

UNIVERZITET U BEOGRADU

Fizički Fakultet

Miloš Burger

**DIJAGNOSTIKA I EFEKTI EKCRANIRANJA
LASERSKI-INDUKOVANE PLAZME**

Doktorska disertacija

Beograd, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE

Faculty of Physics

Miloš Burger

**DIAGNOSTICS AND SCREENING EFFECTS
OF THE LASER-INDUCED PLASMA**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2015.

Mentor:

Profesor dr Stevan Djeniže, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

Profesor dr Stevan Djeniže, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Akademik Zoran Petrović, Institut za fiziku Univerziteta u Beogradu

Profesor dr Vladimir Milosavljević, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane: _____

Ova teza je urađena u Laboratoriji za Fiziku jonizovanih gasova Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Rad na tezi je ostvaren u okviru projekta ON171008, pod nazivom: "Određivanje atomskih parametara na osnovu oblika spektralnih linija", finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Ovom prilikom izražavam veliku zahvalnost mentoru, Prof. dr Stevanu Djenižeu na rukovođenju, zalaganju, kao i iskrenoj podršci u toku izrade ove teze.

Zahvaljujem se i svom ko-mentorima Doc. dr Zoranu Nikoliću, na uloženom vremenu, znanju i pomoći u izradi dela ove teze. Takođe sam zahvalan i Prof. dr Srđanu Bukviću i Milošu Skočiću na nesebičnoj pomoći. Zahvalnost dugujem i dr Jörgu Hermannu na korisnim savetima i podršci.

Naravno, hvala i meni dragim osobama koje su, na sebi svojstven način ovoj tezi indirektno doprinele, na razumevanju i strpljenju prouzrokovanim mojim kontinuiranim "odsustvom" poslednjih nekoliko godina...

M.B.

DIJAGNOSTIKA I EFEKTI EKSPANIRANJA LASERSKI-INDUKOVANE PLAZME

Rezime:

Fundamentalna istraživanja interakcija laserskog zračenja i materije su naročito intenzivirana pojavom impulsnih lasera, čije je vreme trajanja svakom decenijom postajalo sve kraće. Impulsi Nd:YAG lasera, nanosekundnog trajanja, su pored brojnih primena, naročito pogodni za kreiranje plazme materijala, čije se karakteristike mogu ispitivati metodama optičke emisije spektroskopije. U ovoj disertaciji su eksperimentalno ispitivane karakteristike laserski-indukovane plazme stvorene ablacijom bakra i indijuma u zaostaloj atmosferi vazduha, vodoniku, helijumu i argonu. Primenom metoda emisije spektroskopije dijagnostikovani su plazmeni parametri; kao što su elektronska koncentracija i ekscitaciona temperatura. Na osnovu ovih podataka je sagledana dinamika prostorno-vremenskog razvoja plazme. Određeni su prostorno-vremenski intervali, u funkciji gustine snage laserskog zračenja, vrste materijala mete, vrste i pritiska ambijentalnog gasa, u kojima je optimalno posmatrati oblik i intenzitet spektralnih linija sa ciljem nalaženja atomskih parametara. Posebna pažnja je posvećena sagledavanju efekata samoapsorpcije i uslova njene minimalizacije, pa i korekciji samoapsorpcijom deformisanih profila. U cilju određivanja lokalnih vrednosti parametara u laserski-indukovanoj plazmi, korišćena je metoda zasnovana na inverznoj Abel-ovoj transformaciji.

Rezonantne spektralne linije su, zbog svojih karakteristika, bile od posebnog interesa. Širenje rezonantnih spektralnih linija atoma bakra (Cu I 324.7 nm i 327.4 nm) je istraživano u spektru laserski-indukovane plazme u zaostaloj atmosferi vazduha na pritisku od 8 Pa. Na optimalnim uslovima su određeni Stark-ovi parametri ovih linija i upoređeni sa teorijskim vrednostima. Uloga doprinosa komponenata hiperfine strukture i izotopskog efekta, rezultantnom obliku ovih spektralnih linija, je prvi put uzeta u razmatranje. Pokazano je da hiperfina struktura i izotopski efekat dodatno proširuju profile rezonantnih Cu I linija, što je značajno pri korišćenju ovih linija u dijagnostičke svrhe.

Istraživanja u laserski-indukovanoj plazmi indijuma su sprovedena u zaostaloj atmosferi vazduha, vodoniku i argonu. Utvrđeno je da je ambijent argona, zbog manje

izraženih prostornih i vremenskih gradijenata, izuzetno pogodan za određivanje temodinamičkih parametara plazme. Pomenuti ambijent je omogućio utvrđivanje uslova koji podrazumevaju minimalne efekte samoapsorpcije. Pod ovim uslovima su, po prvi put, eksperimentalno određeni parametri Stark-ovog širenja rezonantnih In I (410.2 nm i 451.1 nm) i jedne In II (294.1 nm) linije i upoređeni sa postojećim teorijskim vrednostima. Utvrđena je saglasnost sa dosada jedinim postojećim eksperimentalnim podacima koji se tiču pomeraja rezonantnih linija. Pokazano je da hiperfina struktura i izotopski efekat dodatno proširuju profile rezonantnih In I linija, naročito na 410.2 nm. Utvrđeno je da se doprinos hiperfine strukture na elektronskim koncentracijama iznad 10^{22} m^{-3} može zanemariti, što je značajno pri korišćenju ovih linija u dijagnostičke svrhe.

Pored uzoraka metala ispitivane su karakteristike laserski-indukovane plazme hidratnih jedinjenja ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) u vidu presovanih tableta. Ovakav vid uzoraka je imao za cilj pouzdano određivanje elektronske koncentracije korišćenjem karakteristika profila vodonikovih linija iz Balmer-ove serije, za koje postoje veoma pouzdani teorijski proračuni. Pored pomenutih dijagnostičkih pogodnosti, efekat samoapsorpcije spektralnih linija je manje izražen, zbog manje koncentracije ispitivanog elementa u stvorenoj LIBS plazmi. Utvrđeno je da su hidratna jedinjenja veoma pogodna za pouzdano dijagnostikovanje parametara plazme, te je ovakav pristup predložen i za određivanje Stark-ovih parametara.

U tezi su predstavljeni i rezultati istraživanja akustičkih efekata koji nastaju sa formiranjem laserski-indukovane plazme. Ispitivani su akustički odzivi proboja u vazduhu, korišćenjem različitih metala kao mete (aluminijum, bakar i zlato). Pored detaljne statističke analize opto-akustičkih signala, izvršena je vremenski integralna i vremenski-razložena analiza njihovih dominantnih učestnosti. Utvrđeno je da se ovim pristupom mogu dobiti informacije o anizotropiji i dinamici plazme, te ukazano na mogućnost korelisanja akustičkog odziva sa količinom ablrane mase. Pokazana je različitost akustičkog odziva u zavisnosti od korišćenog metala mete i sugerisane mogućnosti potencijalnih primena.

Ispitivan je prag, kao i okolnosti pojavljivanja, efekata ekraniranja laserski-indukovane plazme u zavisnosti od gustine snage i talasne dužine laserskog zračenja. Utvrđeno je da pojava ekraniranja zavisi od kompleksne sprege različitih procesa, koji

rezultuju apsorpcijom dela laserskog-impulsa u plazmi. Određena je vrednost praga značajnije apsorpcije za bakarni uzorak u redukovanim pristiscima helijuma, preciznim utvrđivanjem razlika mase mete pre i posle ablacije. Dobijena vrednost praga je potvrđena i metodama emisione spektroskopije na osnovu ponašanja intenziteta linija.

Postignuti rezultati u ovoj tezi predstavljaju originalan doprinos proširenju postojećih rezultata u oblastima vezanim za interakciju laserskog zračenja sa materijom, kao i interakciju laserskog zračenja sa plazmom. Ovaj doprinos se ogleda i na polju atomske emisione spektroskopije, utvrđivanja atomskih parametara, ispitivanju oblika spektralnih linija, kao i prostorno-vremenske evolucije laserski-indukovane plazme. Pomenuti rezultati su i od značaja za predstojeća sveobuhvatna modeliranja u domenu kompleksnih procesa pre, tokom i posle formiranja ovakve vrste plazme.

Ključne reči: Laserska ablacija, laserski-indukovana plazma, optička emisijska spektroskopija, dijagnostika plazme, oblici profila spektralnih linija, Stark-ovo širenje i pomeranje, hiperfina struktura, izotopski efekat, Boltzmann-ov dijagram, ekraniranje plazme, abilirana masa, akustički odziv LIBS plazme.

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Fizika jonizovanih gasova i plazme

UDK: 533.9 (043)

DIAGNOSTICS AND SCREENING EFFECTS OF THE LASER-INDUCED PLASMA

Abstract:

Fundamental investigations concerning laser-matter interactions have been extensively conducted ever since the invention of the pulsed laser source. Consequently, the laser pulse durations have had a constant trend of reduction in a last couple of decades. Among many other applications, Nd:YAG nanosecond pulses are frequently used for the purpose of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). This thesis mainly covers the various aspects of laser induced plasma of copper and indium, created in the residual atmosphere ambient, hydrogen, helium and argon buffer gas. By using methodologies of optical emission spectroscopy, the essential thermodynamic parameters were deduced; electron density and excitation temperature. These data served as a basis for constructing a more general picture about plasma dynamics and its spatiotemporal evolution. The spatiotemporal intervals, strongly dependent on irradiance, sample structure and ambient conditions, were optimally determined with the aim of investigating spectral line shapes and corresponding atomic parameters. Special care was taken in order to detect, minimize or correct the undesirable effects of self-absorption. In order to infer local values of the mentioned plasma parameters, a method based on an inverse Abel transform, was employed.

The resonance spectral lines were of a particular interest, mainly because of their unique characteristics. Spectral line broadening of the resonance copper atom lines (Cu I 324.7 nm and 327.4 nm) was investigated in the laser-induced spectrum under reduced atmospheric pressure of 8 Pa. After finding the optimal set of experimental parameters, the Stark broadening coefficients were deduced and compared to the existing theoretical values. The contributions of the hyperfine structure components and isotope effect to the resonance lines shape formation were, for the first time, taken into consideration. It is shown that the hyperfine structure and isotope effect additionally broad resonance line profiles, which is of particular interest when using these lines in various diagnostic purposes.

Investigations of laser-induced indium plasma were performed under different ambient environments; reduced pressures of air, hydrogen and argon. Due to less pronounced spatiotemporal gradients and effects of self-absorption, the argon buffer gas was chosen as the most adequate environment for determination of thermodynamic plasma parameters. Under those conditions, the Stark coefficients of two resonance In I (410.2 nm and 451.1 nm) spectral lines and one ionic In II (294.1 nm) line were also determined and compared to the existing theoretical values. In terms of the estimated Stark shift directions, agreement was found with the results of one experimental work, dealing with indium resonance lines. It is shown that the hyperfine structure and isotope effect additionally broaden resonance line profiles, especially in the case of 410.2 nm line. This remark is of particular interest when the electron densities exceed 10^{22} m^{-3} , where HFS contributions can be safely neglected.

Beside metallic samples, the characteristics of the laser-induced plasma of hydrogen containing samples ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in the form of a pressed pellets, were also studied. This kind of matrix was chosen in order to increase reliability of electron number density determination using Stark broadened hydrogen Balmer lines, extensively investigated, both theoretically and experimentally. The effects of self-absorption are also less pronounced, due to smaller concentrations of investigated element in the sample. It is concluded that these compounds are suitable for the reliable diagnosis of plasma parameters and therefore, recommended for determination of the Stark broadening coefficients, as well.

This thesis also contains results of the investigations of the laser-induced plasma acoustical response, inevitably present during the plasma formation process. The acoustical response was monitored in case of an air breakdown and also for plasmas of various metals (aluminum, copper and gold). Beside detailed statistical analysis of these opto-acoustic signals, the time-integrated and time-resolved analysis of dominant frequency components, were also performed. It is determined that this approach could be used for obtaining information about plasma anisotropy and dynamics. The possibility of correlating the plasma acoustical response with the atomised fraction of the ablated mass was also considered. The found diversities of the acoustical response depending on the used sample have imposed suggestions for the potential applications.

The threshold for the onset of the significant plasma screening effects was investigated depending on the laser irradiance and wavelength. It is well known that the screening process is a result of complex interplay of various processes, favoring conditions for the absorption of the trailing part of the laser pulse. The threshold value is obtained in the case of copper sample under reduced pressures of helium atmosphere, using precise estimation of mass before and after ablation. This threshold value was additionally verified using standard emission spectroscopy probing methods, based on the spectral line behavior.

The results shown in this thesis present an authentic contribution and extension of existing results in the scientific fields related to both laser-material and laser-plasma interactions. Besides, there is a degree of novelty in terms of applying new approaches concerning atomic emission spectroscopy, spectral line shape investigations, atomic parameter determination and spatiotemporal evolution of the laser-induced plasma. These results should serve as a basis for the upcoming comprehensive modeling of the complex processes before, during and after plasma formation.

Keywords: Laser ablation, Laser-induced plasma, Optical emission spectroscopy, plasma diagnostics, spectral line shapes, Stark broadening and shifting, hyperfine structure, isotope effect, Boltzmann plot, plasma screening, ablated mass, acoustic response of LIBS plasma.

Scientific field: Physics

Field of academic expertise: Physics of ionized gases and plasma

UDC: 533.9 (043)

SADRŽAJ

UVOD	1
1. FUNDAMENTALNI ASPEKTI LASERSKI-INDUKOVANE PLAZME	5
1.1 Interakcija laserskog zračenja sa materijom.....	5
1.2 Laserska ablacija i isparavanje.....	10
1.3 Interakcija laserskog zračenja sa plazmom.....	15
2. OPIS KOMPONENATA I EKSPERIMENTALNE POSTAVKE	17
2.1 Nd:YAG impulsni laser.....	17
2.2 Komora za uzorke.....	25
2.3 Detekcioni sistem.....	27
2.3.1 Czerny-Turner spektrograf.....	27
2.3.2 ICCD kamera.....	31
2.4 Aspekti generalne postavke.....	36
2.5 Kalibracija sistema.....	39
3. DIJAGNOSTIKA OPTIČKOM EMISIONOM SPEKTROSKOPIJOM	47
3.1 Karakterizacija plazme.....	47
3.1.1 Emisivnost plazme.....	47
3.1.2 Morfologija plazme.....	51
3.2 Mehanizmi formiranja oblika spektralnih linija.....	56
3.2.1 Stark-ovo širenje i pomeranje.....	57
3.2.2 Uticaj jona na širenje linija.....	58
3.2.3 Rezonantno širenje.....	59
3.2.4 Van der Waals-ovo širenje.....	60

3.2.5 Doppler-ovo širenje.....	61
3.2.6 Prirodno širenje.....	62
3.2.7 Instrumentalno širenje.....	63
3.2.8 Uticaj hiperfine strukture (HFS) i izotopskog efekta (IE) na oblik i položaj centra linije.....	64
3.2.9 Dekonvolucija i pomeraj profila spektralnih linija.....	67
3.3 Uticaj samoapsorpcije na oblik profila spektralnih linija.....	70
3.4 Lokalna termodinamička ravnoteža (LTR).....	87
3.4.1 Neophodni ravnotežni kriterijumi.....	89
3.4.2 Dodatni ravnotežni kriterijumi.....	90
3.4.3 Uticaj samoapsorpcije na LTR.....	92
3.5 Određivanje lokalnih parametara u plazmi.....	94
3.6 Određivanje elektronske koncentracije.....	97
3.6.1 Profili gasnih dijagnostičkih linija.....	99
3.7 Određivanje elektronske temperature.....	105
3.7.1 Boltzmann dijagram.....	106
3.7.2 Saha-Boltzmann dijagram.....	107
3.7.3 Saha-Boltzmann jednačina.....	109
3.8 Rezultati i diskusija.....	110
3.8.1 Istraživanje u plazmi bakra.....	110
3.8.2 Istraživanje u plazmi indijuma.....	121
3.8.3 Istraživanje gasnih dijagnostičkih linija.....	137
3.8.4 Istraživanje u plazmama hidratnih jedinjenja.....	143

4. EKCRANIRANJE LASERSKOG ZRAČENJA	150
4.1 Manifestacija i detekcija efekata ekraniranja.....	150
4.2 Mehanizmi ekraniranja.....	156
4.2.1 Fotonska jonizacija.....	157
4.2.2 Inverzni <i>Bremsstrahlung</i>	160
4.2.3 Posredstvo udarnih talasa.....	162
4.2.4 Mie-va apsorpcija.....	165
4.3 Opis eksperimenta.....	166
4.4 Rezultati i diskusija.....	170
5. DIJAGNOSTIKA EFEKATA AKUSTIČKE EMISIJE	189
5.1 Akustička emisija laserski-indukovane plazme.....	189
5.2 Opis eksperimenta.....	191
5.3 Rezultati i diskusija.....	197
ZAKLJUČAK	211
BIBLIOGRAFIJA	214
BIOGRAFIJA	229
SPISAK PUBLIKACIJA	230

UVOD

Više od 50 godina je proteklo od pronalaska prvog impulsnog lasera i isto toliko od prvih istraživanja na polju interakcije intenzivnog laserskog zračenja sa materijom. Napretkom tehnologije, vremena trajanja impulsa su postajala sve kraća. U zavisnosti da li je u pitanju mikro, nano, ili čak atosekundni [1] laserski impuls, postoji čitav niz karakterističnih procesa koji se odvijaju prilikom interakcije sa određenom vrstom agregatnog stanja materije. Shodno tome, svaki od pomenutih tipova lasera nalazi svoju primenu u različitim oblastima. Od naročitog interesa je tzv. laserska ablacija, na čijim se osnovama zasnivaju spektroskopija laserski indukovane plazme uzoraka u čvrstom, tečnom ili gasovitom stanju (eng. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* - LIBS) [2-5], deponovanje tankih slojeva (eng. *Pulsed Laser Deposition* - PLD) [6,7], formiranje mikrostruktura [8] (eng. *micromachining*), produkcija nano-čestica [9], laserska hirurgija [10], itd.

U poslednjoj deceniji je načinjen primetan pomak na polju atomske i molekulske emisije spektroskopije laserskih plazmi, kako na fundamentalnim, tako i na aspektima vezanim za brojne primene. Ova tehnika je postala veoma atraktivna zahvaljujući, pre svega, brzini kojom se mogu odrediti kvalitativna i kvantitativna svojstva materijala, uz minimalnu pripremu uzorka i relativno jednostavnu eksperimentalnu postavku. Pomenute osobine su preduslov za uspešno implementiranje u *in situ* okruženju, otvarajući mogućnosti daljinske detekcije štetnih materija [11], eksploziva [12], elemenata u tragovima u forenzici [13], monitoringu zagađenja sredine [14] i bio-medicini [15]. Nešto ekstremnija demonstracija fleksibilnosti metode se odnosi i na istraživanja NASA [16,17].

Sa druge strane, sprega među najčešće nelinearnim procesima, koji se pritom dešavaju, predstavlja znatno kompleksniji deo zadatka sa kojim se suočavaju istraživači u oblasti LIBS-a. U poređenju sa drugim analitičkim tehnikama kao što su emisiona ili masena spektroskopija induktivno spregnute plazme (eng. *Inductively Coupled Plasma* - ICP), LIBS još uvek ima više pragove osetljivosti, što se u velikom broju slučajeva kompenzuje pomenutim prednostima. Međutim, dublje razumevanje procesa, koji dovode do nastajanja laserski-indukovane plazme, se smatra i dalje veoma neophodnim [18], kako bi se metoda usavršila, a dobijeni rezultati smatrali apsolutno pouzdanim. Generalno

gledano, pod fundamentalnim se podrazumeva niz zasebnih, ali uzajamno spregnutih događaja: (1) inicijalna interakcija laserskog impulsa sa materijom, (2) laserska ablacija, (3) optičke i termodinamičke osobine jonizovanog gasa materije, (4) ekspanzija formirane plazme u okolni gas, (5) hlađenje i rekondenzacija. U trenutku kontakta fokusiranog snopa i površine materijala u čvrstom stanju, proces apsorpcije zračenja započinje skoro trenutno ($\sim 10^{-12}$ s), čime se prouzrokuju kako mikroskopske, tako i makroskopske promene. Ukoliko je gustina snage (iradijansa) laserskog zračenja dovoljno velika za ablaciju, dolazi do raskidanja veza unutar kristalne rešetke, faznih prelaza unutar zahvaćene zapremine i kreiranja pare koja može biti dominantno neutralna ili jonizovana. Nadolazeći deo impulsa interaguje sa parom, dodatno je zagreva, pri čemu stepen jonizacije raste. Formirana plazma za sobom "ostavlja" krater i nastavlja da anizotropno propagira kroz okolni gas. Elektronska temperatura i koncentracija se takođe menjaju. Ukoliko impuls traje dovoljno dugo, može uticati na ekspanziju plazme putem jednog od tri različite vrste udarnih talasa u zavisnosti od primenjene iradijance i talasne dužine lasera. Posle završetka trajanja impulsa, plazma nastavlja ekspanziju brzinama reda 10^6 cm/s. Sledeća faza je relaksacija sistema, praćena radijativnim deekscitacijama, time čineći osnovu za spektroskopska (LIBS) merenja. Uobičajena vremena života plazme kreirane nanosekundnim impulsom su od nekoliko stotina ns, do nekoliko desetina μ s, u zavisnosti od vrste i pritiska okolnog gasa, a elektronska temperatura i koncentracija su eksponencijalno opadajuće veličine sa vremenom. Dosada su mehanizmi laserske ablacije eksperimentalno istraživani:

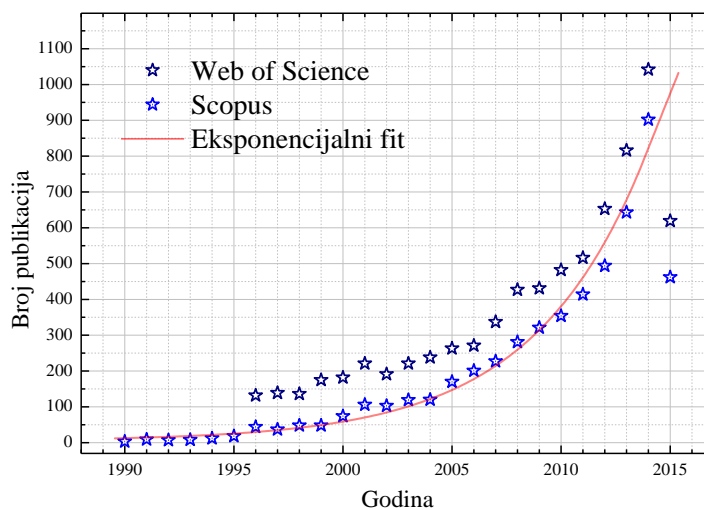
- i. Masenom spektroskopijom (eng. *time of flight*),
- ii. Atomskom emisionom ili apsorpcionom spektroskopijom,
- iii. Merenjem kratera profilometrom ili volumetrijski,
- iv. Pravljenjem snimaka (CCD ili ICCD kamerom) razvoja plazme i udarnih talasa,
- v. Merenjem mase pre i posle ablacije uz izuzetno veliki broj pucnjeva.

Apsorpcija laserskog zračenja u plazmi, kao i mehanizmi koji dovode do ekraniranja (eng. *screening* ili *shielding*) dela laserskog impulsa su od naročitog značaja (poglavlje 4). Efekat ekraniranja predstavlja i dalje oblast sa mnogo otvorenih pitanja. Pored ekraniranja, u LIBS uzorcima koji se sastoje od više elemenata, prisutna je pojava tzv. matričnih efekata. Ovaj termin se koristi za međusobnu spregnutost uticaja različitih

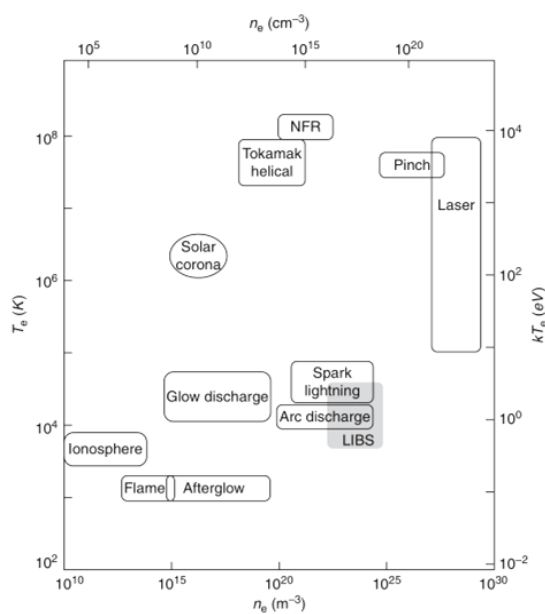
fizičkih osobina elementa (refleksivnosti, apsorpcije, temperature topljenja i ključanja itd.) u uzorku, što se pri ablaciji manifestuje redukcijom intenziteta spektralnih linija [19]. Jedan od metoda za sagledavanje i korigovanje ovih efekata je zasnovana na monitoringu akustičke emisije u plazmi. Razlog za postojanje ovakvih efekata se mora tražiti u fundamentalnim procesima, kao i vremenskoj skali na kojima se njihova dominacija ostvaruje. Poznavanje elementarnih atomskih procesa doprinosi efikasnijem planiranju budućih eksperimenata i kvalitetnijoj interpretaciji dobijenih rezultata. Međutim, usled kompleksne sprege između čestica abliiranog materijala, okolne sredine (gasa ili tečnosti) i eksperimentalnih parametara, često je izuzetno teško steći jasnu sliku o procesima koji adekvatno opisuju posmatrane efekte. Većina modela koji su prisutni u literaturi se bave proučavanjem ablacije u vakuumu [20], ili na jako niskim pritiscima okolnog gasa, pri čemu se efekti interakcije laserskog impulsa sa plazmom često smatraju zanemarivim [21]. Uticaj ambijentalnog gasa na dinamiku plazmenog oblaka na nižim pritiscima (do nekoliko stotina Pa) je premet istraživanja radova [22,23], gde proces ablacije nije razmatran već je količina evaporirane mase (kao početni parametar) utvrđena iz eksperimentalnih podataka. Kompletniji model, koji uključuje ablaciju, kao i dinamiku plazme bakra na atmosferskom pritisku, je predstavljen u [24], a u različitim atmosferama raznih gasova u [25]. Noviji, unapređen model, je predstavljen nedavno [26]. Rezultati ovih modela se delimično uklapaju u sliku dobijenu iz eksperimentalnih podataka. Treba se osvrnuti i na napore istraživačke populacije u LIBS-u, koja svoje analitičke metode bazira na kalibracionim krivama (eng. *Curves Of Growth*) i čiji je krajnji cilj pronalaženje koncentracije posmatranog elementa u uzorku [27]. Manu neophodnosti korišćenja kalibracionih uzoraka (najčešće legura poznatog sastava), u nekim aspektima, ispravlja CF-LIBS (eng. *Calibration Free LIBS*) procedura [28].

Broj istraživača u LIBS oblasti raste veoma brzo, čemu svedoči i skoro ekspanzionalni porast broja publikovanih radova poslednjih godina (slika 1.1). Međutim, ono što nije ohrabrujuće, je činjenica da u ovolikom broju publikacija, mali procenat zauzimaju fundamentalna istraživanja. Dosada su pomenuti samo neki od aspekata koji LIBS plazmu svrstavaju u red zahtevnijih, kako po pitanju teorijskog, tako i eksperimentalnog dijagnostikovanja njenih termodinamičkih parametra (slika 1.2). Razlozi za to su brojni, a pri eksperimentalnom određivanju najznačajniji su sledeći:

- Brzina odvijanja fizičkih procesa,
- Prostorna nehomogenost (izraženi gradijenti),
- Dinamika plazme (brzina i anizotropnost ekspanzije),
- Moguće fluktuacije od snimka do snimka,
- Matrični efekti (kod uzoraka koje čini više elemenata),
- Odstupanja od lokalne termodinamičke ravnoteže i
- Česti efekti samoapsorpcije.



Slika 1.1 Porast broja publikacija iz oblasti emisije spektroskopije laserski-indukovane plazme [29].



Slika 1.2 Pregled najznačajnijih izvora plazme i njihovo poređenje u funkciji elektronske temperature (T_e) i koncentracije (N_e). Slika je preuzeta iz [3].

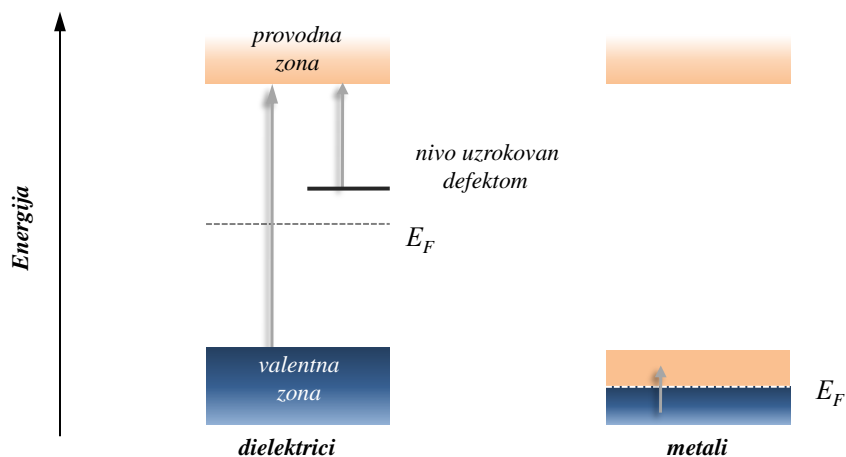
1. FUNDAMENTALNI ASPEKTI LASERSKI-INDUKOVANE PLAZME

1.1 Interakcija laserskog zračenja sa materijom

Energija fluksa upadnog laserskog zračenja, koje dolazi u kontakt sa površinom materije, se veoma brzo pretvara u toplotnu, a potom i kinetičku energiju abkiranih čestica. Polazna osnovu za ova razmatranja čine kako vrsta materijala, tako i karakteristike lasera (talasna dužine i gustina snage zračenja). Materijal uzorka, ili tzv. mete, se praktično ponaša kao apsorber za upadni svetlosni fluks. Apsorpcija duž pravca x se u materijalu odvija po Lambert-Beer-ovom zakonu [30]:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (1.1.1)$$

gde su I_0 i $I(x)$ upadni i intenzitet laserskog zračenja na rastojanju x , respektivno. Parametar α predstavlja koeficijent prigušenja (totalni presek), koji oslikava kolektivni efekat svih procesa u interakciji laserskog zračenja i materijala. Pomenuti koeficijent pored apsorpcije, uključuje i rasejanje, koje u slučaju homogenih materijala postaje zanemarivo. Iz prethodnog sledi da je optički apsorpcioni koeficijent materijala jedini relevantan u slučaju metala. Upravo će se, zbog jednostavnosti, sva dalja analiza odnositi na njih, u kasnijem delu teksta. Za razliku od dielektrika, kod metala je valentna zona samo do pola popunjena elektronima (do Fermi-jevog nivoa, E_F). Mogućnosti za elektronske prelaze indukovane apsorpcijom fotona kod dielektrika i metala su ilustrovane na slici 1.1.1.



Slika 1.1.1 Mehanizmi optičke apsorpcije u materijalima kristalne strukture dielektrika i metala: međuzonski prelaz i prelaz sa nivoa prouzokovanog defektima u kristalu dielektrika; unutarzonski prelaz kod metala.

