

FOTOACÚSTICA PULSADA APLICADA A LA DETERMINACIÓN DE UMBRALES DE ABLACIÓN LÁSER EN METALES

PULSED PHOTOACOUSTIC APPLIED TO DETERMINATION OF LASER ABLATION THRESHOLD ON METALS

Jesús N. Agreda-Paredes¹, Jhenry F. Agreda-Delgado²,
Claver W. Aldama-Reyna²

¹ Departamento Académico de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, Perú.

² Laboratorio de Óptica y Láseres, Departamento Académico de Física, Universidad Nacional de Trujillo, Perú.

(Recibido: 10/2018. Aceptado: 05/2019)

Resumen

Se determinaron los umbrales de ablación láser de los metales cobre, oro y plata para la radiación láser de 1064 nm de un láser Nd:YAG de nanosegundos utilizándose la técnica fotoacústica pulsada para registrar las señales fotoacústicas producidas debido a la interacción del metal con los pulsos láser. Dichas señales se analizaron mediante correlación estándar y los cambios en la amplitud fotoacústica conforme aumento la fluencia láser. Los resultados indican que las señales fotoacústicas son muy sensibles a cambios físicos que experimenta una muestra solida debido a la interacción con pulsos láser, pudiendo diferenciarse claramente el cambio del régimen termoelástico al de ablación y por consiguiente el umbral de ablación. Los valores obtenidos para la fluencia umbral fueron: $(1.71 \pm 0.08) \text{ J/cm}^2$ para el cobre, $(1.65 \pm 0.09) \text{ J/cm}^2$ para el oro y $(1.15 \pm 0.05) \text{ J/cm}^2$ para la plata.

Palabras clave: Umbral de ablación, fluencia láser, fotoacústica pulsada.

Abstract

The laser ablation thresholds of the copper, gold and silver metals were determined for the laser radiation of 1064 nm of a nanosecond Nd:YAG laser using the pulsed photoacoustic technique to record the photoacoustic signals produced due to the interaction of the metal with the laser pulses. These signals were analyzed using the standard correlation and changes in the photoacoustic amplitude as the laser fluence increased. The results indicate that the photoacoustic signals are very sensitive to physical changes that a solid sample experiences due to the interaction with laser pulses, being able to clearly differentiate the change from the thermoelastic to the ablation regime and consequently the ablation threshold. The values obtained for the threshold fluence were: (1.71 ± 0.08) J/cm² for copper, (1.65 ± 0.09) J/cm² for gold and (1.15 ± 0.05) J/cm² for silver.

Keywords: Ablation threshold, laser fluence, photoacoustic pulsed.

Introducción

Cuando un material sólido es irradiado con pulsos láser se generan ondas elásticas en el material y si el material se encuentra en contacto directo con un transductor piezoeléctrico, este tiene la propiedad de presentar un buen acoplamiento acústico de manera que las señales fotoacústicas obtenidas no requieren amplificación. De acuerdo a la densidad de potencia óptica aplicada sobre una superficie libre, pueden ocurrir mecanismos de generación de ondas elásticas de dos tipos. Los que involucran una modificación de la superficie irradiada (régimen de ablación) y las que no lo hacen (régimen termoelástico o expansión termoelástica). En el régimen termoelástico, la señal fotoacústica de una muestra depende de varios factores entre los principales tenemos la absorbancia óptica de la muestra y la energía del pulso láser, habiendo una dependencia lineal entre la señal fotoacústica y la energía del pulso láser [1]. Esta técnica es conocida como fotoacústica pulsada, la cual se diferencia de la denominada fotoacústica convencional que utiliza luz monocromática modulada y la muestra debe estar en una celda

fotoacústica (cerrada o abierta). S. Manohar y D. Razansky hacen una excelente revisión histórica de la fotoacústica muy útil para comprender estos fenómenos [2].

La ablación láser se define como el proceso de remoción de material de la superficie de un sólido inducido por la radiación láser. La técnica de ablación láser tiene aplicaciones en: Limpieza de obras de arte y objetos de valor cultural [3, 4], investigación biomédica [5], síntesis de nanopartículas [6, 7], espectroscopia de plasma inducido por láser [8], entre otras.

En la aplicación de la técnica de ablación láser a la limpieza de superficies por ejemplo de objetos de valor cultural como son los restos arqueológicos, se debe conocer el valor de la fluencia umbral (umbral de ablación) del sólido a ser irradiado; dado que este es un parámetro importante para llevar a cabo apropiadamente la limpieza láser sin dañar el objeto.

