



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**STUDIUM ENERGIOVÝCH PŘECHODŮ LASEREM
BUZENÉHO PLAZMATU**

STUDY OF ENERGY TRANSITIONS IN LASER INDUCED PLASMA

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Martin Hošek

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jakub Klus

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	Martin Hošek
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	Ing. Jakub Klus
Akademický rok:	2015/16

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Studium energiových přechodů laserem buzeného plazmatu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Prvková analýza metodou spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS) je založena na detekci charakteristického záření jednotlivých prvků v plazmatu. Znalost zářících přechodů jednotlivých atomů, iontů a jejich kvantových vlastností, je pro LIBS experiment nezbytná. Změna parametrů experimentu má silný vliv na dynamiku vyzařování plazmatu a potažmo i na intenzitu jednotlivých spektrálních čar. Cílem této práce je především vytvořit seznam vybraných prvků a souvisejících kvantových přechodů s ohledem na LIBS experiment.

Cíle bakalářské práce:

Nejdříve se student seznámí s instrumentací používanou v laboratoři laserové spektroskopie. Dále naváže teoretickým studiem metody LIBS vzhledem na faktory, které ovlivňují výslednou intenzitu detekovaných spektrálních čar. Na rešerši naváže experimentální práci, kde zvolené významné čáry prvků experimentálně naměří za použití referenčních materiálů. Pro vybrané standardy pak naměří závislost saturace a kvality detekovaného signálu na změnách experimentálních podmínek.

Seznam literatury:

MIZIOLEK, Andrzej W.; PALLESCHI, Vincenzo; SCHECHTER, Israel (ed.). Laser induced breakdown spectroscopy. Cambridge University Press, 2006.

HAHN, David W.; OMENETTO, Nicolás. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma–particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community. Applied spectroscopy, 2010, 64.12: 335A-366A.

MAO, Xianglei L., et al. Temperature and emission spatial profiles of laser-induced plasmas during ablation using time-integrated emission spectroscopy. Applied spectroscopy, 1995, 49.7: 1054-1062.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vlivu experimentálních podmínek na samoabsorpci vybraných spektrálních čar hořčíku. Nejdříve jsou nastíněny znalosti potřebné ke správnému pochopení experimentu a jeho interpretaci, následuje pak představení výsledků měření i s patřičnými komentáři.

Summary

This bachelor thesis deals with study of influence of experimental conditions on self-absorption of chosen spectral lines of magnesium. At first, basic knowledge necessary for correct understanding of experiment and interpretation of it are described, then results of experiment with appropriate comments are presented.

Klíčová slova

samoabsorpce, spektroskopie laserem buzeného plazmatu, spektrální čára, plazma

Keywords

selfabsorption, laser induced breakdown spectroscopy, spectral line, plasma

HOŠEK, M. *Studium energiových přechodů laserem buzeného plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 33 s. Vedoucí Ing. Jakub Klus.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Jakuba Kluse.

Martin Hošek

Tímto děkuji Ing. Jakubu Klusovi za velikou trpělivost při odpovídání na mé nesčetné dotazy.

Martin Hošek

Obsah

1	Úvod	3
2	LIBS	5
3	Stanovení vlastností plazmatu z optického vyzařování	7
3.1	Lokální termodynamická rovnováha	7
3.2	Teplota	8
3.2.1	Boltzmannova rovnice	8
3.2.2	Boltzmannův graf	9
3.2.3	Sahova-Boltzmannova rovnice	9
3.3	Elektronová hustota	10
3.3.1	Starkovo rozšíření	11
3.3.2	Starkův posun	12
3.4	Matriční jev	12
4	Opticky tenké spektrální čáry	13
5	Experimentální část	15
5.1	Aparatura	15
5.2	Vzorky	16
5.3	Vybrané spektrální čáry	17
5.4	Závislost samoabsorpce na změně experimentálních podmínek	17
5.4.1	Časová závislost samoabsorpce	18
5.4.2	Závislost samoabsorpce na změně vnějšího tlaku	20
5.4.3	Závislost samoabsorpce na energii dopadajícího záření	21
5.4.4	Závislost samoabsorpce na matričním jevu	23
5.4.5	Závislost samoabsorpce na volbě spektrální čáry	26
5.4.6	Oprava samoabsorpce	26
6	Závěr	29
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	33

1. Úvod

Metoda spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS - z anglického „Laser-Induced Breakdown Spectroscopy“) získává v posledních letech na popularitě [1, 2, 3] a stává se významným nástrojem pro prvkovou analýzu vzorků. Hlavní výhodou je možnost jejího využití mimo hranice laboratoře a nulové požadavky na přípravu vzorku.

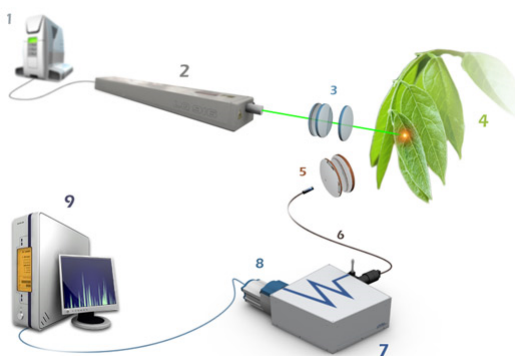
K tomu, aby tato analýza byla správná a interpretované výsledky odpovídaly realitě, je ovšem nezbytné, korigovat naměřené spektrum vzhledem k samoabsorpci. Ta nastává v důsledku pohlcení záření plazmatu na jeho okrajích, a výsledné spektrum je v tomto důsledku deformované. Vhodným zvolením experimentálních podmínek lze tento jev alespoň částečně potlačit.

Právě zjištění závislosti samoabsorpce na změně experimentálních podmínek je hlavním úkolem této bakalářské práce. Za tímto účelem byly vybrány vhodné spektrální čáry hořčíku, které byly detekovány ve třech různých vzorcích s odlišným procentuálním zastoupením hořčíku. Konkrétně se jednalo o čistý hořčík, vzorek hliníku s certifikovaným složením (BAM 311) a vzorek borosilikátového skla také s certifikovaným složením (SRM 1411). V kapitolách 2,3 a 4 této práce jsou popořadě vysvětleny principy metody LIBS, způsoby stanovení vlastností plazmatu z optického vyzařování a opticky tenké spektrální čáry. Kapitola 5 se potom věnuje samotnému experimentu. Nejdříve je ukázána aparatura, na které byla provedena měření, dále je uvedeno chemické složení vzorků, které byly proměřovány. Následuje závislost samoabsorpce na změně experimentálních podmínek a na závěr této kapitoly je ukázán způsob opravy samoabsorbovaných spektrálních čar.

2. LIBS

Metoda LIBS je analytickou metodou sloužící především k rozboru chemického složení vzorku. Za tímto účelem využívá laseru o vysoké plošné hustotě výkonu (řádově $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-1}$) k odpařování malého množství materiálu (asi $\text{ng} - \mu\text{g}/\text{pulz}$) a následným pozorováním záření vzniklého plazmatu jsme schopni určit prvkové složení materiálu. Z vyzářeného spektra je možné také určit některé vlastnosti plazmatu jako je teplota či elektronová hustota.

Laserový pulz je nejdříve přiveden na vzorku. Po vzniku plazmatu je jeho záření odváděno sběrnou optikou na spektrometr. Informace ze spektrometru jsou následně vyhodnoceny na počítači. Schéma LIBS sestavy vidíme na obrázku 2.1.

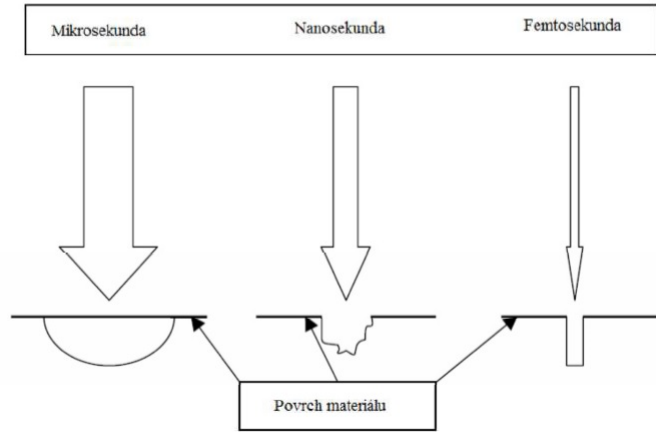


Obrázek 2.1: Schéma LIBS sestavy: 1. zdroj laseru, 2. Nd:YAG laser, 3. fokusační optika, 4. vzorek, 5. sběrná optika, 6. optický kabel, 7. spektrometr, 8. ICCD kamera, 9. počítač. Převzato z [4].

Výhodou této metody je snadné použití, kdy vzorek není nutné nijak připravovat před samotným měřením, kvazinedestruktivnost (při měření je odpařeno jen malé množství materiálu), rychlost měření, možnost měření pevné, kapalné i plynné látky a v neposlední řadě možnost využití mimo laboratoř pomocí dálkově řízené laserové spektroskopie rLIBS. Ta může pracovat ve dvou uspořádáních a to Remote LIBS a Stand-Off LIBS. První se používá, pokud je možné se k pozorovanému vzorku přiblížit. Laserový pulz je k vzorku přiveden pomocí optického vlákna a záření plazmatu je ze vzorku odváděno taktéž pomocí optického vlákna. Oproti tomu uspořádání Stand-Off LIBS se používá pokud není možné se k pozorovanému objektu dostatečně přiblížit. Laserový pulz je veden od laseru okolním prostředím (většinou vzduchem) a záření plazmatu je sbíráno pomocí teleskopu (obvykle Newtonova typu). Tato metoda je podrobněji rozebrána v [5]. Technika LIBS prošla v posledních letech velkým rozvojem a stala se významnou metodou v oblasti optické emisní spektroskopie [6]. Nyní trochu podrobněji k jednotlivým fázím vzniku plazmatu.

Na vzorek nejdříve dopadá krátký (řádově ns) laserový pulz. Tím dochází k jeho rychlému (asi $10^{10} \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$) ohřevu a následnému tavení. Při překročení skupenského tepla varu daného materiálu pak dochází k jeho odpaření. Vzhledem k vysoké plošné hustotě výkonu je skupenské teplo všech materiálů obsažených ve vzorku mnohonásobně překročeno a k ablaci tedy dochází explozivně. Lze předpokládat, že poměr obsahu jednotlivých prvků

v plazmatu je ve shodě se vzorkem. Samotný vzhled kráteru vzniklého ablací je poté závislý na délce trvání laserového pulzu. Přibližný tvar můžeme vidět na obrázku 2.2.



Obrázek 2.2: Tvar kráteru v závislosti na délce trvání pulzu. Převzato z [7].

Z porovnání vazební energie molekul (řádově stovky kJ/mol) s energií běžně používaných laserů (řádově desítky mJ) plyne, že by k průrazu a fotodestrukci nemělo vůbec dojít. Je tedy zřejmé, že se musí jednat o multifotonový proces. Ten lze popsat rovnicí (2.1):



kde M zde značí atom, n je počet fotonů, h je Planckova konstanta, ν je frekvence fotonu a e^- je elektron. Část takto získaných elektronů pak má dostatečnou energii k ionizaci dalších atomů. Dochází tím k lavinové ionizaci. Tu lze popsat následujícím vztahem:



V dalším průběhu dochází k urychlení elektronů elektromagnetickým polem laserového svazku pomocí absorpce fotonů. Pokud přijatá energie překračuje tu elektronem vyzářenou, hovoříme o tzv. inverzním brzděném záření. Postupným zvyšováním energie elektronů dochází k průrazu atmosféry. Tento jev nastává často ještě v průběhu trvání laserového pulzu [7]. Následným chladnutím plazmatu dochází k deexcitaci elektronů v atomech a k vzniku záření charakteristického pro daný prvek. Toto záření je pomocí sběrné optiky přiváděno na spektrometr, který záření detekuje. Detekované záření lze načíst do počítače, kde dochází k jeho vyhodnocení.

3. Stanovení vlastností plazmatu z optického vyzařování

Plazmatem se rozumí lokální seskupení iontů, atomů a volných elektronů vykazující kolektivní chování a kvazineutralitu [7]. Kolektivní chování znamená, že je plazma schopno reagovat na vnější elektrické či magnetické pole jako celek. Kvazineutralita pak znamená, že koncentrace iontů a elektronů v plazmatu je si rovny. Nezbytnou podmínkou kvazineutritality je, že všechny tři rozměry plazmatu musí být větší než Debayova stínící délka¹. Pro teoretický popis chování a také složení plazmatu je důležitá jeho teplota, elektronová hustota a stupeň ionizace. Tato práce se věnuje prvním dvěma jmenovaným vlastnostem.