Klasičan pristup se ogleda u tretiranju atoma kao dipolnog oscilatora prirodne (rezonantne) učestanosti oscilovanja ω_0 , formulisanog od strane Lorentz-a 1878. godine. Prema ovom modelu, restituciona jonska sila se manifestuje konstantom "opruge" K , kojom su elektroni "vezani" za jezgro ($K = \mu\omega_0^2$, gde je μ redukovana masa¹), kao i da oscilacije električnog dipola proizvode elektromagnetne talase na rezonantnim učestanostima. Danas je poznato da atom sadrži niz karakterističnih rezonantnih učestanosti koje odgovaraju kvantovanim energijama odgovarajućih prelaza, pri čemu za dva proizvoljna energijska nivoa (donji E_1 i gornji E_2) važi $\hbar\omega = E_2 - E_1$. Međutim, dipolni model se i dalje koristi za opisivanje interakcije atoma sa spoljašnjim elektromagnetnim poljem učestanosti ω . Naizmenično električno polje izaziva prinudne oscilacije dipola utičući, prevashodno, na elektrone (masa znatno manja od mase jezgra čije se pomeranje može zanemariti). Jednačina kretanja u ovom slučaju je:

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} + m_e\gamma \frac{dx}{dt} + m_e\omega_0^2 x = -eE(t), \quad (1.1.2)$$

gde je x pozicija elektrona, γ je faktor prigušenja, e je elementarno naelektrisanje elektrona i $E(t)$ električna komponenta elektromagnetnog zračenja. U interakciji lasersko zračenje - materija (metal ili dopirani poluprovodnik) opisivanje procesa apsorpcije se pojednostavljuje klasičnim Drude-ovim modelom, koji valentne elektrone tretira kao slobodne. Shodno tome, elektroni interaguju sa elektromagnetnim poljem slobodno, bez uticaja restitucione sile koja potiče od jona smeštenih u čvorovima kristalne rešetke ($\omega_0 = 0$), te prethodna relacija postaje:

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} + m_e\gamma \frac{dx}{dt} = -eEe^{-i\omega t}, \quad (1.1.3)$$

što ustvari predstavlja Drude-Lorentz-ov model. Metali se u ovoj aproksimaciji mogu tretirati kao plazme, jer sadrže jednak broj slobodnih elektrona i slabo pokretnih pozitivnih jona. Imajući u vidu da je veličina električne indukcije jednaka:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r \varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon + P, \quad (1.1.4)$$

¹ $1/\mu = 1/m_e + 1/m_j$, m_j - masa jezgra.

gde su ε_0 i ε_r dielektrična propustljivost vakuuma i relativna dielektrična propustljivost, P polarizacija ($P = -N_e ex$, gde je N_e elektronska koncentracija). Rešavanjem jednačine po x (gde je $x = x_0 \exp(i\tilde{\omega}t - i\omega t)$), dobija se izraz za relativnu dielektričnu propustljivost metala u funkciji učestanosti upadnog zračenja:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega_p)}, \quad (1.1.5)$$

gde je:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m_e}} \quad (1.1.6)$$

tzv. plazmena učestanost. Brzina termalnog kretanja elektrona $v_e = \omega_p \lambda_D$ predstavlja vezu između plazmene učestanosti i Debye-evog radijusa (λ_D), na kome je Coulumb-ova interakcija redukovana usled elektrostatičkog ekraniranja [31]. Plazmena učestanost predstavlja ključni parametar pri određivanju optičkih karakteristika metala [30]. Ukoliko se vrednosti učestanosti upadne svetlosti i plazmene učestanosti poklope ($\omega = \omega_p$), odgovarajuća elektronska koncentracija se naziva *kritičnom* [31]. Vrednosti koncentracije slobodnih elektrona su reda od 10^{28} m^{-3} do 10^{29} m^{-3} u metalima [30]. Za $\omega < \omega_p$ zračenje biva u potpunosti reflektovano od strane plazme. Kada lasersko zračenje dođe u kontakt sa površinom materijala, ono prodire do određene dubine ($\sim \alpha^{-1}$), koja je funkcija električne provodljivosti. Apsorpcija upadnog laserskog zračenja od strane slobodnih elektrona, povećava teperaturu regionu, kog definiše pomenuta dubina. Ukoliko je vreme relaksacije materijala ($\sim 10^{-13} \text{ s}$ za metale) kraće od dužine trajanja laserskog impulsa, može se smatrati da se apsorbovana energija skoro momentalno pretvara u toplotnu [32]. Lasersko zagrevanje materijala je predmet brojnih teorijskih i eksperimentalnih istraživanja i u ovom režimu se metal zagreva sve do temperatura topljenja i isparavanja (poglavlje 1.2).

Parametri refleksivnosti i apsorbanse različitih metala dati su na slikama 1.1.2 i 1.1.3, respektivno. Ukoliko se u izraz 1.1.1 uvrste i refleksione karakteristike (R) materijala (koje su temperaturno zavisne), on postaje:

$$I(x, t) = I_0(t)e^{-\alpha x} (1 - R). \quad (1.1.7)$$

Relacija kojom se često u modelima opisuje prenos toplote tokom jednodimenzionog prostiranja laserskog impulsa kroz metal i određuje temperaturni profil $T(x, t)$, je u ovom slučaju [33]:

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{k}{C_p \rho} \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right] + \frac{\alpha}{C_p \rho} I(x, t), \quad (1.1.8)$$

gde je C_p specifični toplotni kapacitet pri konstantnom pritisku, a ρ gustina materijala. Na ovom mestu treba naglasiti da je parametar refleksije, koji se može naći u literaturi, samo početni, jer njegova vrednost brzo opada sa porastom temperature (slika 4.1.1). Upravo ova okolnost predstavlja kamen spoticanja mnogih modela, čiji autori, u cilju pojednostavljenja, ovu činjenicu zanemaruju.

Da bi se u opis pomenutog sistema uključila i temperaturna zavisnost karakteristika materijala posle završetka laserskog impulsa, neophodno je izračunati distribuciju temperature iz jednačine njenog sferičnog prostiranja [34]:

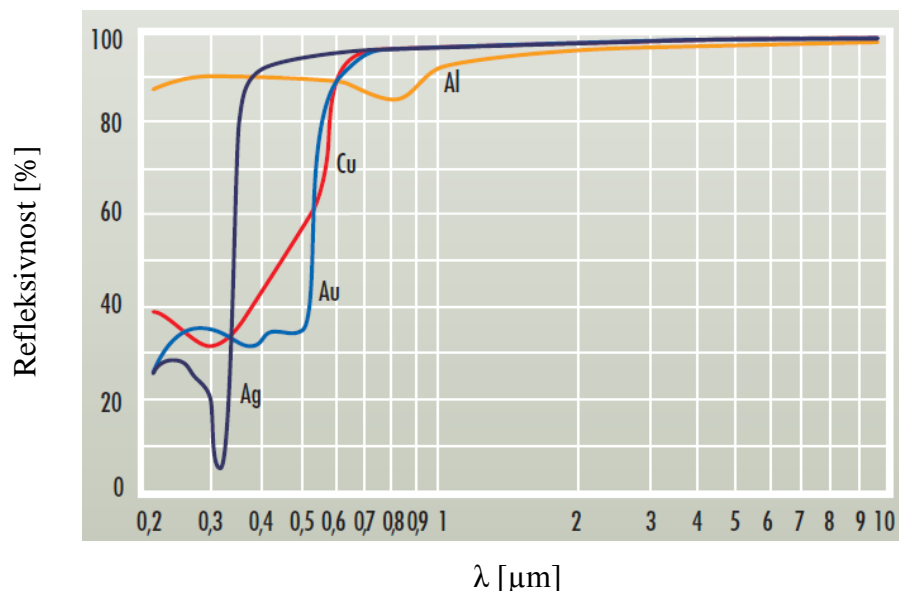
$$\nabla^2 \Delta T = \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1.1.9)$$

gde je ΔT razlika između temperature topljenja i ambijentalne temperature, a D koeficijent difuzije sa graničnim uslovima koji podrazumevaju sferično (poluprečnika r) prostiranje. Takođe se mora načiniti pretpostavka da je poluprečnik r mnogo manji od dimenzija uzorka. U ovom slučaju se rešenje može predstaviti aproksimativnim izrazom [34]:

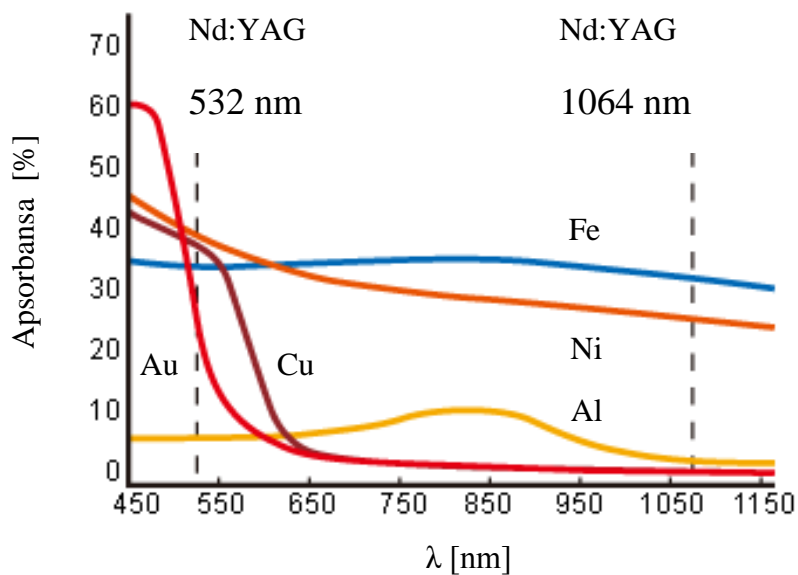
$$\Delta T \approx \frac{I_L \alpha}{4\rho C_p (\pi D t)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) f(t), \quad (1.1.10)$$

gde je I_L gustina snage laserskog zračenja, a $f(t)$ vremenski zavisna funkcija oblika laserskog impulsa. Pobuđeni (termalizovani) elektroni imaju nekoliko "opcija" na raspolaganju kada su u pitanju sudarni procesi sa ostalim česticama u materijalu. To mogu biti joni u čvorovima kristalne rešetke, drugi slobodni elektroni, pa i šupljine nastale

pobuđivanjem pomenutih elektrona. Od vremenskih skala za odvijanje ovih procesa zavise vremena neradijativnih relaksacija i pretvaranja apsorbovane svetlosne energije u toplotnu.



Slika 1.1.2 Zavisnost refleksivnosti aluminijuma (Al), bakra (Cu), srebra (Ag) i zlata (Au) od talasne dužine upadnog zračenja. Slika je preuzeta iz [35].



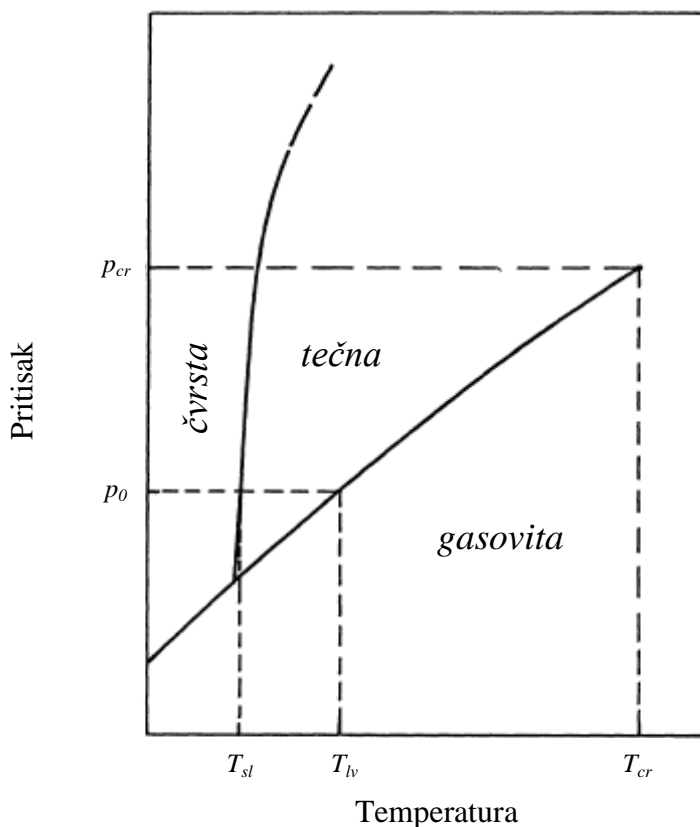
Slika 1.1.3 Zavisnost apsorpcije aluminijuma (Al), bakra (Cu), zlata (Au), nikla (Ni) i gvožđa (Fe) od talasne dužine upadnog zračenja. Naznačene su i karakteristične talasne dužine Nd:YAG lasera; osnovni harmonik na 1064 nm i drugi harmonik na 532 nm. Slika je preuzeta iz [36].

1.2 Laserska ablacija i isparavanje

Ravnoteža između stanja tečne i gasovite faze zahteva jednakost slobodnih energija (G). Usled toga što je para lako podložna kompresiji, ravnotežni uslovi su zavisni od pritiska [37], te za svaku fazu važi:

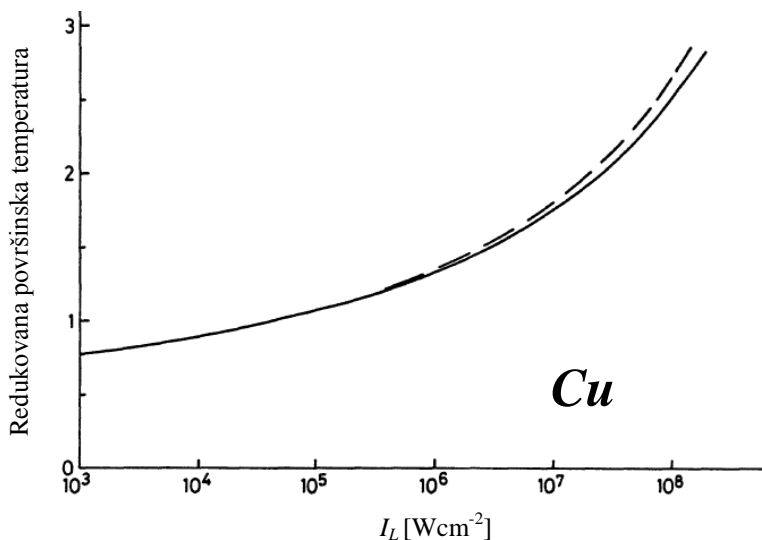
$$\frac{dG}{dT} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) \equiv -S + V \left(\frac{dp}{dT}\right), \quad (1.2.1)$$

pri čemu važi $dG = Vdp - SdT$ (V i S su zapremina i entropija, respektivno). Kada temperatura materijala usled zagrevanja laserom dostigne tačku isparavanja (T_{lv} , slika 1.2.1), može se govoriti o isparavanju i približavanju pragu za ablaciju. Gustina snage laserskog zračenja na kojima dolazi do ablacije su reda $\sim 10^8$ W/cm², u zavisnosti od osobina materijala i parametara samog lasera.



Slika 1.2.1 Fazni $p - T$ dijagram koji prikazuje ravnotežne intervale postojanja čvrste, tečne i gasne faze. Ordinarna osa je predstavljena u logaritamskoj skali. Slika je preuzeta iz [37].

Većina postojećih modela tretira ekspanziju pare kao adijabatsku u vakuumu, čak iako se ekspanzija vrši na račun okolnog gasa konačne vrednosti pritiska. Ova aproksimacija može biti zadovoljavajuća ukoliko se primenjuje u prvih nekoliko nanosekundi, ali treba istaći da je isparavanje neadijabatsko jer se najveći deo laserske energije utroši na zagrevanje materijala umesto na isparavanje, naročito pri manjim vrednostima gustine snage [37].



Slika 1.2.2 Teorijski izračunat trend ponašanja redukovane površinske temperature bakra, tokom adijabatskog isparavanja, kao funkcija gustine snage laserskog zračenja. Redukovana temperatura predstavlja odnos trenutne i temperature T_{lv} sa slike 1.2.1. Više detalja se može pronaći u [37], odakle je slika i preuzeta.

Pritisak pare se može odrediti ukoliko se poznaje površinska temperatura (T_s), Clausius-Clapeyron-ovom relacijom [33]:

$$p = p_0 \exp \left[\frac{\Delta H_{lv} (T_s - T_b)}{R_g T_s T_b} \right], \quad (1.2.2)$$

gde je $p_0 = 1$ atm, ΔH_{lv} je latentna toplota isparavanja, R_g je gasna konstanta, a T_b temperatura ključanja. Ekspanzija plazme u vakuumu se može opisati sistemom Euler-ovih hidrodinamičkih jednačina održanja gustine mase, momenta i energije, respektivno [38,33]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial \rho v}{\partial x}, \quad (1.2.3)$$

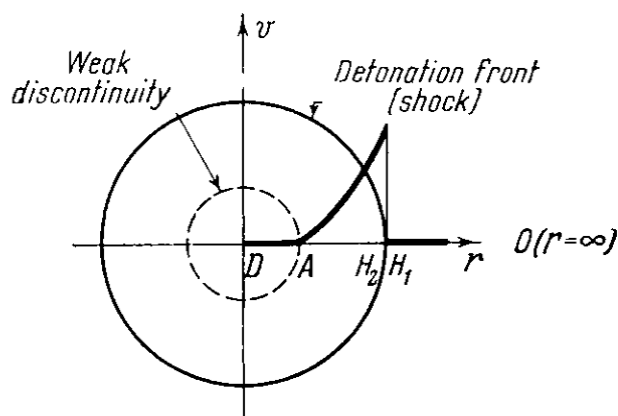
$$\frac{\partial \rho v}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} [p + \rho v^2], \quad (1.2.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(E_d + \frac{v^2}{2} \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial x} \left[\rho v \left(E_d + \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \right) \right] + \alpha_{IB} I_L - E_B, \quad (1.2.5)$$

gde su ρ i v gustina i brzina mase, p je pritisak idealnog gasa, E_d je gustina unutrašnje energije, α_{IB} je koeficijent apsorpcije prouzrokovan inverznim *Bremsstrahlung*-om (IB, poglavlje 4.2.2), E_B je energija utrošena na *Bremsstrahlung* emisiju (poglavlje 3.1.1).

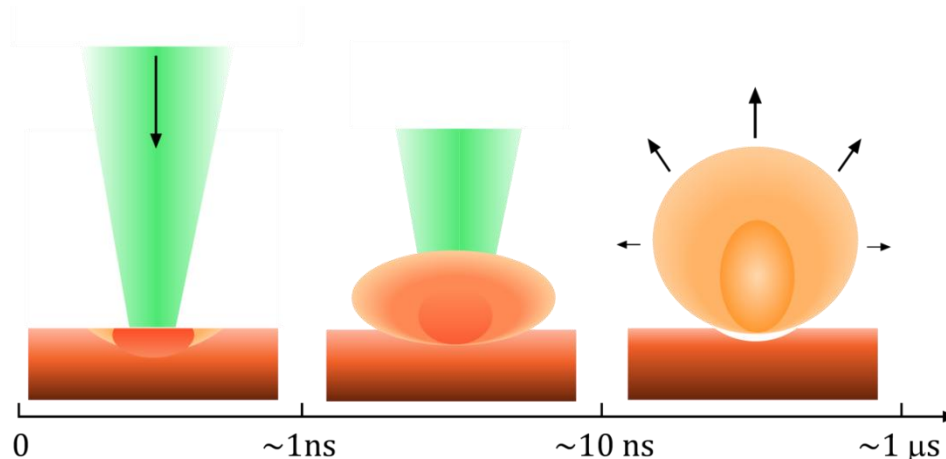
Situacija je kompleksnija ukoliko se posmatra ekspanzija plazme u okolni gas. Teorija koja se koristi za opsivanje ovakve vrste ekspanzije se zaniva na modelu Sedov-a [39]. Model tretira plazmu kao ekspandujuću paru koji svoju energiju dobija na račun trenutno apsorbovane (laserske) energije u materijalu (detonacije). Brzina propagacije pare (plazme) u ranoj fazi odgovara brzini nastalog udarnog talasa. Ukoliko je prisutan okolni gas, plazmeni oblak komprimuje sloj okolnog gasa poput klipa. U blizini izvora detonacije javlja se diskontinuitet (slika 1.2.3), koji razdvaja plazmeni oblak od komprimovanog sloja okolnog gasa. Ovakvo ponašanje se veoma jasno potvrđuje korišćenjem metode brze fotografije senke plazme u ranoj fazi njenog nastanka (poglavlje 4.2.3).

U cilju dodatnog profinjenja modela, u obzir se moraju uzeti i efekti difuzije u blizini zone kontakta plazmenog oblaka i komprimovanog sloja gasa.



Slika 1.2.3 Model sferične detonacije koji aproksimira propagaciju plazme u okolni gas (brzina propagacije oblaka plazme u funkciji radijalne koordinate). Slika je preuzeta iz [39].

Udarni talas koji nastaje prilikom formiranja laserski-indukovane plazme može uticati na oblik njene propagacije. Usled značajne apsorpcije dela laserskog impulsa u plazmi, može doći do favorizovane ekspanzije, prevashodno u pravcu nadolazećeg laserskog snopa. Ovo je ilustrovano na slici 1.2.4, zajedno sa hronološki prikazanim etapama ablacije. Posle inicijalnog kontakta sa površinom materijala, dolazi do apsorpcije zračenja, zagrevanja i faznih prelaza. Posmatranjima u pikosekundnoj rezoluciji [40], potvrđeno je da se svi pomenuti procesi odigravaju unutar nekoliko stotina ps. Formiranje pare je praćeno apsorpcijom laserskog zračenja i sukcesivnim jonizacionim procesima. Raznovrsnost procesa u formiranoj plazmi je velika (tabela 1.2.1), a relaksacioni procesi se manifestuju u vidu plazmene spektralne emisije (poglavlje 3.1.1). Ova emisija je u početnoj fazi dominantno kontinualna, za kojom sledi emisija jonskih spektralnih linija, a zatim i atomska i eventualno molekulska emisija. Spektralna emisija je glavni putokaz za proučavanje ovakve vrste plazme. Proces rekondenzacije traje od nekoliko stotina nanosekundi, do desetak mikrosekundi (u zavisnosti od uslova okolnog ambijenta). Plazma za sobom ostavlja krater, iz koga se takođe može dobiti niz informacija o karakteru i posledicama procesa ablacije.



Slika 1.2.4 Hronološka ilustracija faza koji dovode do nastanka laserski-indukovane plazme za impuls trajanja nekoliko nanosekundi. Navedena vremena su indikativnog karaktera.

Tabela 1.2.1 Neki od procesa koji se češće javljaju u plazmi prilikom laserske ablacije, kao i interakcije laserskog zračenja sa plazmom. Više detalja o ovim, kao i ostalim procesima, može se pronaći u [41,42].

Proces	Vrsta procesa	Interakcija
$A + A \rightarrow A^* + A$	sudarna ekscitacija	atom - atom
$A + e \rightarrow A^* + e$	sudarna ekscitacija	atom - elektron
$A + h\nu \rightarrow A^*$	sudarna ekscitacija	atom - foton
$A + e \rightarrow A^+ + 2e$	sudarna jonizacija	atom - elektron
$A + A \rightarrow A^+ + A + e$	termalna jonizacija	atom - atom
$A + h\nu \rightarrow A^+ + e$	fotonska jonizacija	atom - foton
$A + e \rightarrow A^+ + 2e$	termalna jonizacija	atom - elektron
$A + e \rightarrow A^- + h\nu$	radijativni zahvat elektrona	atom - elektron
$A + 2e \rightarrow A^- + e$	trojni zahvat elektrona	atom - dva elektrona
$AB + e \rightarrow (AB)^- \rightarrow A^- + B$	disocijativni zahvat elektrona	molekul - elektron
$A^+ + 2e \rightarrow A + e$	sudarna rekombinacija	jon - dva elektrona
$A^+ + e \rightarrow A + h\nu$	fotonska rekombinacija	jon - elektron

1.3 Interakcija laserskog zračenja sa plazmom

Generalno posmatrajući, laserska ablacija predstavlja nelinearan proces u širem intervalu primenjenih gustina snage zračenja koje se primenjuju u eksperimentima (10^7 W/cm² – 10^{12} W/cm²). Ova nelinearnost je prevashodno posledica interakcije laserskog zračenja sa plazmom, gde se završni deo laserskog impulsa apsorbira unutar plazme. U literaturi se ovaj efekat često naziva ekraniranje (eng. *screening* ili *shielding*), jer plazma u određenim okolnostima postaje netransparentna i efektivno ekranira metu od nadolazećeg laserskog zračenja. Neophodan uslov za ostvarivanje značajnije apsorpcije podrazumeva da je učestanost upadnog laserskog zračenja veća od plazmene učestanosti (poglavlje 1.1).

Proučavanje pomenutih mehanizma apsorpcije laserskog zračenja u plazmi, koji dovode do ekraniranja preostalog dela laserskog impulsa i smanjenja priliva energije do uzorka su od posebnog interesa, kako bi se utvrdila postojeća i stekla nova saznanja o procesima koji se pritom dešavaju. Sa stanovišta primene, od izuzetnog je značaja utvrđivanje eksperimentalnih parametara za nastanak ove pojave. Ekraniranje se u mnogim slučajevima smatra izuzetno nepovoljnom okolnošću, jer se njome efektivno redukuje efikasnost laserske ablacije, tj. interakcije laser-uzorak. U LIBS-u, ekraniranje može uticati na redukovanje intenziteta spektralnih linija elemenata uzorka [3,43], a time i na tačnost analiza zasnovanih na kalibracionim krivama koncentracije. U oblastima medicine koje se zasnivaju na metodama laserske hirurgije (oftalmologija, stomatologija, neurohirurgija, itd.) nameće se uslov potpunog odsustva ove pojave, jer dodatno zagrevanje plazme koje nastaje u trenutku ekraniranja može dovesti do oštećenja okolnog tkiva [44,45]. Detaljnija razmatranja efekata ekraniranja na parametre ablacije, kao i LIBS spektar, mogu se pronaći u poglavlju 4.

U zoni kritične elektronske koncentracije (poglavlje 1.1), dolazi do izraženih refleksija ili apsorpcija laserskog zračenja (u zavisnosti od vrednosti pomenutih učestanosti, slika 1.3.1). Povećanje stepena jonizacije plazme se vrši kako sudarnim (inverzni Bremsstrahlung), tako i radijativnim procesima (fotojonizacija). Strogo gledano, lasersko zračenje ne zagreva plazmu direktno, već se tokom sudara, deo njegove energije pretvara u kinetičku energiju elektrona. U narednom delu teksta će se ukratko razmatrati sudari elektrona i atoma, koji karakterišu sam nastanak laserski-indukovane plazme.

Količina energije koju slobodni elektron dobije u sudarnom procesu se može proceniti na osnovu energije njegovog oscilovanja (E_q) u elektromagnetnom polju [31]:

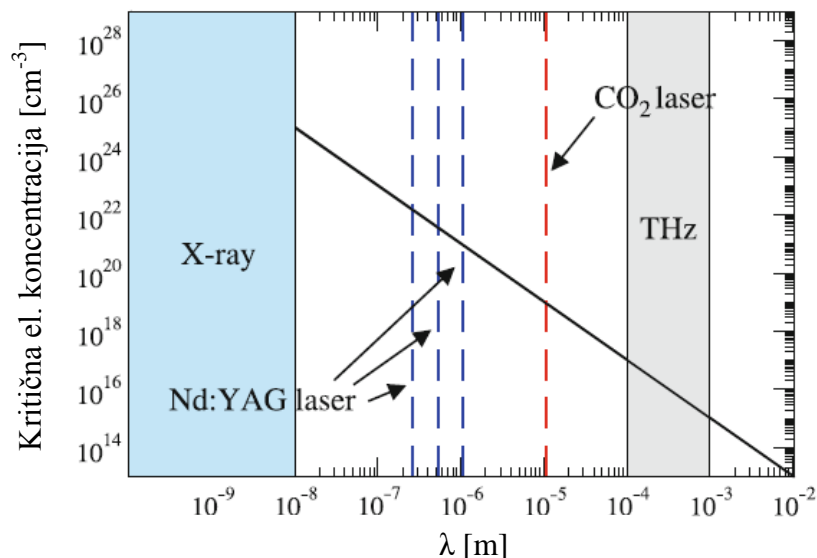
$$E_q = \frac{1}{m_e} \left(\frac{eE}{\omega} \right)^2, \quad (1.3.1)$$

gde je E efektivna vrednost električne komponente laserskog zračenja. Brzina porasta energije elektrona (η_e) je direktno srazmerna sa učestanoću sudara. Efektivna učestanost sudara (ν_{eff}) se definiše kao:

$$\nu_{eff} = N\nu_e\sigma_{\pi/2}, \quad (1.3.2)$$

gde je N koncentracija atoma, ν_e je brzina termalnog kretanja elektrona, a $\sigma_{\pi/2}$ efikasni presek za sudare sa rasejanjem za ugao $\pi/2$. Porast energije elektrona rezultuje sukcesivnim sudarnim jonizacijama i dodatnom zagrevanju plazme. Znajući vrednost ν_{eff} , brzina porasta energije elektrona je [31]:

$$\eta_e = \frac{1}{m_e} \left(\frac{eE}{\omega} \right)^2 \nu_{eff} \frac{\omega^2}{\omega^2 + \nu_{eff}^2}. \quad (1.3.3)$$



Slika 1.3.1 Kritična elektronska koncentracija u funkciji talasne dužine laserskog zračenja. Talasne dužine CO₂ i Nd:YAG lasera (sa svojim drugim i četvrtim harmonikom; 532 nm i 266 nm, respektivno) su označeni isprekidanim linijama. Slika je preuzeta iz [31].

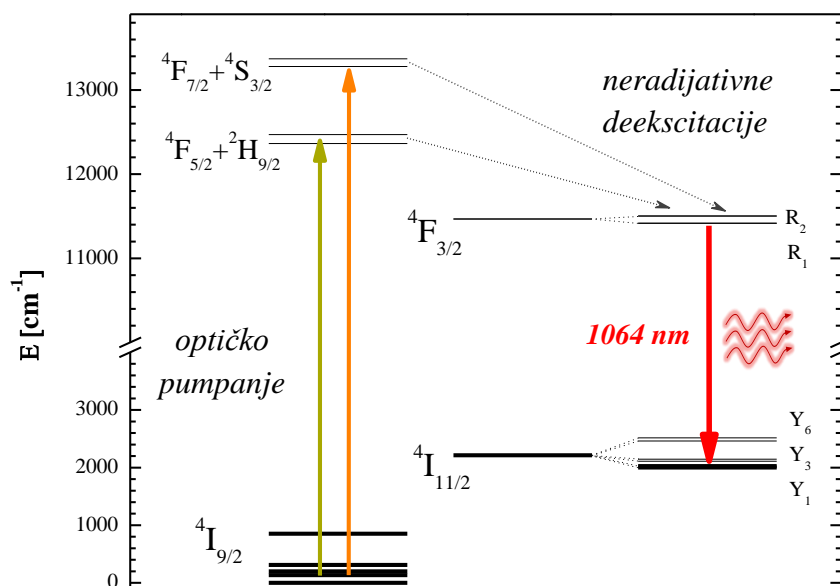
2. OPIS KOMPONENATA I EKSPERIMENTALNE POSTAVKE

2.1 Nd:YAG impulsni laser

Tehnologija izrade impulsnih lasera je u poslednjih dve decenije izrazito napredovala. Najnoviji laserski sistemi mogu postići i atosekundna trajanja impulsa, otvarajući time brojne mogućnosti za nova istraživanja u domenu atomske fizike. Pored skraćivanja vremena trajanja i ostvarivanja veće energije impulsa, postoji takođe i tendencija smanjivanja dimenzija (kompaktizacije) laserkih sistema za potrebe *in situ* primena. Postojeći mikro, nano, piko, pa i femtosekundni laseri su konstantno usavršavani u smislu smanjenja fluktuacija od impulsa do impulsa, homogenizacijom profila, dužim životnim vekom itd. Svaki od navedenih vrsta lasera (prema vremenu trajanja impulsa) nalazi svoju primenu, bilo da je u pitanju lasersko sečenje ili mikro-zavarivanje, laserska depozicija, LIBS, ili pak lasersko hlađenje atoma. Parametri koji se zahtevaju od modernih impulsnih lasera su: monohromatičnost, koherencija, mala divergencija snopa, mala površina fokusiranog spota, velika izlazna energija impulsa, itd.