Una formulación teórica completa para determinar la fluencia umbral (umbral de ablación) de un sólido es muy compleja. Esto es debido a que muchos parámetros del sólido cambian significativamente durante el proceso de irradiación láser; como la reflectividad, conductividad eléctrica, constante dieléctrica, densidad, coeficiente de expansión, entre otras [9]. Byskov y colaboradores [10], describen una expresión teórica simple para la fluencia umbral de un disparo láser, asumiendo que la luz es absorbida según la ley de Beer con una longitud de absorción óptica de $1/\alpha$ (α es el coeficiente de absorción óptica del sólido) y que la ablación ocurre cuando la energía por unidad de volumen excede la energía necesaria para que el material se someta a calentamiento, fusión y evaporación. Definiendo la fluencia umbral teórica F_t para metales como:

$$F_t = \frac{\rho \Omega_{vap}}{\alpha A} \quad (1)$$

donde, $\rho \Omega_{vap}$ es la entalpía de evaporación por unidad de volumen y A representa la fracción de la luz absorbida. El valor de A se obtiene a partir de la reflectancia R del material (R depende de la longitud de onda de los disparos láser) con la ecuación: $A=1-R$.

A continuación se describen algunos trabajos desarrollados para obtener los umbrales de ablación de materiales sólidos utilizando diferentes métodos: Kumar y colaboradores, encontraron el umbral de ablación de polímeros (teflón y nylon) utilizando las señales acústicas generadas en el polímero debido a su interacción con el haz de un láser pulsado [11]. Krüger y colaboradores, obtuvieron los umbrales de ablación de polímeros utilizando como detector del pulso acústico generado, un micrófono; determinaron el valor del umbral de ablación a partir de una relación lineal entre el voltaje de salida del micrófono y la fluencia láser [12]. Hashida y colaboradores, encontraron el umbral de ablación para una muestra de cobre utilizando dos métodos; el primero fue mediante la dependencia de la tasa de ablación con la fluencia láser, y el segundo fue mediante la dependencia del diámetro de la superficie del cráter con la fluencia láser [13]. Torrisi y colaboradores, informaron sobre el estudio de umbrales de ablación en metales, semiconductores y aislantes a partir de la dependencia del rendimiento de ablación con la fluencia láser; para medir el rendimiento de ablación utilizaron un espectrómetro de masa cuadrupolar [9]. Stafe, obtuvo el umbral de ablación del aluminio analizando la dependencia de la tasa de ablación con la fluencia láser [14].

El presente trabajo es de naturaleza experimental y se usó la técnica fotoacústica pulsada descrita con detalle en la Ref. [15] para obtener las fluencias umbrales (umbrales de ablación) de muestras metálicas de cobre, oro y plata donde se utilizó un láser pulsado Nd:YAG operando en su emisión fundamental ($\lambda=1064\text{nm}$). Las ventajas de utilizar esta técnica son que la muestra no requiere tratamiento especial, el proceso se monitorea en tiempo real y la sensibilidad es comparable o superior a otras técnicas debido a que las señales fotoacústicas no requieren amplificación y tienen una buena relación señal/ruido.

Procedimiento experimental

Se describe el procedimiento para determinar el umbral de ablación de diferentes metales (cobre, oro y plata), utilizando la técnica fotoacústica. La figura 1 muestra el esquema experimental empleado para obtener las señales fotoacústicas de cada una de las muestras

metálicas irradiadas con pulsos láser. La placa metálica se adhirió a un sensor piezoeléctrico (previamente caracterizado [15]) y fue irradiada por pulsos de un láser Nd:YAG (Brilliant de la marca Quantel) operando en su emisión fundamental ($\lambda=1064$ nm). En el camino de la radiación láser se ubicó una lente (distancia focal de 75 mm) para enfocar el haz incidente sobre una superficie pequeña de la placa y así aumentar la fluencia láser sobre ella. La señal resultante fue adquirida por un osciloscopio digital (Tektronix, DPO 3054, 500 MHz, 2.5 GS/s) y los datos exportados a una computadora para su posterior análisis. Se utilizó un fotodiodo como mecanismo de disparo del osciloscopio para que este pueda registrar las señales detectadas por el sensor piezoeléctrico. Para medir la energía de los pulsos del láser incidentes sobre la placa se utilizó un medidor de energía (Newport, 1936-R con detector piroeléctrico 818E-03-12-F); se ubicó un divisor de haz en el camino de la radiación láser y se midió la energía del pulso láser reflejado por el divisor de haz que llega al detector piroeléctrico del medidor de energía y de manera indirecta se obtuvo la medida de la energía del pulso láser que incide sobre la placa metálica.