3.1. Lokální termodynamická rovnováha

Jsou-li veškeré procesy v plazmatu v rovnováze, říkáme, že je plazma v termodynamické rovnováze a je mu možné přiřadit jednotnou teplotu. Termodynamickou rovnováhou rozumíme, že excitace atomů kolizemi s elektrony je vyvážena kolizemi druhého druhu² a záření emitované plazmatem je shodné se zářením plazmatem absorbovaným. Často ovšem nejsou splněny všechny podmínky termodynamické rovnováhy. Některé přechody mezi energiovými hladinami totiž mají vysoký Einsteinův koeficient spontánní emise (rezonanční přechody) a rychlou deexcitací dochází ke vzniku nerovnováhy. Pokud pomineme tyto hladiny a bereme v úvahu pouze hladiny od určitého hlavního kvantového čísla výše, při dodržení termodynamické rovnováhy, mluvíme potom o částečné lokální termodynamické rovnováze [8].

McWhirterem bylo navrženo kritérium [9], které předpokládá, že existuje kritická hodnota elektronové hustoty plazmatu, pro kterou je ustálena lokální termodynamická rovnováha:

$$N_e \geq 1,6 \cdot 10^{12} T^{1/2} (\Delta E)^3, \quad (3.1)$$

kde $N_e[\text{cm}^{-3}]$ je elektronová hustota, $T[\text{K}]$ termodynamická teplota a $\Delta E[\text{J}]$ je energie daného energiového přechodu.

V praxi se ovšem ukázalo, že McWhirterovo kritérium je sice nezbytnou podmínkou ustálení lokální termodynamické rovnováhy, ne ovšem dostatečnou [8]. Lze ovšem uvažovat další podmínky pro zaručení existence lokální termodynamické rovnováhy. Tyto podmínky kladou další požadavky na teplotu a elektronovou hustotu a to z hlediska časového vývoje:

$$\frac{T(t) - T(t + \tau_{rel})}{T(t)} \ll 1, \quad (3.2)$$

$$\frac{N_e(t) - N_e(t + \tau_{rel})}{N_e(t)} \ll 1, \quad (3.3)$$

zde $\tau_{rel}[\text{s}]$ značí relaxační čas, což je doba, kterou plazma potřebuje při dodání energie k ustanovení nové rovnováhy. Rovnice 3.2, 3.3 tedy říkají, že změna teploty a elektronové

¹Debajova stínící délka je střední vzdálenost termálního pohybu částic v plazmatu.

²Jde o kolize elektronů s ionty, kde výsledkem je neutrální atom a foton.

3.2. TEPLOTA

hustoty během relaxační doby musí být malá.

Dále lze uvažovat o podmínkách zohledňující pohyb částic:

$$\frac{T(x) - T(x + \lambda)}{T(x)} \ll 1, \quad (3.4)$$

$$\frac{N_e(x) - N_e(x + \lambda)}{N_e(x)} \ll 1, \quad (3.5)$$

zde $\lambda[m]$ značí vzdálenost uraženou částicí během relaxační doby.

Při splnění podmínek vyjádřených rovnicemi 3.2 až 3.5 lze konstatovat, že se plazma nachází v lokální termodynamické rovnováze.

3.2. Teplota

Teplota je stavová veličina charakterizující termodynamickou rovnováhu systému. K určení teploty plazmatu lze užít různých metod, nezbytností pro jejich použití ovšem často bývá předpoklad lokální termodynamické rovnováhy a užití opticky tenkých emisních čar, tedy takových čar, které nejsou při průchodu plazmatem absorbovány. Daná metoda je pak povětšinou volena dle požadované přesnosti určení teploty.

3.2.1. Boltzmannova rovnice

Boltzmannova rovnice popisuje počet systémů v daném kvantovém stavu. Dále je uvedena Boltzmannova metoda k určení teploty plazmatu pomocí porovnání intenzit dvou emisních čar. Základem této metody je rovnice:

$$\ln \frac{y_2}{y_1} = -\frac{1}{kT}(E_2 - E_1), \quad (3.6)$$

kde $y_{1,2}$ je definované pro obě energiové hladiny jako $y_{1,2} = \varepsilon \lambda / (g_{1,2} A_{1,2})$, kde $\varepsilon [W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1}]$ je emisivita dané čáry integrovaná přes její profil, $k[eV \cdot K^{-1}]$ značí Boltzmannovu konstantu, $\lambda[m]$ je vlnová délka daného přechodu, $g[-]$ je parametr degenerace vyšší hladiny a $A[s^{-1}]$ je Einsteinův koeficient daného přechodu. $E[eV]$ je energie vyšší hladiny. Teplota získaná pomocí Boltzmannova vzorce bývá také označována za excitační teplotu. Při dodržení podmínky lokální termodynamické rovnováhy je tato teplota shodná s kinetickou teplotou elektronů. Směrodatnou odchylku určení teploty pomocí Boltzmannovy rovnice lze získat ze vztahu:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{kT}{E_2 - E_1} \frac{\Delta(y_1/y_2)}{y_1/y_2} \quad (3.7)$$

Odchylka poměru y_1/y_2 v rovnici (3.7) se skládá z odchylky relativní intenzity měřených čar a z odchylky určení pravděpodobnosti přechodu. Nevýhodou je, že odchylka nabývá velkých hodnot. Lze ji však snížit použitím většího počtu čar.

3.2.2. Boltzmannův graf

Velkou nejistotu určení teploty z Boltzmannovy rovnice lze odstranit použitím Boltzmannova grafu. Zde je možné využít libovolné množství spektrálních čar jednoho prvku. Emisivitu každé čáry integrovanou přes její profil získáme z následujícího vztahu:

$$\varepsilon_{ji}^z = \frac{hc}{4\pi\lambda} A_{ji} \frac{N^z}{U^Z(T)} g_j e^{-\frac{E_j^z}{kT}}, \quad (3.8)$$

kde $U(T)[-]$ značí partiční funkci³, přičemž index z nabývá hodnoty $z = 1$ pro ionty a $z = 0$ pro neutrální atomy a $c[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$ je rychlost světla ve vakuu. Úpravou a zlogaritmováním levé strany rovnice 3.8 dostaneme vztah:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{ji}^z \lambda}{A_{ji} g_j} \right) = -\frac{1}{kT} E_j^z + \ln \left(\frac{hc N^z}{4\pi U^Z(T)} \right). \quad (3.9)$$

Pokud pro různé spektrální čáry zkonstruujeme graf závislosti vyšší energie přechodu na levé straně rovnice 3.9, dostaneme lineární závislost, kde směrnice ke grafu udává teplotu plazmatu. Takto zkonstruovaný graf se nazývá Boltzmannovým grafem. Zvětšováním počtu bodů vynášených do grafu můžeme dosahovat lepší a lepší přesnosti určení teploty. Příklad Boltzmannova grafu vidíme na obrázku 3.1. Zde byla teplota určena proložení jednotlivých bodů přímkou, jejíž koeficienty byly stanoveny pomocí metody vážených nejmenších čtverců. Výsledná teplota pak činí $T = (141000 \pm 3501000)\text{K}$. Obrovská nejistota určení teploty je způsobena především přílišnou blízkostí jednotlivých bodů v grafu. Účelné je proto použít také ionizované čáry, což umožňuje Sahův-Boltzmannův graf. Obvykle se k určení teploty využívá Boltzmannova grafu pro jeden prvek. Teplotu lze ovšem učit i z Boltzmannovu grafu pro více prvků. Přímkou odpovídající energiovým přechodům pro jednotlivé prvky by měly být rovnoběžné, tudíž hodnota teploty z nich určená by se měla shodovat. Způsob využití víceprvkového Boltzmannova grafu k bezkalibračnímu měření pomocí LIBS je detailně popsán v [10] nebo v [11]. V [11] byl graf vytvořen z intenzit opravených dle složení vzorku.

3.2.3. Sahova-Boltzmannova rovnice

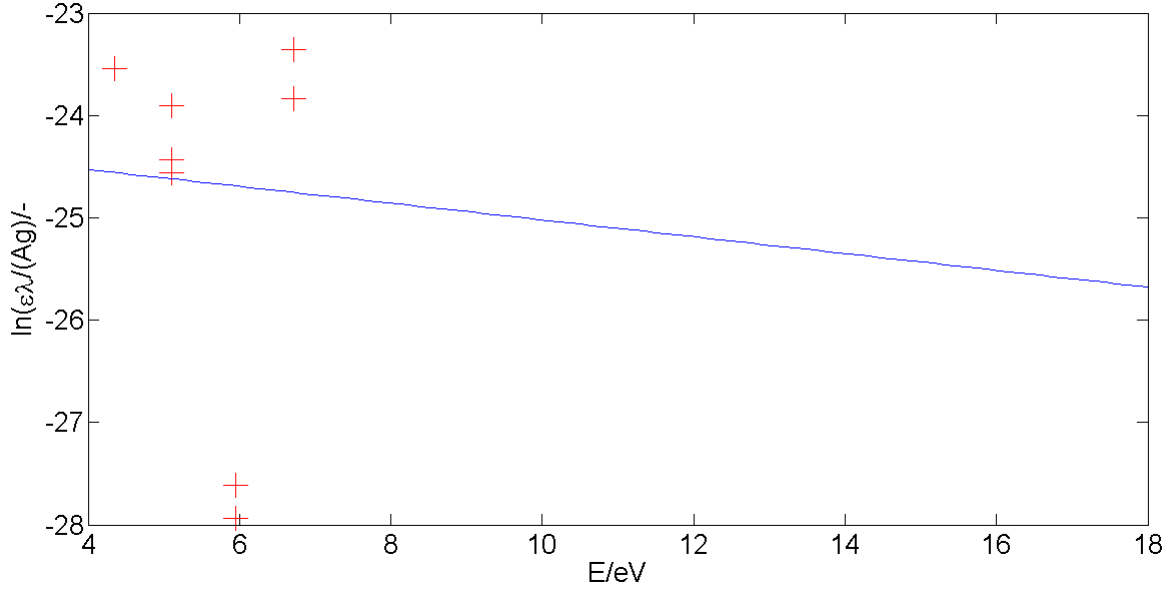
Sahova-Boltzmannova rovnice dává do spojitosti relativní emisivitu čar ionizačních hladin s teplotou a elektronovou hustotou:

$$\ln \frac{y_2}{y_1} = -\frac{1}{kT} (E_2 - E_1 + E_\infty - \Delta E_\infty) + \ln \left(2 \frac{(2\pi m k)^{3/2} T^{3/2}}{h^3 N_e} \right), \quad (3.10)$$

kde $E_\infty[\text{eV}]$ je ionizační energie izolovaného systému, $\Delta E_\infty[\text{eV}]$ pak značí korekci ionizační energie v důsledku interakcí v plazmatu a $m[\text{kg}]$ je hmotnost elektronu. Nezbytnou nutností k užití Sahovy-Boltzmannovy rovnice je znalost hustoty elektronů N_e , jejíž určení je rozebíráno v kapitole 3.3. Zlepšení přesnosti určení teploty je zde dosaženo porovnáváním emisních čar různých ionizačních hladin mezi sebou. Výhodou pak je, že rozdíl energií

³Též označována jako statistická suma. Jedná se tedy o sumu Boltzmannových faktorů přes všechny energie.