Za kreiranje plazme sa ciljem spektroskopskih istraživanja, najpogodniji je laserski impuls nanosekundnog trajanja, jer usled dodatnog zagrevanja laserskim zračenjem, plazma ima duže vreme života (poglavlja 3 i 4) u odnosu na pikosekundne ili femtosekundne impulse. U ove svrhe se najčešće koristi Nd:YAG laser ($\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), pre svega zbog svoje pouzdanosti i kvaliteta profila, a potom kompaktnosti, dostupnosti i mogućnosti generisanja viših harmonika. Koriste se još i egzajmerski (ArF (194 nm), KrF (248 nm) i XeCl (308 nm)) i CO_2 (10.6 μm) laseri. Nd:YAG je itrijum-aluminijum-garnet kristal dopiran trostruko jonizovanim neodimijumom (Nd^{3+}) male koncentracije (od 0.2% do 1.4%). Ima veoma dobre mehaničke osobine, relativno visok koeficijent termalne provodljivosti i omogućava realizaciju laserskog sistema sa četiri nivoa. Šematski prikaz dijagrama energijskih nivoa u Nd:YAG kristalu (aktivnoj sredini) se nalazi na slici 2.1.1. Optičko pumpanje se dominantno vrši na prelazima u regionu apsorpcionih traka oko ~ 740 nm i ~ 810 nm. Gornji nivoi ovih prelaza (od $^4\text{S}_{3/2}$ do $^4\text{F}_{7/2}$ i od $^4\text{F}_{5/2}$ do $^2\text{H}_{9/2}$, respektivno) su brojni. Njihovim neradijativnim deekscitacijama se populiše metastabilni, R_1 podnivo od $^4\text{F}_{3/2}$, sa vremenom života ~ 230 μs . Iako na pomenutoj slici (zbog

preglednosti) nije naznačeno, postoji i optičko pumpanje nivoa ${}^4F_{3/2} - R_2$ na ~ 869 nm. Pored svih mogućih laserskih prelaza, od posebnog interesa je najintenzivnija emisija na 1064 nm, koja se ostvaruje radijativnom deekscitacijom sa pomenutog metastabila u podnivo ${}^4I_{11/2} - Y_3$. Kako je vremena života Y_3 podnivoa ~ 30 ns, vrši se brza (zahtevana) neradijativna depopulacija na osnovni ${}^4I_{9/2}$ nivo.



Slika 2.1.1 Parcijalni Grotrian dijagram prelaza kod Nd^{3+} jona, korišćenih za ostvarivanje inverzne populacije kod Nd:YAG lasera ($1 \text{ eV} = 8066 \text{ cm}^{-1}$).

Za potrebe izrade ove teze korišćen je EKSPLA NL311-SH-TH (Nd:YAG laser, $\tau \sim 5$ ns, slika 2.1.3) čije su karakteristike navedene u tabeli 2.1.1. Optičko pumpanje se vrši ksenonskom bljeskalicom širokog spektralnog intervala. Kako je efikasnost optičkog pumpanja bljeskalicom mala (svega nekoliko procenata), a sva preostala energija se pretvara u termalnu, Nd:YAG kristal mora imati obezbeđeno efikasno hlađenje dejonizovanom vodom. Profil laserskog snopa je ravnog vrha (eng. *top hat*, slika 2.1.2) u bliskom polju (eng. *near field*), a približan Gauss-ovom u dalekom (eng. *far field*) [4]. Prethodni pojmovi, koji se često susreću u literaturi [46], odnose se na prostorne granice Fresnel-ove i Fraunhofer-ove difrakcione zone, respektivno. Ukoliko su oba rastojanja od laserskog izvora do aperture (na sočivu fokalne dužine f) i od aperture do zastora (mete) mnogo veće (za dva reda veličine) od odnosa površine aperture ($\pi(D/2)^2$), gde je D prečnik

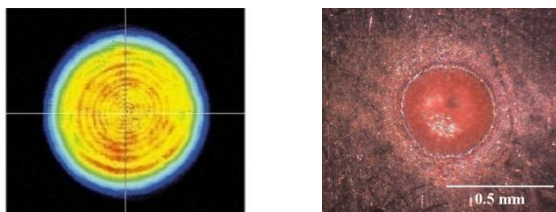
izlaznog laserskog snopa) i talasne dužine lasera (λ), govori se dalekom polju, odnosno Fraunhofer-ovoj difrakcionoj zoni [47]. U suprotnom, ukoliko je bilo koje od rastojanja uporedivo ili manje od pomenutog odnosa, u pitanju je blisko polje ili Fresnel-ova difrakciona zona. U gruboj aproksimaciji², rastojanje na kome prestaje oblast bliskog polja se može odrediti odnosom kvadrata prečnika laserskog snopa i talasne dužine laserskog zračenja. Za talasne dužine harmonika lasera datih redosledom navedenim u tabeli 2.1.2 (1064 nm, 532 nm i 355 nm), procenjene granice pomenute zone su 94 m, 188 m i 282 m, respektivno. Prečnik tzv. "struka" fokusiranog laserskog snopa (w_0) je dat relacijom [48]:

$$w_0 = \frac{4\lambda f}{\pi D}, \quad (2.1.1)$$

na osnovu koje se procenjuje gustina snage laserskog zračenja (I_L) izlazne energije E_L i vremena trajanja impulsa τ , u fokalnoj ravni sočiva:

$$I_L = \frac{E_L}{4\pi\tau \left(\frac{\lambda f}{\pi D}\right)^2}. \quad (2.1.2)$$

Prethodna relacija se najčešće izražava u jedinicama [W/cm^2], mada je u upotrebi i [W/mm^2]. Ukoliko se premaši vrednost praga gustine zračenja, pri uslovima fokusiranja u ambijentalnoj atmosferi vazduha (na atmosferskom pritisku), doći će do proboja i formiranja plazme. U slučaju čvstih uzoraka, o formiranju plazme se može govoriti tek posle značajnije premašenog praga potrebnog za ablaciju. Više detalja o mehanizmima ablacije i proboja, kao i redovima veličina gustina snage laserskog zračenja, neophodnih za njihovo ostvarivanje, mogu se pronaći u poglavljima 1 i 4.



Slika 2.1.2 Laserski profil sa ravnim vrhom [4] i formirani krater na uzorku bakra (532 nm, $E_L = 73$ mJ).

² Fresnel-ova difrakciona jednačina aproksimira Kirchhoff-Fresnel-ovu jednačinu [46]. U slučaju kad je Fresnel-ov broj (F) jednak jedinici, važi: $F \approx \frac{D^2}{L\lambda} = 1$, gde je L rastojanje od laserskog izvora do aperture.



Slika 2.1.3 Izgled korišćenog nanosekundnog Nd:YAG laserskog sistema EKSPLA NL311-SH-TH.

Tabela 2.1.1 Osnovne karakteristike laserskog sistema EKSPLA NL311-SH-TH [49].

Parametar	Jedinica	Nd:YAG (NL311)
Maksimalna izlazna energija (na 1064 nm)	J	1.3
Maksimalna izlazna energija (na 532 nm)	J	0.6
Maksimalna izlazna energija (na 355 nm)	J	0.4
Stabilnost energije impulsa (RSD)	%	1.0
Dugoročna ³ stabilnost energije impulsa (RSD)	%	1.6
Minimalna/maksimalna brzina repeticije	Hz	1/10
Polarizacija (na 1064 nm)	%	podesiva, >90
Širina laserske linije (na 1064 nm)	cm ⁻¹	<1
Prečnik laserskog snopa	mm	10
Divergencija laserskog snopa	mrad	<0.5
Stabilnost usmerenja ⁴ (na 1064 nm)	μrad	±50
Dimenzije laserske glave	mm	775/255/220
Dimenzije jedinice napajanja	mm	550/600/525

³ Za 8 sati rada posle 2 minuta zagrevanja.

⁴ Za pun ugao ($1/e^2$).

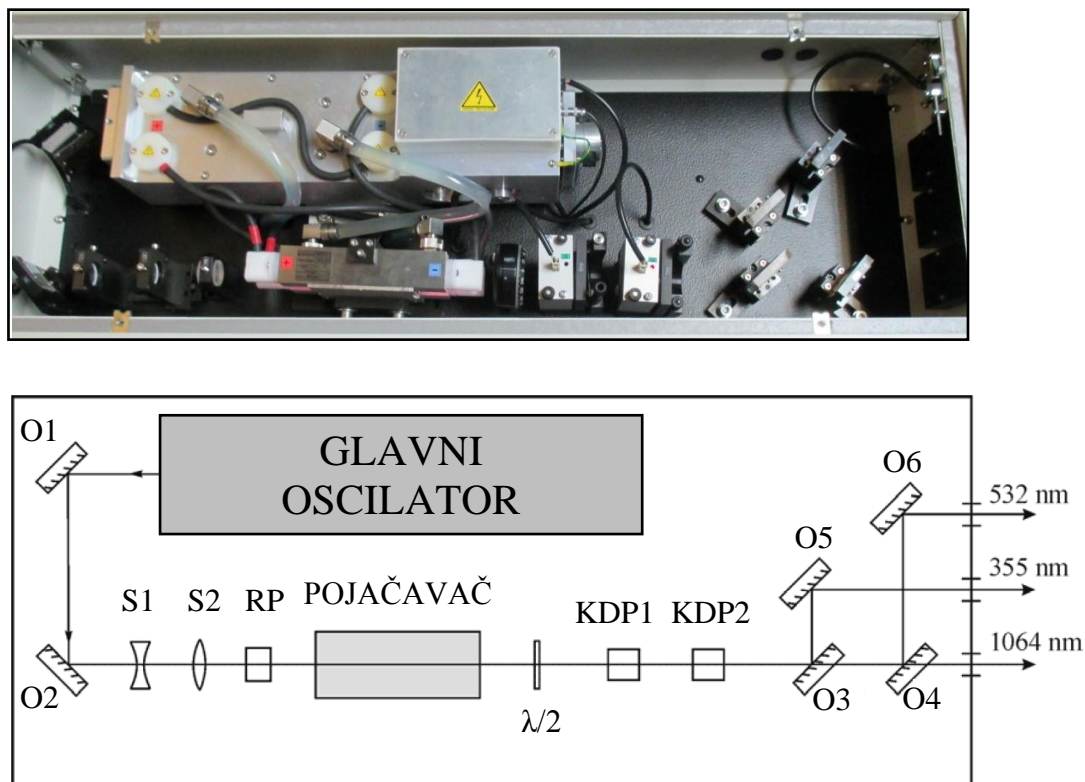
Laserski sistem (slike 2.1.3, 2.1.4 i 2.1.5) čine laserska glava i jedinica za kontrolu, napajanje i hlađenje. Optički sistem laserske glave se sastoji iz glavnog oscilatora, optičkog pojačavača i generatora harmonika (KD*P kristala⁵). Osnovni delovi glavnog oscilatora su visokonaponsko napajanje i rezonatorska šupljina. U sklopu rezonatorske šupljine se pored Nd:YAG kristala i dve bljeskalice za optičko pumpanje nalaze i ogledala, Q prekidač (Pockels-ova ćelija sa propratnom elektronikom) i polarizator. Oko bljeskalica i kristala se nalaze difuzni reflektori kako bi se povećala efikasnost optičkog pumpanja. Zadnje ogledalo je konkavno sa reflektivnošću od 99%, a izlazno je konveksno sa varijabilnom reflektivnošću. Napon doveden na Pockels-ovu ćeliju prouzokuje promenu ravni polarizacije i gubitke u rezonatoru, što odgovara stanju zatvorenog Q prekidača. Negativan viskonaponski impuls vraća ravan polarizacije na normalan režim optičkog pumpanja, čime se kreira laserski impuls visoke snage u odnosu na lasere kontinualnog rada.

Glavni oscilator proizvodi osnovni harmonik na 1064 nm. Optički teleskopski sistem sa dva sočiva proširuje snop, koji prolazi kroz rotator polarizacije (90°). Ovaj korak je neophodan kako bi se umanjili efekti depolarizacije prilikom prolaska kroz pojačavač (dodatni Nd:YAG kristal i dve bljeskalice, takođe vodeno hlađeni). Potom se snop koriguje $\lambda/2$ retardujućom pločom (eng. *half-wave plate*), koja menja faznu razliku komponenta polarizacije, u cilju optimizacije generisanja drugog i trećeg harmonika. Generatori harmonika (nelinearni kristali: KDP1 i KDP2) kreiraju drugi i treći harmonik, respektivno (tabela 2.1.2). Detalji vezani za kreiranje viših harmonika i uparivanje faze mogu se pronaći u referenci [50]. Pomenuti harmonici se razdvajaju sistemom polupropusnih ogledala. Sistem grejača KD*P kristala, ujedno sprečava kondenzaciju vlage iz atmosfere na njima, te mora biti konstantno pod naizmeničnim naponom od 220 V.

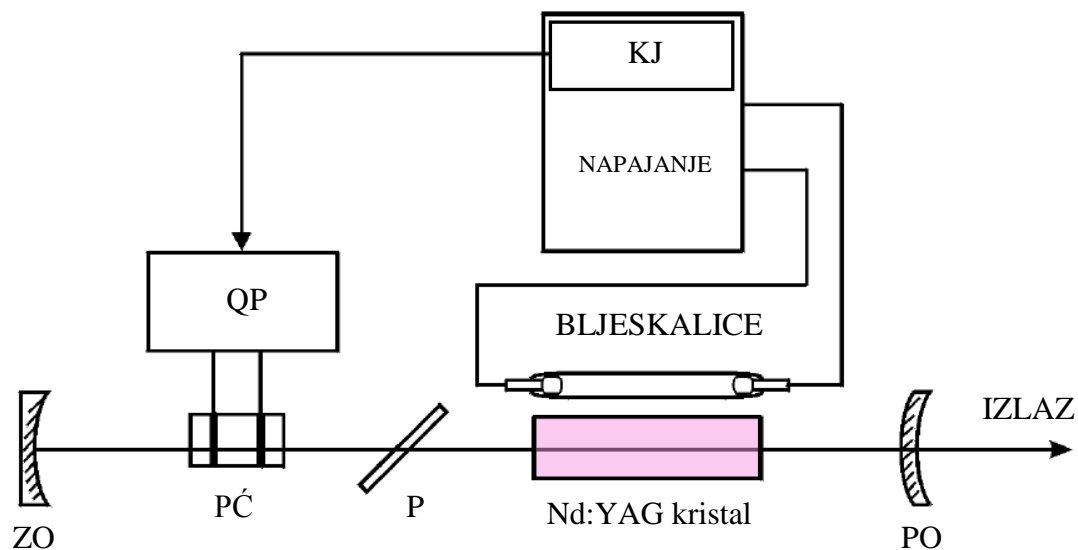
Tabela 2.1.2 Pregled mogućih harmonika zračenja laserskog sistema EKSPLA NL311.

Harmonik	λ [nm]	Oblast EM spektra	Vidljivost	Energija fotona [eV]
Osnovni	1064	infracrvena (IR)	nevidljivo	1.17
Drugi	532	vidljiva (VIS)	vidljivo	2.33
Treći	355	ultraljubičasta (UV)	nevidljivo	3.49

⁵ KD_2PO_4 – Kalijum dideuterijum fosfat (indeks prelamanja kristala zavisi od polarizacije upadnog snopa).



Slika 2.1.4 Izgled i konstrukcija glave laserskog sistema EKSPLA NL311: O - ogledala, S - sočiva, RP - rotator ravni polarizacije, $\lambda/2$ - retardujuća ploča, KDP - generatori harmonika. Slika je preuzeta iz [49].

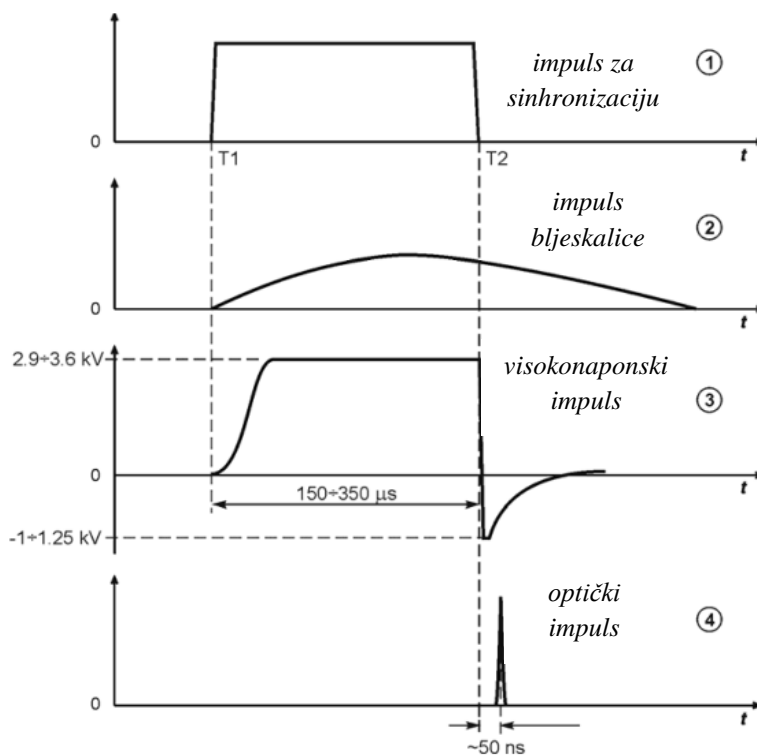


Slika 2.1.5 Šematski prikaz konstrukcije elektro-optičkog sistema glavnog oscilatora: KJ - kontrolna jedinica, QP - Q prekidač, PĆ - Pockels-ova ćelija, P - polarizator, ZO - zadnje ogledalo, PO - prednje ogledalo. Slika je preuzeta iz [49].

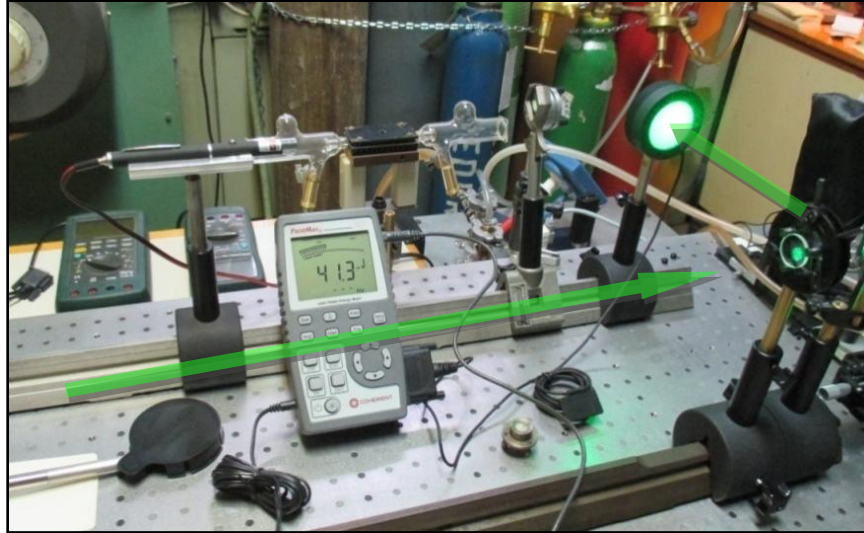
Hronologija procesa i njihovo vreme trajanja pri generisanju laserskog impulsa je prikazana na slici 2.1.6. Interni (ili eksterni) impuls za sinhronizaciju (1) se dovodi u trenutku T_1 , posle čega se kondenzatori prazne kroz bljeskalice (2). Pritom je Q prekidač (3) zatvoren sve dok se u Nd:YAG kristalu ne postigne maksimalna inverzna populacija energijskog nivoa. Posle približno 50 ns od završetka trigerskog impulsa (T_2), generiše se laserski impuls (4).

Impuls za sinhronizaciju (eng. *trigger*) sa ICCD kamerom je dostupan preko BNC (eng. *Bayonet Neill–Concelman*) konektora na kontrolnoj jedinici. Vreme porasta impulsa je 50 ns, a vreme trajanja $\sim 5\mu\text{s}$. Na ovaj način je ostvarena mogućnost posmatranja plazme u različitim vremenskim trenucima (poglavlje 2.3.2).

Merenja energije laserskog impulsa vršena su portabilnim uređajem Coherent Field-MaxII TOP, uparenim sa piroelektričnim senzorom (slika 2.1.7).



Slika 2.1.6 Hronološki prikaz, kao i vremena trajanja procesa odgovornih za generisanje laserskog impulsa. Slika je preuzeta iz [49].



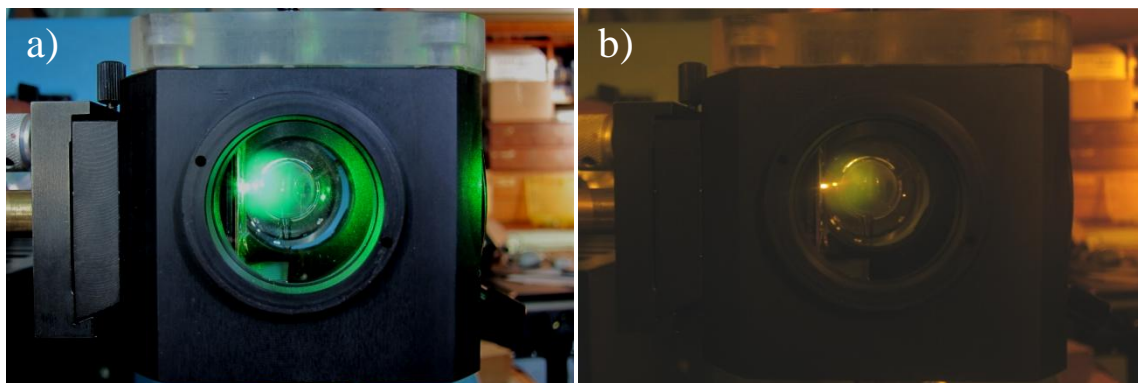
Slika 2.1.7 Izgled uređaja za merenje energije impulsa Coherent Field-MaxII TOP, sa piroelektričnim senzorom. Snop je podeljen deliocem snopa (Thor Labs, 50/50), radi merenja fluktuacija u realnom vremenu.

2.2 Komora za uzorke

Pored eksperimenata koji se sprovode na atmosferskom pritisku vazduha, od posebnog značaja su fundamentalna proučavanja uticaja različitih vrsta okolnih gasova na proces ablacije i dinamike evolucije plazme u njihovom prisustvu. U cilju ostvarivanja kontrolisanih ambijentalnih uslova za izvođenje planiranih eksperimenata, konstruisana je posebna komora spoljašnjih dimenzija 65/70/70 mm (d/š/v). Izrađena je od dur-aluminijuma (94% Al; 4% Cu; 1% Mg; 1% Mn) i eloksirana postupkom elektrolitičke oksidacije. Postupak eloksiranja je ujedno omogućio dobijanje crne mat boje, koja inače i karakteriše većinu optičkih komponenti male reflektivnosti. Na komori su napravljeni otvori za dovod i odvod gasa, kao i 3 otvora za kvarcne prozore (prečnika 40 mm, debljine 3 mm) u cilju spektroskopskih posmatranja. Poklopac je izrađen od kliritne ploče debljine 10 mm i ujedno igra ulogu nosača uzorka (mete). Svi spojevi i zaptivanja su izvedeni upotrebom gumenih prstenova (eng. *O-ring*). Komora je postavljena na posebnu, automatizovanu platformu, konstruisanu za potrebe translacije uzorka u x - y ravni (radi izlaganja novog mesta, na uzorku, laseru). Na platformi se, uz dva koračna motora, nalazi i x - y pomerač. Korišćenjem sistema remena i remenica, rotaciono pomeranje se prenosi u translaciono. Minimalno pomeranje je određeno izborom punog koraka, ili polukoraka bipolarnih koračnih motora. Dodatne stepene slobode za fino podešavanje nagiba komore pružaju mikrometarski navoji koji se nalaze na mestu spajanja komore sa platformom. Fino podešavanje se vrši u cilju adekvatnog podešavanje optičke ose (poglavlje 2.5) i sprečavanja laserskog snopa da se vrati u glavu lasera, refleksijom na prednjem staklu komore. Plan-konveksno sočivo za fokusiranje laserskog snopa se takođe može pomerati mikrometarskim zavrtnjem. Ovo je naročito važno kada se u eksperimentima mora varirati gustina snage lasera (iradijansa). Platforma (sa komorom) i sočivo za fokusiranje snopa se nalaze na optičkoj šini, koju je moguće translirati aksijalno (z osa). Na ovaj način je ostvarena mogućnost posmatranja plazme na različitim aksijalnim položajima pri konfiguraciji bočnog snimanja (slika 2.2.2). Minimalno pomeranje po z osi iznosi 100 μ m. Za evakuaciju vazduha iz komore korišćena je mehanička pumpa Alcatel ISV 25. Sistem dovoda i odvoda gasa je regulisan upotrebom igličastih Swagelock ventila.



Slika 2.1.1 Izgled (odozgo) komore za uzorke i platforme za x - y pomeranje, dizajniranih i izrađenih u Laboratoriji Fizičkog fakulteta. Sistem pomeranja je regulisan upotrebom koračnih motora, adekvatnog kontrolera i propratnog softvera. Platforma je orijentisana u pravcu upadnog laserskog snopa (slika 2.4.1). Spektroskopska posmatranja se mogu vršiti bočno, a i frontalno, blisko pravcu snopa.



Slika 2.2.2 Bočni prikaz komore za proučavanje interakcije laserskog zračenja sa čvrstim uzorcima u ambijentalnim okruženjima različitih okolnih gasova. Plazma je kreirana na bakarnoj meti Nd:YAG laserskim snopom, talasne dužine 532 nm (a) i fotografisana iza optičkog filtera za pomenutu talasnu dužinu (b).

2.3 Detekcioni sistem

2.3.1 Spektrograf

Nezaobilazni element svake aparature namenjene istraživanjima u domenu emisije spektroskopije je pouzdan uređaj za razlaganje polihromatske svetlosti po komponentama talasnih dužina. U ove svrhe se koriste monohromatori (propuštaju svetlost pojedinačne talasne dužine), odnosno spektrografi koji imaju mogućnost razlaganja u širem spektralnom intervalu talasnih dužina. Glavne karakteristike spektrografa su:

- Spektralna osetljivost,
- Svetlosna moć,
- Disperzija (ugaona, linearna i recipročna linearna),
- Rezolucija.

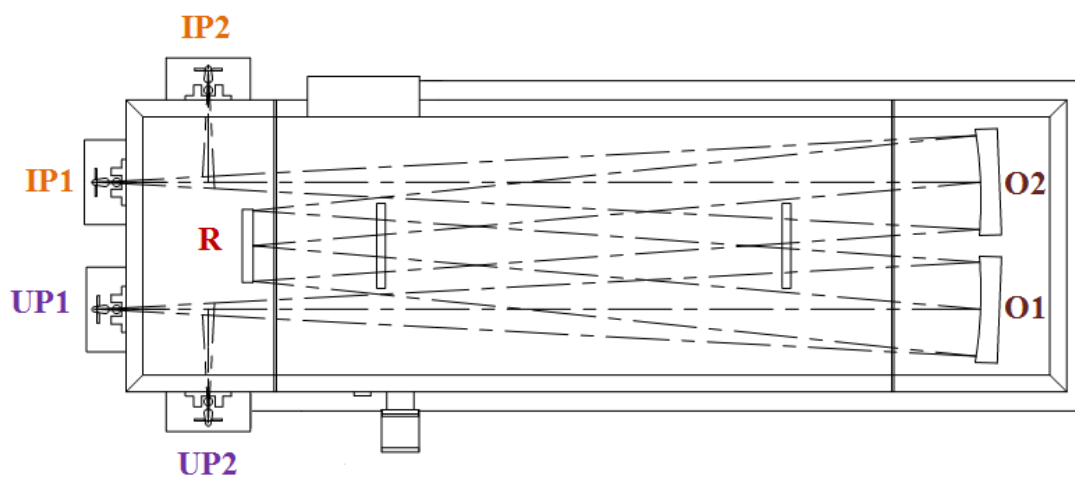
Spektralna osetljivost definiše spektralni interval talasnih dužina koji se datim spektrografom može razložiti.

Svetlosna moć je karakteristika transmisije zračenja, izražena efektivnom aperturom.

Disperzija je mera prostornog razlaganja svetlosti. Ugaona disperzija se definiše relacijom $\frac{d\theta}{d\lambda}$, gde je $d\theta$ promena ugla skretanja zraka (posle difrakcije na prizmi ili difrakcionoj rešetki), a $d\lambda$ promena talasne dužine. Linearna disperzija ($\frac{dl}{d\lambda}$) opisuje razliku (dl) između dveju bliskih linija u spektru, između kojih postoji razlika u talasnim dužinama $d\lambda$. Recipročna linearna disperzija ($\frac{d\lambda}{dl}$) je funkcija ugaone disperzije i rastojanja od disperzionog elementa do detektora izražena u [nm/mm].

Rezolucija ($\frac{\lambda}{d\lambda}$) karakteriše moć razlaganja instrumenta, gde je $d\lambda$ razlika u talasnim dužinama između dveju bliskih linija u spektru, koje može razdvojiti instrument na talasnoj dužini λ . Više detalja o osobinama i konstrukciji različitih tipova spektrografa, kao i difrakcionih elemenata može se pronaći u [51]. Za razdvajanje različitih difrakcionih redova spektra korišćen je set optičkih filtera.