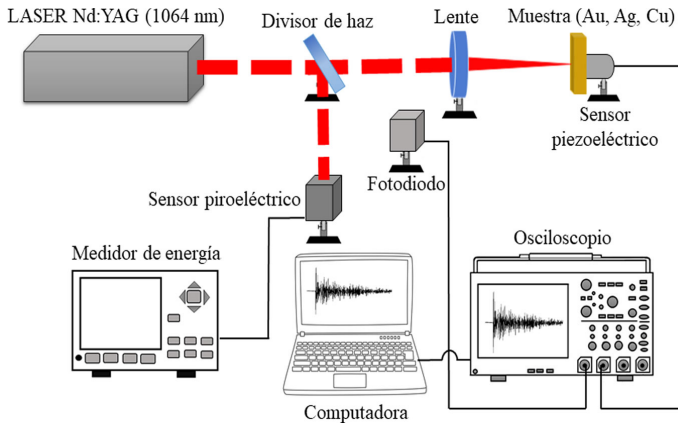


FIGURA 1. Arreglo experimental usado para obtener las señales fotoacústicas de muestras metálicas.

El área del spot dejado por el pulso láser al incidir sobre la placa metálica (para cada energía) se obtuvo previamente al medir con un microscopio la huella dejada por el pulso láser al incidir sobre un

sensor infrarrojo, manteniendo la distancia lente-muestra constante. De esta manera se encontró la fluencia (energía/área) por pulso aplicada sobre la superficie de la placa metálica. Se obtuvieron las señales fotoacústicas para cada pulso láser incidente sobre la placa metálica variando la fluencia láser, empezando por un valor de fluencia que no produjo daño en la placa metálica (régimen termoelástico), y se fue aumentando la fluencia láser (aumentando la energía por pulso del láser) hasta observar daños en la placa metálica (régimen de ablación). Las dimensiones de las muestras metálicas fueron de 11 mm x 15 mm x 0.6 mm para el oro (99.9 % de pureza); 13 mm x 14 mm x 2 mm para la plata (99.99 % de pureza) y 20 mm x 20 mm x 2.2 mm para el cobre (99 % de pureza). Luego, el umbral de ablación de las muestras metálicas se determinó mediante dos métodos de análisis de las señales fotoacústicas: El primero fue el análisis de la amplitud o voltaje pico-pico de las señales fotoacústicas en función de la fluencia láser, donde se reporta variaciones del primer máximo o mínimo de la señal y constituye el análisis típico de estas señales en diferentes aplicaciones [16, 17]; este análisis fue usado por Kumar y colaboradores [13] para determinar el umbral de ablación de polímeros. Proponemos como segundo método el análisis de correlación estándar de las señales fotoacústicas en función de la fluencia láser, en este análisis se comparan pares de señales en nuestro caso para diferentes fluencias, y como este análisis es sensible a los cambios de forma de las señales fotoacústicas por efecto de cambios físicos en la superficie de la muestra, entonces tendremos información de los cambios en la muestra metálica conforme aumenta la fluencia. El análisis de correlación se ha aplicado al estudio de transiciones de fase [18], estudio de la estabilidad de coloides con nanopartículas obtenidas por ablación láser en medios líquidos [7], entre otros.

Resultados y discusión

Para cada muestra metálica (cobre, oro y plata) se reportan las señales fotoacústicas (voltaje vs tiempo) en oscilogramas, el coeficiente de correlación en función de la fluencia láser y el voltaje pico-pico en función de la fluencia.

■ Muestra de cobre

En la figura 2 se presentan las señales fotoacústicas para la muestra de cobre a diferentes fluencias. Se observa un incremento en la intensidad de la señal fotoacústica conforme aumenta la fluencia láser incidente sobre la placa de cobre adherida al sensor.

Respecto a la forma de la señal no se observan cambios para fluencias $\leq 1.628 \text{ J/cm}^2$ (régimen termoelástico); a partir de 1.791 J/cm^2 se observan modificaciones en la forma de la señal, lo que indica que la placa de cobre sufre cambios físicos en su superficie (régimen de ablación). Se observa que en el régimen de ablación el tiempo de arribo de la señal fotoacústica al detector piezoeléctrico disminuye con el aumento de la fluencia láser debido a que se está extrayendo material de la placa de cobre y emerge un primer pico de amplitud positiva no observado en el régimen termoelástico el cual es debido a la onda compresiva que se genera en la muestra por el momento lineal contrario a la dirección del material expulsado desde la superficie de la muestra; concordante con lo reportado por Fotakis y colaboradores [3].

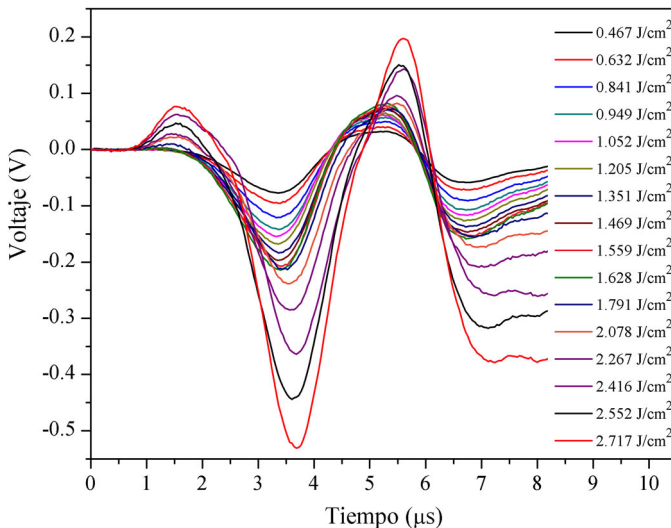


FIGURA 2. Oscilogramas de las señales fotoacústicas a diferentes fluencias, para la muestra de cobre.