3.3. ELEKTRONOVÁ HUSTOTA



Obrázek 3.1: Boltzmannův graf.

je zvýšen o energii ionizační, která je vyšší než energie termální. Jednoduchou úpravou rovnice 3.10 dostaneme rovnici:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{ji}^z \lambda}{A_{ji} g_j} \right)^* = -\frac{1}{kT} E_j^{z*} + \ln \left(\frac{hc N^0}{4\pi U^0(T)} \right), \quad (3.11)$$

kde $N^0[\text{m}^{-3}]$ je hustota neutrálních atomů v plazmatu a $U^0[-]$ je partiční funkce neutrálních atomů. Při proložení závislosti dané rovnicí 3.11 přímkou dostáváme z její směrnice teplotu. Takto sestrojený graf se nazývá Sahův-Boltzmannův graf a je podobný Boltzmannovu grafu. Umožňuje však do jednoho grafu umístit neutrální stavy a stavy s různým stupněm ionizace. K tomu, aby to bylo možné je třeba upravit souřadnice u ionizačních stavů. Pro vyšší ionizační hladiny se proto přidává korekční člen:

$$E_j^{z*} = E_j^z + \sum_{k=0}^{z-1} (E_\infty^k - \Delta E_\infty^k). \quad (3.12)$$

Člen na levé straně rovnice 3.12 (tedy y-onová osa Sahova-Boltzmannova grafu) je pak pro ionty modifikován takto:

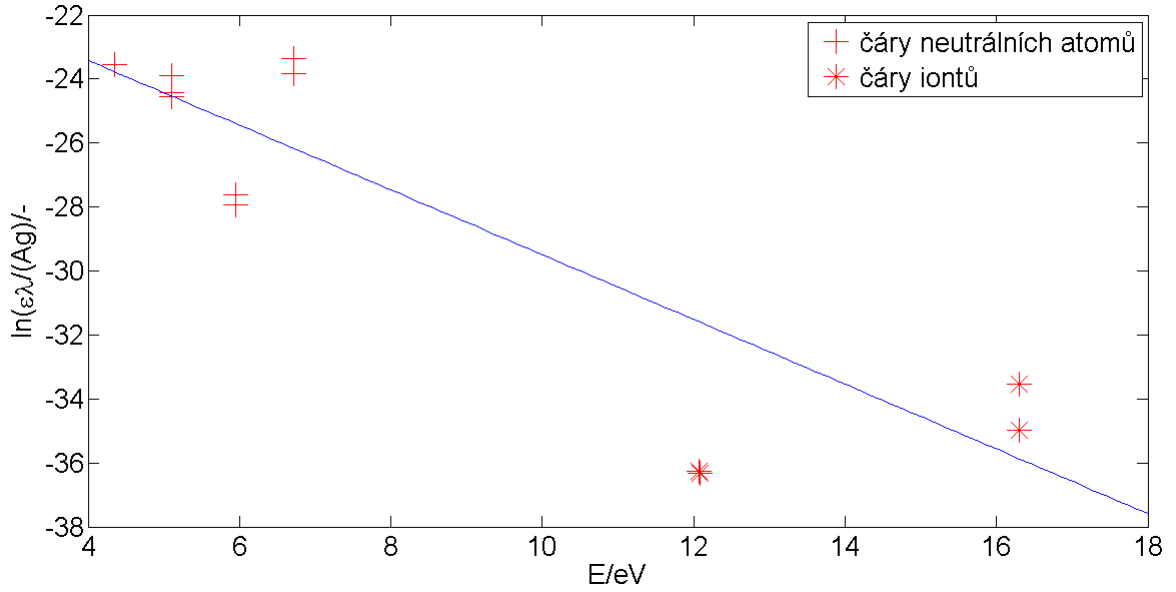
$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{ji}^z \lambda}{A_{ji} g_j} \right)^* = \ln \left(\frac{\varepsilon_{ji}^z \lambda}{A_{ji} g_j} \right) - z \ln \left(2 \frac{(2\pi m k)^{3/2} T^{3/2}}{h^3 N_e} \right). \quad (3.13)$$

Na obrázku 3.2 pak vidíme příklad Sahova-Boltzmannova grafu. Teplota zde byla určena za stejných podmínek jako v předchozím odstavci z Boltzmannova grafu. Její hodnota pak je $T = (11463 \pm 4855) \text{K}$. Vidíme tedy, že použitím Sahova-Boltzmannova grafu bylo dosaženo mnohem přesnějšího výsledku než-li použitím Boltzmannova grafu.

3.3. Elektronová hustota

Na rozšíření spektrálních čar se podílí několik různých jevů: Dopplerovo rozšíření, Van der Waalsovo rozšíření, rezonanční rozšíření, atd. Ty jsou rozebrány v těchto pracích [5], [7].

3. STANOVENÍ VLASTNOSTÍ PLAZMATU Z OPTICKÉHO VYZAŘOVÁNÍ



Obrázek 3.2: Saha-Boltzmannův graf.

Ve většině případů jsou tyto efekty zanedbávány a uvažuje se pouze Starkovo rozšíření. To umožňuje určení elektronové hustoty plazmatu. Další možností k jejímu určení je pak také Starkův posun. Ty jsou důsledkem Starkova jevu, ten nastává v důsledku přítomnosti externího elektrického pole. Jednotlivé energiové hladiny jsou rozštěpeny a ve výsledném spektru pak můžeme pozorovat rozšířené a lehce posunuté spektrální čáry.

3.3.1. Starkovo rozšíření

Podmínkou použití Starkova rozšíření k určení elektronové hustoty je předpoklad, že je dominantním mechanismem rozšiřujícím teoreticky nekonečně úzké píky ve spektru plazmatu. Vztah pro určení elektronové hustoty ze Starkova posuvu pro čáry vodíku byl komentován v [12] a má následující tvar:

$$N_e = C(N_e, T) \Delta \lambda_s^{3/2}, \quad (3.14)$$

kde $\Delta \lambda_s$ [m] je šířka čáry v půli jejího maxima (FWHM - z anglického „Full Width at Half Maximum“) a $C(N_e, T)$ [-] je koeficient, který je pouze slabě závislý na teplotě a elektronové hustotě. FWHM lze pro víceatomové prvky přibližně vypočítat pomocí vztahu:

$$w_{total} \approx [1 + 1,75A(1 - 0,75R)] w \frac{N_e}{N_e^{ref}}, \quad (3.15)$$

kde A [-] značí iontový parametr rozšíření (z anglického „iont impact parametr“), který udává relativní důležitost kolizí s ionty, w [m] je pološířka dopadu elektronu, R [-] je poměr střední vzdálenosti mezi ionty a Debyeovy stínící délky a N_e^{ref} [cm⁻³] je elektronová hustota, za které byly stanoveny koeficienty A a R . Tato referenční elektronová hustota obvykle nabývá hodnot $10^{16} - 10^{17}$ cm⁻³. Parametry A a R jsou slabě závislé na teplotě, přičemž rovnice 3.15 je platná pouze pro $A \leq 0,5$ a zároveň $R \leq 0,8$. Pro jednu ionizované záření je výraz $0,75R$ nahrazen výrazem $1,2R$. Nejistota takto určené elektronové hustoty je pak závislá na nejistotě určení Starkova rozšíření a Starkových koeficientů.

3.4. MATRIČNÍ JEV

3.3.2. Starkův posun

Další metodou k určení elektronové hustoty je Starkův posun. Z posunutí čáry oproti její předpokládané pozici (tu je možné zjistit například v databázi čar NIST [13]) zjistíme elektronovou hustotu pomocí následujícího vztahu:

$$d_{total} \approx \left[\frac{d}{w} \pm 2A(1 - 0,75R) \right] w \frac{N_e}{N_e^{ref}} \quad (3.16)$$

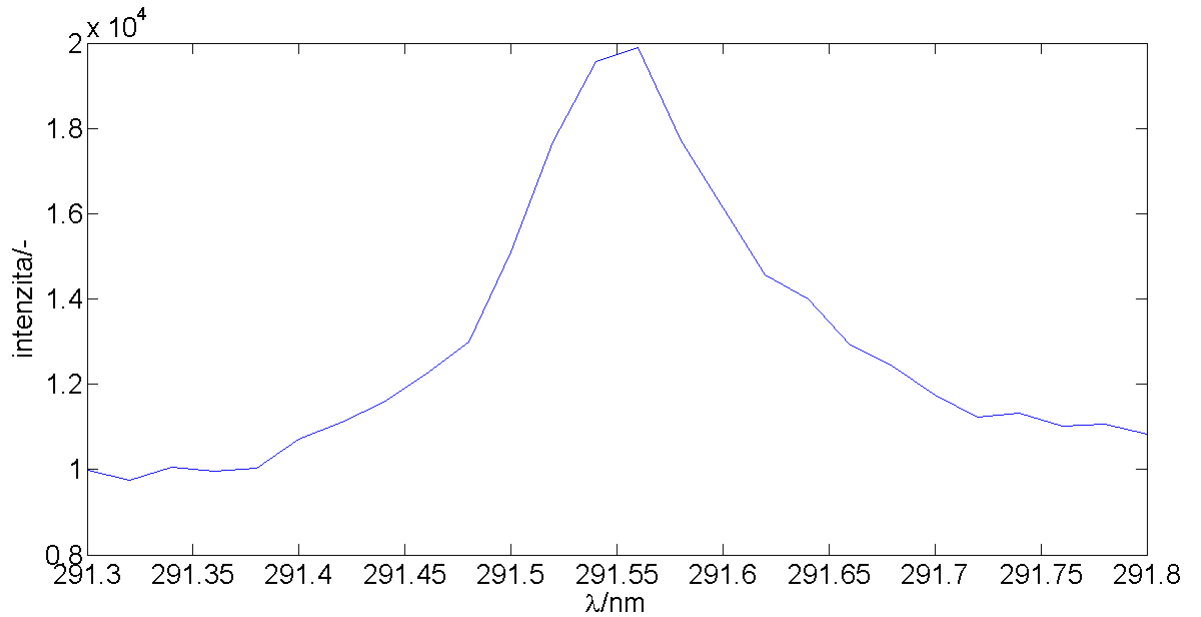
kde $d[\text{m}]$ značí elektronový parametr posunu (z anglického „electron-impact shift parametr“). Posuv nabývá obvykle velice malých hodnot (řádově pm) a kvůli rozlišení běžných spektrometrů pak velkých nejistot. Proto bývá k určení elektronové hustoty plazmatu používáno spíše Starkova rozšíření.

3.4. Matriční jev

Faktorem vysoce ovlivňujícím kvalitu čar a také jejich výskyt v naměřeném spektru je tzv. „matriční jev“. Vlivem relativní blízkosti vlnových délek jednotlivých čar může mezi těmito čarami docházet k interferenci, která pak stěžuje správnou interpretaci výsledného spektra. Některé čáry se ve výsledném spektru dokonce nemusí vyskytovat vůbec, jelikož mohou být pohlceny jiným prvkem. Matriční jev byl rozebírán v [14]. O vlivu matrice při měření hořčkových čar se hovoří v [15].

4. Opticky tenké spektrální čáry

Optická tloušťka plazmatu udává, jak je schopné záření přes plazma procházet, aniž by bylo pohlceno. Tato tloušťka je různá, pro různé vlnové délky záření. Podmínkou použití většiny metod stanovujících teplotu a elektronovou hustotu plazmatu je užití opticky tenkých spektrálních čar. Pokud tato podmínka není splněna, je plazma pro danou spektrální čáru opticky tlusté a tato čára trpí samoabsorpcí. Jejím důsledkem je rozšíření spektrální čáry a také menší intenzita dané čáry (typické je „nakousnutí“ čáry v jejím maximu jak je vidět na obrázku 4.1). Krajním případem samoabsorpce je pak tzv. „samo-zvrat“, kdy pozorujeme propad intenzity vyzařování spektrální čáry v jejím maximu.



Obrázek 4.1: Ukázka samoabsorbované čáry. Jedná se spektrální čáru s maximem na vlnové délce 292,559 nm měřenou v čistém hořčíku, v čase 150 ns od dopadu laserového pulzu, při atmosferickém tlaku a při energii laseru 60 mJ.

Pro posouzení míry samoabsorpce bylo odvozeno několik teoretických postupů. Pro účely této práce byl vybrán koeficient SA ve tvaru:

$$SA = \frac{I(\lambda_0)}{I_0(\lambda_0)}, \quad (4.1)$$

kde $I(\lambda_0)[-]$ vyjadřuje intenzitu dané spektrální čáry (o vlnové délce λ_0) v jejím maximu, $I_0(\lambda_0)[-]$ pak vyjadřuje intenzitu dané spektrální čáry nepostižené samoabsorpcí. Koeficient SA zde tedy vyjadřuje poměr intenzity spektrální čáry postižené samoabsorpcí ku intenzitě čáry nesamoabsorbované. Jelikož intenzita samoabsorbované čáry je vždy menší než intenzita čáry nesamoabsorbované, nabývá tento koeficient hodnot v rozmezí 0-1, kde hodnota 1 odpovídá neabsorbované čáře, zatímco hodnota 0 zcela absorbované

čáře. Ve většině případů ovšem není možno určit intenzitu spektrální čáry nepostíženě samoabsorpcí. Koeficient SA lze vyjádřit i jinými způsoby:

$$SA = \left(\frac{N_e}{N_e(ref.)} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \approx \sqrt{\frac{N_e(ref.)}{n_e}}, \quad (4.2)$$

kde α je empiricky zjištěná nabývající hodnoty $\alpha = -0,56$, v některých případech [16] je tato hodnota aproximována jako $\alpha \approx -0,5$ čímž dostáváme pravou stranu rovnice. $N_e[\text{cm}^{-3}]$ značí elektronovou hustotu určenou z dané spektrální čáry, $N_e(ref.)[\text{cm}^{-3}]$ je pak skutečná elektronová hustota určená z nesamoabsorbované (referenční) čáry.