U ovoj tezi je korišćen McPherson 209 spektrograf fokalne dužine 1.33 m, u okviru koga se nalazi McPherson difrakciona rešetka sa 2400 zarezova po mm. Efektivna apertura spektrografa iznosi 11.6. Ovakav sistem ima rezoluciju od $\sim 6.2 \cdot 10^4$ ($d\lambda = 0.005$ nm na $\lambda = 313.1$ nm) i recipročnu linearnu disperziju od 0.28 nm/mm u prvom difrakcionom redu. Ukupan spektralni interval (spektralna osetljivost) koji sistem pokriva je od 180 nm do 650 nm. Spektralni interval pojedinačnog "prozora" za snimanje je ~ 4 nm. Geometrija spektrografa, Czerny-Turner tipa, prikazana je na slici 2.3.1.1

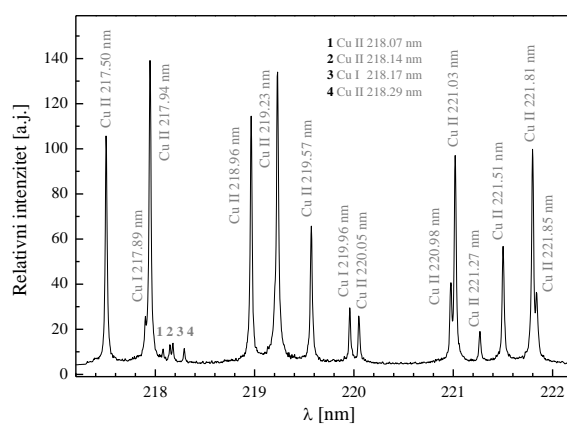
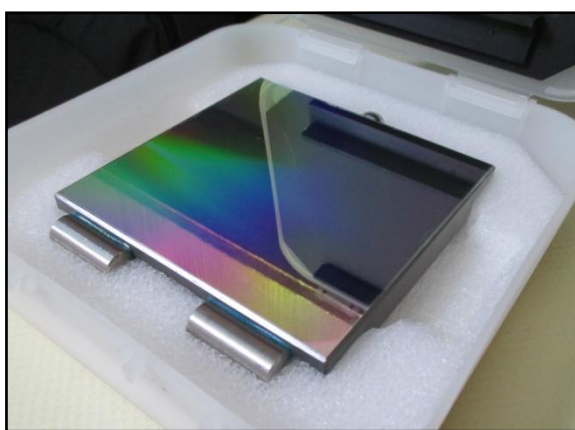


Slika 2.3.1.1 Šematski prikaz geometrije spektrografa McPherson 209 sa postavkom Czerny-Turner tipa [52].

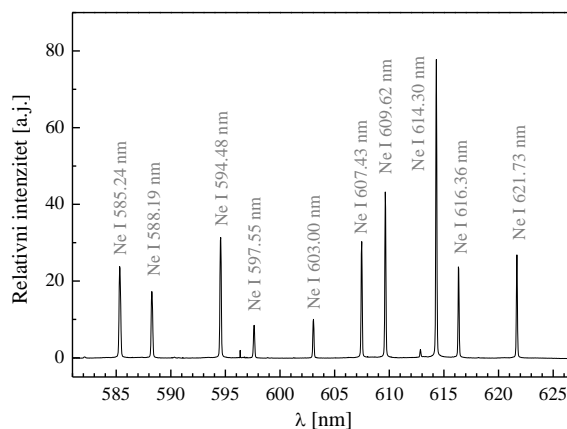
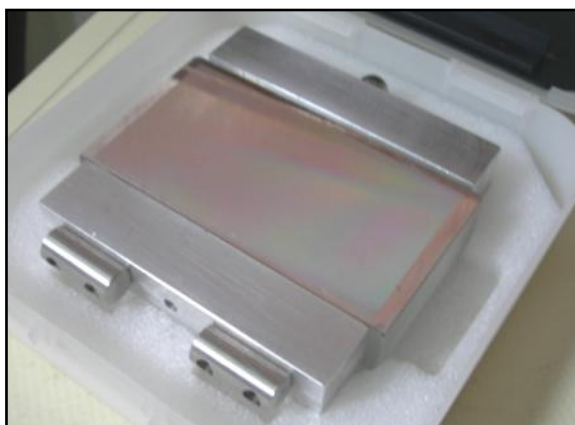
U slučaju da se spektrograf koristi kao monohromator, ulazni prorez (UP) propušta svetlost, koja se reflektuje od prvog konkavnog ogledala (O1), razlaže se potom po komponentama talasnih dužina difrakcionom rešetkom (R) i zatim se drugim konkavnim ogledalom (O2) kolimiše ka izlaznom prorezu (IP). Ova konfiguracija podrazumeva detekciju fotomultiplikatorom (PMT). U suprotnom, izlazni prorez se uklanja i na njegovo mesto se postavlja ICCD kamera. Automatizovanim rotiranjem nosača difrakcione rešetke, sistemom koračnog motora, kontrolera i softvera, vrši se odabir željenog spektralnog intervala na izlazu. Bolja spektralna rezolucija postiže se podešavanjem širine ulaznog proreza (poglavlje 2.5), sa ciljem umanjavanja preklapanja rezultatnih dispergovanih regiona talasnih dužina u fokalnoj ravni izlaznog proreza. Izbor detektora (ICCD ili PMT), prevashodno zavisi od ciljeva eksperimenta.

Kako bi se merenja vršila u širem "prozoru" talasnih dužina, za potrebe snimanja širokih spektralnih linija (Balmer beta 486.1 nm), kao i linija koje se nalaze iznad 650 nm

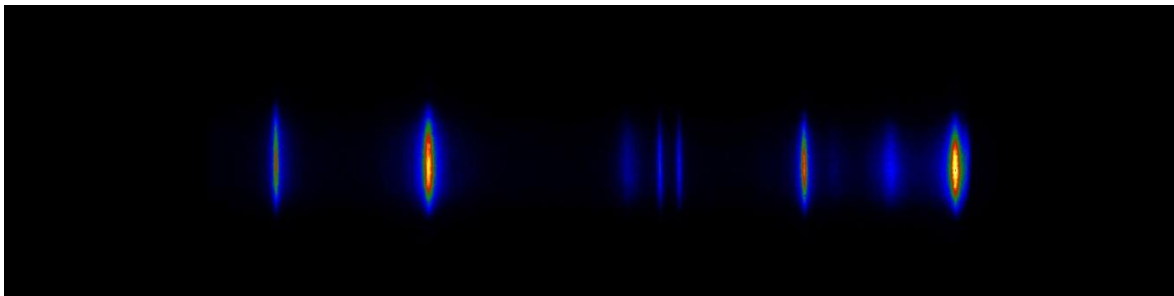
(Balmer alfa 656.3 nm), umesto McPherson-ove (slika 2.3.1.2) korišćena je i Hilger-ova rešetka sa 280 zarezova po mm. Konstruisan je adapter za ovu rešetku (slika 2.3.1.3) i time omogućeno posmatranje u znatno širem spektralnom intervalu (~ 40 nm) u odnosu na onu sa originalnom McPherson-ovom rešetkom (~ 4 nm). Spektralna rezolucija optičkog sistema je u ovoj konfiguraciji značajno smanjena, ali je još sasvim zadovoljavajuća za potrebe snimanja širokih dijagnostičkih linija. Detalji vezani za optičku kalibraciju sistema su navedeni u poglavlju 2.4. Kalibracija po talasnoj dužini izvršena je pomoću neonove spektralne lampe (LOT Oriel) u vidljivoj oblasti.



Slika 2.3.1.2 McPherson difrakciona rešetka (2400 zarezova/mm) i prikaz snimljenog spektra Cu (desno). Slika spektra Cu linija je preuzeta iz [53].

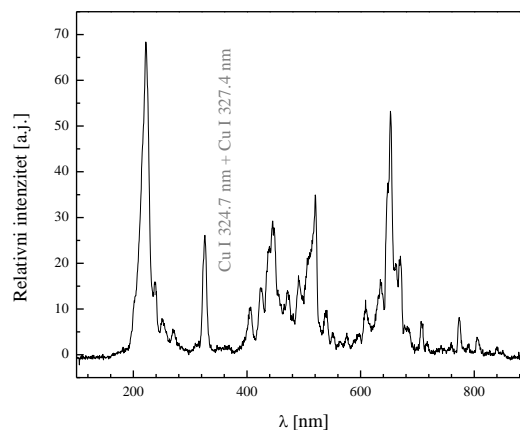


Slika 2.3.1.3 Hilger-ova difrakciona rešetka (280 zarezova/mm) sa adapterom, kompatibilnim sa ležištem rešetke spektrografa McPherson 209 (levo) i prikaz snimljenog spektra neonove lampe u VIS regionu (desno).



Slika 2.3.1.4 ICCD snimak likova Cu II linija na centralnoj talnoj dužini oko 200 nm u laserski-indukovanoj plazmi $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Snimak je načinjen upotrebom Hilger rešetke u McPherson 209 spektrografu.

Pored spektrografa McPherson 209, korišćen je i Andor Shamrock SR-163 spektrograf fokalne dužine 163 mm, takođe Czerny-Turner geometrije. Posедуje rešetku od 150 zarezā po mm, što rezultuje disperzijom od 40 nm/mm^6 i spektralnim opsegom od $\sim 1100 \text{ nm}$. Rezolucija ovog uređaja⁷ sa pomenutom rešetkom je skromna i iznosi ≈ 400 ($d\lambda = 1.36 \text{ nm}$ na $\lambda = 546 \text{ nm}$). Upravo iz ovog razloga, spektrograf Shamrok 163 je korišćen za potrebe merenja kontinualnog spektra, karakterističnog za ranu fazu nastanka laserski-indukovane plazme (prvih par stotina ns). Merenja su dominantno sprovedena upotrebom optičkog kabla širine $100 \mu\text{m}$ (slika 2.3.1.5). Drugim rečima, ova posmatranja su prostorno integralna i mogu pružiti jedino bazični (kvalitativni) uvid u stanje parametara u plazmi.



Slika 2.3.1.5 Detekcioni sistem: ICCD kamera Andor iStar DH740 i spektrograf Andor Shamrock SR-163 (levo) i Cu spektar širokog intervala talasnih dužina (desno).

⁶ Računato na 500 nm (eng. *blazed*) [54].

⁷ Na širini proreza od $10 \mu\text{m}$ i veličini piksela detektora od $13.5 \mu\text{m}$ [54].

2.3.2 ICCD kamera

Tehnologije snimanja emisionih spektara upotrebom foto-ploča, foto-filmova i OMA (*Optical Multichannel Analyzer*) detektora su zamenjene savremenijim CCD (*Charge Coupled Device*) i ICCD (*Intensified Charge Coupled Device*) senzorima. Iako već dugo prisutni, u upotrebi su i dalje fotomultiplikatori (PMT), naročito u situacijama gde je neophodna visoka osetljivost. Fotomultiplikatori, odnosno fotokatode funkcionišu na principu površinskog fotoefekta, za razliku od OMA i CCD poluprovodničkih detektora, kod kojih elektron prelazi iz valentne u provodnu zonu osvetljavanjem. Bez obzira na tip, detektor se postavlja u fokalnu ravan izlazne optike monohromatora ili spektrografa.

CCD čip je u suštini dvodimenzionalni niz ćelija (mikrotehnologija izrade). Jedna ćelija (piksel) ove matrice predstavlja jedan kondenzator. Pored mogućnosti pravljenja snimaka kao na foto-filmu, takođe se beleži i vrednost intenziteta zračenja u svakom pikselu. CCD detektore karakteriše velika kvantna efikasnost (eng. *Quantum Efficiency*, QE) u poređenju sa ostalim vrstama detektora, relativno niske vrednosti šuma, mogućnošću duge ekspozicije, velikim mogućnostima dinamičkog rada. QE predstavlja meru verovatnoće da posmatrani foton, određene talasne dužine, dovede do fotoefekta. CCD kamere namenjene su za spektroskopska merenja u vidljivoj i UV oblasti, ali im je spektralna osetljivost u infracrvenom delu spektra mala. Dovođenjem odgovarajućeg napona na svaku od kolona, kao i pojedinačnih ćelija (formiranje potencijalne barijere), omogućeno je prebacivanje elektrona iz jedne ćelije u drugu. Prenos naelektrisanja iz svakog kondenzatora se vrši vertikalno do horizontalnog, prihvatnog registra, koji se nalazi na dnu CCD čipa. U horizontalnom registru se naelektrisanje iz svake ćelije prenosi horizontalno do kondenzatora za očitavanje naelektrisanja i analogno-digitalnog (A/D) konvertora. Posle očitavanja svih ćelija date kolone, vertikalno se prenose i naelektrisanja naredne kolone do horizontalnog registra. Slika se dobija rekonstrukcijom pomenutog niza signala.

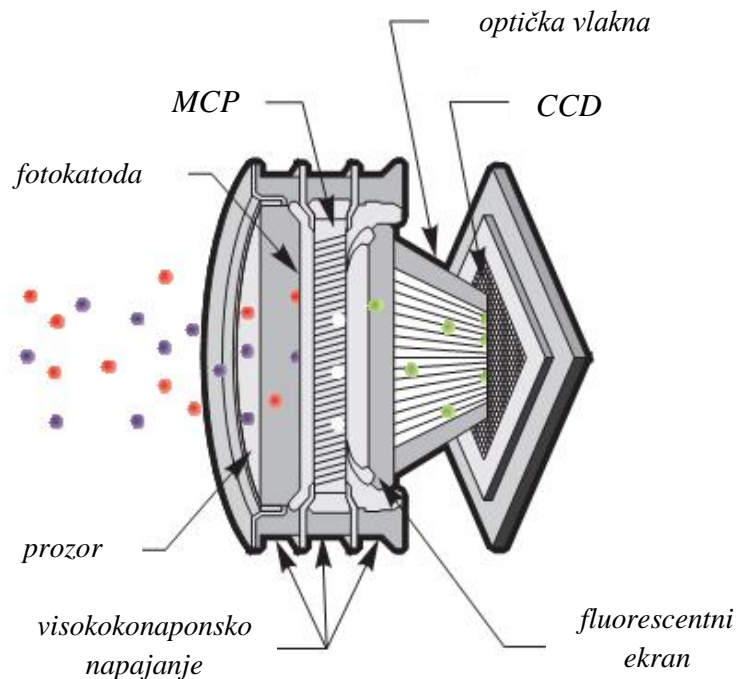
Osetljivost kamere se izražava u Lux (lumen/m^2). Alternativni način izražavanja osetljivosti podrazumeva poznavanje broja upadnih fotona. Ukoliko je intenzitet upadnog svetlosnog fluksa manji od intenziteta šuma kamere, on neće biti detektovan, te se za definisanje osetljivosti kamere koristi pojam ukupnog šuma. Ukupan šum kamere ima više

izvora: senzor za očitavanje, termalne efekte i stohastičku prirodu izvora zračenja. Od odnosa intenziteta signala i šuma (eng. *Signal-to-Noise Ratio*, SNR) zavisi minimalni nivo merljivog signala. Greška merenja snimljenog intenziteta je jednaka kvadratnom korenu samog intenziteta i nije je moguće eliminisati (sistematska greška). Kako ova vrednost predstavlja nivo šuma, odnos intenziteta signala i šuma će biti: $SNR = S/\sqrt{s} = \sqrt{S}$, gde je S intenzitet signala.

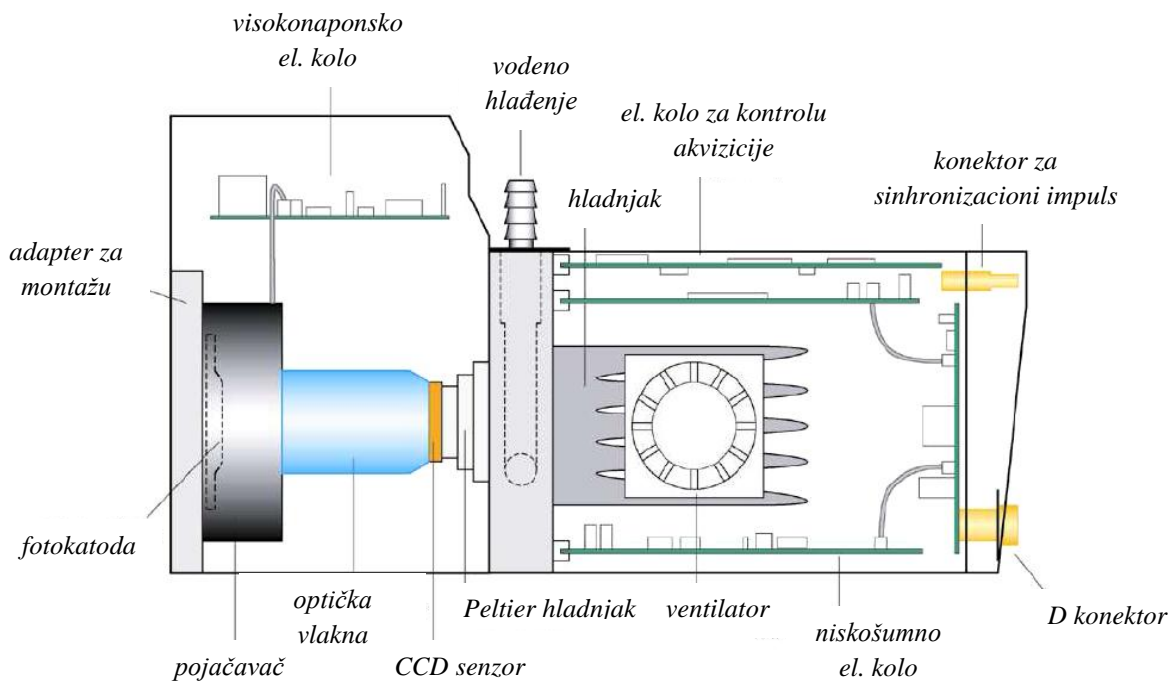
Sa druge strane, efekti termalnog šuma se mogu redukovati na prihvatljivu meru. Termalni šum je posledica postojanja slobodnih elektrona u potencijalnim barijerama CCD ćelija, čak i u odsustvu upadnog svetlosnog fluksa. Kako ova vrsta šuma zavisi jedino od temperature, detektor se obično hladi kombinacijom Peltier-ovog efekta i vodenog hlađenja.

ICCD detektori (eng. *Intensified CCD*) su u suštini klasični CCD detektori sa dodatim mikrokanalnim pločama (eng. *Microchannel Plate*, MCP), namenjeni za snimanje zračenja niskog intenziteta i dijagnostiku brzih procesa (nanosekundne rezolucije). MCP se sastoji od niza uskih kanala (širina od nekoliko μm), mikrokanalnih multiplikatora, izrađenih od poluprovodničkog stakla, na čiju je unutrašnju površinu nanet materijal sa visokim koeficijentom sekundarne emisije. Visok napon koji se primenjuje u MCP-u, ubzava fotoelektrone duž kanala diska. Kada dobije dovoljno energije, primarni elektron prilikom udara u zid cevi, izbije drugi elektron iz kanalnog zida, što dovodi do niza emisija sekundarnih elektrona. Stepenn umnožavanja elektrona zavisi od primenjenog napona pojačanja (eng. *gain*) kroz MCP koji se može kontrolisati (od 600 V do 900 V). Na izlazu iz mikrokanalnog pojačavača se može dobiti signal pojačan do 10 000 puta. Izlaz pojačavača je obično povezan sa CCD-om optičkim vlaknom.

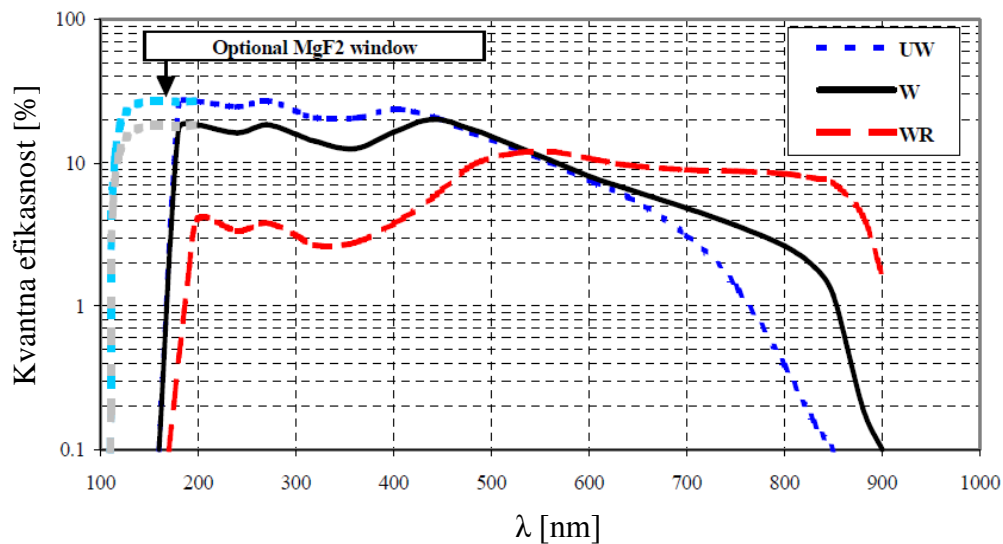
Za potrebe izrade ove teze korišćena je ICCD kamera Andor iStar DH740-18F-03, karakteristika navedenih u tabeli 2.3.2.1. Kamera je montirana na izlazni prorez (IP2) spektrografa McPherson 209 (slike 2.3.1.1 i 2.3.2.5). Osnovne tehničke karakteristike ovog detektora su navedene u tabeli 2.3.1.1. Detekcioni sistem je korišćen kako za snimanje intenziteta i oblika spektralnih linija, tako i u cilju praćenja morfoloških karakteristika plazme (poglavlje 3.1.2). U toku izvođenja svih merenja u okviru ovog rada, ICCD kamera je bila hlađena do -20°C .



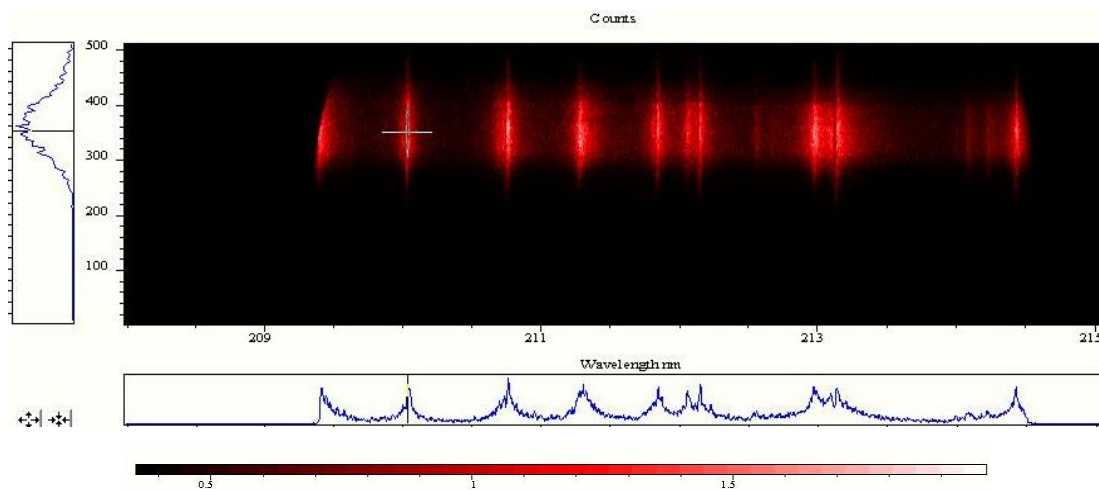
Slika 2.3.2.1 Struktura ICCD detektora Andor iStar DH740-18F-03. Slika je preuzeta iz [55].



Slika 2.3.2.2 Struktura glave ICCD detektora Andor iStar DH740-18F-03. Slika je preuzeta iz [55].



Slika 2.3.2.3 Kvantna efikasnost detektora kamere Andor iStar DH740-18F-03 (označena crnom linijom). Slika je preuzeta iz [55].



Slika 2.3.2.4 Prikaz fajla snimljenog u *image* modu ICCD kamere na kome su linije neutralnog i jednom jonizovanog atoma bakra (Cu I i Cu II, respektivno) u UV regionu elektromagnetnog spektra. Kursor ukazuje na horizontalne (X) i vertikalne (Y) profile za dati položaj. Linije su snimljene na gornjem delu čipa kako bi se istakao efekat “odsecanja” spektralnog intervala zbog kružnog oblika ulaznog otvora kamere.



Slika 2.3.2.5 Detekcioni sistem: ICCD kamera Andor iStar DH740 i spektrograf McPherson 209.

Tabela 2.3.2.1 Osnovne tehničke karakteristike ICCD kamere Andor iStar DH740 [55].

Parametar	Jedinica	DH740-18F-03
Broj aktivnih ICCD piksela	pixel	2048 x 512
Efektivna veličina piksela	μm	13.5
Aktivna ICCD površina	mm	27.6 x 6.9
Šum očitavanja (na 31 kHz) ⁸	e^-	4.5
Kvantna efikasnost	%	≤ 20
Spektralni interval	nm	180 - 880
Staklo ulaznog prozora		kvarc
Maksimalno pojačanje ⁹		1000
TTL kašnjenje (eksterna sinhronizacija)	ns	16
Rezolucija kontrole kašnjenja akvizicije	ps	25
Minimalno trajanje intervala akvizicije	ns	1
Minimalna radna temperatura (Peltier efektom)	$^{\circ}\text{C}$	-20
Minimalna radna temperatura (hlađenje vodom)	$^{\circ}\text{C}$	-35

⁸ Za pojedinačan piksel na radnoj temperaturi od -20°C .

⁹ Za vreme očitavanja fotokatode od 16 μs .

2.4 Aspekti generalne postavke

U ovom poglavlju će biti dat kratak osvrt na funkcionisanje prethodno navedenih komponenata u eksperimentu, kao celine. Rezultati, koji su predmet proučavanja ove teze, su ostvareni u Laboratoriji za fiziku jonizovanih gasova, Fizičkog fakulteta, u Beogradu. Izgled laboratorije je prikazan na slici 2.4.1. Struktura opreme, za eksperimentalna istraživanja, je prevashodno orijentisana ka emisiono-spektroskopskim istraživanjima kako laserski-indukovane plazme, tako i ostalih vrsta pražnjenja. Laboratorija je klimatizovana u cilju obezbeđivanja adekvatnih ambijentalnih uslova. Izgled eksperimentalne postavke je prikazan na slikama 2.4.1 i 2.4.2, a šematski prikaz na slici 2.4.3. Eksperimentalna postavka za emisionu spektroskopiju laserski-indukovane plazme je, u principu, veoma jednostavna. Brojne poteškoće, koje mogu nastati u praksi, delom su opisane u nekim od narednih poglavlja.

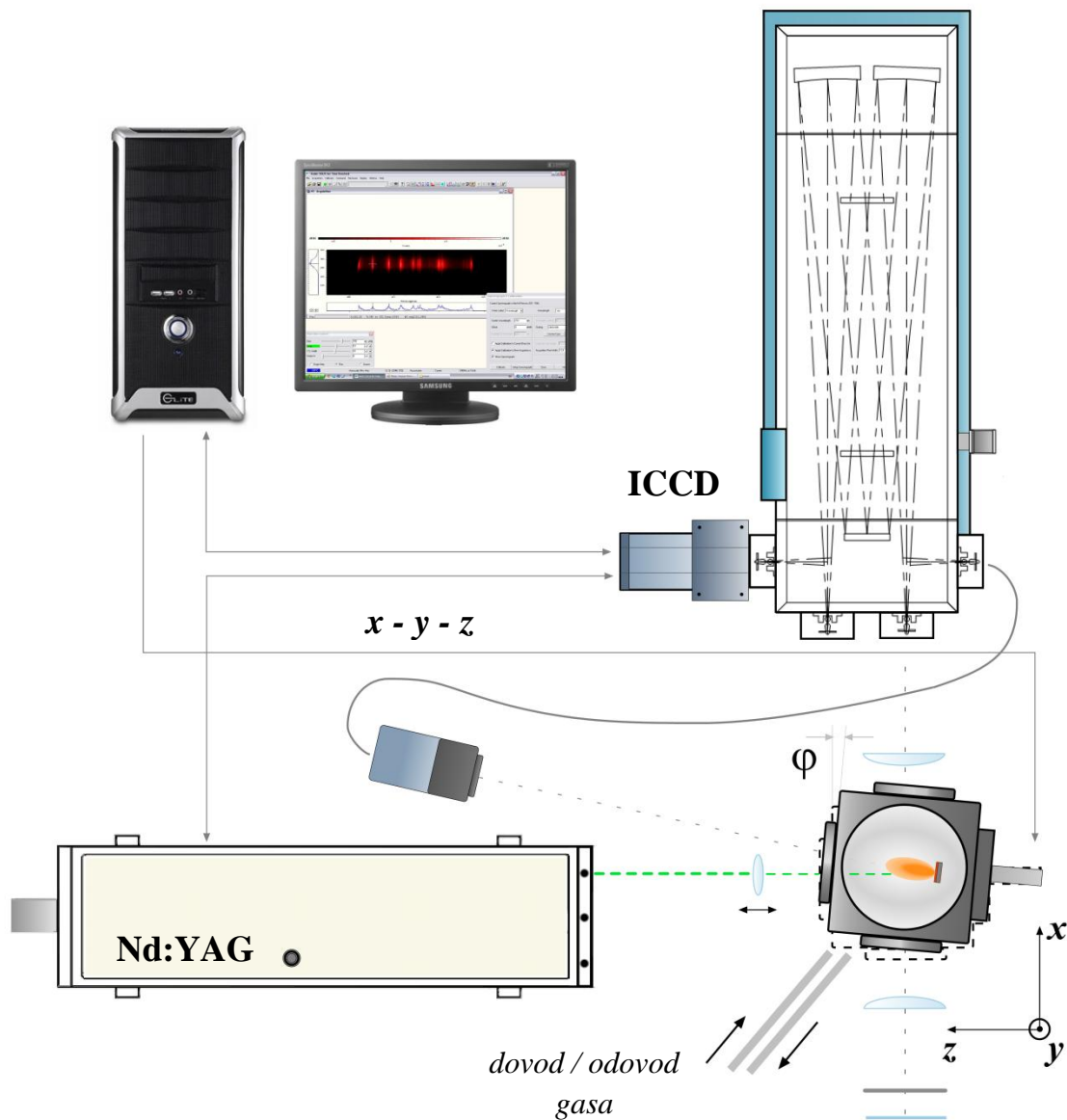
Nd:YAG laser (1) emituje impulse visokih energija, koji u interakciji sa materijalom mete u komori (2) kreiraju plazmu. Plazma je posmatrana detekcionim sistemom sačinjenim od spektrografa Czerny-Turner geometrije (3) i ICCD kamere (4). Sistem pomeranja komore u x - y ravni regulisan je odgovarajućim kontrolerom (5). Dovod i odvod nosećih gasova u komoru vršen je mehaničkom pumpom sa elektro-pneumatskim ventilom (6) i sistemom creva i igličastih ventila (7). Vrednosti pritiska u komori praćene su meračem (8) sa Pirani glavom. Za rotiranje nosača difrakcione rešetke koračnim motorom, korišćen je automatizovani kontroler (9). Hlađenje ICCD kamere je regulisano posebnim napajanjem (10). Za potrebe merenja u širokom intervalu talasnih dužina, upotrebljen je spektrograf malih dimenzija (11), zajedno sa pomenutom ICCD kamerom. U cilju obezbeđivanja neprekidnog napajanja za rad celokupnog sistema, korišćena je akumulatorska baterija velikog kapaciteta (12). Celokupan sistem je nadgledan i kontrolisan odgovarajućim softverom (13).



Slika 2.4.1 Laboratorija za fiziku jonizovanih gasova Fizičkog fakulteta u Beogradu.