En la figura 3 se presenta el análisis de correlación estándar de las señales fotoacústicas obtenidas; en este análisis se compara la forma

de la primera señal obtenida (0.467 J/cm^2) consigo misma y con todas las demás señales fotoacústicas de fluencias mayores; de este modo se obtuvo una medida indirecta de los cambios que ocurren en la muestra de cobre conforme aumenta la fluencia láser. En esta gráfica se observa que para valores de fluencia $\leq 1.628 \text{ J/cm}^2$ el valor del coeficiente de correlación es aproximadamente 1, concordante con el hecho de que para esos valores de fluencia no se observan cambios en la forma de la señal fotoacústica, lo que indica que la muestra de cobre no sufre cambios físicos en su superficie. Para valores de fluencia $\geq 1.791 \text{ J/cm}^2$ se observa una disminución en el valor del coeficiente de correlación lo cual se acentúa conforme aumenta la fluencia; un valor menor a 1 del coeficiente de correlación indica cambios en la forma de la señal y estos cambios se atribuyen a cambios en la superficie de la muestra de cobre. Por lo tanto, el valor de la fluencia láser umbral debe estar comprendida entre los valores de fluencia de 1.628 J/cm^2 y 1.791 J/cm^2 , lo cual expresado en valor medio nos dio la fluencia umbral de $(1.71 \pm 0.08) \text{ J/cm}^2$.

En el recuadro de la Figura 3 se muestran algunas de las señales fotoacústicas normalizadas mediante el método "Dividir entre el valor mínimo de los datos" que es el método más adecuado para nuestros datos debido a que los picos de las señales fotoacústicas obtenidas son más grandes en la parte negativa de la señal, de esta manera podemos observar los cambios en la forma de la señal fotoacústica que reporta el análisis de correlación.

En la figura 4 se muestra el cambio en la amplitud (voltaje pico-pico) de las señales fotoacústicas conforme aumenta la fluencia láser, para la muestra de cobre. Para este análisis se ha reportado que en el régimen termoelástico el incremento de la amplitud fotoacústica es lineal [15] y el umbral de ablación corresponde al valor de la fluencia donde esa linealidad cambia abruptamente [11]. Por lo tanto, de la gráfica podemos observar que el umbral de ablación para la muestra de cobre irradiada con pulsos láser de 1064 nm debe ser próximo a 1.791 J/cm^2 , dado que en esa región se observa que ocurre un cambio en la pendiente de la curva, correspondiente a cambios físicos observados en la superficie de la muestra de cobre.

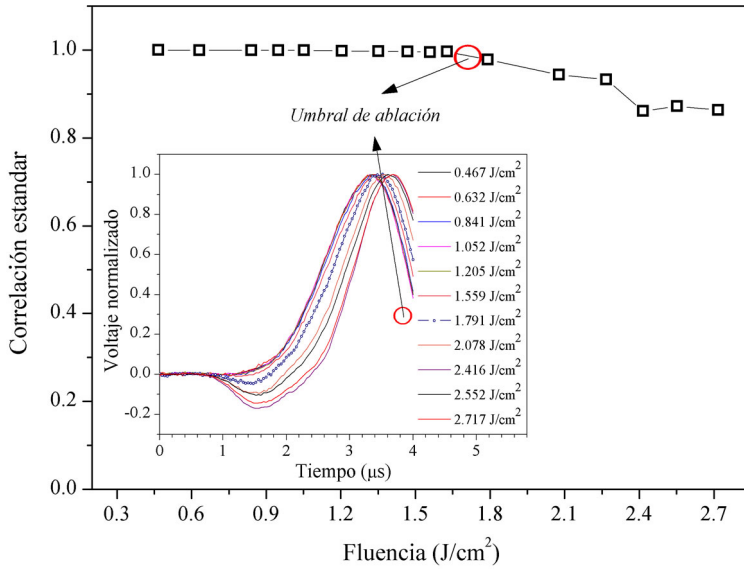


FIGURA 3. Análisis de correlación estándar de las señales fotoacústicas en función de la fluencia láser, para una muestra de cobre. En el recuadro se muestran las señales fotoacústicas normalizadas.