Jako referenční čáry se často volí vodíkové čáry H_α (vlnová délka $\lambda = 656,285 \text{ nm}$), $H_\beta(\lambda = 486,133 \text{ nm})$, $H_\gamma(\lambda = 434,047 \text{ nm})$ či $H_\delta(\lambda = 410,133 \text{ nm})$. K jejich použití je plně dostačující množství vodíku obsaženého ve vzduchu. Výsledkem je sice malá intenzita těchto čar, na druhou stranu relativně vysoká míra rozšíření z nich dělá ideální nástroj k určení elektronové hustoty. Čára H_α je nejintenzivnější z těchto čtyř. Použitím zbylých tří čar lze ovšem dosáhnout přesnějších výsledků. Pro vyšší elektronové hustoty jsou čáry H_β , H_γ a H_δ příliš široké a nesymetrické [8].

Pomocí takto definovaného samoabsorpčního koeficientu (4.2) jsme schopni zpětně korigovat intenzitu samoabsorbované čáry a to pomocí následujícího vztahu pro FWHM:

$$SA = \left(\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_0} \right)^{\frac{1}{\alpha}}, \quad (4.3)$$

kde $\Delta\lambda[\text{m}]$ značí naměřenou šířku čáry a $\Delta\lambda_0[\text{m}]$ je šířka čáry odpovídající nulové samoabsorpci.

5. Experimentální část

5.1. Aparatura

Všechna měření v rámci této bakalářské práce byla provedena pomocí komerčně dostupné aparatury Sci-Trace. Tato LIBS aparatura se skládá z přístrojové skříně a z interakční komory umístěné na optické lavici. Interakční komora je vzduchotěsná a umožňuje měnit tlak v rozsahu 1-1300 mbar (100-130000 Pa) s možností užití různých plynů (vzduch, CO₂, He, Ar aj.). Samotné zařízení disponuje optomechanickými součástmi, které umožňují pozorování vzorku, zaostření laseru a sběr záření plazmatu. Vzorek je umístěn na motorizovaný stolek s možností pohybu ve všech třech osách a s rozlišením pohybu 2 μm . Komora je ovládána pomocí softwaru, který umožňuje mimo jiné automatické ostření laseru a tvorbu 2D chemické mapy.

Laserový pulz o vlnové délce 532 nm, trvání asi 10 ns a poloměru 8 mm je generován pomocí Q-Switch FPSS Nd:YAG laseru Quantel CFR Ultra.^{1 2 3} Laserový pulz je do interakční komory přiváděn pomocí série laserových zrcátek a na vzorek je zaostřen pomocí tripletu od firmy Sill Optics o ohniskové délce 24,5 mm. Záření je následně zachyceno pomocí refrakčního kolimátoru tvořeného z jednopalcové UV čočky CaF₂ o ohniskové vzdálenosti 100 mm a UVFS čočky od firmy Thorlabs s ohniskovou vzdáleností 75 mm. Záření je dále pomocí optického vlákna o průměru 400 μm přivedeno na echelle spektrometr⁴ Emu-65 od firmy Catalina Scientific. Rozptýlené záření je detekováno pomocí EMCCD kamery⁵ Falcon Blue od firmy Raptor Photonics. Zpoždění a délka snímání jsou stanoveny pomocí generátoru pulzů Sapphiure 9200 od firmy Quantum Composers a elektronikou vyvinout v rámci spolupráce s FSI VUT. Samotnou aparaturu je pak možné vidět na obrázku 5.1.

¹Q-Switch označuje techniku, pomocí které lze formovat krátké laserové pulzy o vysokém výkonu. Důležitým prvkem je zde atenuátor (útlumový článek), který nejdříve zabraňuje vstupu světla do rezonátoru, v moment, kdy dojde k nasycení aktivního média, je světlo vpuštěno a vzniká silný laserový pulz.

²FPSS (z anglického „flashlamp solid state“) značí výbojkou buzený pevnolátkový laser.

³Nd:YAg je druh pevnolátkového laseru, kde aktivním materiálem je izotropní krystal neodýmem dopovaného yttrium-aluminium granátu (Y₃Al₅O₁₂).

⁴Druh spektrometru pracující s difrakční mřížkou o malé hustotě vrypů. Vrypy jsou tvarovány pro použití při velkých úhlech dopadu a tedy vysokých difrakčních řádech.

⁵EMCCD (z anglického „electron-multiplying charge couple device“) je druh kamery, kde je elektro-nový násobič umístěn mezi vstup a výstupní zesilovač.

5.2. VZORKY



Obrázek 5.1: Aparatura Sci-Trace zepředu.

5.2. Vzorky

Pro určení vlivu matrice na samoabsorpci vybraných spektrálních čar hořčíku byly zvoleny tři vzorky. Konkrétně se jednalo o čistý hořčík, BAM 311 a SRM 1411. Chemické složení posledních dvou vzorků vidíme v tabulkách 5.1 a 5.2. BAM 311 je hliníkový standart od německého úřadu pro standardizaci (BAM). SRM 1411 je borosilikátové sklo s certifikovaným složením od amerického úřadu pro standardizaci (NIST). Nejpodstatnější informací ovšem je obsah hořčíku v těchto vzorcích. Ten činí v prvním případě samozřejmě 100% (při zanedbání nečistot), pro BAM 311 pak 1,567 % a pro SRM 1411 0,33 %.

Tabulka 5.1: Složení vzorku BAM 311. Uvedeny jsou pouze složky s nejvyšším procentuálním zastoupením. Zdroj [17].

Sloučenina	Hmotností zlomek/%
Al	91,86
Cu	4,65
Mg	1,57
Mn	0,69
Fe	0,31
Si	0,20
Zn	0,20
Zr	0,14
Cr	0,10

Tabulka 5.2: Složení vzorku SRM 1411. Uvedeny jsou pouze složky s nejvyšším procentuálním zastoupením. Zdroj [18].

Sloučenina	Hmotnostní zlomek/%
SiO ₂	58,04
B ₂ O ₃	10,94
Na ₂ O	10,14
Al ₂ O ₃	5,68
BaO	5,00
ZnO	3,85
K ₂ O	2,97
CaO	2,18

5.3. Vybrané spektrální čáry

Spektrální čáry použité v této bakalářské práci byly vybrány z databáze spektrálních čar [16]. V tabulce 5.3 vidíme jejich seznam i s některými parametry nezbytnými k určení samoabsorpce těchto čar a k výpočtu teploty. A_{ik} značí Einsteinův koeficient, který je úměrný pravděpodobnosti daného přechodu, E_k je energie vyšší hladiny daného energetického přechodu, g_k je parametr degenerace vyšší hladiny a w značí referenční rozšíření dané čáry za teploty 10000 K. Symbol + značí, že se jedná o iontovou čáru.

Tabulka 5.3: Zvolené spektrální čáry hořčíku.

	λ/nm	$A_{ik}/(10^8 \cdot \text{s}^{-1})$	$(\Delta A_{ik}/A_{ik})/\%$	E_k/eV	$g_k/-$	w/nm
+	279,552	2,600	2	4,434	4	0,053
+	280,270	2,570	2	4,422	2	0,053
	285,213	4,910	3	4,346	3	0,004
+	292,860	1,150	3	8,655	2	0,159
+	293,650	2,300	3	8,655	2	0,159
	309,298	0,374	25	6,719	5	0,347
	309,690	0,496	18	6,719	7	0,347
	382,936	0,899	7	5,946	3	0,096
	383,231	1,210	7	5,946	5	0,096
	516,732	0,113	7	5,108	3	0,033
	517,268	0,337	7	5,108	3	0,033
	518,360	0,561	3	5,108	3	0,033

5.4. Závislost samoabsorpce na změně experimentálních podmínek

Zpracování naměřených spekter bylo provedeno ve výpočetním prostředí Matlab. K stanovení míry samoabsorpce bylo zapotřebí nejdříve určit samoabsorpční koeficient. Za tímto účelem bylo nezbytné stanovit elektronovou hustotu plazmatu a to pomocí referenční čáry H_α . Této čáry bylo pro určení samoabsorpce hořčíkových čar užito také v [19]. Závislost rozšíření této čáry na elektronové hustotě [18] pro hodnotu koeficientu $\mu = 2$ a pro teplotu $T = 10000 \text{ K}$ byla proložena pomocí lineární interpolace a tím byla zjištěna

5.4. ZÁVISLOST SAMOABSORPCE NA ZMĚNĚ EXPERIMENTÁLNÍCH PODMÍNEK

referenční elektronová hustota pro provedená měření. Následně byla určena elektronová hustota ze Starkova rozšíření (kapitola 3.3.1) hořčkových čar. Potřebné koeficienty pak byly získány v [20]. Tím bylo tedy možné získat samoabsorpční koeficient pro jednotlivé spektrální čáry. Teplota plazmatu pak byla určena pomocí Sahova-Boltzmannova grafu 3.2.3.

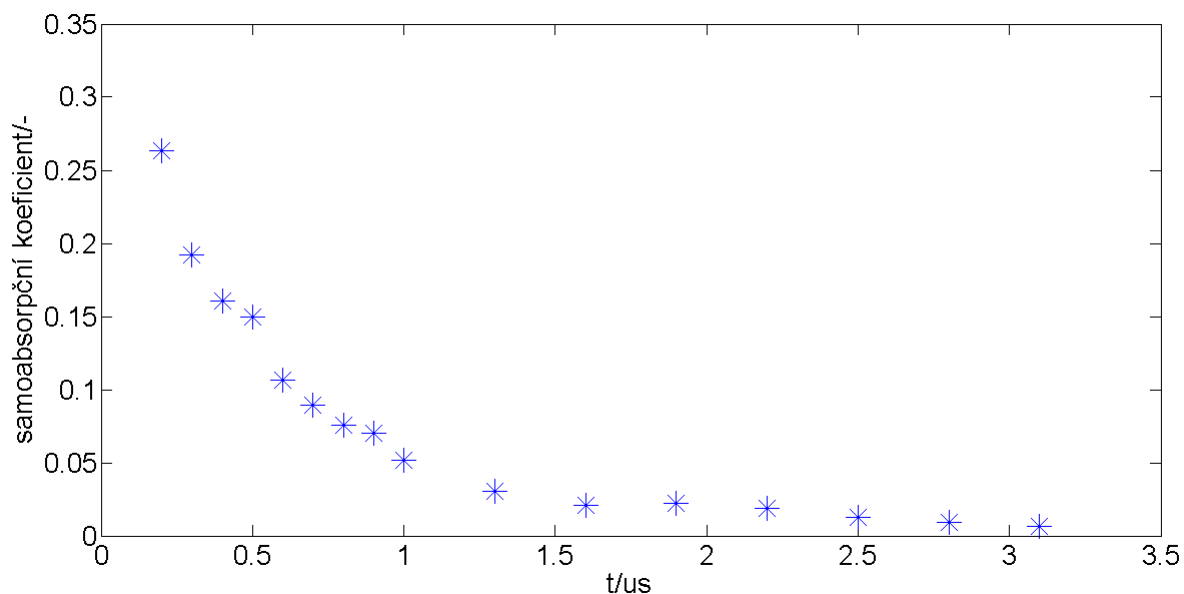
Odchylka měření byla stanovena jednak z odchylky měřených spekter, ta byla měřena vždy v sériích po 25, a pak také z odchylek tabelovaných hodnot. Spektra, u nichž byla odchylka celkové vyražené intenzity o více jak 10 % odlišná od průměrné, byla označena za chybná a z výpočtů byla vyloučena. Odchylka Einsteinových koeficientů je rozebrána v [21]. U zbylých tabulkových hodnot bylo počítáno s nejistotou 10 %. Při dalším výpočtu pak byla odchylka přepočítávána podle zákona šíření nejistot.

Dodržení lokální termodynamické rovnováhy bylo provedeno orientačně pomocí McWhirterova kritéria. Elektronová hustota plazmatu byla při měření ve všech případech vyšší, než minimální nezbytná hodnota daná tímto kritériem.