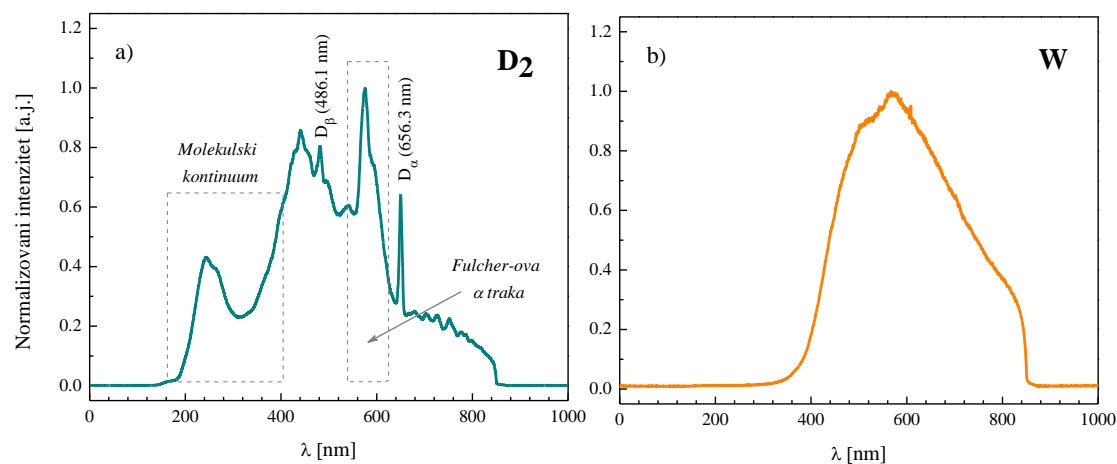
Slika 2.4.2 Eksperimentalna postavka za emisionu spektroskopiju laserski-indukovane plazme.



Slika 2.4.3 Uproščeni šematski prikaz eksperimentalne postavke za frontalno i bočno proučavanje laserski-indukovane plazme metodama emisione spektroskopije. Vrednost ugla $\varphi = 0$ odgovara konfiguraciji bočnog spektroskopskog posmatranja, dok se pozicija $\varphi \neq 0$ odnosi na frontalna posmatranja.

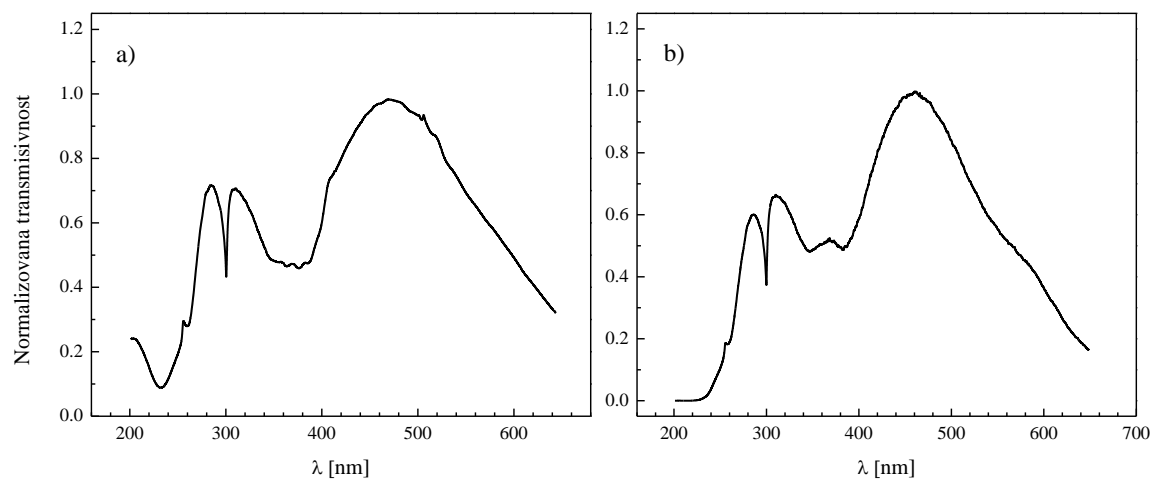
2.5 Kalibracija sistema

Sproveden je niz neophodnih kalibracionih procedura kako bi se obezbedilo funkcionisanje eksperimentalnog sistema i ostvarila adekvatna pouzdanost odnosa izmerenih vrednosti. Najvažniji aspekti kalibracije su podešavanje optičke ose i određivanje prenosne funkcije detekcionog sistema. Relativna radiometrijska kalibracija optičke osetljivosti (prenosne funkcije) detekcionog sistema (spektrograf McPherson 209 i ICCD kamera Andor iStar DH740) je izvršena korišćenjem deuterijumske (StellarNet SL3-CAL) spektralne lampe za ultraljubičasti deo spektra (200 nm - 400 nm), dok je za vidljivu oblast korišćena volframova lampa. Na slici 2.4.1 su prikazani snimljeni spektri deuterijumske (D_2) i volframske (W) lampe, korišćenih za kalibraciju detekcionog sistema. Emisija volframske lampe je prisutna i u regionu infracrvenog zračenja (na temperaturi od $\sim 3\ 650$ K), jer dominantan doprinos emitovane energije dolazi u vidu termalnog zagrevanja. Deuterijumska lampa je izvor svetlosti iz gasnog lučnog pražnjenja na niskom pritisku. Često se koristi u spektroskopiji kada je potreban kontinualan spektar u ultraljubičastom delu spektra. Emisioni spektar deuterijumske lampe daje karakteristične Balmer-ove linije vodonika (486 nm i 656 nm), kontinualan spektar u intervalu od 180 do 400 nm i Fulcher-ovu α traku u intervalu od 560 nm do 640 nm. Kalibraciona procedura je ponovljena i za sistem posmatranja izveden sa optičkim kablom (Ocean Optics, prečnika 450 μm) i Andor kolimatorom (OPT-MB-0007).



Slika 2.4.1 Spektri deuterijumske (a) i volframove (b) lampe korišćenih za kalibraciju detekcionog sistema. Spektri su snimljeni upotrebom Andor Shamrock SR-163 spektrografa i Andor iStar DH740 ICCD kamere.

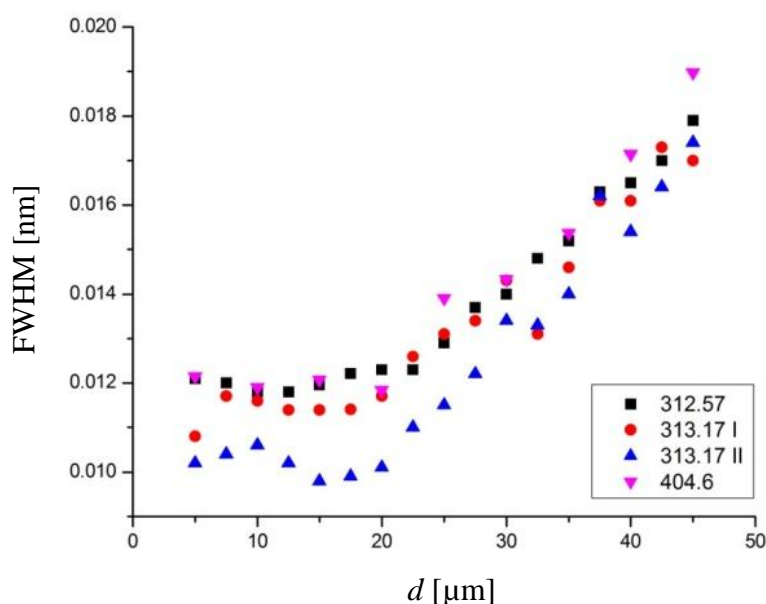
Kalibracione krive spektralne transmisije za dva pomenuta metoda detekcije zračenja, su prikazane na slici 2.4.2. Procedura korekcije intenziteta snimljenog spektra se svodi na deljenje sa kalibrisanim vrednostima intenziteta transmisione (prenosne) funkcije.



Slika 2.4.2 Normirane prenosne funkcija sistema McPherson 209 spektrografa i Andor DH740 ICCD kamere u slučaju posmatranja bez (a) i sa dodatim optičkim kablom Ocean Optics od 450 μm i kolimatorom Andor OPT-MB-0007 (b).

Na intenzitet spektralne linije, kao i njen profil, mogu uticati mnogo faktora (prirodno širenje, termalno Doppler-ovo širenje, instrumentalno, itd.). Pod instrumentalnim širenjem se podrazumeva doprinos aparature koja služi za spektroskopska merenja, tj. prenosne funkcije mernog sistema (spektrograf + ICCD kamera). Navedeno je da pri određenoj veličini ulaznog proreza (slita), određena količina svetlosti ulazi u spektrograf, dopire do odgovarajuće ogledalske optike (zavisno od konstrukcije spektrografa), kao i do difrakcione rešetke (Czerny-turner geometrija, slika 2.3.1.1). Od naročitog interesa je poznavanje zavisnosti oblika spektralne linije u funkciji od širine ulaznog proreza, kao jednog od osnovnih promenljivih eksperimentalnih parametara u emisionoj spektroskopiji. Skala mikrometra za njeno regulisanje je baždarena tako, da jedan najmanji podeok predstavlja vrednost od 10 μm , a pri nultoj poziciji prorez je već otvoren 5 μm . Neophodno je bilo doći do optimalne širine proreza, odnosno naći najbolji odnos, sa jedne strane adekvatnog intenziteta upadne svetlosti, a sa druge, što užeg profila spektralne linije (FWHM_{min}). Izvršena su merenja u slučaju tri linije Hg I (312.57 nm, dublet 313.17 nm i

404.6 nm) iz kalibracione lampe LOT-Oriel. Snimljeni su odgovarajući spektralni profili u koracima od $2.5 \mu\text{m}$ (četvrtina podeoka). Kao rezultat fitovanja Gauss-ovim profilom, dobijene su vrednosti za FWHM (*Full Width at Half intensity Maximum*). U slučaju spektrografa McPherson 209 utvrđeno je da funkcionalna zavisnost $\text{FWHM} = f(d)$ (gde je d širina ulaznog proreza), ima minimum za interval $d \in [10-20] \mu\text{m}$. Ovo je ilustrativno prikazano na slici 2.4.3. Dalje otvaranje proreza će znatnije narušiti spektralnu rezoluciju i ima smisla samo ukoliko se snimaju izuzetno mali intenziteti upadne svetlosti. Analogna kalibraciona procedura primenjena je i u slučaju spektrografa Andor Shamrock SR-163.

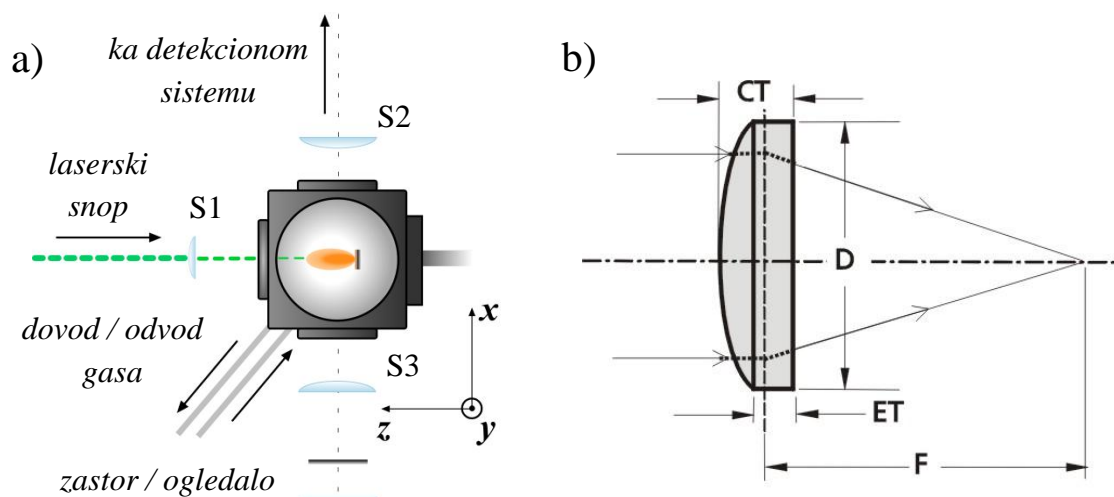


Slika 2.4.3 Zavisnost poluširine (FWHM) spektralnih linija žive (Hg I: 312.6 nm, I 313.17 nm, II 313.17 nm, 404.6 nm) od širine ulaznog proreza.

Kalibracija spektrografa McPherson 209 i Andor Shamrock SR-163 po talasnim dužinama izvršena je korišćenjem LOT-Oriel lampi (Ne, Ar, Hg, Kr). Izbor lampe je diktiran spektralnim intervalom talasnih dužina u kome se vrše merenja. Pored pomenute namene, ove lampe služe i za određivanje doprinosa instrumentalnog širenja ukupnoj širini linije (poglavlje 3.2.7). Linije njihovog emisionog spektra su izuzetno uske ($\sim \text{pm}$). Doprinos širenju, koje potiče od spektrografa McPherson 209, je u prvom difrakcionom redu izmeren fotomultiplikatorom (9789 QB EMI). Nađeno je da ovo širenje ima Gauss-ov profil i da ne iznosi više od 2.8 pm u ultraljubičastom delu spektra. Sa druge strane,

doprinos ICCD kamere širenju linija je znatno veći, što rezultuje ukupnom širinom instrumentalnog profila od 8.7 pm na 265 nm. Kako se doprinos kamere može aproksimirati Lorentz-ovim profilom, rezultujući instrumentalni profil je konvolucioni Voigt-ov (poglavlje 3.2.9).

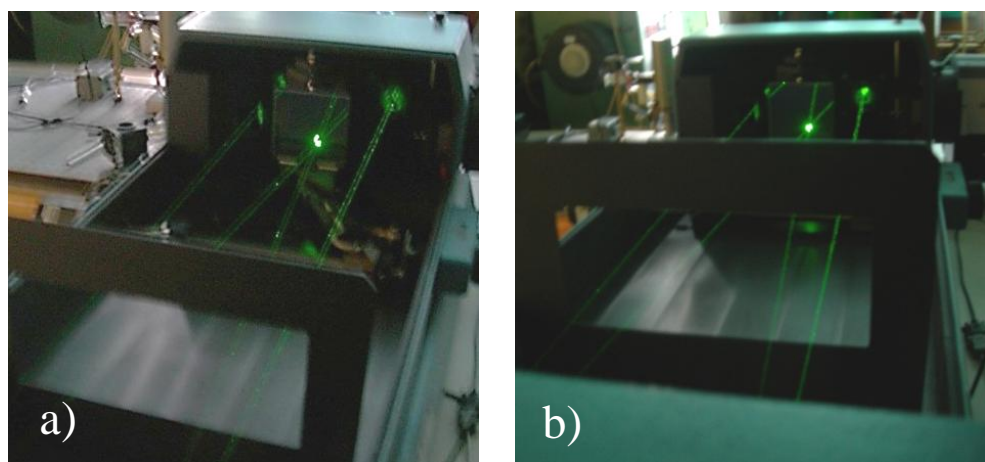
Eksperimentalna postavka je šematski prikazana na slici 2.4.4. Na levoj strani slike je uvećani prikaz komore sa uzorkom i optičkim sistemom sočiva. Fokusirajuće sočivo (S1) za impulsni laserski snop se nalazi na ~ 100 mm od mete (blaga defokusiranost), dok se veća sočiva (S2 i S3) nalaze na udaljenosti od 100 mm (dvostruka žižna daljina od 50 mm) od mesta formiranja plazme. Ista udaljenost je i između njih i ulaznog slita spektrografa (uvećanje 1:1) i ravnog ogledala.



Slika 2.4.4 Uvećani prikaz komore za uzorke sa naglaskom na optičku konfiguraciju, pogodnu za vraćanje lika plazme (a). Preuzeto i adaptirano iz [53]. (b) Geometrija plan-konveksnog kvarcnog sočiva za bočna posmatranja EKSMA 110-1405 ($D = 40$ mm, $F = 50$ mm, $CT = 13.5$ mm, $ET = 2.5$ mm) [56].

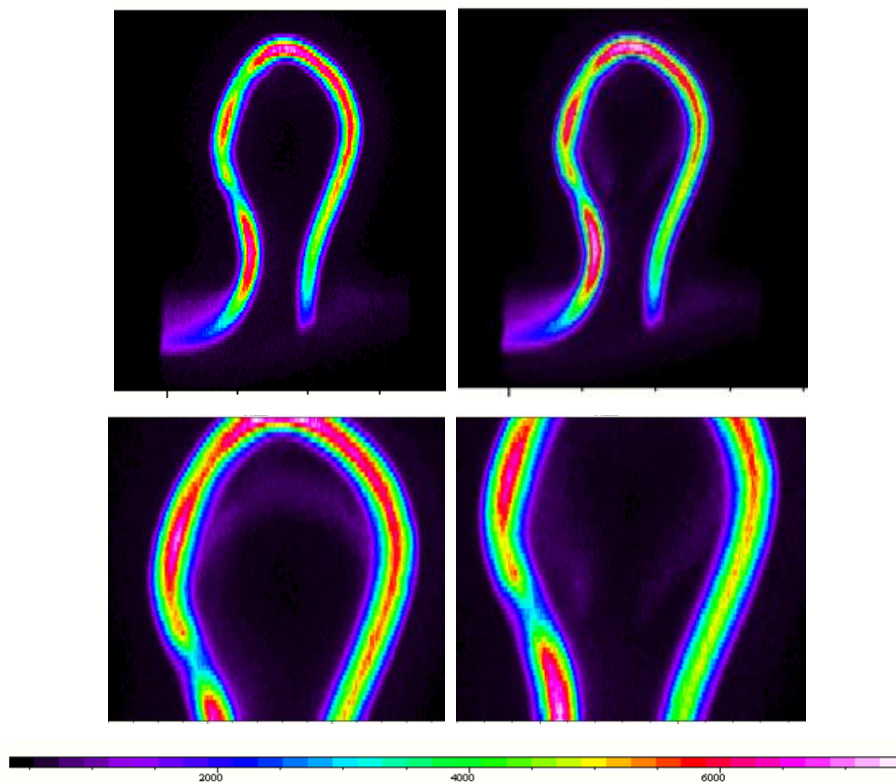
Optička osa eksperimentalnog sistema za bočna posmatranja je podešena pomoću kontinualnog lasera male snage na talasnoj dužini od 532 nm. Difrakciona rešetka je postavljena u nulti red. Laserski snop se propušta kroz izlazni prorez (IP1) spektrografa McPherson 209 (slika 2.3.1.1), reflektuje se od ogledala (O2), difrakcione rešetke (R), ogledala (O1) i zatim pada na ulazni prorez (UP1). Snop se pozicionira tako da u spektrograf ulazi i izlazi na sredini vertikalne proreza IP1 i UP1, respektivno. Širina proreza je podešena na minimalnu vrednost, koja dozvoljava propuštanje maksimalnog intenziteta laserskog zračenja. Iako se na slici 2.4.5 to eksplicitno ne vidi, sistem je geometrijski

podešen tako da upadni snop sa jednog kraja spektrografa pada tačno na centar difrakcione rešetke koja se nalazi u položaju nultog reda. Snop igra ulogu optičke ose i po izlasku iz spektrografa, reflektuje se u suprotnom smeru zadnjim ogledalom (slika 2.4.5-a). Podešavanjem nagiba zadnjeg ogledala postiže se fino podešavanje nivoa optičke ose, na način koji podrazumeva poklapanje upadnog i reflektovanog snopa (slika 2.4.5-b). Tek posle realizacije ovog uslova, pristupilo se preciznom pozicioniranju sočiva. Plan-konveksna sočiva (slika 2.4.4-b) su korišćena radi minimiziranja efekta sfernih aberacija.

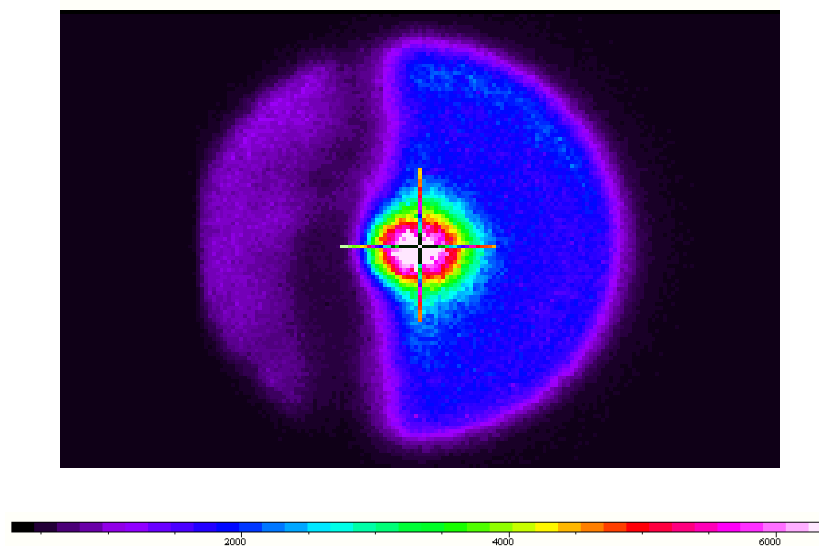


Slika 2.4.5 Detalj iz kalibracione procedure: Podešavanje optičke ose kontinualnim laserom (532 nm) male snage. Na slici (a) su razdvojeni upadni i reflektovani zrak, dok su na slici (b) poklopljeni.

Posebna pažnja je usmerena na vraćanje lika koji nije obrnut za 180° (poglavlje 3.3), što je razlog korišćenja ravnog (O) u odnosu na sferno ogledalo i korišćenjem dodatnog sočiva (S3). Refleksivnost ogledala je veća od 95% u intervalu talasnih dužina od interesa (od 200 nm do 700 nm). Izvor zračenja koji je upotrebljen, kako bi se proverila kalibraciona procedura, je nit od kantala (eng. *kanthal*, FeCrAl) priključena na 14 V jednosmernog napona. Nit je precizno postavljena na mesto formiranja plazme i njen lik je sniman ICCD kamerom (slika 2.4.7) pri otvorenom prorezu UP1 spektrografa (slika 2.3.1.1). Dimenzije oblika koji formira nit su uporedive sa veličinom plazme (\sim mm). Mesto na kome je postavljena nit je određeno položajem na kome dolazi do proboja u vazduhu (na atmosferskom pritsku) pri fokusiranju laserskog snopa sočivom (S1). Vraćanje optičkog lika je vršeno u razmeri 1:1.



Slika 2.4.6 Detalj iz kalibracione procedure: lik usijane niti snimljen bez (gore levo) i uz upotrebu zadnjeg ogledala (ostali snimci) sa naglašenom dislokacijom lika.

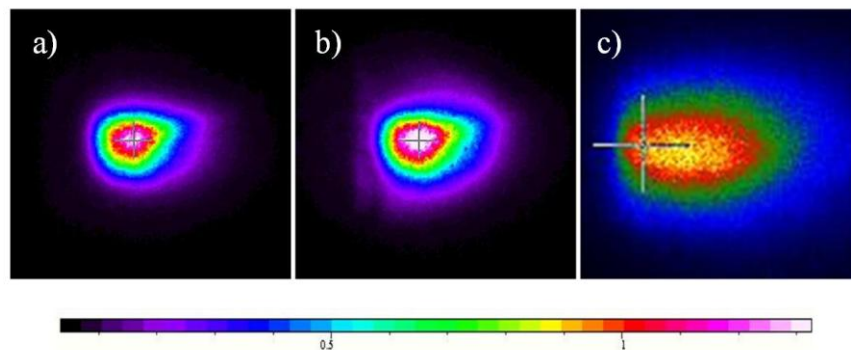


Slika 2.4.7 Pojedinačan snimak bakarne plazme u ranoj fazi njenog nastanka. "Oreol" koji obavija centralni (najintenzivniji) region je zapravo reflektovani lik od zadnjeg ogledala. Translacijom ogledala duž optičke ose (x osa) se vrši proveravanje kalibracione procedure, odnosno adekvadnosti vraćanja lika. Meta se nalazi sa leve strane i fiksirana je za nosač od transparentnog materijala.

Na istoj slici se može jasnije uočiti kontura vraćenog lika čiji se položaj može kontrolisati finim podešavanjem nagiba ogledala. Po zavšetku kalibracione procedure poklapanja likova postavljena je komora sa metom radi testiranja u radnim uslovima. Kao meta je korišćena bakarna pločica debljine 0.5 mm, čija je površina ispolirana. Kada je ogledalo defokusirano, u odnosu na sočivo, može se utvrditi da li se reflektovani lik vraća u originalni sa svih strana podjednako, tj. da li je adekvatno podešena optička osa. U ovom slučaju je korišćen nosač mete od transparentnog materijala (slika 2.4.7). Sistem je na taj način podešen tako da se u trenutku formiranja plazme njen lik verno poklapa sa likom reflektovanim od ogledala. Vreme koje je potrebno svetlosti da pređe dvostruku vrednost optičkog puta od plazme do ogledala je 1.33 ns. Ovo vreme je izuzetno značajano prilikom razmatranja metoda za korekciju efekta samoapsorpcije, detljno opisanim u poglavlju 3.3.

Metoda optičkog vraćanja lika je testirana u zaostaloj atmosferi vazduha (0.2 Torr) na bakarnoj meti u ranom trenutku (~ 50 ns posle laserskog impulsa). Većina merenja je sprovedena sa energijom laserskog impulsa od 35 mJ, uz variranje veličine fokusiranog laserskog spota od 0.5 mm do 1 mm. Treba navesti i da je u određenim situacijama prisutna blaga asimetrija, karakteristična za ranu fazu u evoluciji plazme. Neki od mogućih razloga su nehomogenost laserskog spota, kao i struktura materijala samog uzorka. U kasnijim trenucima plazma je znatno simetričnija (~ 120 ns), što naročito zavisi i od vrste, kao i pritiska okolnog gasa. Intenzitet tako dobijenog lika, pri dvostrukom prolasku svetlosti, je od 15% do 25% veći u odnosu na lik snimljen bez ogledala (slika 2.4.8). Treba istaći da intenzitet vraćenog lika, pored kvaliteta podešavanja optičkog sistema, zavisi i od kvaliteta samih komponenti u eksperimentalnoj postavci. U cilju minimalizovanja gubitka, usled refleksija, potrebno je koristiti optičke komponente sa tzv. antirefleksivnim premazima, birajući ih u skladu sa regionima talasnih dužina u kojima se željena istraživanja obavljaju.

Pored gubitaka usled refleksija na staklenim prozorima (poglavlje 2.1), u obzir su uzeti i doprinosi neželjenih refleksija, kao i zaklanjanja plazme od strane široke mete, u slučaju aksijalnog transliranja komore. Efekti refleksije i zaklanjanja plazmene emisije sa mete su minimizovani optimizacijom širine uzoraka i širine samog nosača.



Slika 2.4.8 Likovi bakarne plazme bez (a) i sa ogledalom (b), respektivno, snimljeni u ranim trenucima. Prva dva lika su snimljena u 50. ns, a treći (c) u 120. ns¹⁰. Uslovi: zaostala atmosfera (0.2 Torr), 35 mJ - energija laserskog impulsa, 100 mm - fokalna dužina fokusirajućeg sočiva. Bakarna meta se nalazi sa leve strane.

Precizno pozicioniranje uzorka, podešavanje položaja određenih optičkih komponenti, kao i određivanja nulte z pozicije (površine mete) vršeni su upotrebom kontinualnog gasnog He-Ne (632.8 nm) lasera (ili diodnog lasera male snage, na 532 nm) i odgovarajuće fotodiode. Metoda se svodi na merenje intenziteta (napona fotodiode) laserskog zračenja na spotu koji je u početku potpuno zaklonjen iza objekta. Merenja se vrše u finim koracima (regulisanim mikrometrom), pri čemu svakoj poziciji odgovara drugačiji intenzitet upadne svetlosti koja pada na fotiodu.

¹⁰ Korišćena paleta boja koja odgovara intenzitetu se odnosi na slike (a) i (b).

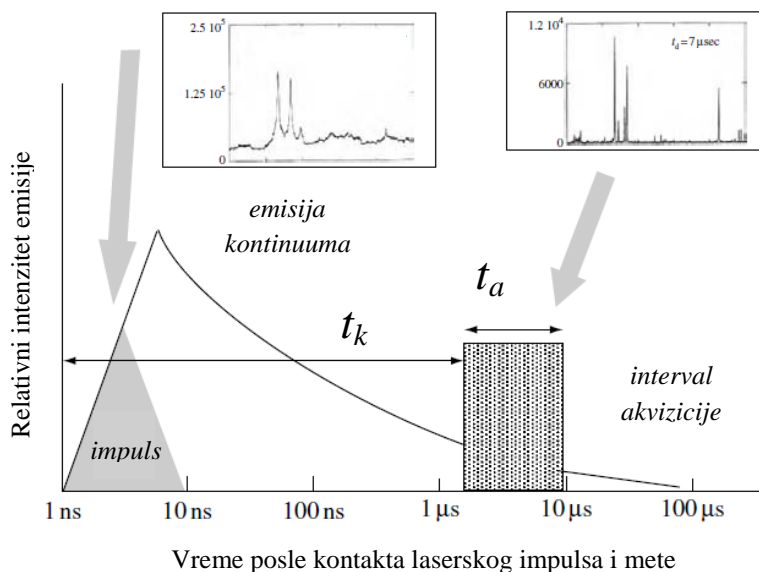
3. DIJAGNOSTIKA OPTIČKOM EMISIONOM SPEKTROSKOPIJOM

3.1 Karakterizacija plazme

3.1.1 Emisivnost plazme

Neposredno posle nastanka laserski-indukovane plazme (poglavlje 1), u njoj je prisutan veliki broj kako slobodnih elektrona, tako i neutralnih i jonizovanih emitera. Porastom broja rekombinacionih procesa sa vremenom, smanjuje se broj jona, a povećava broj neutrala (i eventualno molekula). Radijativnom deeksitacijom pobuđenih emitera u niže ležeće (pa i osnovno stanje), emituju se spektralne linije koje odgovaraju karakterističnim atomskim prelazima datog elementa. Ova vrsta diskretnog zračenja (u vidu emisionih linija), iako prisutna i u ranoj fazi, biva u manjoj ili većoj meri prekrivena od strane kontinuuma u prvih nekoliko stotina ns posle laserskog impulsa. Vreme trajanja zračenja kontinuuma dominantno zavisi od gustine snage laserskog zračenja i fizičkih parametara okolnog gasa. Ilustrativni prikaz hronologije smenjivanja različitih vrsta emisije plazme stvorene laserom je prikazan na slici 3.1.1.1. Data (logaritamska) vremenska skala je indikativnog karaktera i može varirati u zavisnosti od uslova izvođenja eksperimenta. U toku trajanja, kao i nekoliko stotina ns posle završetka laserskog impulsa, dominantno je prisutna emisija kontinuuma. Ona u velikoj meri određuje najnižu vrednost vremenskog trenutka pogodnog za dijagnostikovanje parametara metodama emisione spektroskopije. Završetkom vremenskog intervala dominacije kontinuuma, počinje da preovlađuje diskretna spektralna emisija. U zavisnosti od tipa emitera i temperature u plazmi, može se definisati sledeći vremenski redosled emisije: jonska, atomska i eventualno molekulska. U LIBS-u je od ključne važnosti upravo odabir odgovarajućih prostornih i vremenskih uslova pri kojima će se posmatrati spektralne linije pomenutih emitera. Kako su dimenzije plazme \sim mm, a vreme brzih promena unutar nje \sim ns, neophodno je obezbediti eksperimentalnu opremu sa mogućnošću ostvarivanja adekvatne prostorne i vremenske rezolucije posmatranja, visoke osetljivosti i dinamičkog opsega (poglavlje 2.3.2). ICCD kamera korišćena za potrebe izrade ove teze ima minimalno vreme trajanja akvizicije od 1 ns i mogućnost podešavanja arbitrarnog trenutka za početak akvizicije (sa rezolucijom od 25 ps). Što je vreme trajanja akvizicije kraće, snimljeni spektri će vernije reprezentovati

parametre u plazmi, za dati interval posmatranja. Odabirom adekvatnog trenutka za početak akvizicije, omogućeno je dobijanje vremenskih raspodela pomenutih parametara.



