instrument: First applications to single minerals and mineral mixtures," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 191, no. June 2021, 2022, doi: 10.1016/j.sab.2022.106397.
- [227] R. S. Harmon *et al.*, "Discriminating volcanic centers with handheld laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)," *J. Archaeol. Sci.*, vol. 98, no. April, pp. 112–127, 2018, doi: 10.1016/j.jas.2018.07.009.
- [228] K. Rammelkamp *et al.*, "Field investigation of volcanic deposits on Vulcano, Italy using a handheld laser-induced breakdown spectroscopy instrument," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 177, no. September 2020, 2021, doi: 10.1016/j.sab.2021.106067.
- [229] C. Fabre, "Advances in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis for geology: A critical review," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 166, no. February, p. 105799, 2020, doi: 10.1016/j.sab.2020.105799.
- [230] K. Rammelkamp, S. Schröder, A. Pisello, G. Ortenzi, F. Sohl, and V. Unnithan, "Explorative Data Analysis Methods: Application to Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Field Data Measured on the Island of Vulcano, Italy," *Sensors*, vol. 23, no. 13, 2023, doi: 10.3390/s23136208.
- [231] M. M. Morita, L. Zilio, and G. M. Bilmes, "Composition and possible provenance of metallic archaeological objects found in Patagonia argentina," *J. Archaeol. Sci. Reports*, vol. 33, no. December 2019, p. 102575, 2020, doi: 10.1016/j.jasrep.2020.102575.
- [232] S. Awasthi, R. Kumar, G. K. Rai, and A. K. Rai, "Study of archaeological coins of different dynasties using libs coupled with multivariate analysis," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 79, pp. 29–38, 2016, doi: 10.1016/j.optlaseng.2015.11.005.
- [233] J. Qi, T. Zhang, H. Tang, and H. Li, "Rapid classification of archaeological ceramics via laser-induced breakdown spectroscopy coupled with random forest," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 149, no. November 2017, pp. 288–293, 2018, doi: 10.1016/j.sab.2018.09.006.
- [234] A. Khedr, H. Sadek, O. Aied Nassef, M. Abdelhamid, and M. A. Harith, "Discrimination between the authentic and fake Egyptian funerary figurines 'Ushabtis' via laser-induced breakdown spectroscopy," *J. Cult. Herit.*, vol. 40, pp. 25–33, 2019, doi:

10.1016/j.culher.2019.05.006.