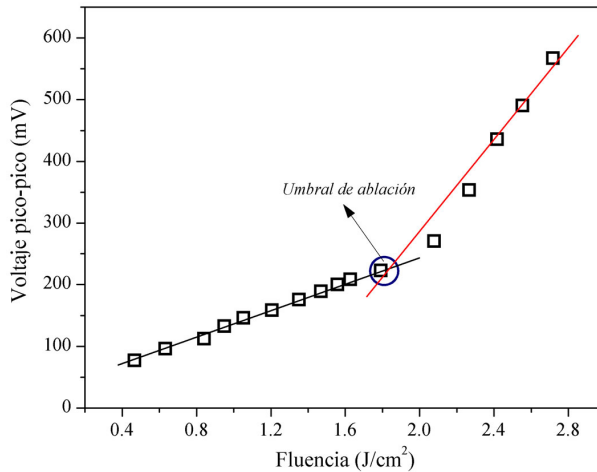


FIGURA 4. Voltaje pico-pico de las señales fotoacústicas en función de la fluencia láser para la muestra de cobre.

Por lo tanto, considerando el análisis de correlación estándar de las señales y el análisis de la amplitud de las señales fotoacústicas en

función de la fluencia láser, el valor de la fluencia umbral para la muestra de cobre irradiada con pulsos láser de longitud de onda de 1064 nm es de (1.71 ± 0.08) J/cm².

■ Muestra de oro

En la figura 5 se presentan las señales fotoacústicas para la muestra de oro a diferentes fluencias. Se observa un incremento en la amplitud de la señal fotoacústica conforme aumenta la fluencia láser. Respecto a la forma de la señal no se observan cambios para fluencias ≤ 1.564 J/cm² (régimen termoelástico); comenzando en 1.741 J/cm² se observan modificaciones en la forma de la señal, lo cual es un indicativo de que la muestra de oro sufre cambios físicos en su superficie (régimen de ablación). Además, se observa que en el régimen de ablación el tiempo de arribo de la señal fotoacústica al detector piezoeléctrico disminuye con el aumento de la fluencia y en el primer pico aumenta la amplitud positiva, lo que indica que la superficie de la muestra de oro está sufriendo daños físicos. El aumento en la amplitud del primer pico positivo de la señal fotoacústica es mayor que el observado en la muestra de cobre para valores de fluencia en el régimen de ablación donde se la muestra sufre daños físicos; pero para valores de fluencia en el régimen termoelástico el comportamiento de la señal fotoacústica es muy parecido en ambos metales.

En la figura 6 se reporta el análisis de correlación estándar de las señales fotoacústicas obtenidas para la muestra de oro; al igual que para la muestra de cobre se compara la forma de la primera señal obtenida (0.675 J/cm²) consigo misma y con todas las demás señales fotoacústicas de fluencias mayores, obteniendo una medida indirecta de los cambios que ocurren en la muestra de oro. Se observa que para valores de fluencia ≤ 1.564 J/cm² el valor del coeficiente de correlación es muy próximo a 1, concordante con el hecho de que para dichas fluencias no se observan cambios en la forma de la señal fotoacústica, por lo que la muestra de oro no sufre cambios físicos en su superficie.

Para valores de fluencia ≥ 1.741 J/cm² se observa una disminución en el valor del coeficiente de correlación lo que se acentúa conforme aumenta la fluencia.

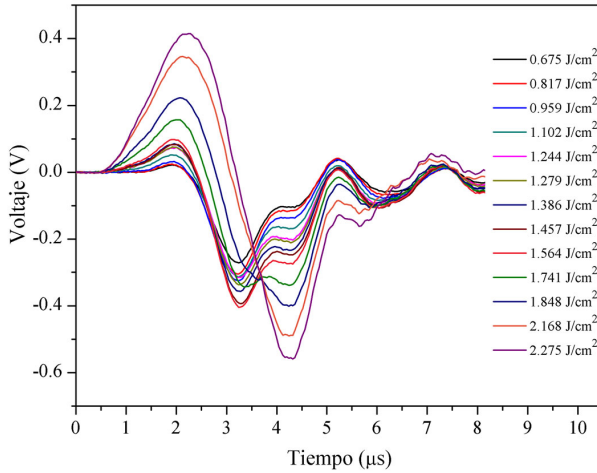


FIGURA 5. Oscilogramas de las señales fotoacústicas a diferentes fluencias, para la muestra de oro.

Por lo tanto, la fluencia láser umbral debe estar comprendida entre los valores de fluencia de 1.564 J/cm^2 y 1.741 J/cm^2 , lo que expresado en valor medio nos da $(1.65 \pm 0.09) \text{ J/cm}^2$. En el recuadro de la Figura 6 se grafican algunas de las señales fotoacústicas normalizadas, donde observamos los cambios en la forma de la señal fotoacústica que reporta el análisis de correlación.

En la figura 7 se muestra como varia la amplitud (voltaje pico-pico) de las señales fotoacústicas conforme aumenta la fluencia láser. De la gráfica podemos observar que el umbral de ablación para la muestra de oro irradiada con pulsos láser de 1064 nm debe ser próximo a 1.741 J/cm^2 , dado que en esa región se observa que ocurre un cambio en la pendiente de la curva, correspondiente a daños físicos en la superficie de la muestra; como lo reporta Kumar y colaboradores [11].