Slika 3.1.1.1 Hronološki prikaz smenjivanja različitih vrsta emisije u toku života laserski-indukovane plazme. Vremena na apscisi su orijentacionog karaktera. t_k - interval kašnjenja; t_a - interval akvizicije. Slika je preuzeta iz reference [3].

Svaki od oblika emisije, bila ona kontinuumaska ili diskretna, karakteriše se odgovarajućim emisionim koeficijentom. Emisioni koeficijent (ε_R) koji kvantifikuje rekombinaciono zračenje (slobodno-vezani prelazi) dat je izrazom [57]:

$$\varepsilon_R = \frac{32}{3} \frac{(\alpha a_0)^3 E_H}{3\sqrt{3}\pi} \left(\frac{E_H}{k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} N_e \sum_{n,Z} \frac{Z^4 N_Z}{n^3} e^{z^2 \frac{E_H}{n^2 k_B T}}, \quad (3.1.1.1)$$

gde je α konstanta fine strukture, a_0 je Bohr-ov radijus, E_H je jonizaciona energija atoma vodonika, $h\nu$ je enrgija fotona, Z je naelektrisanje koje je jednako nuli u slučaju neutrala, k_B je Boltzmann-ova konstanta, T je gasna temperatura, N_e je elektronska koncentracije, N_Z je koncentracija jona naelektrisanja Z , n glavni kvantni broj. Iz prethodnog izraza se može zaključiti da intenzitet rekombinacionog zračenja dominantno zavisi od koncentracije jona i elektrona, kao i njihove temperature. Zakočno zračenje se manifestuje emisijom fotona usled ubrzanja u interakciji elektrona sa težom česticom (atomom ili jonom). Kod

ove vrste zračenja (slobodno-slobodni i slobodno-vezani prelazi), emisijski koeficijent (ε_B) se definiše sledećim izrazom [57]:

$$\varepsilon_B = 16 \frac{(\alpha a_0)^3 E_H}{3\sqrt{3}\pi} \sqrt{\frac{E_H}{k_B T}} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} N_e \sum_Z Z^2 N_Z . \quad (3.1.1.2)$$

U predhonom relacijama (3.1.1.1 i 3.1.1.2), izraženim u jedinicama [$W/(m^3 sr s^{-1})$] se uvodi pretpostavka zanemarivog korekcionog (Gaunt) faktora. Kramers-ovi aproksimativni izrazi za efikasne preseke za kontinualnu emisiju se mogu pronaći u [58]. Sumiranje ovih izraza po svim učestanostima daje, kao rezultat, ukupnu izračenu snagu, koja je (za iste uslove) u slučaju rekombinacionog zračenja veća za red veličine u odnosu na zakočno [2]. Rekombinaciono zračenje više dolazi do izražaja na manjim talasnim dužinama, a zakočno na većim. Zračenjem kontinuuma plazma gubi deo svoje energije, ali to i dalje ne utiče značajnije na funkciju raspodele elektrona po brzinama, koja je dominantno Maxwell-ova (poglavlje 3.4).

Sa druge strane, diskretna emisija podrazumeva prelaze elektrona iz viših (m) u niža (n) kvantna stanja, praćenih emisijom fotona energije $h\nu_{mn}$. Ako postoje ansambli atoma, koncentracija N_m i N_n (u gornjem i donjem nivou, respektivno) i pritom postoji stanje lokalne termodinamičke ravnoteže (poglavlje 3.4) njihov broj (u svim stanjima) je određen Boltzmann-ovom raspodelom, a gustina energije zračenja Planck-ovom raspodelom. Stanje LTR je uslovljeno postojanjem balansa između procesa ekscitacije i deekscitacije [59]:

$$(A_{mn} + B_{mn} I_P(\nu)) N_m = B_{nm} I_P(\nu) N_n , \quad (3.1.1.3)$$

gde je $I_P(\nu)$ Planck-ova raspodela gustine energije zračenja, B_{mn} i B_{nm} su Einstein-ovi koeficijenti za indukovanu emisiju i apsorpciju, respektivno. Einstein-ov koeficijent za spontanu emisiju, tj. verovatnoću kvantnog prelaza $m \rightarrow n$ se definiše kao:

$$A_{mn} = \frac{8\pi h\nu_{mn}^3}{c^3} B_{mn} = \frac{8\pi h\nu_{mn}^3}{c^3} \frac{g_n}{g_m} B_{nm} , \quad (3.1.1.4)$$

gde je c brzina svetlosti u vakuumu. Kako Einstein-ovi koeficijenti predstavljaju kvantna svojstva atoma, prethodna relacija važi bez obzira na stanje u kome se on nalazi (bilo da

postoji LTR, ili ne). Ekscitacione i deekscitacione prelaze između nivoa opisuje perturbaciona teorija, po kojoj se električno polje koje deluje na atom aproksimira komponentom elektromagnetnog talasa. U ovoj teoriji se izračunavaju odgovarajuće komponente učestanosti električnog polja koje nastaju prilikom sudara, čime se određuju brzinski koeficijenti za ekscitaciju korišćenjem Einstein-ovih brzinskih koeficijenata (verovatnoća) za dati prelaz. Verovatnoća za kvantni prelaz $n \rightarrow m$ se definiše kao [59]:

$$P_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} B_{nm} I_P(\nu) dt = 2\varepsilon_0 B_{nm} |E(\nu)|^2, \quad (3.1.1.5)$$

gde je ε_0 dielektrična propustljivost vakuuma, a $E(\nu)$ je električna komponenta elektromagnetnog talasa. Za indukovane prelaze električnog dipola između nivoa m i n , odgovarajući Einstein-ov koeficijent je:

$$B_{mn} = \frac{1}{g_m} \frac{8\pi^3}{3h^3(4\pi\varepsilon_0)} S_{mn}, \quad (3.1.1.6)$$

gde je S_{mn} jačina linije koja predstavlja kvadrat amplitude matričnog elementa dipolnog momenta atoma:

$$S_{mn} = |\langle n | D | m \rangle|^2 = \left| e \int \psi_n^* \vec{r} \psi_m d^3r \right|^2, \quad (3.1.1.7)$$

gde je e naelektrisanje elektrona, ψ_n i ψ_m talasne funkcije stanja n i m respektivno, dok je \vec{r} vektor položaja elektrona po kome se vrši sumiranje. U slučaju da se pomenuti prelazi ostvaruju između degenerisanih kvantnih stanja (x_m i x_n), odgovarajući izraz za jačinu linije je $S_{mn} = \sum_{x_n} \sum_{x_m} |\langle n, x_n | D | m, x_m \rangle|^2$. Električni dipolni prelazi su dozvoljeni ukoliko ispunjavaju uslove date selekcionim pravilima [60]. Karakterističan parametar koji se takođe često susreće u atomskoj fizici (time i fizici plazme) je jačina oscilatora (f_{mn}), data izrazom:

$$f_{mn} = \frac{\varepsilon_0}{e^2} \frac{m_e c^3}{2\pi\nu_{mn}^2} \frac{g_m}{g_n} A_{mn}, \quad (3.1.1.8)$$

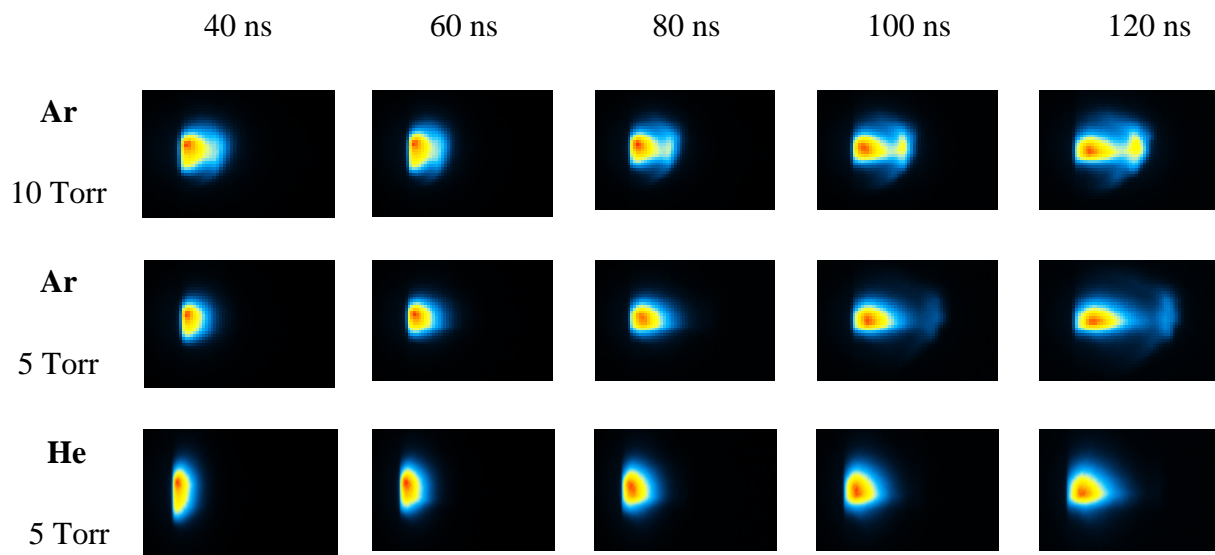
gde je m_e masa elektrona. Za potrebe kvantifikacije emisije diskretnog zračenja, uvodi se pojam emisionog koeficijenta ε_ν [61]:

$$\varepsilon_\nu = \frac{I_\nu}{4\pi} \frac{A_{mn} h \nu_{mn} g_m N_Z}{U_Z(T)} e^{-\frac{E_m}{k_B T}}, \quad (3.1.1.9)$$

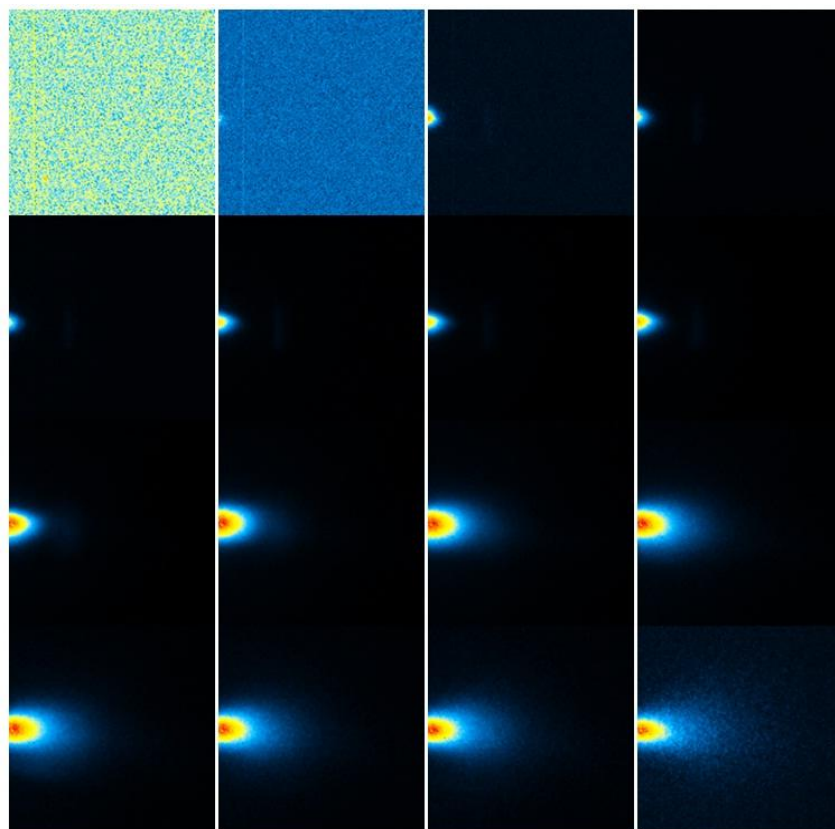
gde je I_ν funkcija profila linije koja zavisi od učestanosti prelaza normalizovana na jedinicu, h je Planck-ova konstanta, g_m je statistička težina gornjeg nivoa, $U_Z(T)$ je particiona funkcija datih čestica naelektrisanja Z , E_m je energija gornjeg nivoa. Analogno pristupu sprovedenom kod kontinualnog zračenja, sumiranje prethodnog izraza, po svim učestanostima daje, kao rezultat, ukupnu izračenu snagu.

3.1.2 Morfologija plazme

Pod terminom "morfologija" se podrazumeva prostorna karakterizacija laserski-indukovane plazme u raznim vremenskim fazama njene evolucije. Proučavanjem ovih karakteristika, mogu se dobiti informacije o dinamici kretanja plazme, kao i udarnih talasa, koji nastaju prilikom procesa laserske ablacije (poglavljja 1 i 4.2). Posle procesa koji dovode do pretvaranja abliranog materijala u gasnu fazu (poglavljje 1.2), učestali sudari sa elektronima dodatno povećavaju stepen jonizacije lavinskim procesom. Ovo prouzrokuje veću elektronsku temperaturu i koncentraciju, podstičući naglu ekspanziju plazme u okolni gas. U slučaju većih gustina energije (poglavljje 4.1), prilikom apsorpcije dela laserskog snopa, plazma nastavlja svoje prostiranje ka samom nadolazećem snopu. Posle završetka laserskog impulsa, dominantni faktori koji diktiraju dinamiku ekspanzije (a time i vreme života plazme) su vrsta i pritisak okolnog gasa. Na slici 3.1.2.1 su prikazani ICCD snimci vremenske evolucije plazme olova u argonu i helijumu, a na slici 3.1.2.2 plazme bakra u zaostaloj atmosferi vazduha. U slučaju argona, kao nosećeg gasa, jasno se uočava prostorno razdvajanje dve emisione zone u plazmi (~ 80 . ns), čime se se posredno stiče uvid u raspodele elektronske koncentracije. Prva emisiona zona je bliža meti, a druga je posledica odvajanja dela čestica, usmerenim potpritiskom usled udarnog talasa, karakterističnog za ranu fazu nagle ekspanzije plazme. Efekat je izraženiji ukoliko je pritisak u argonu viši, a time je veći i otpor noseće sredine ekspanziji plazme.



Slika 3.1.2.1 ICCD snimci evolucije plazme olova (Pb) u argonu (Ar) i helijumu (He) na različitim pritiscima.

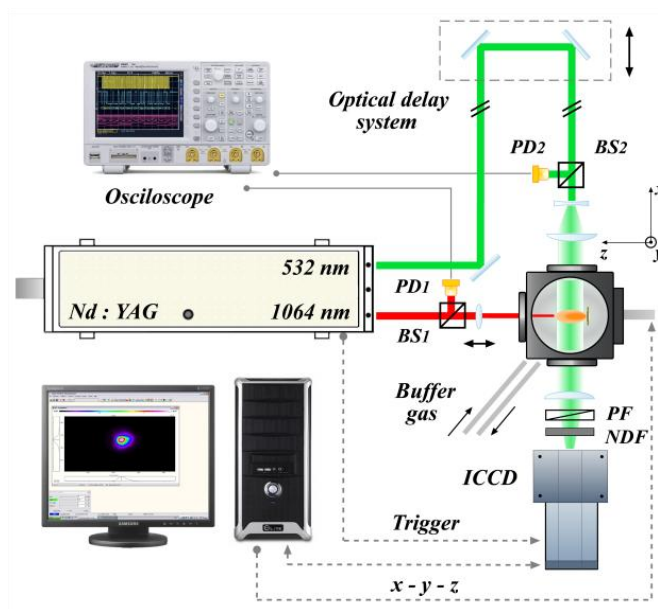


Slika 3.1.2.2 ICCD snimci rane evolucije plazme bakra (Cu) u helijumu (He), na pritisku od 1 Torr. Snimci su načinjeni od formiranja, do prvih 150 ns posle formiranja plazme. Trajanje akvizicije: 1ns.

Za razliku od helijumove plazme, koja ima relativno slobodnu sferičnu ekspanziju i kraće vreme života, argonova plazma pokazuje cilindričnu simetriju. Uzroci ovakvog ponašanja, kao i posledice na aspekte LIBS-a, biće diskutovani u poglavlju 4.2.3.

Razlozi za ispitivanje morfologije laserski-indukovane plazme su brojni. Na osnovu informacija dobijenih na ovaj način, mogu se odrediti regioni egzistiranja različitih vrsta čestica u plazmi. Morfološke informacije se najčešće dobijaju merenjem intenziteta spektralne emisije plazme (poglavlja 3.1.1 i 3.2), pritom vodeći računa o ostvarivanju zadovoljavajućeg odnosa signal-šum. Ređe se ispituje dinamika udarnih talasa. Međutim, u poslednjoj deceniji postoje nastojanja [62-64] da se i ovaj vid posmatranja uključi u okvire standardne dijagnostike, kao nezaobilazan aspekt u procesu laserske ablacije.

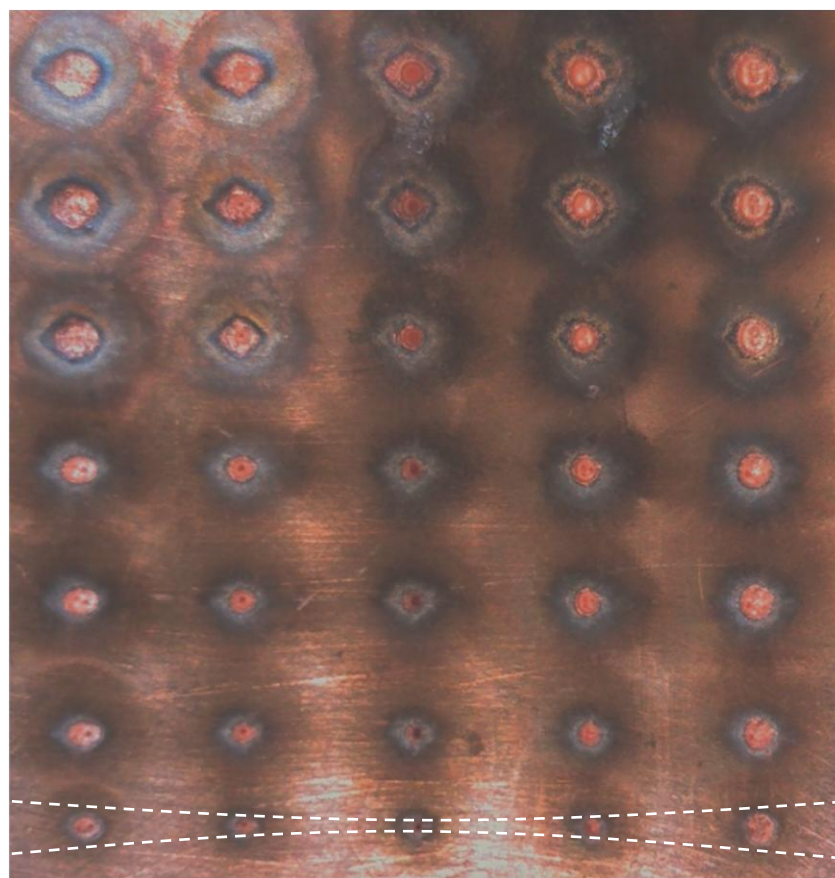
Informacije dobijene posmatranjem morfoloških karakteristika mogu poslužiti u cilju određivanja stepena reproducibilnosti stvorene plazme. Moguće fluktuacije intenziteta emisije plazme, uzrokovane brojnim faktorima (fluktuacije energije laserskog impulsa, nehomogenost uzorka, itd.), imaju direktan uticaj i na emisiju spektralnih linija određenih elemenata u sastavu plazme. Ispitivanja morfologije plazme se najčešće izvode snimanjem u nultom redu spektrografa koji je povezan sa ICCD kamerom. Dvodimenzionalni snimci lika plazme dobijeni ovom metodom imaju prostornu i vremensku rezoluciju koja je određena karakteristikama upotrebljenog ICCD senzora (poglavlje 2.3.2). Međutim, mana ove vrste detektora je u relativno uskom dinamičkom opsegu (u odnosu na fotomultiplikatore - PMT). Drugim rečima, CCD/ICCD detektori su veoma osetljivi na velike intenzitete spektralne emisije, te veoma lako može doći do njihovog (trajnog) oštećenja. Imajući ovo u vidu, veliki intenziteti zračenja iz plazme se moraju redukovati korišćenjem apsorpcionih filtera i podešavanjem vremena akvizicije na minimalnu moguću vrednost. Osim dosada navedenog, detaljnija morfološka karakterizacija podrazumeva i određivanje prostornih i vremenskih raspodela elektronske temperature i koncentracije, o kojima će biti više reči u narednim poglavljima. Štaviše, oblik, brzina propagacije, kao i stepen procenjene uniformnosti mogu imati značajne posledice na postojanje stanja lokalne termodinamičke ravnoteže (poglavlje 3.4). U narednom delu teksta biće navedeni rezultati istraživanja drugih autora, sa posebnim naglaskom na ispitivanje plazme bakra, koje u velikoj meri predstavlja i predmet proučavanja ove teze.



Slika 3.1.2.3 Pojednostavljena eksperimentalna postavka metode brze fotografije senki (eng. *shadowgraphy*): PD - brza fotodioda, BS - delioc snopa, PF - polarizacioni filter, NDF - atenuacioni filter.

Autori mnogih radova, sprovedenih na atmosferskom pritisku argona, su ustanovili da maksimalno rastojanje na kojoj još egzistira emisija spektralnih linija Cu se nalazi između (3 i 4) mm (aksijalno rastojanje) od bakarne mete, sa maksimumom intenziteta koji se približno nalazi na polovini ovog rastojanja. Uočeno je da se maksimum emisivnosti ovih linija bliži meti smanjivanjem gustine energije lasera, kao i da se položaji maksimuma aksijalnih vrednosti temperature i maksimuma spektralne emisije ne nalaze na istom mestu. Uticaji parametara lasera i ambijentalnih uslova su ispitavani u radu [65]. Vršena su vremenski usrednjena i prostorno razložena spektroskopska merenja linija neutrala i jona bakra. Utvrđeno je da okolna atmosfera ima uticaja na širenje Cu spektralnih linija (poglavlje 3.2). Samoapsorpcija je pronađena u regionu visokih koncentracija (bliže meti) u helijumovom okruženju na raznim pritiscima, pa i na atmosferskom. Sa druge strane, na atmosferskom pritisku argona, samoapsorpcija nije uočena. Njeno odsustvo je objašnjeno manjom vrednošću elektronske koncentracije, usled smanjene efikasnosti laserske ablacije u argonu. Razlike između uticaja ova dva inertna gasa na karakteristike stvorene plazme su pripisane njihovim termalnim provodnostima (tabela 4.4.2). Sličan je i zaključak rada [66], koji predstavlja uporednu studiju plazmi bakra (visoka termalna provodnost i visoka temperatura topljenja) i olova (niska termalna provodnost i niska temperatura topljenja). Naime, pri identičnim uslovima, kreiranim za obe vrste plazme, temperatura u plazmi Cu je

veća u odnosu na Pb plazmu. Uzrok ove činjenice se pripisuje boljem konfiniranju i učestalijim elektronskim sudarima u slučaju Cu plazme. Proučavanje dinamike bakarne plazme u redukovanoj atmosferi vazduha je od naročitog značaja u praktičnim realizacijama metode impulsne laserske depozicije [67]. Autori rada [68] su posmatrali određene grupe Cu I i Cu II linija. Ustanovljeno je da pojavljivanje različitih grupa spektralnih linija odgovara različitim etapama u evoluciji plazme, kao i da su linije neutrala (koje potiču sa nižih stanja) karakteristične za kasniju fazu evolucije. Pored navedenih, uslovi fokusiranja laserskog snopa mogu u velikoj meri uticati na morfologiju plazme [2]. Efekti variranja fokusirajućeg rastojanja na oblik i dimenzije kratera nastalih posle ablacije bakra, na atmosferskom pritisku, se mogu videti na slici 3.1.2.4.



$\chi = -2X$ mm $\chi = -X$ mm $\chi = 0$ mm $\chi = +X$ mm $\chi = +2X$ mm

Slika 3.1.2.4 Krateri formirani laserskom ablacijom bakra u vazduhu, nastalih pri različitim uslovima fokusiranja. Bele isprekidane linije su indikativnog karaktera i imitiraju laserski snop. Sa desne strane od centralne pozicije egzaktnog fokusa ($\chi = 0$ mm), fokalna ravan se nalazi iza mete. X je arbitrarna vrednost.

3.2 Mehanizmi formiranja oblika spektralnih linija

Generalno posmatrajući, uzroci širenja spektralne linije (linije, u tekstu) koji su karakteristični za različite izvore plazme su u određenoj meri zastupljeni i u plazmama nastalim laserskom pobudom. Na konačnu širinu linije može uticati više mehanizama [57,69], koji se mogu podeliti u četiri osnovne grupe:

- i. Širenje prouzrokovano uticajem pritiska,
- ii. Doppler-ovo širenje,
- iii. Instrumentalno širenje,
- iv. Prirodno širenje.

U zavisnosti od koncentracija čestica emitera i perturbera, kao i tipa njihovih međusobnih interakcija, pod širenjem usled uticaja pritiska se razlikuju više različitih mehanizama koji rezultuju Stark-ovim, rezonantnim, Van der Waals-ovim, kao i širenjem usled uticaja jona. Drugim rečima, različiti tipovi interakcija dovode do pomeranja i cepanja energijskih nivoa i skraćuju vreme boravka atoma u pojedinim energijskim stanjima. Raspodela učestanosti emitovanog zračenja emitera i perturbera određuje profil spektralne linije. Parametar koji opisuje efekat širenja je “poluširina spektralne linije” ($\Delta\lambda$), tj. širina linije na polovini maksimalne visine čija je skraćunica FWHM (eng. *Full Width at Half intensity Maximum*), često korišćena u literaturi na engleskom jeziku. U slučaju da je optička debljina plazme značajna, odnosno samoapsorpcija nezanemariva, dolazi do povećanja vrednosti $\Delta\lambda$. Ovaj efekat suštinski ne proširuje liniju, već spušta nivo na kojoj se poluširina određuje u odnosu na slučaj kada samoapsorpcije nema.

Određivanje parametara spektralnih linija omogućuje bolje upoznavanje dinamike plazme i određivanja njene elektronske koncentracije (poglavljje 3.6) i temperature (poglavljje 3.7). Pored ovih parametara od izuzetne važnosti je određivanje Stark-ovih koeficijenata (širina i pomeraja), u cilju provere postojećih i formiranja novih, sveobuhvatnijih teorija u vezi Stark-ovog širenja. Određivanje verovatnoća prelaza, koje za veliki broj elemenata još uvek ne postoje u literaturi, je takođe još jedan od ciljeva eksperimentalnog istraživanja intenziteta linija.

3.2.1 Stark-ovo širenje i pomeranje

U osnovi Stark-ovog širenja nalazi se Stark-ov efekat cepanja energijskih nivoa atoma pod uticajem električnog polja. Kod plazme, električno mikropolje perturbujućih (naelektrisanih) čestica cepaju i pomeraju nivoe emitera. Razlikuju se dva tipa Stark-ovog efekta u zavisnosti da li je u električnom polju atom vodonika, ili je u pitanju neki drugi element. U prvom slučaju se konfiguracija cepanja naziva linearnim Stark-ovim efektom, dok je u drugom to kvadratični Stark-ov efekat [70,71] (zavisi od drugog stepena jačine električnog polja).

Ukoliko su perturbujuće čestice dovoljno udaljene od emitera, svojstvena vrednost (E) hamiltonijana atoma u homogenom električnom polju je rezultat negativnog skalarnog proizvoda električnog polja (\vec{E}) i električnog dipolnog momenta (\vec{D}) [70]:

$$E = -\vec{E} \cdot \vec{D}. \quad (3.2.1.1)$$

Dva najčešće korišćena teorijska pristupa za utvrđivanje parametara profila linije uključuju sudarnu i kvazistatičku aproksimaciju. Sudarna aproksimacija se vezuje za tzv. semiklasičan pristup po kome perturberi deluju klasičnim vremenski promenljivim potencijalom na kvantnomehantički emiter. Kada se elektron rasejava na neutralima, restituciona sila emitera (neutrala) se zanemaruje tako da je trajektorija elektrona opisana pravom linijom. U slučaju da je emiter atomski jon, restituciona sila se ne zanemaruje zbog Coulumb-ove interkcije, koja rezultuje hiperboličnom trajektorijom elektrona.

Sa druge strane, kvazistatička aproksimacija podrazumeva da se perturbujuće čestice kreću dovoljno sporo, tj. da je njihovo rastojanje od emitera fiksirano. Na taj način atom se ponaša kao emiter, odnosno apsorber, na frekvenciji koja je funkcija položaja perturbera. Pouzdanost kvazistatičke aproksimacije opada ukoliko brzina perturbera raste, a to je upravo slučaj u plazmama visokih temperatura, kao i male mase perturbera. U tretmanu krila linije kvazistatička aproksimacija se pokazala validnom, jer su za njihovo kreiranje odgovorni fotoni čija se frekvencija ne poklapa sa frekvencijom u neperturbovanom slučaju. Postoji mnoštvo postojećih teorija širenja linija [72]; neke od njih su: GBKO [73], semiklasična perturbaciona [74,75], BCS [76], semiempirijski metod [77],

generalizovana teorija [78], itd.). Na ovom mestu treba istaći da rezultati aproksimativnih formula često daju bolje slaganje sa eksperimentalnim vrednostima u odnosu na sveobuhvatnije pristupe.

Za nevodonične elemente kvadratni Stark-ov efekat (potencijal interakcije srazmeran sa r^{-4}) rezultuje asimetričnim cepanjem i pomeranjem centra linije. Pomeraj je obično prisutan ka crvenim vrednostima talasne dužine. Odgovarajući izrazi za poluširinu i pomeraj prouzrokovanim Stark-ovim efektom, respektivno, se mogu susresti u različitim formama [79, 71, 80]:

$$\Delta\lambda_S = 2 \cdot 10^{-22} w N_e \left[1 + 5.53 \cdot 10^{-6} N_e^{1/4} \alpha (1 - 0.0068 N_e^{1/6} T^{-1/2}) \right], \quad (3.2.1.2)$$

$$\Delta\lambda_{S,d} = 1 \cdot 10^{-22} w N_e \left[\frac{d}{w} + 6.32 \cdot 10^{-6} N_e^{1/4} \alpha (1 - 0.0068 N_e^{1/6} T^{-1/2}) \right], \quad (3.2.1.3)$$

gde je w [m] poluširina prouzrokovana sudarom elektrona, N_e [m^{-3}] je elektronska koncentracija, d/w je bezdimenzioni odnos pomeraja i poluširine, a α bezdimenzioni parametar jonskog doprinosa. U plazmama elektronske koncentracije reda 10^{23} m^{-3} i elektronske temperature iznad 20 000 K, dominantni vid širenja je upravo Stark-ov [57].