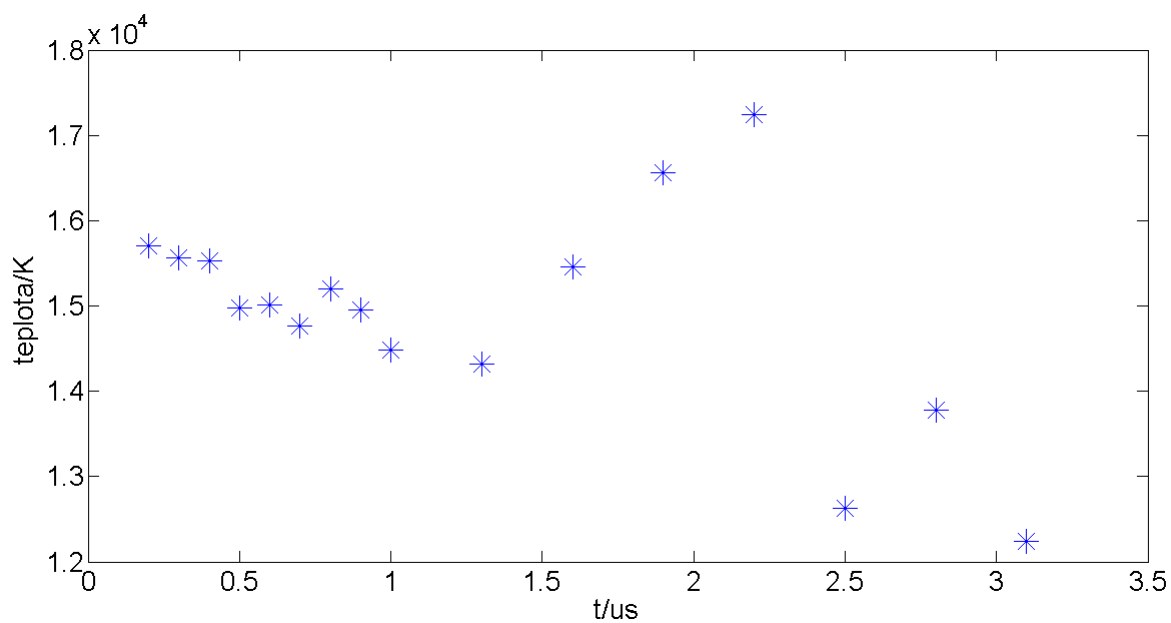
5.4.1. Časová závislost samoabsorpce

Ze všeho nejdříve bylo třeba zjistit, jakým způsobem se samoabsorpce vyvíjí v čase. Tuto závislost určenou pomocí samoabsorpčního koeficientu (rovnice 4.2) můžeme vidět na obrázku 5.2. Samoabsorpční koeficient zde s časem klesá, což znamená, že samotná samoabsorpce s časem roste. Ke správnému pochopení tohoto jevu je potřebné uvést i závislost teploty na čase. Tu vidíme na obrázku 5.3. Studovaným vzorkem byl standart hliníku BAM 311 experimentální podmínky byly: gate delay ⁶ 0,2 – 3,1 μs a pro šířku okna 50 μs . V rozmezí 0,2 – 1 μs bylo měření prováděno s krokem 0,1 μs , v rozmezí 1 – 3,1 μs pak s krokem 0,3 μs . Dále je gate delay označován pro jednoduchost jako zpoždění snímání. Pro rané fáze plazmatu činila nejistota koeficientu asi 60 %. Pro čas okolo 2,5 μs již bylo plazma značně pohaslé a nejistota koeficientu již nabývala hodnoty kolem 100 %. Obdobně nejistota teploty pro rané fáze plazmatu činila asi 40 % zatímco kolem 1,5 μs vidíme značné fluktuace a také nejistota roste na zhruba 50 %.

⁶Zpoždění začátku snímání záření plazmatu oproti dopadu laserového pulzu.



Obrázek 5.2: Závislost samoabsorpčního koeficientu na čase. Závislost byla měřena pro vzorek BAM 311, při tlaku 1250 mbar a energii laseru 50 mJ. Vlnová délka použité čáry 292,86 nm.



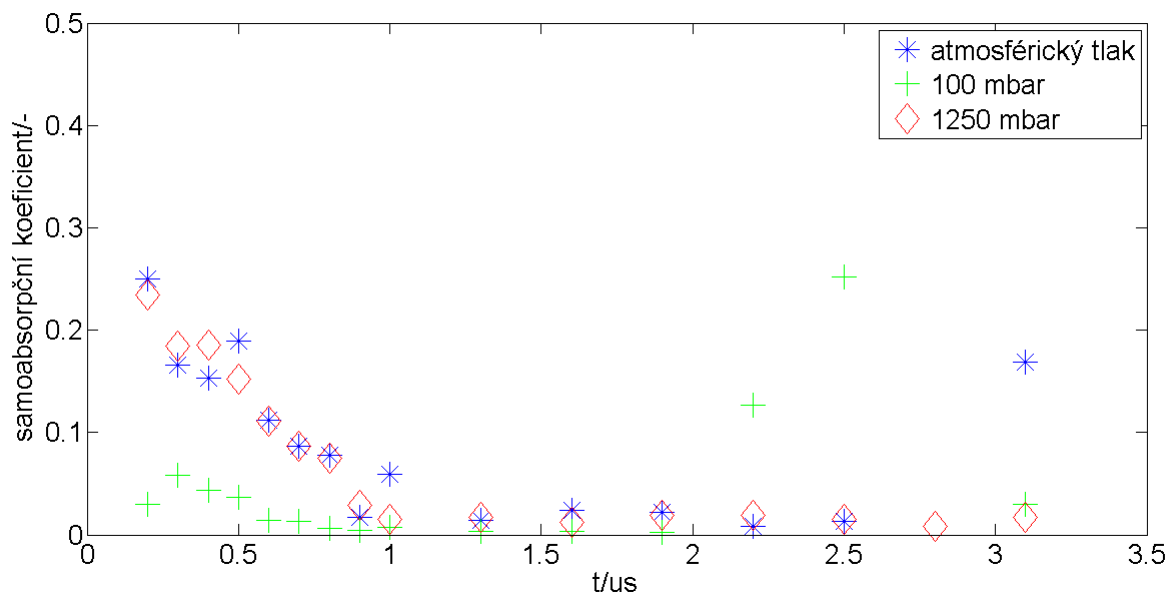
Obrázek 5.3: Závislost teploty na čase. Závislost byla měřena pro vzorek BAM 311, při tlaku 1250 mbar a energii laseru 50 mJ.

Souvislost mezi teplotou a samoabsorpcí spočívá v tom, že s klesající teplotou je plazma čím dál více schopno na svých okrajích pohlcovat záření ze středu plazmatu. Tím pádem je tedy méně záření detekováno na spektrometru.

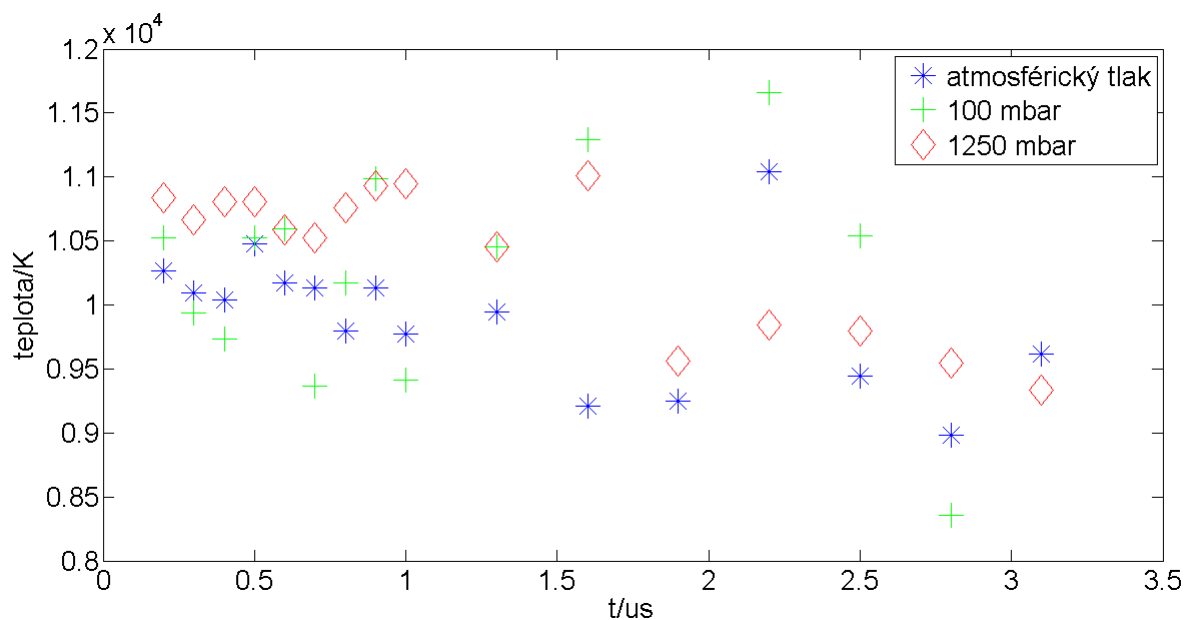
Na základě těchto výsledků dosažených i pro různé tlaky v interakční komoře bylo rozhodnuto dále proměřovat pouze rané fáze plazmatu. Výsledky pro různé tlaky jsou uvedeny v následující sekci.

5.4.2. Závislost samoabsorpce na změně vnějšího tlaku

K zjištění závislosti samoabsorpce na tlaku uvnitř interakční komory byly proměřeny tři různé tlaky a to 100 mbar (zhruba 0,1 atmosféry), atmosférický tlak a 1250 mbar (zhruba 1,2 atmosféry). Měření byla prováděna pro stejné časy jako v předchozí sekci. Na obrázcích 5.4 a 5.5 vidíme, jak se mění samoabsorpční koeficient a teplota v čase pro různé tlaky.



Obrázek 5.4: Závislost samoabsorpčního koeficientu na čase. Závislost byla měřena pro vzorek BAM 311 a energii laseru 50 mJ. Vlnová délka použité čáry 292,86 nm.



Obrázek 5.5: Závislost teploty na čase. Závislost byla měřena pro vzorek BAM 311 a energii laseru 50 mJ. Vlnová délka použité čáry 292,86 nm. Červená barva odpovídá měření pro tlak 1250 mbar, modrá pro atmosférický tlak a zelená pro tlak 100 mbar.

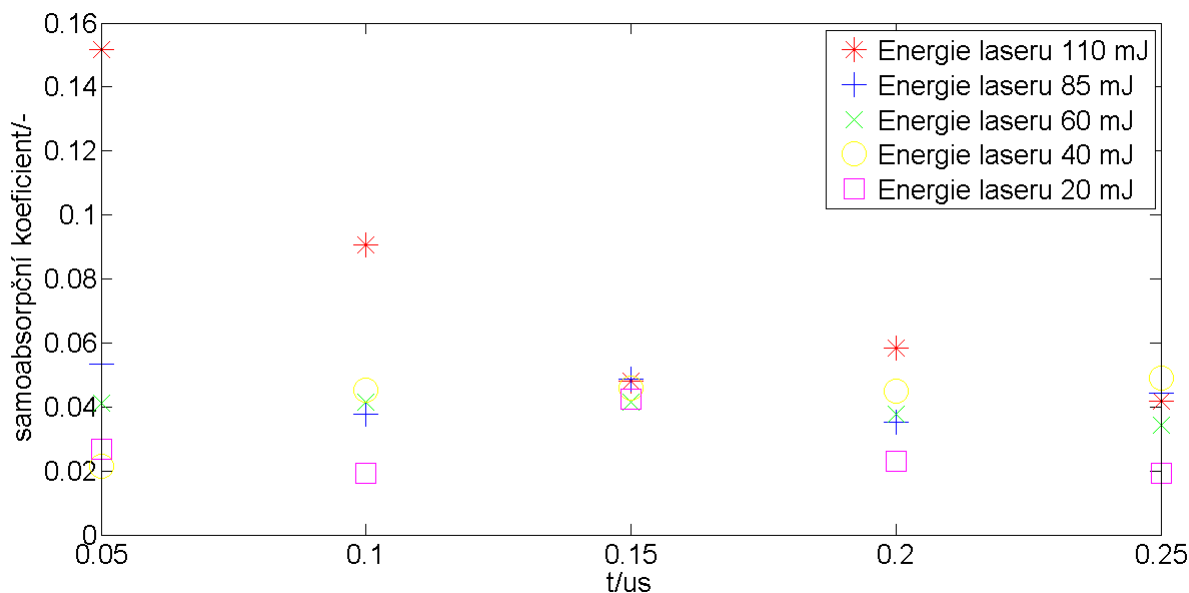
Nejistota samoabsorpčního koeficientu rostla s časem od 40 % až přibližně k 60 %. Nejrychlejší nárůst byl zaznamenán pro podtlak. To je spojeno s menším množstvím vodíku v interakční komoře. Odchylka teploty se pohybovala pro přetlak a atmosferický tlak kolem 35 %. Pro podtlak pak pro vyšší gate delay dosahovala hodnot až 50 %. Časový průběh teploty nyní příliš průkazný, přesto z něj jde vytušit její pokles v čase.