Por lo tanto, el valor de la fluencia umbral para la muestra de oro irradiada con pulsos láser de longitud de onda de 1064 nm es de $1.65 \pm 0.09 \text{ J/cm}^2$.

■ Muestra de plata

En la figura 8 se reportan las señales fotoacústicas obtenidas para la muestra de plata a diferentes fluencias. Se observa un incremento en

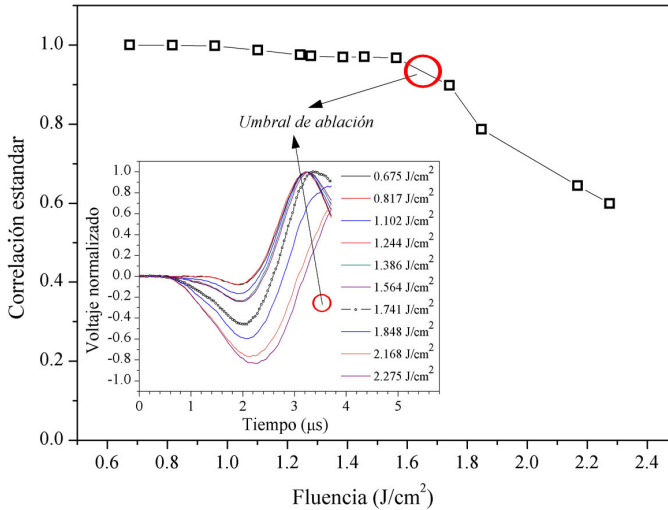


FIGURA 6. Análisis de correlación estándar de las señales fotoacústicas en función de la fluencia láser, para una muestra de oro. En el recuadro se muestran las señales fotoacústicas normalizadas.

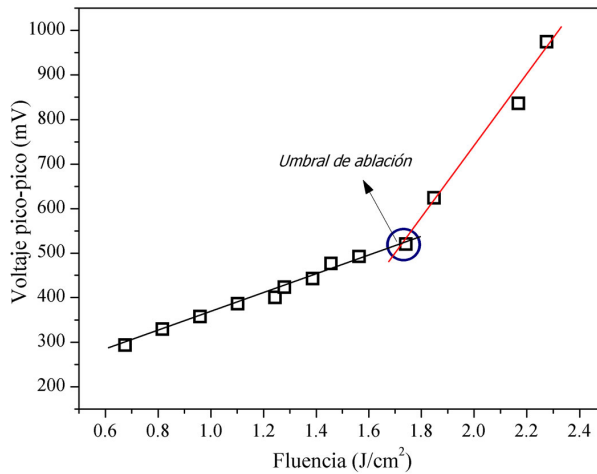


FIGURA 7. Voltaje pico-pico de las señales fotoacústicas en función de la fluencia láser para la muestra de oro.

la amplitud de la señal fotoacústica conforme aumenta la fluencia láser. Respecto a la forma de la señal no se observan cambios para fluencias $\leq 1.103 \text{ J/cm}^2$ (régimen termoelástico); comenzando en 1.209 J/cm^2 se observan modificaciones en la forma de la señal,

lo cual indica que la muestra de plata sufre cambios físicos en su superficie (régimen de ablación). Además se observa dos picos positivos en las señales fotoacústicas para valores de fluencia $\geq 1.209 \text{ J/cm}^2$ correspondiente a fenómenos físicos que ocurren en la muestra de plata en el régimen de ablación (no estudiado en el presente trabajo); para valores de fluencia $\leq 1.103 \text{ J/cm}^2$ (régimen termoelástico) no se observan los dos picos positivos y además predomina la amplitud negativa de las señales fotoacústicas concordante con lo observado en las muestras de cobre y oro respectivamente.

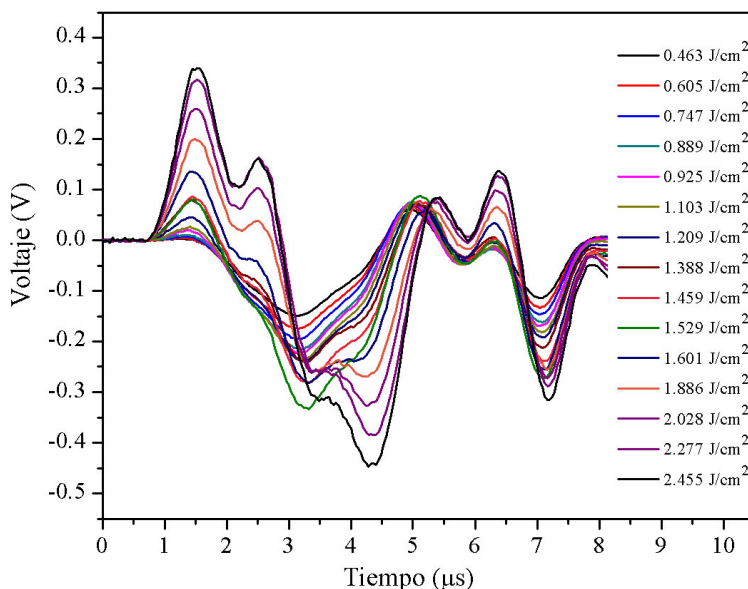


FIGURA 8. Oscilogramas de las señales fotoacústicas a diferentes fluencias, para la muestra de plata.