3.2.2 Uticaj jona na širenje linija

Povećanjem stepena jonizacije u plazmi raste i jonski uticaj na oblik profila linije. Uticaj elektrona je dominantan u odnosu na jonski koji doprinosi do oko 10% ukupnoj širini linije [69,81]. Veći uticaj jona je prisutan u slučaju atoma vodonika, njemu sličnih jona, kao i linija zabranjenih prelaza, ali je i dalje u znatno manjoj meri u odnosu na elektronski. U kvazistatičkoj aproksimaciji za jone, konvolucijom elektronskog sudarnog i jonskog profila, dobijen je izraz za rezultujući profil spektralne linije [57]:

$$j_{A,R}(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{H_R(\beta)}{1 + (x - A^{3/4} \beta^2)^2}, \quad (3.2.2.1)$$

gde je x redukovana talasna dužina definisana izrazom $x = (\lambda - \lambda_0 - d)/w$, H_R je funkcija raspodele jačine mikropolja jona, β je normalizovana jačina mikropolja jona, dok je koeficijent A definisan izrazom:

$$A = \frac{4\pi N}{3} \left[\frac{1}{3w} \left(\frac{\hbar}{m} \right)^2 \sum_k \frac{|\langle i|R|k \rangle|^2}{w_{ik}} \right]^{3/4}. \quad (3.2.2.2)$$

U izrazu (3.2.2.1) λ_0 je neperturovana talasna dužina, w i d su sudarna elektronska poluširina i pomeraj, respektivno, dok je u izrazu (3.2.2.2) R odnos srednjeg međujonskog rastojanja i Debaye-evog radijusa. Kada se doprinos uticaja jona uvrsti u račun, fit profil postaje pogodan za aproksimiranje merenih profila asimetrično proširenih linija [71,82].

3.2.3 Rezonantno širenje

Rezonantno širenje (u literaturi se naziva i Holtsmark-ovim širenjem) se javlja pri interakcijama čestica iste vrste i odnosi se na rezonantne prelaze, tj. elektronske dipolne prelaze sa pobuđenog energijskog nivoa u osnovno stanje. Dipol-dipol interakcije čiji je potencijal srazmeran sa kubom recipročne vrednosti rastojanja (r^{-3}), usled degeneracije odgovarajućih energijskih nivoa, rezultuju simetrično proširenim linijama, bez pomeranja [57,83]. Poluširina linije koja nastaje usled uticaja rezonantnog širenja iznosi [57,71]:

$$\Delta\lambda_R[\text{nm}] = 1.34 \cdot 10^{-37} \lambda^3 f_{nm} \left(\frac{g_n}{g_m} \right)^{1/2} N_R, \quad (3.2.3.1)$$

gde je f_{nm} jačina oscilatora posmatranog prelaza, g_n i g_m statističke težine energijskih nivoa n i m , respektivno, dok N_R [m^{-3}] predstavlja koncentraciju perturbera. Za pojavu rezonantnog širenja nije neophodno da atomi budu iste vrste, već je dovoljan uslov da energijski nivoi različitih vrsta imaju približne vrednosti.

Udeo rezonantnog širenja u ukupnoj poluširini linija obično nije dominantan, čak ni značajan. Primera radi, u plazmama visokih koncentracija ($N_R \sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$) doprinos je ispod 1% od ukupne vrednosti poluširine [71], što je potvrđeno i u slučaju laserski-indukovanih plazmi [80,84].

3.2.4 Van der Waals-ovo širenje

Van der Waals-ovo širenje nastaje kao posledica interakcije pobuđenih emitera sa neutralnim perturberima (atom i/ili molekuli) u osnovnom stanju, pri čemu dolazi do izražaja kratkodometna van der Waals-ova sila. Odgovarajući potencijal u funkciji rastojanja r se definiše izrazom:

$$V(r) = -\frac{C}{r^6}, \quad (3.2.4.1)$$

gde je C van der Waals-ov koeficijent, a znak minus označava da je sila privlačna. Poluširina, prouzrokovana ovakvom vrstom širenja, je data aproksimativnim izrazom [71,85]:

$$\Delta\lambda_W = 8.18 \cdot 10^{-26} \lambda^2 (\bar{\alpha} \langle \bar{R} \rangle^2)^{2/5} N_0 \left(\frac{T_g}{\mu} \right)^{3/10} [\text{nm}], \quad (3.2.4.2)$$

gde je μ redukovana masa sistema atom-perturber, $\bar{\alpha}$ [cm^3] je atomska polarizabilnost neutralnog emitera, λ [nm] je talasna dužina, T_g [K] je gasna temperatura, N_0 [cm^{-3}] je koncentracija atoma u osnovnom stanju. Veličina $\langle \bar{R} \rangle^2$ [a_0]¹¹ je razlika između kvadrata prečnika emitera u gornjem i donjem energijskom nivou, respektivno.

Van der Waals-ovo širenje može rezultovati i pomeranjem (d_W) linje koje u gruboj aproksimaciji iznosi [57]:

$$d_W = -\frac{2}{3} \Delta\lambda_W. \quad (3.2.4.3)$$

¹¹ Bohr-ov radijus a_0 iznosi 52.9 pm.

3.2.5 Doppler-ovo širenje

Širenje linije koje je posledica termalnog kretanja emitera naziva se Doppler-ovim širenjem, jer se zasniva na principu Doppler-ovog efekta. Prijemnik detektuje višu frekvenciju zračenja ν od izvora koji se ka njemu kreće brzinom v u odnosu na frekvenciju ν_0 koju taj izvor emituje:

$$\frac{\nu}{\nu_0} = \frac{v + \nu_0}{\nu_0}, \quad (3.2.5.1)$$

gde je c [m/s] brzina svetlosti u vakuumu. Drugim rečima, ako se izvor (emiter) kreće ka posmatraču, talasna dužina se smanjuje i obrnuto. Oblik linije je rezultat statističkog usrednjavanja zračenja svih emitera po brzinama. U slučaju termodinamičke ravnoteže (TR), kada je raspodela po brzinama Maxwell-ova, profil linije je Gauss-ovog tipa:

$$I_G = I_0 e^{-\frac{mc^2 (v-v_0)^2}{2k_B T}}, \quad (3.2.5.2)$$

gde je m [kg] masa atoma emitera, k_B [JK⁻¹] je Boltzmann-ova konstanta, T_e [K] je elektronska temperatura. Poluširina linije koja je proširena Doppler-ovim širenjem iznosi [57]:

$$\Delta\lambda_D [\text{nm}] = 7.16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2}, \quad (3.2.5.3)$$

gde je M [a.m.u.] masa emitera izražena u atomskim jedinicama mase, a λ_0 [nm] centralna talasna dužina. Doppler-ovo širenje je naročito izraženo pri visokim (i elektronskim) temperaturama u plazmi, kao i u slučajevima kada je atomska masa emitera relativno mala.

3.2.6 Prirodno širenje

Strogo monohromatsko zračenje kao posledica beskonačno uskih stacionarnih stanja predstavlja idealizovan slučaj, dok se u realnosti može samo govoriti o raspodeli konačne širine "monohromatskog" zračenja oko centralne talasne dužine λ_0 . Prirodno širenje linije nastaje proširenjem energijskih nivoa, koje se opisuje Heisenberg-ovom relacijom neodređenosti $\Delta E \Delta t \sim \hbar$. Po ovoj relaciji vreme boravka u određenom stanju iznosi Δt , što ujedno prouzrokuje i neodređenost energije ΔE tog stanja. Srednje vreme boravka (τ_j) u određenom stanju (j) je obrnuto srazmerno zbiru verovatnoća prelaza iz tog stanja spontanom emisijom (Einstein-ov koeficijent A_{ji}) u dozvoljena i stanja:

$$\tau_j = \frac{1}{\sum_i A_{ji}} . \quad (3.2.6.1)$$

Kako je selekcionim pravilima prelaz između metastabilnog i osnovnog stanja "zabranjen", u dipolnoj aproksimaciji, vreme života atoma u metastabilnom stanju je relativno dugačko. Doprinos prirodnog širenja ukupnom profilu linije je reda 10^{-4} nm, te se smatra zanemarivim [71]. Raspodela intenziteta prirodno proširenog zračenja (profil linije) po učestanostima je Lorentz-ovog tipa i ima oblik:

$$I_L = I_0 \frac{\left(\frac{\gamma}{4\pi}\right)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{4\pi}\right)^2} , \quad (3.2.6.2)$$

gde je konstanta prigušenja $\gamma = \gamma_m + \gamma_n$, a γ_m i γ_n su širine gornjeg i donjeg stanja posmatranog prelaza, respektivno. Poluširina linije usled prirodnog širenja ima oblik [71]:

$$\Delta\lambda_N[\text{nm}] = 10^{-7} \frac{\lambda_{ik}^2}{2\pi c} \left(\sum_i A_{mi} + \sum_k A_{nk} \right) . \quad (3.2.6.3)$$

Iz prethodnog izraza se zaključuje da verovatnoće svih dozvoljenih prelaza sa nivoa m i n na nivoe i i k , utiču na konačnu vrednost prirodnog proširenja određene linije.

3.2.7 Instrumentalno širenje

Među svim, do sada navedenim uzrocima širenja, značajnu ulogu ima i uvek prisutno širenje usled karakteristika primenjenih detekcionih uređaja u eksperimentu. Profil linije nastale ovom vrstom širenja je simetričan, odgovara profilu Gauss-ove, ili Lorentz-ove raspodele (ili njihovoj kovoluciji u vidu Voigt-ovog profila, videti poglavlje 3.2.9) i nije podložan pomeranju. Od izuzetnog značaja je poznavanje tzv. instrumentalne poluširine, jer u nekim slučajevima ona može biti veća od poluširine spektralne linije ispitivanog elementa. Ukoliko je $I_i(\lambda)$ instrumentalni, a $I(\lambda)$ profil nastao drugim mehanizmima širenja, ukupni (izmereni, $I_m(\lambda)$) profil je konvolucija prethodna dva:

$$I_m(\lambda) = \int_0^{+\infty} I(\lambda + x) T(x) dx = \int_{-\lambda}^{+\infty} I(x) T(\lambda + x) dx . \quad (3.2.7.1)$$

Određivanje $I_m(\lambda)$ podrazumeva korišćenje spektrografa sa visokom moći razlaganja ($\lambda/d\lambda$), kada je instrumentalni doprinos širenju mali. Kada se formira ili modifikuje detekcioni sistem (poglavlje 2), uvek se mora pribeći određivanju vrednosti instrumentalne poluširine. To se postiže snimanjem profila linije čija je poluširina jako mala (primera radi, za kalibracione Hg/Ar/Ne lampe i Geissler-ove cevi poluširine linija su reda par pm). Uzak i simetričan profil takve linije je praktično prekriven od strane traženog instrumentalnog. Na ovaj način izmerena i određena vrednost instrumentalne poluširine se na odgovarajućoj talasnoj dužini oduzima od ukupnog profila ispitivane linije.

Instrumentalni profil opto-elektro detekcionog sistema zavisi od širine ulaznog (kod monohromatora i izlaznog) slita, efekata aberacije i difrakcije, kvaliteta podešenosti kompletnog optičkog detekcionog sistema i kvaliteta korišćene ICCD kamere.

3.2.8 Uticaj hiperfine strukture (HFS) i izotopskog efekta (IE) na oblik i centar linije

Efekti hiperfine strukture nastaju uticajem jezgra na elektronski omotač, a time i na emisioni i apsorpcioni spektar. Prema načinu nastanka mogu se podeliti u dve grupe:

- i. interakcijom nuklearnog magnetnog momenta sa magnetnim poljem nastalim usled kretanja elektrona,
- ii. interakcijom nuklearnog električnog kvadrupolnog momenta sa gradijentom električnog polja elektrona.

Magnetni moment jezgra je definisan sledećom relacijom:

$$\mu_I = g_I \mu_N I, \quad (3.2.8.1)$$

gde je g_I nuklearni (Landé-ov) bezdimenzioni faktor, μ_N [JK⁻¹] je nuklearni magneton¹², I je vrednost spina jezgra (tzv. izospin). Vrednost Landé-vog faktora se može odrediti metodom nuklearne magnetne rezonance (NMR), dok se vrednost spina izračunava za eksperimentalno utvrđen broj i pozicije komponenata HFS (zavisno od broja protona i neutrona, odnosno njihove parnosti). Dodatno cepanje energijskih nivoa (u odnosu na finu strukturu) je prouzrokovano interakcijom magnetnog momenta (μ_N) sa vremenski usrednjenim magnetnim poljem (B_J) koje kreiraju elektroni (svojim kretanjem i spinom). Energija takve interakcije je:

$$E_{IJ} = \mu_I B_J = g_I \mu_N I J, \quad (3.2.8.2)$$

gde je J ukupni moment impulsa elektrona. Odnos cepanja kod hiperfine i fine strukture je prevashodno određen odnosom magnetnih momenata jezgra i elektrona (μ_I/μ_S , respektivno) i reda je $\sim 10^3$.

Sabiranje spina jezgra (I) i ukupnog momeneta impulsa (J) daje novi kvantni broj $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$, koji određuje ukupni moment impulsa atoma. Selekciono pravilo predviđa iste moguće promene kao i za J (tj. $\Delta F = 0, \pm 1$), pri čemu je prelaz $F = 0 \leftrightarrow F = 0$ "zabranjen". Kao i u slučaju LS sprege [70], F ima $2I + 1$ vrednosti ($J + I, J + I - 1 \dots J - 1$) ili $2I + 1$

¹² Vrednost Bohr-ovog magnetona: $\mu_B = 1836 \mu_N$.

vrednosti ($I + J$ do $I - J$ za $J < I$). Vrednost I je 0 za parne, a $1/2$, $3/2$, $5/2$ i $7/2$ za neparne izotope.

Nuklearna električna kvadrupolna interakcija doprinosi hiperfinoj strukturi kada je prisutan kvadrupolni moment, kao i gradijent električnog polja elektrona ($I, J \geq 1$). Gradijent električnog polja je mera odstupanja od sferne simetrije raspodele elektrona. Ako ovo odstupanje nije veliko, kvadrupolni efekti se pojavljuju kao samo mali dodatak korekcije usled magnetnih interakcija (zbog asimetrije su više izraženi kod molekula). Hamiltonijan interakcije između jezgra i elektrona je u opštem slučaju [86]:

$$\hat{H} = \sum_k T^{(k)} M^{(k)}, \quad (3.2.8.3)$$

gde su $T^{(k)}$ i $M^{(k)}$ električni i magnetni (respektivno) sferični tenzorski operatori ranga k ($k \leq 2I, k \leq 2J$), koji predstavljaju doprinos ili elektrona (parna vrednost k) ili jezgra (neparna vrednost k). Hiperfina struktura energijskih nivoa atoma se definiše preko svojstvenih stanja ($^{13}m_F, I, J, F$). U prvoj aproksimaciji, gde su matični elementi hamiltonijana interakcije po stanjima sa različitim J vrednostima zanemarivi, doprinosi energije hiperfine interakcije između magnetnog dipola i električnog kvadrupola energijskom stanju elektrona su izraženi relacijom [86-88]:

$$E_{HFS} = E_J + E_M + E_E = E_J + \frac{ahK}{2} + \frac{3bh}{4} \frac{K(K+1) - 2J(I+1)J(J+1)}{I(2I-1)J(2J-1)}, \quad (3.2.8.4)$$

gde je E_J energija bez korekcije na interakciju sa jezgrom, E_M je energija magnetne dipolne interakcije sa jezgrom, E_E je energija električne kvadrupolne interakcije sa jezgrom, dok je $K = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$. Magnetna dipolna konstanta a je uslovljena orbitalnim i dipolnim interakcijama, što za elektron u stanju sa $l > 0$ rezultuje izrazom [86]:

$$a = -\frac{1}{h} \frac{\mu_0}{4\pi} \mu_B^2 \frac{2l(l+1)}{J(J+1)} g_l \langle r^{-3} \rangle_{nl}, \quad (3.2.8.5)$$

¹³ Projekcija ukupnog magnetnog momenta F na osu kvantovanja.

gde je μ_0 susceptibilnost u vakuumu, r je vektor položaja elektrona, $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$ je usrednjavanje po stanjima elektrona nl . Električna kvadrupolna konstanta b je definisana u obliku:

$$b = \frac{1}{h} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2J-1}{2J+2} \langle r^{-3} \rangle_{nl} Q, \quad (3.2.8.6)$$

gde je ϵ_0 dielektrična propustljivost vakuuma, a Q mera nuklearnog kvadrupolnog momenta. Položaji komponenata HFS se izračunavaju relacijom:

$$\Delta\nu_{HFS} = \frac{\Delta E_{FF'}}{h}, \quad (3.2.8.7)$$

gde je energijsko $\Delta E_{FF'}$ rastojanje između hiperfinskih nivoa sa ukupnim momentima F i $F' = F - 1$. Za slučaj relativističkog pristupa operatori $T^{(k)}$ i $M^{(k)}$ se dobijaju rešavanjem Dirac-ove jednačine za talasnu funkciju.

Izotopski efekat (IE) dovodi do veoma malih energijskih razlika između odgovarajućih elektronskih stanja različitih izotopa, masa m i M , usled čega su linije dva izotopa međusobno malo pomerene. Kod lakših elemenata, efekat nastaje usled same razlike u masama (ΔM) koja direktno utiče na vrednost Rydberg-ove konstante. Pomeraj talasnog broja (k) usled razlike ΔM je [83]:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta E}{E} = \frac{m\Delta M}{M^2}. \quad (3.2.8.8)$$

Samo s, kao i u manjoj meri, $p_{1/2}$ elektroni, imaju veću interakciju sa jezgrom, te se izotopski efekat prevashodno ispoljava kod prelaza u kojima se broj takvih elektrona menja. Može se evidentirati spektroskopskim uređajima sa visokom moći razlaganja. Izbegava se korišćenjem uzoraka sa jednim, određenim, izotopom. Rezultujuće IE cepanje je reda veličine do 0.01 cm^{-1} [83], pa ga je izuzetno teško precizno meriti u vidljivoj oblasti elektromagnetnog spektra zbog uticaja i ostalih, uvek prisutnih, efekata širenja na ukupnu širinu linije. Direktni prelazi između HFS nivoa rezultuju emisijom u radiofrekventnom (RF) ili mikrotalasnom delu spektra ($\lambda \approx 21 \text{ cm}$ kod atoma vodonika). HFS komponente i prisustvo IE u značajnoj meri doprinose oblikovanosti linije na niskim T_e i N_e .

Dominacijom spoljašnjih interakcija sa emiterom ta uloga se smanjuje. Treba napomenuti da raspodela HFS komponenata kao i uloga IE mogu dovesti do pomeranja "težišta" linije. Ovaj efekat je izraženiji u slučaju nesimetrične raspodele HFS komponenata i prisustva većeg broja izotopa.

3.2.9 Dekonvolucija i pomeraj profila spektralnih linija

Da bi se plazmeni parametri kao što su elektronska temperatura i koncentracija odredili pasivnim, spektroskopskim metodama, najčešće se analiziraju apsorpcioni, odnosno emisijski spektri koji mogu biti dominantno linijski ili kontinualni. Prednost pasivnih metoda je odsustvo perturbacije same plazme koje je prisutno kod aktivnih (npr. merenja sondama [89]). Spektralne linije mogu pripadati neutralima (atomima) ili jonima u zavisnosti od emitera. Na osnovu Boltzmann-ove raspodele populacije elektrona gornjeg nivoa (kvantnog stanja), intenzitet linije koji odgovara prelazu sa gornjeg (m) na donje (n) energijsko stanje je:

$$I_{mn} \sim N_m h \nu_{mn} A_{mn} = N_0 \frac{g_m}{g_n} h \nu_{mn} A_{mn} e^{-\frac{E_m}{k_B T}}, \quad (3.2.9.1)$$

gde je N_m koncentracija gornjeg nivoa, h je Planck-ova konstanta, g_m i g_n su statističke težine gornjeg i donjeg nivoa, respektivno, dok je faktor $1/k_B T$ u eksponentu tzv. Boltzmann-ov faktor. Na širenje, kao i sam oblik spektralne linije, mogu uticati brojni faktori od kojih je većina navedena u prethodnim poglavljima. Doprinosi učešća različitih mehanizama širenja se superponiraju u vidu konvolucije¹⁴, tj. konvolucione funkcije: $f = f_1 \circ f_2 \dots f_i$. Rezultujući profil, nastao konvolucijom Gauss-ovog $I_G(\lambda)$ i Lorentz-ovog $I_L(\lambda)$ profila, je Voigt-ovog tipa [57]:

$$I_V(\lambda) = I_G(\lambda) \circ I_L(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_G(\lambda') I_L(\lambda - \lambda') d(\lambda'), \quad (3.2.9.2)$$

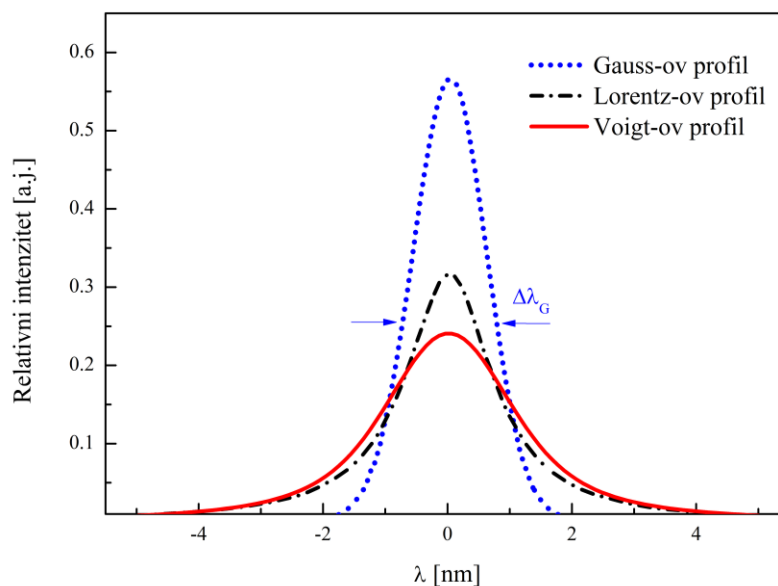
¹⁴ Za operaciju konvolucije važi: komutativnost $f_1 \circ f_2 = f_2 \circ f_1$; asocijativnost $f_1 \circ (f_2 \circ f_3) = (f_1 \circ f_2) \circ f_3$; asocijativnost pri množenju skalarom, kao i distributivnost $f_1 \circ (f_2 + f_3) = f_1 \circ f_2 + f_1 \circ f_3$.

gde je λ' rastojanje od centra linije talasne dužine (λ_0). Ukoliko su konvolucione funkcije isključivo jednog tipa (npr. Gauss-ovog) i rezultujući profil će biti istog tipa. Analitički oblik Voigt-ove funkcije dat je izrazom [90]:

$$I_V(x) = \frac{1}{\pi^{3/2}} \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_G^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{\left(\frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_G}\right)^2 + (x-y)^2}, \quad (3.2.9.3)$$

gde je $x = (v - v_0)/\Delta\lambda_G$ (v_0 je učestanost na centru linije), $\Delta\lambda_L$ i $\Delta\lambda_G$ su učestvujuća Lorentz-ova i Gauss-ova poluširina, respektivno. Voigt-ovi profili su dati tabelarno u [91], te se za njegove poznate vrednosti mogu, metodom dekonvolucije, izračunati pojedinačni doprinosi Gauss-ovog i Lorentz-ovog udela ukupnoj poluširini, znajući da su mehanizmi odgovorni za njihov nastanak statistički nezavisni. Na slici 3.2.9.1 je prikazan rezultat konvolucije Gauss-ove i Lorentz-ove funkcije.

U slučaju eksperimentalno snimljenih profila, prvo se vrši korekcija na kontinuum i određuje bazna linija [92,93], a potom se pristupa dekonvolucionoj proceduri, detaljnije objašnjenj u [91,94]. U slučaju da je jonski uticaj na širinu linije nezanemarljiv (češće za linije neutrala), asimetričan profil je neophodno aproksimirati $j_{A,R}(\lambda)$ funkcijom (izraz 3.2.2.1) [71,95,96].



Slika 3.2.9.1 Izgled Gauss-ove i Lorentz-ove funkcije, kao i konvolucionog (rezultujućeg) Voigt-ovog profila.

Pomeraj linija može nastati usled već pomenutih interakcija i može biti pozitivan (crveni) ili negativan (plavi). Postoji više eksperimentalnih metoda za određivanje pomeraja linije [97,71]. Najčešće se koristi metoda kojom se položaj maksimuma intenziteta linije meri u različitim vremenskim trenucima u razvoju plazme, pri kojima se vrednosti elektronske koncentracije razlikuju barem za red veličine. Pomeraj linije (d) je srazmeran vrednosti elektronske koncentracije, a faktor proporcionalnosti uključuje razlike samih pomeraja i koncentracija [97]:

$$d = \frac{\Delta d}{\Delta N_e} N_e, \quad (3.2.9.4)$$

pri čemu se pretpostavlja da se temperatura ne menja, ili je promena zanemarivo mala.

Striktniji pristup podrazumeva uzimanje u obzir i uticaj promene temperature na položaj maksimuma linije kod neizotermnih plazmi. Za tačnu vrednost pomeraja (d^*) potrebno je i istovremeno uključivanje informacija o vrednostima temperature i koncentracije i to u trenucima u kojima im se vrednosti razlikuju barem za red veličine ($N_{e2} \gg N_{e1}, T_2 \gg T_1$) [98]:

$$d^* = \frac{d_1(N_{e1}, T_1) - d_2(N_{e2}, T_2)}{1 - \frac{K(T_2) N_{e2}}{K(T_1) N_{e1}} \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}} N_e, \quad (3.2.9.5)$$

gde je $K(T, J, l)$ konstanta navedena u [99,100].

Pored navede procedure, moguće je utvrditi vrednost Stark-ovog pomeraja i analiziranjem pozicija centra linije na različitim radijalnim pozicijama [71] laserski-indukovane plazme. Ovo je ostvarivo korišćenjem metode bazirane na inverznoj Abel-ovoj transformaciji (poglavlje 3.5), a primenjeno pri određivanju pomeraja rezonantnih In I i In II 294.1 nm linija (poglavlje 3.8.2).

3.3 Uticaj samoapsorpcije na oblik profila spektralnih linija

Prilikom spektroskopskih merenja, linije mogu biti u manjoj ili većoj meri podložne samoapsorpciji. Ova pojava je karakteristična za visoko-temperaturne plazme i podrazumeva istovremenu emisiju i apsorpciju svetlosti. Razlog tome je dominantna nehomogenost oblasti plazme koja se posmatra. Javlja se u hladnijim regionima plazme (po ivicama, gde je elektronska koncentracija mnogo manja) i predstavlja poteškoću kada je u pitanju određivanje parametara linije, jer utiče na njen oblik. Ukoliko samoapsorpcija postoji, u centru će intenzitet linije biti mnogo manji nego na krilima, jer je na tom mestu verovatnoća za njeno pojavljivanje najveća. Međutim, veoma je teško proceniti samoapsorpciju posmatrajući jedino oblik profila linije [101]. Bezdimenziona veličina koja opisuje intenzitet samoapsorpcije je proizvod dužine sloja plazme (l) i apsorpcionog koeficijenta [90], tzv. *optička debljina*:

$$k_{\lambda}l = \frac{e^2 \lambda^2}{4\epsilon_0 m_e c^2} g_k f_{ki} N z(\lambda) l, \quad (3.3.1)$$

gde su m_e i e su masa i naelektrisanje elektrona respektivno, ϵ_0 dielektrična propustljivost vakuuma, c brzina svetlosti, λ talasna dužina apsorbovane svetlosti, g_k statistička težina gornjeg nivoa ($g = 2J + 1$), f_{ki} jačina oscilatora koja odgovara zadatom prelazu $k \rightarrow i$, N je koncentracija atoma koji se nalaze na i -tom (donjem) nivou, dok je $z(\lambda)$ normirani profil linije ($\int_{-\infty}^{+\infty} z(\lambda) = 1$). Ukoliko je $k_{\lambda}l \ll 1$, samoapsorpcija je zanemariva. Za $k_{\lambda}l \leq 1$ je prisutna i njeni efekti se mogu korigovati, dok je u slučaju $k_{\lambda}l \gg 1$ izrazito prisutna i proizvodi efekte koji se ne mogu korigovati. U relaciji (3.3.1) optička debljina je proporcionalna dužini l , a N jedini parametar koji ukazuje na stanje plazme, a ostale veličine su tablične vrednosti ili konstante. Iz toga se može zaključiti da se samoapsorpcija ne može zanemariti u slučaju kad su dimenzije plazme velike i kada je koncentracija donjeg stanja datog prelaza velika (kad se posmatraju linije radnog gasa i kada se posmatraju linije iz prelaza čije je donje stanje osnovno ili njemu blisko). Linije iz Lajmanove serije energijskog dijagrama vodonika su najpodložnije samoapsorpciji, dok su Balmerove u mnogo manjoj meri.

Postoji više metoda za analizu prisustva, kao i za korigovanje efekata samoapsorpcije. Jedan od njih je upoređivanje odnosa relativnih intenziteta (I) linija koje se nalaze u okviru istog multipleta. Metoda se ne može primeniti na singletnim linijama, odnosno vodonikovim i linijama koje potiču od vodoniku sličnih jona. Za dobro poznate odnose jačina linija¹⁵ (LS sprega) i pod pretpostavkom konstantne populisanosti gornjih (k) nivoa, smanjenje odnosa intenziteta najjače linije u odnosu na slabiju ukazuje na samoapsorpciju. Kako laserski-indukovana plazma najčešće ima relativno kratko vreme života (od nekoliko stotina ns do nekoliko μ s), prednost ove tehnike leži u mogućnosti snimanja linija istog multipleta u istom vremenskom trenutku, kao i snimku, jer su tada talasne dužine međusobno bliske. Potrebno je poznavati tablične vrednosti $g_k f$, gde je f jačina oscilatora data izrazom 3.1.1.8, gde se vidi da je jačina oscilatora direktno srazmerna verovatnoći prelaza spontane emisije. To praktično znači da se pristup sa LS kuplovanjem¹⁶ može izbeći ako postoji odgovarajuća baza pomenutih vrednosti za verovatnoće spontane emisije A_{ki} . U relaciji:

$$\left(\frac{I_1}{I_2}\right)_m = \left(\frac{A_1 g_1}{A_2 g_2}\right)_t \neq 1, \quad (3.3.2)$$

se vidi smisao održanja odnosa između merenih (m) i teorijski (t) dobijenih vrednosti intenziteta linija, kao i činjenica da taj odnos, u realnom slučaju, ne može biti jednak jedinici. U praksi, odstupanja mogu biti veoma značajna, čak i do 30% [103], ali to i dalje jednoznačno ne ukazuje na samoapsorpciju zbog postojanja kumulativnog efekta grešaka pri merenju, kao i grešaka verovatnoća prelaza u tabelarnim podacima, koje su ponekad male tačnosti (npr. klasa "D", $\sim 50\%$) [104]. Druga varijanta iste metode se zasniva na variranju koncentracije posmatranog emitera unutar istog multipleta. Odsustvo samoapsorpcije se potvrđuje ukoliko odnos intenziteta, a eventualno i širina linija, ostaje konstantan prilikom promene koncentracije elementa u uzorku [27].