Je vidět, že pro nejnižší tlak nabýval samoabsorpčních koeficient nejnižších hodnot, zatímco pro vyšší tlak pak vyšších. Pro přetlak a atmosferický tlak pak nabývá koeficient srovnatelných hodnot. To lze vysvětlit tak, že za nízkého tlaku není plazma tak kompaktní, rychleji se rozptýlí do okolí a také rychleji chladne.

V dalších experimentech pak byla provedena měření pouze pro atmosferický tlak. Důvodem je nevelký rozdíl v samoabsorpci právě mezi atmosférou a měřeným přetlakem (1250 mbar) a také větší praktičnost zkoumání samoabsorpce za atmosferického tlaku vzhledem k měření mimo laboratoř pomocí mobilní aparatury rLIBS.

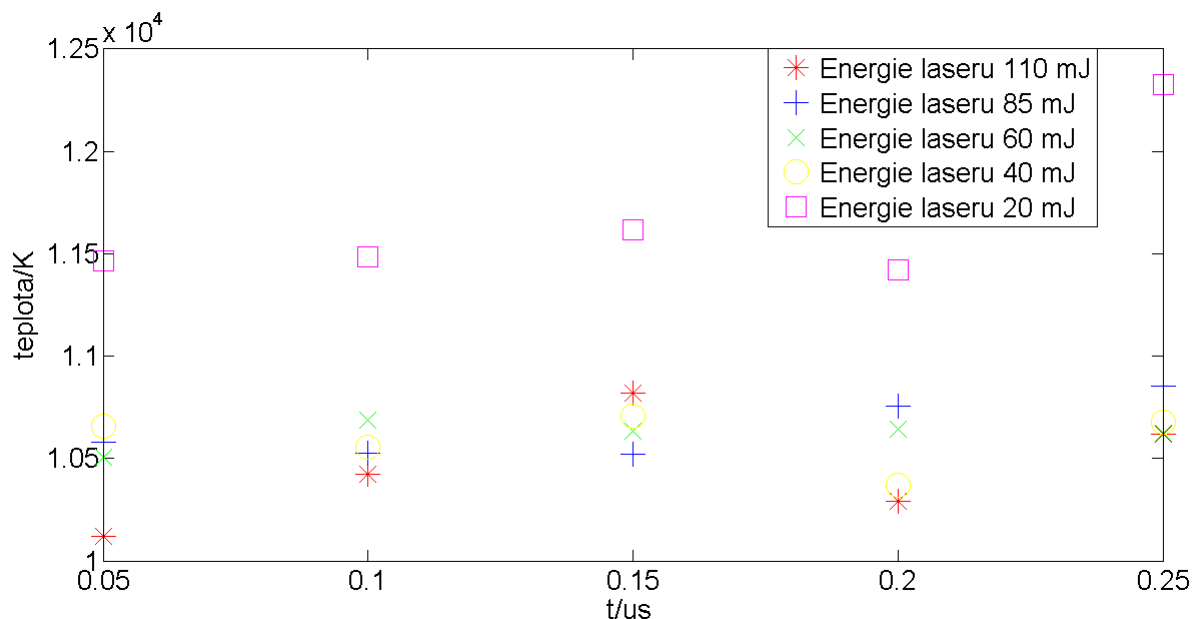
5.4.3. Závislost samoabsorpce na energii dopadajícího záření

Závislost samoabsorpce na energii dopadajícího záření byla proměřena pro časy od 50 ns do 250 ns po dopadu laserového pulzu s krokem 50 ns. Časovou závislost samoabsorpce pro energie 20 mJ, 40 mJ, 60 mJ, 85 mJ, 110 mJ vidíme na obrázku 5.6, časovou závislost teploty pak na obrázku 5.7.



Obrázek 5.6: Závislost samoabsorpčního koeficientu na čase. Závislost byla měřena pro vzorek BAM 311, při atmosferickém tlaku. Vlnová délka použité čáry 292,86 nm.

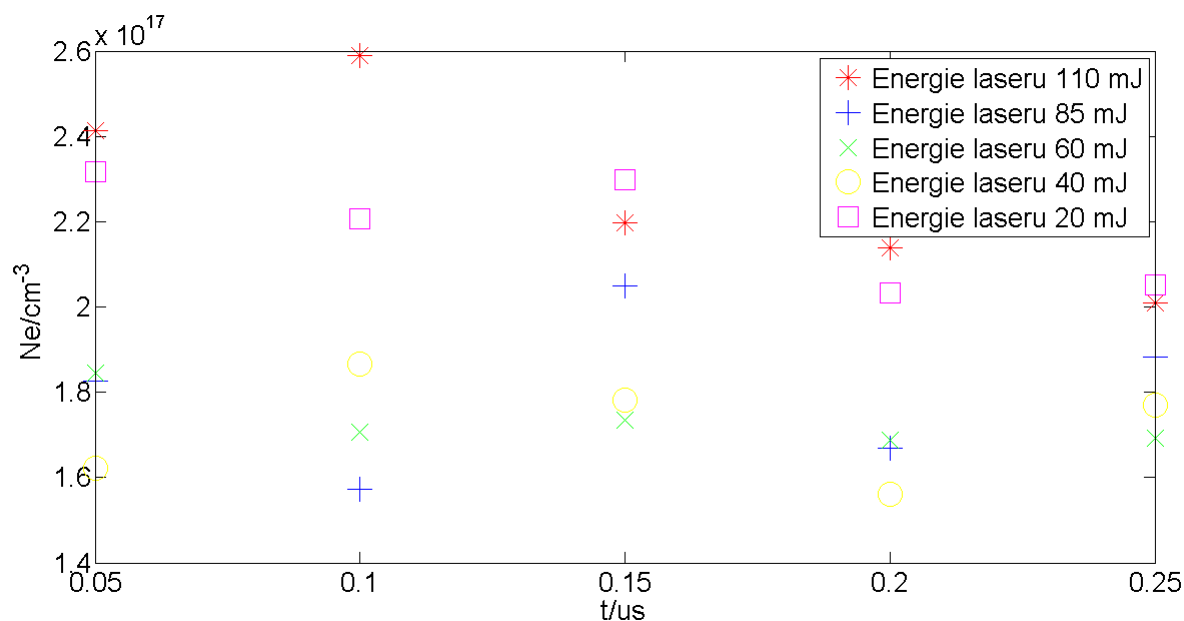
5.4. ZÁVISLOST SAMOABSORPCE NA ZMĚNĚ EXPERIMENTÁLNÍCH PODMÍNEK



Obrázek 5.7: Závislost teploty na čase. Závislost byla měřena pro vzorek BAM 311, při atmosferickém tlaku.

Odchylka samoabsorpčního koeficientu se v tomto měření pohybovala okolo 35 %, pro energii laseru 110 mJ pak kolem 40 %. Odchylka teploty pak byla kolem 35 % pro energii laseru 20 mJ pak kolem 40 %.

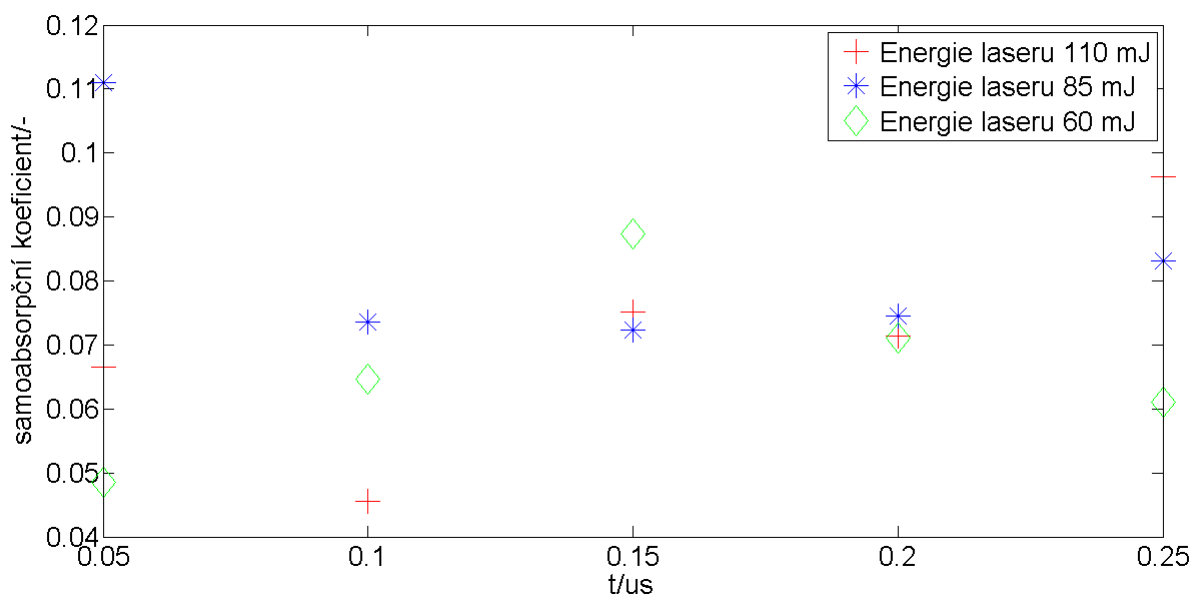
Výsledky nejsou příliš jasné, ovšem pro nejvyšší energii laseru lze vidět vyšší hodnota samoabsorpčního koeficientu (menší samoabsorpce). Pro zbylé energie laseru již se výsledky ovšem téměř shodují. To je ve shodě s výsledky [22], kde bylo zjištěno, že existuje pouze určitá energie kterou je plazma schopno absorbovat. Poté dojde k jeho nasycení. Pro teplotu je tomu podobně, zde ovšem vyšla nejvyšší teplota pro energii laseru 20 mJ. Ta je chápána spíše jako chyba měření. Z hlediska interpretace byla očekávána rostoucí teplota a i elektronová hustota pro zvyšující se energii laseru. U té je také patrná pouze nejvyšší hodnota pro nejvyšší energii laseru. Pro další měření bylo používáno pouze laserových laserů s vyšší energií (60 mJ, 85 mJ a 110 mJ).



Obrázek 5.8: Závislost elektronové hustoty na čase. Závislost byla měřena pro vzorek BAM 311, při atmosferickém tlaku.

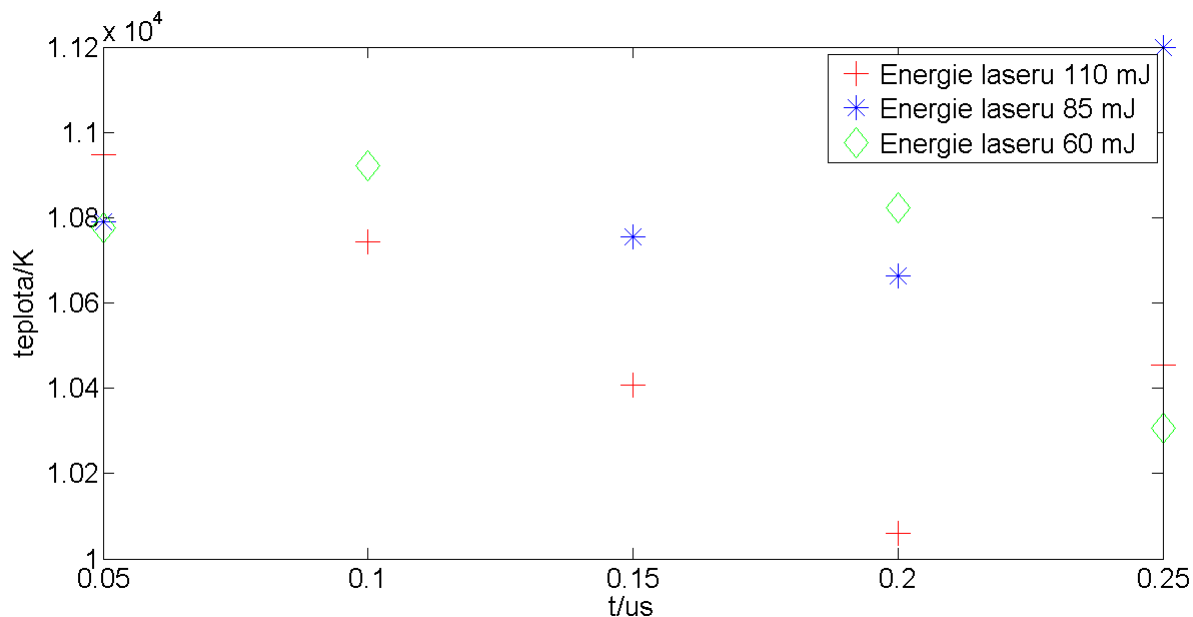
5.4.4. Závislost samoabsorpce na matričním jevu

Jak byla popsáno výše v podkapitole 5.2, pro měření byly použity tři vzorky s rozdílným obsahem hořčíku. Konkrétně se jednalo o čistý hořčík, BAM 311 (1,567 % Mg) a SRM 1411 (0,33 %).