En la figura 9 se presenta el análisis de correlación estándar de las señales fotoacústicas obtenidas para la muestra de plata; se comparó la forma de la primera señal obtenida (0.463 J/cm^2) consigo misma y con todas las demás señales fotoacústicas de fluencias mayores; obteniendo una medida indirecta de los cambios que ocurren en la muestra de plata conforme aumenta la fluencia láser. En esta gráfica se observa que para valores de fluencia $\leq 1.103 \text{ J/cm}^2$ el valor del coeficiente de correlación es aproximadamente 1 (no se observan

cambios en la forma de dichas señales), lo que indica que la muestra de plata no sufre cambios físicos en su superficie. Para fluencias $\geq 1.209 \text{ J/cm}^2$ se observa una disminución en el valor del coeficiente de correlación lo cual se acentúa conforme aumenta la fluencia. Por lo tanto, la fluencia láser umbral debe estar comprendida entre los valores de fluencia de 1.103 J/cm^2 y 1.209 J/cm^2 , lo que expresado en valor medio nos da $(1.15 \pm 0.05) \text{ J/cm}^2$.

En el recuadro de la figura 9 se muestran algunas de las señales fotoacústicas normalizadas que nos permiten observar los cambios en la forma de la señal fotoacústica que reporta el análisis de correlación.

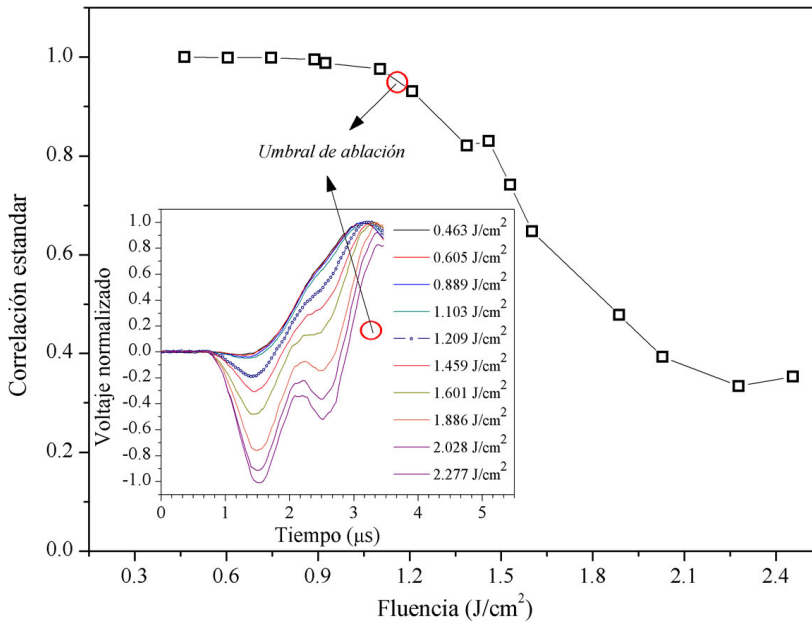


FIGURA 9. Análisis de correlación estándar de las señales fotoacústicas en función de la fluencia láser, para una muestra de plata. En el recuadro se muestran las señales fotoacústicas normalizadas.

En la figura 10 se muestra el cambio en la amplitud fotoacústica (voltaje pico-pico) de las señales fotoacústicas conforme aumenta la fluencia láser. De la gráfica podemos observar que el umbral de ablación para la muestra de plata irradiada con pulsos láser de 1064 nm debe ser próximo a 1.209 J/cm^2 , dado que en esa región

se observa un cambio en la pendiente de la curva, correspondiente a daños físicos observados en la superficie de la muestra de plata.

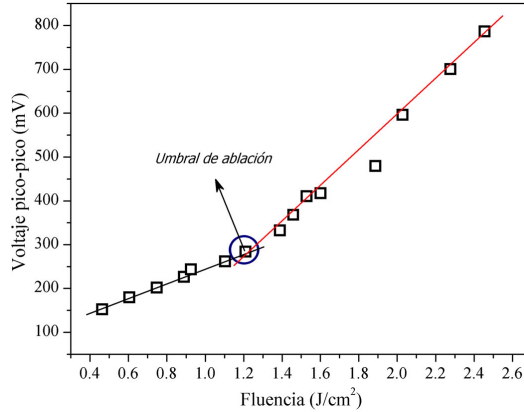


FIGURA 10. Voltaje pico-pico de las señales fotoacústicas en función de la fluencia láser para la muestra de plata.