- [235] "Albemarle Optical Products and Glass."
<https://www.albemarle.com/offerings/lithium/markets--applications/optical-products--glass>.
- [236] C. Grahl, "GLASS FORMING & PROCESSING: Saving Energy with Lithium." 2004, [Online]. Available: <https://www.ceramicindustry.com/articles/84228-glass-forming-processing-saving-energy-with-lithium>.
- [237] V. Chinnu, H. Sreemoolanadhan, and R. Vaish, "Lithium aluminosilicate (LAS) glass-ceramics: a review of recent progress," *Int. Mater. Rev.*, vol. 67, pp. 1–38, 2021, doi: 10.1080/09506608.2021.1994108.
- [238] G. H. Beall and L. R. Pinckney, "Nanophase Glass-Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 1, pp. 5–16, 1999, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01716.x>.
- [239] Z. Zhang, J. Zhang, H. Jia, L. Peng, T. An, and J. Xie, "Enhancing ionic conductivity of solid electrolyte by lithium substitution in halogenated Li-Argyrodite," *J. Power Sources*, vol. 450, no. December 2019, p. 227601, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227601.
- [240] L. Lin *et al.*, "Progress and Perspective of Glass-Ceramic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries," *Materials (Basel)*, vol. 16, no. 7, pp. 1–22, 2023, doi: 10.3390/ma16072655.
- [241] M. A. Salorkar and V. K. Deshpande, "Study of lithium ion conducting glasses for solid electrolyte application," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 627, no. November 2021, p. 413590, 2022, doi: 10.1016/j.physb.2021.413590.
- [242] P. Kurzweil and J. Garche, "Overview of batteries for future automobiles," *Lead-Acid Batter. Futur. Automob.*, pp. 27–96, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-444-63700-0.00002-7.
- [243] P. M. Fenn, "Application of Electron Microscopy for Defect Understanding in Glass Industry," in *Industrial Applications of Electron Microscopy*, CRC Press., Z. R. Li and M. Dekker, Eds. 2002, pp. 133–153.
- [244] L. Meckel *et al.*, "The Chemical Analysis of Glasses, Glass Ceramics, and Related Materials," in *Analysis of the Composition and Structure of Glass and Glass Ceramics*, H. Bach and D. Krause, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999, pp. 29–139.
- [245] M. Feist, "Thermal analysis: basics, applications, and benefit," *ChemTexts*, vol. 1, no. 1, p. 8, 2015, doi: 10.1007/s40828-015-0008-y.
- [246] P. Gabbott, "Fast Scanning DSC," in *Principles and Applications of Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, pp. 51–86.
- [247] L. B. Rebouças, M. T. Souza, F. Raupp-Pereira, and A. P. Novaes De Oliveira, "Characterization of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics produced from a Brazilian spodumene concentrate," *Ceramica*, vol. 65, no. 375, pp. 366–377, 2019, doi: 10.1590/0366-69132019653752699.
- [248] B. K. Johnson, "Optical Glass: Its working and testing," in *Optics and Optical Instruments*, B. K. Johnson, Ed. Dover Publications, 1960, pp. 159–203.
- [249] H. J. I. Filho, R. F. dos Santos Salazar, M. da Rosa Capri, Â. C. Neto, M. A. K. de Alcântara, and A. L. de Castro Peixoto, "State-of-the-Art and Trends in Atomic Absorption Spectrometry," in *Atomic Absorption Spectroscopy*, M. A. Farrukh, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2012.
- [250] D. Hillgros and R. Burton, "Analysis Of Soda-Lime Glass By Atomic Absorption Spectroscopy," *Am Ceram Soc Bull*, vol. 57, no. 9, pp. 810–811, 1978.
- [251] C. Gautam, A. K. Yadav, and A. K. Singh, "A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses

- with Effects of Different Additives," *ISRN Ceram.*, vol. 2012, pp. 1–17, 2012, doi: 10.5402/2012/428497.
- [252] J. Shi *et al.*, "Preparation and characterization of CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics from molybdenum tailings," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 197, pp. 57–64, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.05.028.
- [253] S. Mamedov, "Industrial and Forensic Application of Micro-Xrf : Glass Analysis Industrial and Forensic Application of Micro-Xrf :," no. June, 2018.
- [254] M. J. Kristo, "Chapter 21 - Nuclear Forensics," in *Handbook of Radioactivity Analysis (Third Edition)*, Third Edit., M. F. L'Annunziata, Ed. Amsterdam: Academic Press, 2012, pp. 1281–1304.
- [255] E. R. Schenk and J. R. Almirall, "Elemental analysis of glass by laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry (LA-ICP-OES)," *Forensic Sci. Int.*, vol. 217, no. 1–3, pp. 222–228, 2012, doi: 10.1016/j.forsciint.2011.11.009.
- [256] R. G. Gossink, "Application of secondary ion mass spectroscopy (SIMS) to glass surface problems," *Glas. Technol.*, vol. 21, pp. 125–133, 1980.
- [257] E. Bulska and B. Wagner, "Quantitative aspects of inductively coupled plasma mass spectrometry," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 374, no. 2079, 2016, doi: 10.1098/rsta.2015.0369.
- [258] A. Godone, F. Levi, C. E. Calosso, and S. Micalizio, "High-performing vapor-cell frequency standards," *Riv. del Nuovo Cim.*, vol. 38, no. 3, pp. 133–171, 2015, doi: 10.1393/ncr/i2015-10110-4.
- [259] J. Camparo, "The rubidium atomic clock and basic research," *Phys. Today*, vol. 60, no. 11, pp. 33–39, 2007, doi: 10.1063/1.2812121.
- [260] W. J. Riley, "A History of the Rubidium Frequency Standard," *UFFC-S Hist.*, vol. July, pp. 1–34, 2019, [Online]. Available: http://www.wiley.com/A_History_of_the_Rubidium_Frequency_Standard.pdf.
- [261] D. Budker and M. Romalis, "Optical magnetometry," *Nat. Phys.*, vol. 3, no. 4, pp. 227–234, 2007, doi: 10.1038/nphys566.
- [262] N. Korneev and Y. M. Torres, "Pattern-based optical memory with low power switching in rubidium vapor," *Opt. Commun.*, vol. 291, pp. 309–312, 2013, doi: 10.1016/j.optcom.2012.10.075.
- [263] S. Vdović, H. Skenderović, and G. Pichler, "Pulse reshaping in nearly resonant interaction of femtosecond pulses with dense rubidium vapor," *Opt. Commun.*, vol. 371, pp. 231–237, 2016, doi: 10.1016/j.optcom.2016.03.077.
- [264] J. Rosenzweig, N. Barov, A. Murokh, E. Colby, and P. Colestock, "Towards a plasma wake-field acceleration-based linear collider," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 410, no. 3, pp. 532–543, 1998, doi: 10.1016/S0168-9002(98)00186-7.
- [265] I. Papp *et al.*, "Laser wake field collider," *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 396, p. 127245, 2021, doi: 10.1016/j.physleta.2021.127245.
- [266] C. B. Schroeder, C. Benedetti, E. Esarey, and W. P. Leemans, "Laser-plasma-based linear collider using hollow plasma channels," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 829, pp. 113–116, 2016, doi:

10.1016/j.nima.2016.03.001.

- [267] A. Joulaei, J. Moody, N. Berti, J. Kasparian, S. Mirzanejhad, and P. Muggli, "Laser pulse propagation in a meter scale rubidium vapor/plasma cell in AWAKE experiment," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 829, pp. 339–342, 2016, doi: 10.1016/j.nima.2016.02.076.
- [268] J. Bude *et al.*, "Particle damage sources for fused silica optics and their mitigation on high energy laser systems," *Opt. Express*, vol. 25, no. 10, pp. 11414–11435, 2017, doi: 10.1364/OE.25.011414.
- [269] K. R. P. Kafka and S. G. Demos, "Interaction of short laser pulses with model contamination microparticles on a high reflector," *Opt. Lett.*, vol. 44, no. 7, pp. 1844–1847, 2019, doi: 10.1364/OL.44.001844.
- [270] K. Mann, B. Wolff-Rottke, and F. Müller, "Cleaning of optical surfaces by excimer laser radiation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 96–98, pp. 463–468, 1996, doi: 10.1016/0169-4332(95)00459-9.
- [271] "Andor Mechelle Users Guide." Andor Technology, Belfast, Northern Ireland, 2008.
- [272] "Mechelle 5000 Spectrograph," [Online]. Available: <http://www.andor.com/spectrograph/mechelle-spectrograph>.
- [273] "Andor iStar Users Guide." Andor Technology, Belfast, Northern Ireland, 2008.
- [274] "Brilliant & Brilliant b User's Manual." Quantel, Les Ulis, France, 2005.
- [275] "User Documentation for PORTA-LIBS-2000." StellarNet inc.
- [276] R. Paschotta, "Gaussian Beams," *RP Photonics Encyclopedia*, Jun. . https://www.rp-photonics.com/gaussian_beams.html.
- [277] G. P. P. Djotyan *et al.*, "Real-time interferometric diagnostics of rubidium plasma," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 884, no. July 2017, pp. 25–30, 2018, doi: 10.1016/j.nima.2017.12.004.
- [278] D. W. Matson, S. k. Sharma, and J. A. Philpotts, "The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 58, pp. 323–352, 1983.
- [279] E. I. Kamitsos, Y. D. Yiannopoulos, M. A. Karakassides, G. D. Chryssikos, and H. Jain, "Raman and infrared structural investigation of $x\text{Rb}_2\text{O}\cdot(1-x)\text{GeO}_2$ glasses," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 28, pp. 11755–11765, 1996, doi: 10.1021/jp960434+.