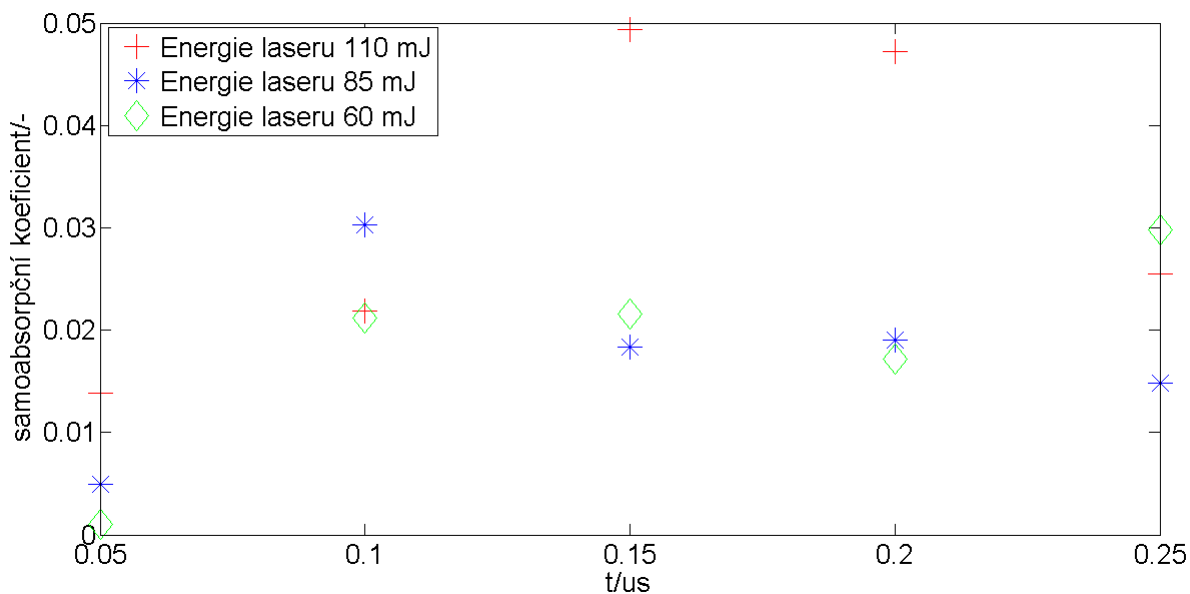
Obrázek 5.9: Závislost samoabsorpčního koeficientu na čase. Závislost byla měřena pro čistý hořčík, při atmosferickém tlaku. Vlnová délka použité čáry 292,86 nm.

5.4. ZÁVISLOST SAMOABSORPCE NA ZMĚNĚ EXPERIMENTÁLNÍCH PODMÍNEK

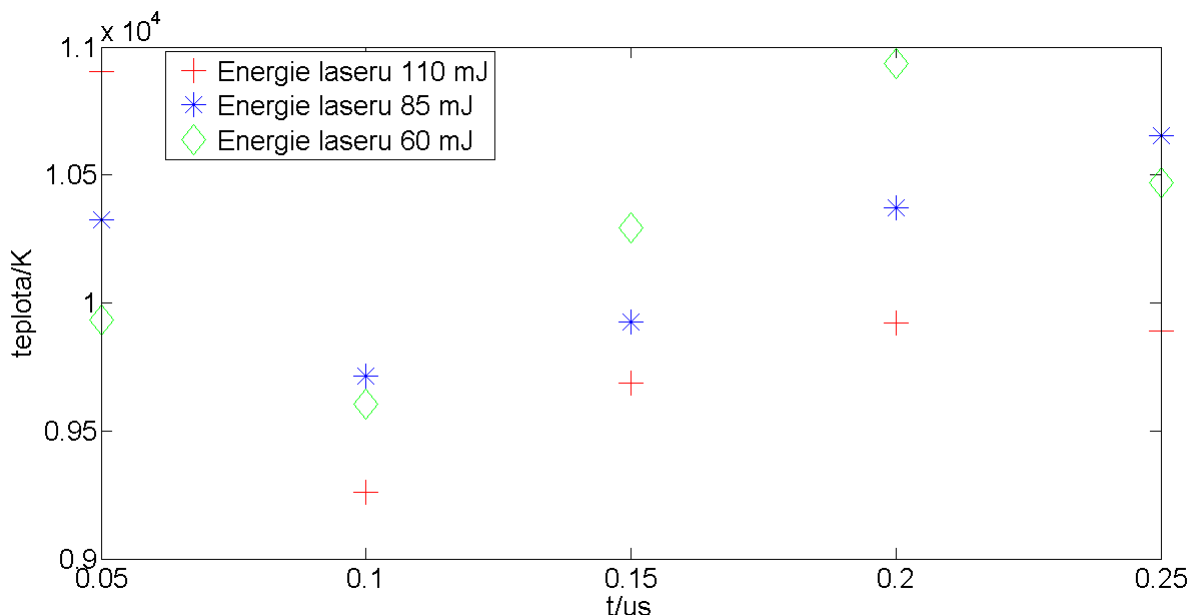


Obrázek 5.10: Závislost teploty na čase. Závislost byla měřena pro čistý hořčík, při atmosferickém tlaku.

Samoabsorpční koeficient nabýval pro čistý hořčík nejistoty asi 25 % a teplota kolem 30 %. Z měření lze těžko vyvozovat nějakou závislost samoabsorpce či teploty na energii laseru.



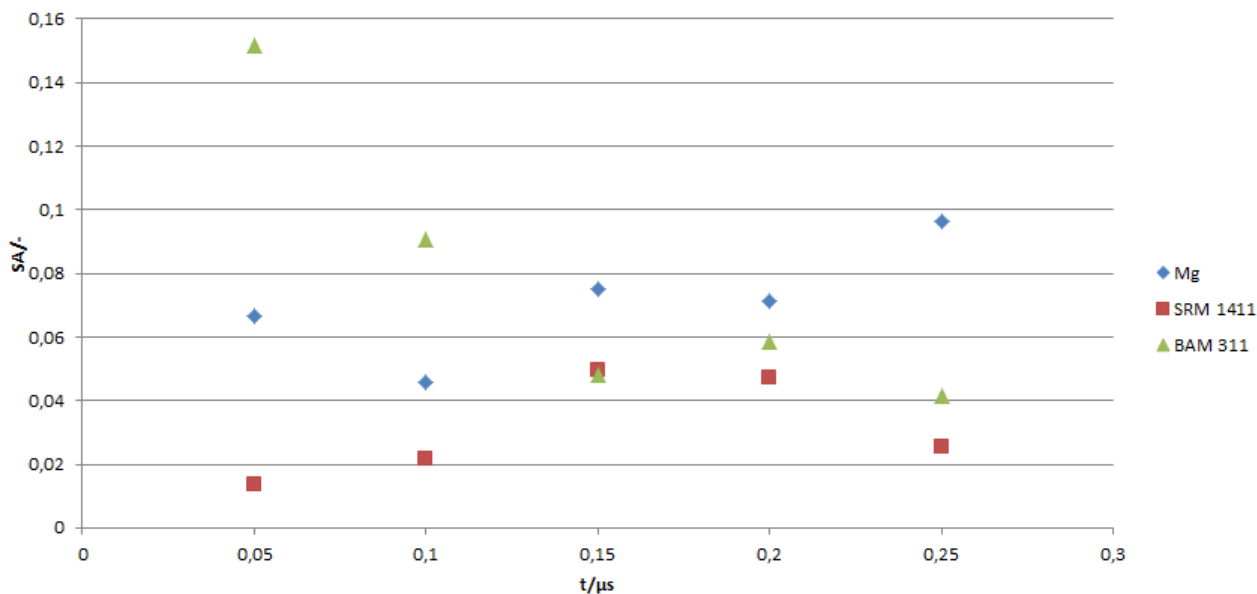
Obrázek 5.11: Závislost samoabsorpčního koeficientu na čase. Závislost byla měřena pro vzorek SRM 1411 při atmosferickém tlaku. Vlnová délka použité čáry 292,86 nm.



Obrázek 5.12: Závislost teploty na čase. Závislost byla měřena pro vzorek SRM 1411 při atmosférickém tlaku.

Pro vzorek SRM 1411 se nejistota samoabsorpčního koeficientu i nejistota teploty pohybovala kolem 35 %. Může se zdát, že s časem docházelo k poklesu samoabsorpčního koeficientu, to je ale nejspíše způsobeno pouze nepřesnostmi měření.

Měření pro BAM 311 jsou pak uvedeny již v předchozí sekci na obrázku 5.6. Srovnání jednotlivých časových závislostí samoabsorpce pro různé matrice pak vidíme na obrázku 5.13.



Obrázek 5.13: Závislost samoabsorpčního koeficientu na čase pro různé matrice. Měření bylo provedeno pro energii laseru 110 mJ a za atmosférického tlaku

Při porovnání jednotlivých vzorků mezi sebou zjišťujeme, že nejmenší samoabsorpce pro hořčikovou čáru 292,86 nm bylo dosaženo pro čistý hořčík a také pro BAM 311. Nejvyšší míru samoabsorpce pak vykazovalo tato čára při detekování ve vzorku SRM 1411.

5.4. ZÁVISLOST SAMOABSORPCE NA ZMĚNĚ EXPERIMENTÁLNÍCH PODMÍNEK

Obdobně nejvyšší teplota byla zjištěna pro hořčík, srovnatelná pro BAM 311 a nejnižší pro SRM 1411. To odpovídá myšlence, že samoabsorpce roste s klesající teplotou.

5.4.5. Závislost samoabsorpce na volbě spektrální čáry

Míra samoabsorpce v závislosti na vlnové délce byla stanovena pro všechny spektrální čáry uvedené v odstavci 5.3. V tabulce 5.4 pak vidíme tuto závislost postupně pro čistý hořčík, BAM 311 a SRM 1411.

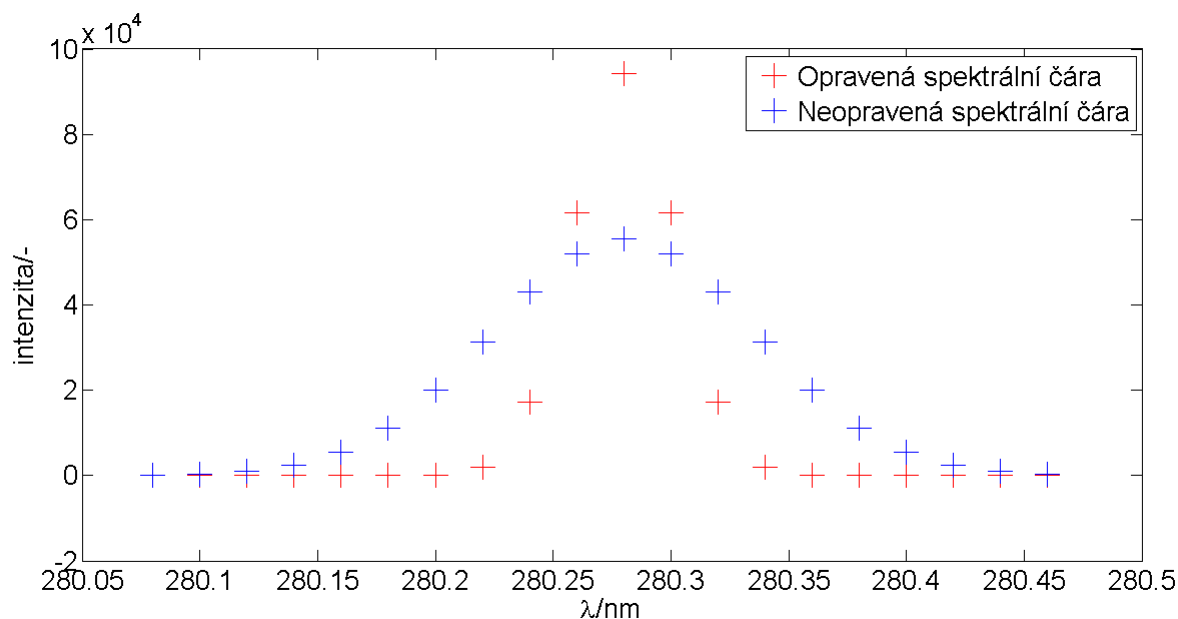
Tabulka 5.4: Závislost samoabsorpce na volbě spektrální čáry

	Mg	BAM 311	SRM 1411
λ/nm	SA/-	SA/-	SA/-
279,552	0,016	1,062	0,462
280,270	0,170	1,765	0,588
285,213	0,007	0,013	0,006
292,860	0,075	0,048	0,049
293,650	0,100	0,095	0,006
309,298	0,233	0,266	0,172
309,690	0,243	0,098	0,168
382,936	0,165	2,992	0,111
383,231	0,815	3,485	0,237
516,732	0,292	0,480	0,037
517,268	0,169	0,453	0,019
518,360	0,133	0,455	0,047

Odchylka samoabsorpčních koeficientů se pohybovala mezi 35 a 70 %. Dle výsledků se tedy nedá říci, že by míra samoabsorpce byla pro různé vzorky obecně vyšší či nižší. Odlišnosti je možné interpretovat pouze pro konkrétní spektrální čáry. Nízké samoabsorpce bylo dosaženo především pro čáru 383,231 nm pro čistý hořčík. Hodnoty samoabsorpčního koeficientu vyšší než 1, vyskytující se u vzorky BAM 311 lze považovat za chyby měření.