Por lo tanto, el valor de la fluencia láser umbral para la muestra de plata irradiada con pulsos láser de longitud de onda de 1064 nm es de $(1.15 \pm 0.05)\text{ J/cm}^2$.

El valor teórico de la fluencia umbral (umbral de ablación) para las muestras de cobre, oro y plata se obtuvo utilizando la Ecuación 1.

En la Tabla 1, se resumen los valores teóricos y experimentales de las fluencias umbrales obtenidas para el cobre, oro y plata.

	$F_t(J/cm^2)$	$F_{exp}(J/cm^2)$
Cobre	1.82	1.71 ± 0.08
Oro	1.79	1.65 ± 0.09
Plata	1.54	1.15 ± 0.05
Longitud de onda de la radiación láser: 1064 nm		

TABLA 1. Valores de la fluencia umbral teórica (F_t) y fluencia umbral experimental (F_{exp}) para el cobre, oro y plata; a la longitud de onda de irradiación láser de 1064 nm .

Conclusiones

Se obtuvo el valor de la fluencia umbral (umbral de ablación) para la radiación láser de 1064 nm de los metales cobre, oro y plata; utilizando la técnica fotoacústica pulsada. Los valores de la fluencia umbral obtenidos concuerdan con las estimaciones teóricas de la fluencia umbral de un solo pulso láser.

Probamos que el análisis de correlación estándar de señales puede ser empleado para obtener el umbral de ablación de muestras metálicas.

Los resultados indican que las señales fotoacústicas son muy sensibles a cambios físicos que experimenta una muestra solida debido a la interacción con pulsos de un láser, pudiendo diferenciarse claramente el cambio del régimen termoelástico al de ablación.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional de Trujillo (Perú) por el uso del equipamiento correspondiente al Proyecto de Investigación científica PIC N^o 11-2014 con recursos del Canon Minero de la Región La Libertad-Perú, que sirvieron para el presente trabajo.

Referencias

- [1] R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muníz, and J. Saniger-Blesa, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* **38**, 439 (1999).
- [2] S. Manohar and D. Razansky, *Adv Opt Photonics* **8**, 586 (2016).
- [3] C. Fotakis, D. Anglos, V. Zafropoulos, S. Georgiou, and V. Tornari, *Lasers in the Preservation of Cultural Heritage. Principles and Applications* (Taylor & Francis Group, 2006).
- [4] A. Dajnowski, T. Ross, A. B. Craig, and B. Dajnowski, *Stud Conserv* **65**, S65 (2015).

- [5] A. Sussulini, J. S. Becker, and J. S. Becker, *Mass Espec Rev* **36**, 47 (2015).
- [6] M. Kim, S. Osone, T. Kim, H. Higashi, and T. Seto, *KONA Powder Part J* **34**, 80 (2017).
- [7] W. Aldama-Reyna, J. F. Agreda-Delgado, M. A. Valverde-Alva, and L. M. Angelats-Silva, *International J Appl En Res* **13**, 1408 (2018).
- [8] S. Qiao, Y. Ding, D. Tian, L. Yao, and G. Yang, *Appl Spectrosc Rev* **50**, 1 (2014).
- [9] L. Torrisi, A. Borrielli, and D. Margarone, *Nucl Instrum Meth B* **225**, 373 (2007).
- [10] J. Byskov-Nielsen, J.-M. Savolainen, M. S. Christensen, and P. Balling, *Appl Phys A* **101**, 97 (2010).
- [11] A. R. Kumar, G. Padmaja, P. Radhakrishnan, V. Nampoori, and C. Vallabhan, *Pramana* **37**, 345–351 (1991).
- [12] J. Krüger, H. Niino, and A. Yabe, *Appl Surf Sci* **197-198**, 800 (2002).
- [13] M. Hashida, A. Semerok, O. Gobert, G. Petite, Y. Izawa, and J.F-Wagner, *Appl Surf Sci* **197-198**, 862 (2002).
- [14] M. Stafe, *J Appl Phys* **112**, 123112 (2012).
- [15] C. W. Aldama-Reyna, J. D. Aldama-Guardia, and J. F. Agreda-Delgado, *Momento* **56**, 87 (2018).
- [16] G. A. Pang, J. Laufer, R. Niessner, and C. Haisch, *J Phys Chem C* **120**, 27646 (2016).
- [17] M. Mesaros and O. E. Martínez, *J Appl Phys* **81**, 1014 (1997).
- [18] R. Castañeda-Guzmán, J. M. S.-B. M. Villagrán-Muniz, and S. J. Pérez-Ruiz, *Appl Phys Lett* **77**, 3087 (2000).