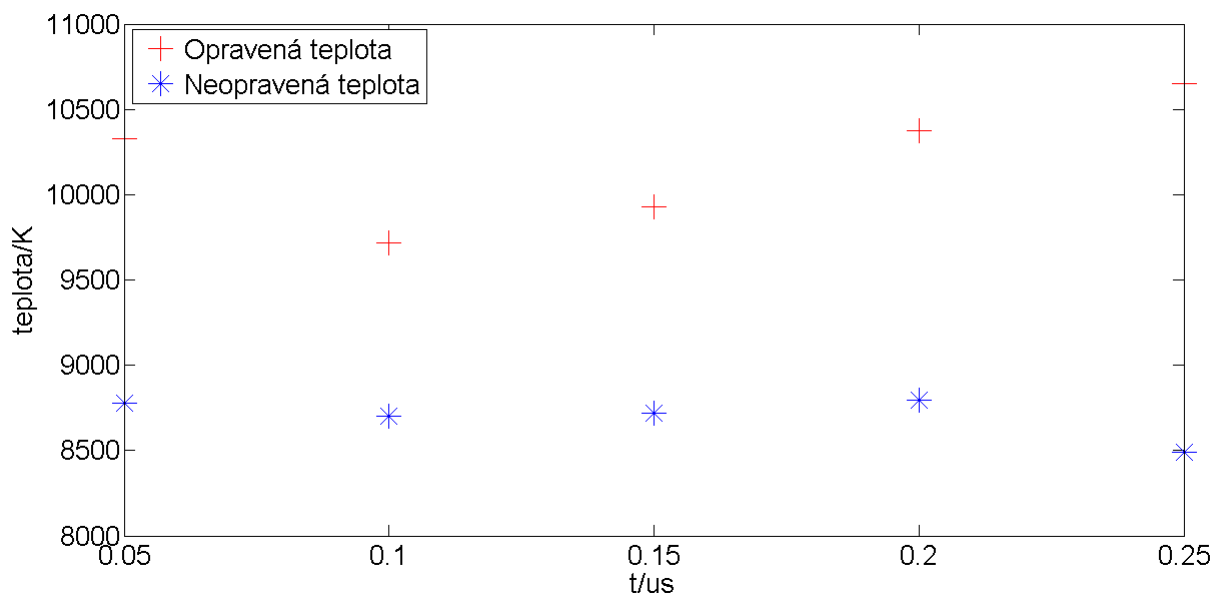
5.4.6. Oprava samoabsorpce

Samoabsorpční koeficient popsáný v kapitole 4 umožňuje nejen míru samoabsorpce určit, ale také vliv samoabsorpce zpětně korigovat. Vliv této korekce na intenzitu a šířku čáry vidíme na obrázku 5.14.



Obrázek 5.14: Spektrální čára o vlnové délce 280,270 nm. Čára byla proložena Voigtovým profilem. Měření bylo provedeno pro SRM 1411 při atmosferickém tlaku, energii laseru 110 mJ a gate delay 150 ns.

Je vidět, že vlivem samoabsorpce dochází jednak k snížení intenzity dané čáry, ale také k jejímu rozšíření. To má pak vliv na určení teploty plazmatu. Ta je díky nižší intenzitě podhodnocena. Rozdíl mezi teplotou určenou před a po korekci na samoabsorpci vidíme na obrázku 5.15.



Obrázek 5.15: Závislost teploty na čase. Měření bylo provedeno pro SRM 1411 při atmosferickém tlaku a gate delay 150 ns.

U opravené teploty se hodnota nejistoty pohybovalo okolo 32 % u neopravené pak okolo 28 %.

5.4. ZÁVISLOST SAMOABSORPCE NA ZMĚNĚ EXPERIMENTÁLNÍCH PODMÍNEK

6. Závěr

Vliv samoabsorpce na podobu naměřeného spektra je neoddiskutovatelný. V této práci byla proměřena závislost samoabsorpce na zpoždění snímání, tlaku v interakční komoře, energii lasového pulzu, matici, ve které jsou dané spektrální čáry pozorovány a pak také na vlnové délce těchto spektrálních čar. K určení míry samoabsorpce bylo použito samoabsorpčního koeficientu, který byl popsán v teoretické části práce.

Závislost samoabsorpce na gate delay byla proměřována pro vzorek BAM 311. Bylo prokázáno, že se zvyšujícím se zpožděním začátku snímání záření oproti laserovému pulzu míra samoabsorpce roste.

Změna samoabsorpce při změně tlaku byla proměřena pro vzorek BAM 311 pro tlak 100 mbar, atmosférický tlak a tlak 1250 mbar. Pro podtlak byla naměřena vyšší míra samoabsorpce, než pro zbylé dva tlaky. Pro ty se již výsledky téměř shodovaly.

Spojitost mezi samoabsorpcí a energií laserového pulzu dopadajícího na vzorek byla měřena pro vzorek BAM 311 a pro energie laseru 20 mJ, 40 mJ, 60 mJ, 85 mJ a pro 110 mJ. Výsledky byly zde ovšem dosti neprůkazné a neumožňovali hovořit o nějaké závislosti.

Pro vzorky BAM 311, SRM 1411 a pro čistý hořčík byla měřena závislost samoabsorpce na matici. Pro čáru o vlnové délce 292,86 nm byla pozorována největší samoabsorpce pro vzorek SRM 1411. Dále bylo ovšem zjištěno, že pro různé vlnové délky pozorovaných spektrálních čar se samoabsorpce chovala značně nesystematicky a žádnou závislost nelze vyvodit. Pro různé vzorky je tedy vhodné volit různé spektrální čáry.

Na konci této práce byla nastíněna možnost použití samoabsorpčního koeficientu k zpětné opravě intenzity a šířky spektrálních čar.

Literatura

- [1] Ohzu, Akira, Tachi, Yoshiaki, & Arita, Yuji (2014). *Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) analysis to molten alloy production process*. Reza Kenkyu, **42**(12), 913-917.
- [2] AGUIRRE, M.A., S. LEGNAIOLI, F. ALMODÓVAR, M. HIDALGO, V. PALLESCHI a A. CANALS. Elemental analysis by surface-enhanced Laser-Induced Breakdown Spectroscopy combined with liquid-liquid micro-extraction. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2013, **79-80**, 88-93. DOI: 10.1016/j.sab.2012.11.011. ISSN 05848547. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854712003710>
- [3] BAREFIELD, James E., Elizabeth J. JUDGE, John M. BERG, Stephen P. WILLSON, Loan A. LE a Leon N. LOPEZ. Analysis and Spectral Assignments of Mixed Actinide Oxide Samples Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Applied Spectroscopy*. 2013, **67**(4), 433-440. DOI: 10.1366/12-06830. ISSN 00037028. Dostupné také z: <http://asp.sagepub.com/lookup/doi/10.1366/12-06830>
- [4] Fyzikální princip LIBS. *LIBS Lab* [online]. [cit. 2016-04-20]. Dostupné z: http://libs.fme.vutbr.cz/images/stories/libs_nov/libs_schema_560.jpg
- [5] NOVOTNÝ, J. *Dálkově řízená laserová spektroskopie (LIBS)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 97 s. Vedoucí doc. Ing. Jozef Kaiser, Ph.D.
- [6] WINEFORDNER, James D., Igor B. GORNUSHKIN, Tiffany CORRELL, Emily GIBB, Benjamin W. SMITH a Nicol OMENETTO. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2004, **19**(9), 1061-. DOI: 10.1039/b400355c. ISSN 0267-9477. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b400355c>
- [7] PROCHAZKA, D. *Detekce brzdných stop pomocí spektrometrie laserem indukovaného plazmatu (LIBS) a spektrometrie laserem indukované fluorescence (LIBS + LIFS)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 87 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jozef Kaiser, Ph.D.
- [8] HAHN, David W. a Nicoló OMENETTO. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions. *Applied Spectroscopy*. 2010, **64**(12), 335-366. DOI: 10.1366/000370210793561691. ISSN 00037028. Dostupné také z: <http://asp.sagepub.com/lookup/doi/10.1366/000370210793561691>
- [9] R.H. Huddleston, S.L. Leonard (Eds.), *Plasma Diagnostic Techniques*, Academic Press, New York (1965), pp. 201–264 Chapter 5
- [10] A. CIUCCI, M. CORSI, V. PALLESCHI, S. RASTELLI, A. SALVETTI, a E. TOGNONI *New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy* Appl. Spectrosc., 53 (1999), pp. 960–964

- [11] AGUILERA, J.A a C. ARAGÓN. Multi-element Saha–Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2007,**62**(4), 378-385. DOI: 10.1016/j.sab.2007.03.024. ISSN 05848547. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854707000924>
- [12] GRIEM, Hans R. *Plasma Spectroscopy*. New York: McGraw-Hill Book, 1964.
- [13] NIST Atomic Spectra Database Lines Form. *National Institute of Standards and Technology* [online]. [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- [14] TAN, Samantha H. a Gary HORLICK. Matrix-effect observations in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1987, **2**(8), 745-. DOI: 10.1039/ja9870200745. ISSN 0267-9477. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=ja9870200745>
- [15] S. I. Gornushkin, I. B. Gornushkin, J. M. Anzano, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, "Effective Normalization Technique for Correction of Matrix Effects in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection of Magnesium in Powdered Samples, *Applied Spectroscopy*, 56, 433-436 (2002)
- [16] EL SHERBINI, A.M., Th.M. EL SHERBINI, H. HEGAZY, et al. Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements: Review of Basic Diagnostics and Plasma–Particle Interactions. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005, **60**(12), 1573-1579. DOI: 10.1016/j.sab.2005.10.011. ISSN 05848547. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854705003101>
- [17] *Bureau of Analyzed Samples Ltd.* [online]. [cit. 2016-05-06]. Dostupné z: http://www.basrid.co.uk/index.php?option=com_virtuemart&view=productdetails&virtuemart_product_id=710&virtuemart_category_id=201
- [18] Marco A Gigosos and Valentín Cardenoso 1996, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** 4795. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-4075/29/20/029/meta>
- [19] SHERBINI, Ashraf M. El, Abdel Aziz S. Al AAMER, Ahmed T. HASSAN a Tharwat M. El SHERBINI. Measurements of Plasma Electron Temperature Utilizing Magnesium Lines Appeared in Laser Produced Aluminum Plasma in Air. *Optics and Photonics Journal*. 2012, **02**(04), 278-285. DOI: 10.4236/opj.2012.24034. ISSN 2160-8881. Dostupné také z: <http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/opj.2012.24034>
- [20] *Stark broadening parameters for neutral and singly charged ions* [online]. [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: <https://griem.obspm.fr/index.php?page=pages/choix.php&element=Mg>
- [21] NIST Atomic Spectra Database Lines Form. *National Institute of Standards and Technology* [online][cit. 2016-05-06]. Dostupné z: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/Html/lineshelp.html#LINES_FORM

LITERATURA

- [22] CARRANZA, J.E. a D.W. HAHN. Sampling statistics and considerations for single-shot analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2002, **57**(4), 779-790. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00007-1. ISSN 05848547. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=ja9870200745>

7. Seznam použitých zkratek a symbolů

FWHM	šířka spektrální čáry v půlce jejího maxima
LIBS	spektroskopie laserem buzeného plazmatu
rLIBS	dálkově řízená aparatura pro spektroskopii laserem buzeného plazmatu