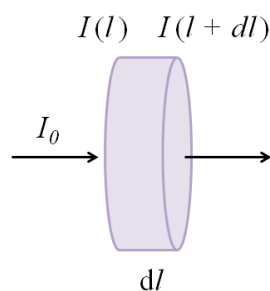
Najočigledniji efekat apsorpcije je promena u obliku linije, odnosno ograničenje intenziteta na manji ili jednak intenzitetu u slučaju zračenja apsolutno crnog tela (ACT).

¹⁵ Kvadrata amplitude matričnog elementa dipolnog momenta atoma [59].

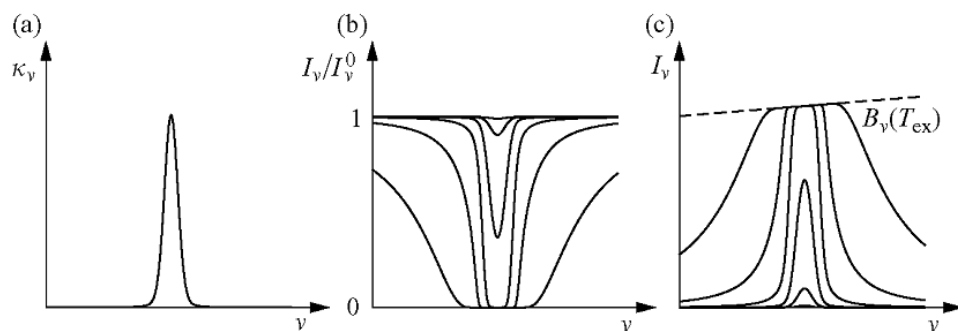
¹⁶ Veza između jačine oscilatora i jačine linije S [102]: $g_i f_{ik} = 1.499 \times 10^{-8} A_{ki} \lambda^2 g_k = 303.8 \lambda^{-1} S$, $\lambda = \lambda[\text{Å}]$.

Kada se dosegne nivo zračenja ACT, apsorpcija uravnotežuje (izjednači se) emisiju i dalje povećanje inteziteta nije moguće. Time je omogućena teorijska provera postojanja samoapsorpcije računanjem intenziteta linije u slučaju da je ona zanemarljiva (optički tanka plazma) integracijom emisivnosti po optičkoj osi. Ukoliko je intenzitet značajno manji od nivoa ACT samoapsorpcija je zanemarljiva [59,105].

Slede razmatranja u slučajevima uniformne i neuniformne plazme, sa posebnim osvrtom na neuniformnu, koja je ujedno i najčešći oblik laserom stvorenih plazmi. U slučaju uniformne raspodele koncentracije apsorbera (slika 3.3.1), doći će do povećanja intenziteta do ACT nivoa, kao i širenja linije. Ekstreman slučaj apsorpcije se javlja kod neuniformnih plazmi u vidu tzv. reverzala. Reverzal nastaje kao posledica izrazite apsorpcije u hladnijim (ivičnim) regionima plazme i karakteriše ga pojava “sedla” ili procepa u profilu linije [106,107]. Međutim, ovaj efekat u uslovima lokalne termodinamičke ravnoteže može da posluži za određivanje elektronske temperature bazirajući se na analizi profila linije [79,108,109].



Slika 3.3.1 Jednodimenzionalni slučaj apsorpcije zračenja u homogenoj sredini na rastojanju dl .



Slika 3.3.2 Uticaj samoapsorpcije na oblik linije za slučaj uniformne plazme [105]: (a) Voigt profil apsorpcionog koeficijenta (b) apsorpcioni profili pri porastu l , (c) emisijski profili pri porastu l .

Da bi celokupna slika bila jasnija treba početi analizu od elementarnih jednačina radijativnog transporta. Umesto zavisnosti od talasne dužine (λ), fizičke veličine će u izvođenju imati zavisnost od frekvencije (ν). Za najjednostavniji jednodimenzioni slučaj (slika 3.3.1) smanjenja intenziteta upadnog zračenja I_0 , na delu puta dl unutar homogene sredine koeficijenta apsorpcije k_ν , odgovarajući izraz je:

$$k_\nu I(l)dl = I(l) - I(l + dl) = -dI(l). \quad (3.3.3)$$

Posle integracije izraz postaje:

$$I(l) = I_0 e^{-k_\nu l}. \quad (3.3.4)$$

U slučajevima:

- $k_\nu l \ll 1 \Rightarrow$ razvoj u Taylor-ov red: $I(l) = I_0(1 - k_\nu l)$ - plazma je optički tanka;
- $k_\nu l \gg 1 \Rightarrow \lim_{k_\nu l \rightarrow \infty} I_0 e^{-k_\nu l} = 0$ - plazma je optički debela.

Koeficijent apsorpcije je definisan proizvodom preseka za apsorpciju $\sigma_\nu(i, k)$ i koncentracije donjeg stanja:

$$k_\nu = \sigma_\nu n(i). \quad (3.3.5)$$

Korišćenjem Einstein-ovog B koeficijentata za indukovanu emisiju i normalizovanog apsorpcionog profila linije z'_ν dobija se oblik profila sa slike 3.3.2-a [105]:

$$k_\nu = \frac{h\nu}{4\pi} B(k, i) n(i) z'_\nu. \quad (3.3.6)$$

Integracija po celokupnoj liniji daje:

$$\int_{line} \sigma_\nu d\nu = \frac{e^2}{4mc\epsilon_0} f_{ik} = \frac{h\nu}{4\pi} B(k, i). \quad (3.3.7)$$

Relacija 3.3.5 postaje:

$$\int_{line} k_\nu d\nu = \frac{e^2}{4mc\epsilon_0} n(i) f_{ik}. \quad (3.3.8)$$

Na slici (3.3.2-a) je apsorpcioni koeficijent predstavljen Voigt-ovim profilom, na (3.3.2-b) je apsorpcioni profil dat za različite vrednosti l . Za malo l , apsorpcioni profil je identičan profilu sa slike (3.3.2-a). Za dovoljno veliko l , sredina postaje optički debela u okolini centra linije, a sama linija se širi, pošto Voigt-ov profil ima široka krila, usled dominacije doprinosa Lorentz-ovog profila [91] (videti poglavlje 3.2.9).

Uvodi se pojam *ukupne apsorpcije*, koja je u suštini površina ispod apsorpcionog profila krive sa slike (3.3.2-b) [105]:

$$W = \int_{line} \left(1 - \frac{I(l)}{I_0}\right) dv = \int_{line} (1 - e^{-k_v l}) dv . \quad (3.3.9)$$

Sa povećanjem optičke debljine ukupna apsorpcija takođe raste. Kad sredina postane optički debela (u okolini centra linije, slika 3.3.2-b) tada ukupna apsorpcija sporije raste nego u slučaju optički tanke sredine.

Sličan tretman kao u jednačini 3.3.3 se može primeniti kad je sredina uniformna plazma, s tim što treba uključiti još i emisijski koeficijent (ε_v):

$$k_v I(l) dl = I(l) - I(l + dl) + \varepsilon_v dl = -dI(l) + \varepsilon_v dl . \quad (3.3.10)$$

Rešenje diferencijalne jednačine je sada:

$$I(l) = I_0 e^{-k_v l} + \frac{\varepsilon_v}{k_v} (1 - e^{-k_v l}) . \quad (3.3.11)$$

Izraz za emisijski koeficijent je:

$$\varepsilon_v = n(k) A_{ki} \frac{h\nu}{4\pi} z'_v , \quad (3.3.12)$$

pri čemu je pretpostavljeno da je emisijski normirani profil z'_v jednak apsorpcionom z'_v , odnosno da se vrši potpuna redistribucija frekvencije.

Kao i u jednačini 3.3.6, ukoliko se indukovana apsorpcija ne može zanemariti, važi [105]:

$$k_v = \frac{h\nu}{4\pi} [B(i, k)n(i) - B(k, i)n(k)] z'_v . \quad (3.3.13)$$

Uvođenjem izvorne (eng. *source*) funkcije $S = \varepsilon_\nu/k_\nu$, posle uvrštavanja jednačina 3.3.12 i 3.3.13, kao i korišćenja veze između koeficijenata za spontanu i indukovanu emisiju, dobija se:

$$S = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\frac{n(i)g(k)}{n(k)g(i)} - 1}. \quad (3.3.14)$$

Odnos populacija se može izraziti preko ekscitacione temperature, pa se pomoću definicije Planck-ovog zračenja crnog tela dobija Kirchhoff-ov zakon:

$$S = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT_{ex}}} - 1} \stackrel{\text{def}}{=} B_\nu(T_{ex}). \quad (3.3.15)$$

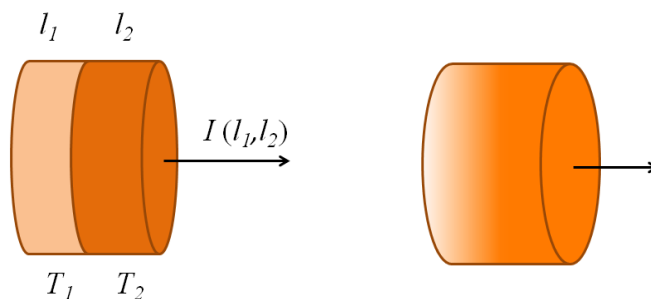
Kako je u slučaju plazme upadno zračenje zanemarivo ($I_0 \rightarrow 0$), tako će i intenzitet imati oblik:

$$I(l) = B_\nu(T_{ex})(1 - e^{-k_\nu l}). \quad (3.3.16)$$

Ako je optička debljina velika, intenzitet linije dostiže ACT nivo i ne prelazi ga (slika 1.2c).

Sve dosad navedene pretpostavke o homogenosti nisu u potpunosti dovoljne da okarakterišu tip plazme koji se javlja laserskom pobudom. Neka u plazmi postoje dve zone temperatura T_1 , T_2 ($T_1 > T_2$) i dužina l_1 , l_2 respektivno (slika 3.3.3). Neka su im jednaki apsorpcioni koeficijenti, što i jeste slučaj ukoliko je nivo i rezonantan. Sada će izraz za intenzitet biti:

$$I(l_1, l_2) = B_\nu(T_1)(1 - e^{-k_\nu l_1})e^{-k_\nu l_2} + B_\nu(T_2)(1 - e^{-k_\nu l_2}). \quad (3.3.17)$$



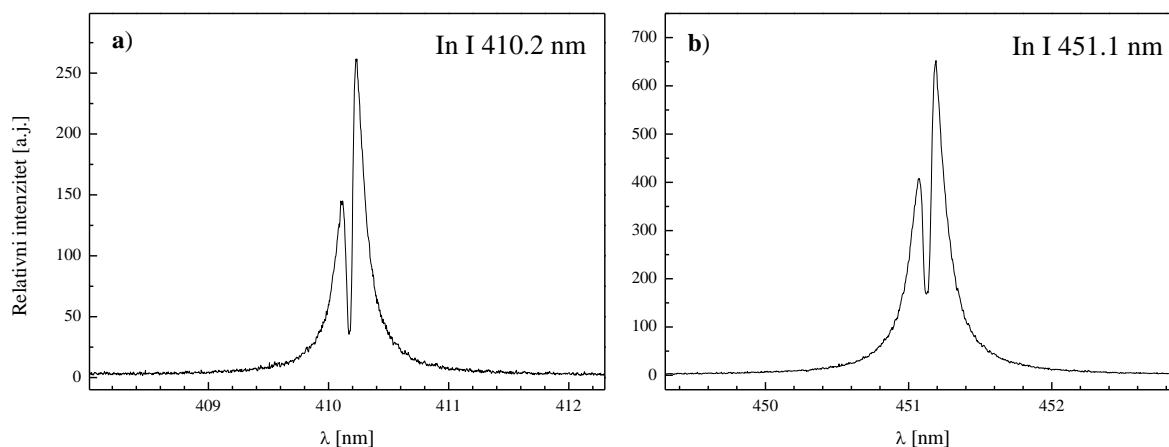
Slika 3.3.3 Modeli temperaturno nehomogene plazme: dvo-regionski model (levo) i model raspodele (desno).

U još opštijem slučaju, emisijski i apsorpcijski koeficijenti se menjaju duž pravca posmatranja. Pri postojanju temperaturnog gradijenata, relacija 3.3.10 se integriše:

$$I(l) = \int_0^l \varepsilon_v(l') e^{-t_v(l')} dl' + I_0 e^{-t_v(0)}, \quad (3.3.18)$$

gde je:

$$t_v(l') = \int_{l'}^l k_v(l'') dl''. \quad (3.3.19)$$



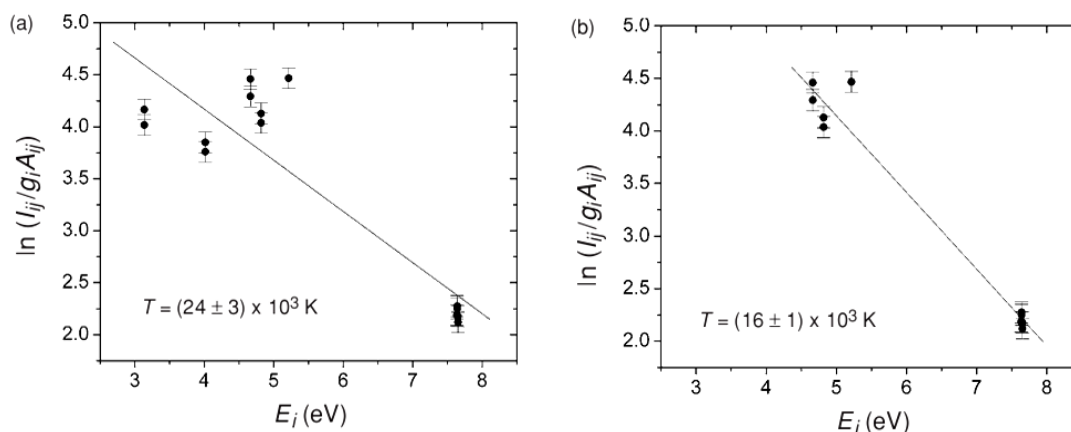
Slika 3.3.4 Pojava reverzala i crvenog pomeraja kod emisijskih profila dve rezonantne linije indijuma (In I 410.2 nm, $6s \ ^2S_{1/2} - 5p \ ^2P^0_{1/2}$ (slika a) i In I 451.1 nm, $6s \ ^2S_{1/2} - 5p \ ^2P^0_{3/2}$ (slika b)) u nehomogenoj plazmi na 200 Torr-a pritiska atmosfere vodonika, 400 ns posle završetka laserskog impulsa i 50 mJ izlazne energije lasera. Slika je preuzeta iz reference [84].

Efekti izrazite nehomogenosti u plazmi su prikazani na primeru dveju rezonantnih indijumovih linija (slika 3.3.4, poglavlje 3.8.2).

Poteškoće izazvane nehomogenošću i vremenskom promenljivošću parametara plazme tretira rad [110]. U radu se polazi od već pomenutog dvotemperaturnog modela plazme, pri čemu je pokazano da nehomogenost ima znatan uticaj na oblik profila linije, naročito u ranijim vremenskim trenucima stvorene LIBS plazme. Sličnu metodologiju, ali ovaj put sa modelom od 5 slojeva primenili su autori rada [111]. U istom radu se može naći mnoštvo referenci na tu temu. U radu [108] proučavane su karakteristike laserom kreirane

plazme tokom prvih 200 ns po završetku laserskog impulsa. Vrednost izmerene elektronske temperature je korigovana na osnovu rezultata simulacije samoapsorpcije linija.

Efekti samoapsorpcije se, dakle, mogu modelovati i korigovati, ali u najvećem broju slučajeva kvantitativne analize najpogodniji pristup je izbegavanje korišćenja linija podložnih samoapsorpciji. Na slici 3.3.5 je prikazan uticaj apsorbovanih linija na određivanje temperature u plazmi aluminijuma. Ukoliko se sve linije aluminijuma koriste za određivanje temperature, dobije se veliko odstupanje pojedinih tačaka od idealnog MNK (Metoda Najmanjih Kvadrata) fita, čime se dobija nepouzdana vrednost temperature. Izostavljanjem izrazito apsorbovanih (rezonantnih) linija, tačnost određivanja temperature je poboljšana.



Slika 3.3.5 Boltzmann-ov dijagram aluminijumovih linija iz aluminijumske legure (98% Al) [113]. Na slici (a) je dijagram pre izostavljanja najintenzivnijih dubletnih linija ($\lambda = 308.2 \text{ nm}, 309.3 \text{ nm}, 394.4 \text{ nm}, 396.1 \text{ nm}$), dok je na slici (b) korigovan dijagram.

Pored gore izloženog, poželjno je koristiti linije sa manjom verovatnoćom prelaza ($<1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$), pritom vodeći računa o odgovarajućem odnosu (kriterijuma) signal/šum, kako bi se zadržala tačnost merenja [112]. Dakle, rezonantne linije se mogu koristiti u slučaju niskih koncentracija emitera, dok su u slučaju visokih koncentracija pogodnije linije slabijeg intenziteta.

Ambijentalni uslovi takođe igraju značajnu ulogu na proširenje linija i samoapsorpciju. Gasna sredina služi kao medijum za hlađenje i ujedno konfinira plazmu sprečavajući njenu slobodnu ekspanziju u meri koja prevashodno zavisi od termalne

provodnosti samog gasa. O ovim problemima diskutovano je u [114] gde je samoapsorpcija izrazito smanjena, pa čak i eliminisana u slučaju spektroskopskih merenja bakarnih i aluminijumskih linija u argonovoj atmosferi na niskom pritisku (150 Torr). Uslovi fokusiranja laserskog snopa su takođe važni. U radu [115] je ustanovljeno da na atmosferskom pritisku postoji izraženija samoapsorpcija kada je fokus ispred mete, naspram pozicioniranja iza. Razlog tome je inicijalni proboj u gasnoj sredini, čime se formira azotova i kiseonička plazma koja apsorbuje deo preostalog laserskog impulsa i time smanjuje energiju koja stiže do mete.

Jedna od metoda za određivanje postojanja samoapsorpcije je upoređivanje odnosa intenziteta dve emisije linije koje potiču sa istog gornjeg energijskog nivoa, sa odnosom odgovarajućih verovatnoća prelaza. U odsustvu samoapsorpcije vrednosti pomenutih odnosa bi trebalo da su identične, u granicama grešaka. Za slučaj odnosa rezonantne i nerezonantne linije odnos intenziteta bi trebao biti proveren metodom limita optičke debljine na koji je ukazano u radovima [116-118]. Samoapsorpcija je znatno manje izražena u slučaju niskih koncentracija ispitivanog elementa u uzorku (element u tragovima), kao i malih dimenzija plazme [119], što je od značaja u slučaju kvantitativne analize.



Slika 3.3.6 Ilustracija principa vraćanja optičkog lika u plazmu radi provere njene optičke debljine metodom zadnjeg ogledala. Sijalica u ovom slučaju imitira plazmu.

Sve navedene metode se u manjoj ili većoj meri oslanjaju na teorijske proračune korišćenjem rezultata iz nekog određenog modela, ili računatih atomskih parametara (verovatnoće prelaza, populisanost nivoa, itd.). To je i razumljivo, s obzirom na kompleksnost i limite eksperimentalnih realizacija. Međutim, postoji jedna dobro poznata, relativno jednostavna i efikasna tehnika kako za utvrđivanje postojanja ili odsustva samoapsorpcije, tako i za mogućnost korekcije fizičkih uslova na uticaj samoapsorpcije.

Ona se svodi na vraćanje lika plazme u samu plazmu (slika 3.3.6) pomoću ogledala i poređenje tako dobijenih spektralnih intenziteta sa intenzitetima izmerenim u odsustvu ogledala. Ovaj pristup je u upotrebi već decenijama za širok spektar izvora plazme, između ostalog i u [103], dok je tek od nedavno primenjen i u slučaju laserski-kreirane plazme [120, 121]. Ograničavajući faktor metode predstavlja mogućnost prostorne izvodljivosti (u zavisnosti od geometrije samog eksperimenta) na šta je ukazano u [122].

Prednosti, mane, kao i mogućnosti za usavršavanje ove tehnike će biti diskutovane posle njene analize. Polazna tačka u pomenutoj tehnici je jednačina spektralne iradijance (1.16) određenog prelaza i data je u nešto drugačijem obliku od ranijeg [120]:

$$B_{\lambda}(\lambda) = \left(\frac{n_i A_{ki} hc}{4\pi\lambda_0} \right) z(\lambda) \frac{1 - e^{-k_{\lambda}^*(\lambda)l}}{k_{\lambda}^*(\lambda)}, \quad (3.3.20)$$

gde je B_{λ} spektralna iradijansa [$\text{W cm}^{-3} \text{sr}^{-1} \text{s}$], n_i je populisanost pobudjenog nivoa [cm^{-3}], A_{ki} je verovatnoća prelaza [s^{-1}] i k_{λ}^* je ukupni apsorpcioni koeficijent određen razlikom populacija gornjeg i donjeg nivoa [cm^{-1}].

Iz već pomenute Kirchoff-ove relacije (3.3.15) u slučaju zračenja, kad postoji LTR (poglavlje 3.4), uočava se veza između apsorpcionog i emisionog koeficijenta:

$$\varepsilon_{\lambda} = k_{\lambda} B_{\lambda} = \sigma(\lambda) n(i) B_{\lambda}. \quad (3.3.21)$$

Ako je stimulisana emisija zanemariva, što i jeste najčešći slučaj za najveći broj prelaza, tada se koeficijent k_{λ}^* može zameniti sa k_{λ} . Integracijom jednačine 3.3.20 po talasnim dužinama, korišćenjem veze između Einstein-ovih koeficijenata i jačina oscilatora, kao i uvrštavanjem Boltzmann-ovog odnosa populisanosti nivoa uz pretpostavku postojanja LTR-a, dobija se standardni izraz za termalnu emisiju [83,105,120]:

$$I = B_{\lambda_0}(T) \int_{line} (1 - e^{-k_{\lambda}l}) d\lambda, \quad (3.3.22)$$

gde je $B_{\lambda_0}(T)$ - iradijansa zračenja ACT na temperaturi T , a $\int_{line} (1 - e^{-k_{\lambda}l}) d\lambda$ je ukupna apsorpcija (relacija 3.3.9).

U ekstremnim slučajevima je:

- $k_\lambda l \ll 1 \rightarrow B = B_{\lambda_0}(T) \int_{line} k_\lambda l$ - linearna zavisnost (samoapsorpcija je zanemariva)
- $k_\lambda l \gg 1 \rightarrow B = B_{\lambda_0}(T)$ - efekti koji se ne mogu korigovati (nivo ACT)

Deljenjem i množenjem jednačine 3.3.20 sa l , ona postaje:

$$B_\lambda(\lambda) = \left(\frac{N_i A_{ki} hc}{4\pi\lambda_0} \right) z(\lambda) \frac{l}{K_\lambda}, \quad (3.3.23)$$

gde je K_λ korekcionni faktor [71, 120]:

$$K_\lambda = \frac{k_\lambda l}{1 - e^{-k_\lambda l}}. \quad (3.3.24)$$

Profil linije, koja je samoapsorbovana, se može korigovati množenjem sa K_λ . Eksperimentalno se ovaj faktor može odrediti računanjem odnosa profila linija snimljenih sa i bez ogledala, uz uračunat doprinos kontinuuma, kao i gubitaka (G) na elementima optičkog sistema (refleksija ogledala, sočiva i odstupanja od optičke ose). Naravno, treba imati u vidu da dužina plazme l mora biti višestruko manja od fokalne dužine sočiva, što je i zadovoljeno u eksperimentu. Uvode se i sledeće veličine [71,120]:

- Odnos posmatranih profila:

$$R_\lambda = \left(\frac{I_2}{I_1} \right)_\lambda = 1 + G e^{-k_\lambda l}, \quad (3.3.25)$$

- Doprinos kontinuuma ($k_\lambda = 0$):

$$R_c = \left(\frac{I_{2c}}{I_{1c}} \right)_\lambda = 1 + G. \quad (3.3.26)$$

- Doprinos kontinuma intenzitetu se može odrediti na krilima linije (pri čemu je greška veća) ili, ako za to ima uslova, snimiti liniju u ranijem trenutku evolucije plazme, kada je poluširina linije nekoliko puta veća od posmatrane u kasnijem trenutku. Iz predhodne dve jednačine se dobija:

$$k_\lambda l = \ln \frac{R_c - 1}{R_\lambda - 1}. \quad (3.3.27)$$

Korekcionni faktor tada postaje:

$$K_\lambda = \ln \frac{\frac{R_c - 1}{R_\lambda - 1}}{1 - \frac{R_\lambda - 1}{R_c - 1}}. \quad (3.3.28)$$

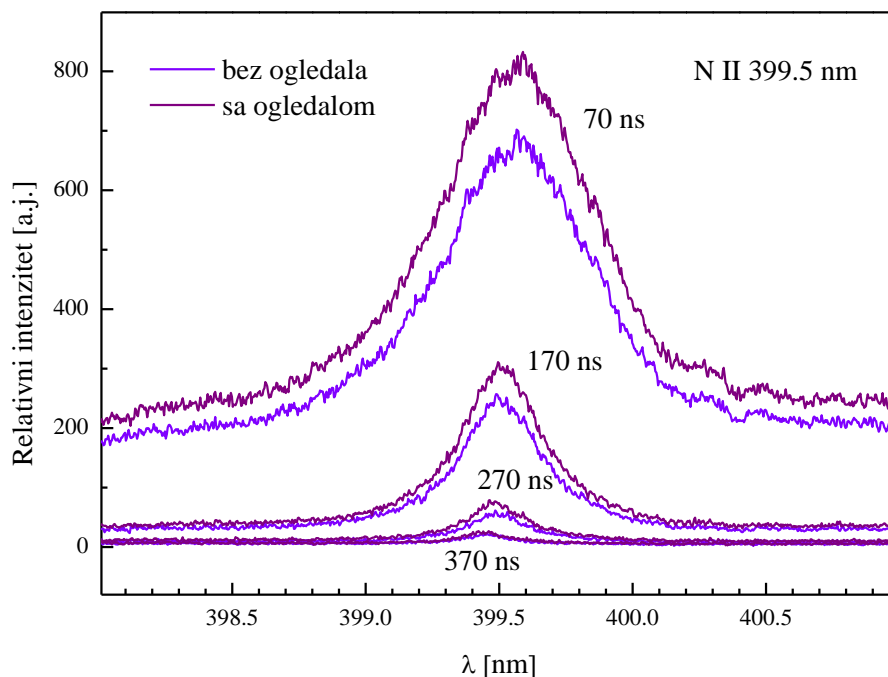
Greška metode je:

$$\frac{\Delta K_\lambda}{K_\lambda} \cong \frac{\Delta \ln \frac{R_c - 1}{R_\lambda - 1}}{\ln \frac{R_c - 1}{R_\lambda - 1}} = \frac{1}{\ln \frac{R_c - 1}{R_\lambda - 1}} \frac{\Delta \frac{R_c - 1}{R_\lambda - 1}}{\frac{R_c - 1}{R_\lambda - 1}}. \quad (3.3.29)$$

Kako $e^{k_\lambda l}$ raste mnogo brže od $k_\lambda l$, eksperimentalne greške (nastale od R_c i R_λ) pri određivanju K_λ nemaju značajniji doprinos. Korekcionni faktor se određuje za svaku bočnu poziciju lika spektralne linije. Shodno tome, bočni položaj originalnog lika (horizontalna osa kursora) se množi njemu odgovarajućom korekcijom. Posle ove procedure (ukoliko je za njom bilo potrebe), se može vršiti metod inverzne Abel-ove transformacije, koja omogućava izračunavanje radijalnih raspodela intenziteta zračenja, odnosno intenziteta iz unutrašnjosti plazme.

Testiranja metode su vršena u vazduhu (bez komore) na atmosferskom pritisku. Cilj je bio identifikovanje intenzivne azotove jonske N II linije na 399.5 nm i provera na samoapsorpciju. Nađeno je odsustvo značajnije samoapsorpcije, a neki od profila snimljenih sa i bez upotrebe zadnjeg ogledala prikazani su na slici 3.3.7. Treba napomenuti da su sve korekcije vršene za integralni režim snimanja, kojim se može steći zadovoljavajući uvid u efekat samoapsorpcije.

Međutim, kao što je već i napomenuto ranije u tekstu, ukoliko je neophodno poznavanje parametara duž plazmenog radijusa, korektna procedura podrazumeva korišćenje inverzne Abel-ove transformacije (poglavlje 3.5). Uslov za njeno sprovođenje je odsustvo samoapsorpcije ili izvršena korekcija na odgovarajućem *image* fajlu (svaki bočni profil ponaosob). Tek posle svih neophodnih korekcija, zbog uticaja detekcionog sistema, moguće je korigovati ove fajlove i na samoapsorpciju, čime se ostvaruje preduslov za pouzdanu dijagnostiku laserski-indukovane plazme.



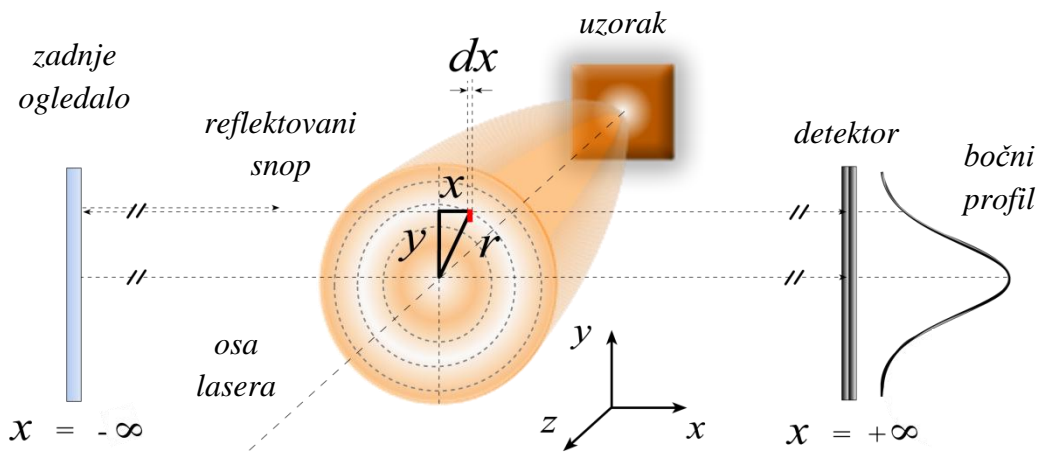
Slika 3.3.7 Profili N II (399.5 nm) linije na atmosferskom pritisku snimljeni u različitim vremenskim trenucima. Snimani su sa i bez upotrebe zadnjeg ogledala. Efekti samoapsorpcije su zanemarivi na gotovo svim snimcima. Moguće je uočiti i pojavu Stark-ovog pomeraja ukoliko se uporede snimci početnog (70 ns) i krajnjeg (370 ns) trenutka posmatranja.

U slučaju kada se dimenzije plazme ne mogu precizno odrediti, kao i postojanja nehomogenosti u plazmi, može se primeniti alternativna procedura objašnjena u [123]. Metod se zasniva na manipulaciji tzv. bočnim profilima koji nastaju kao rezultat snimanja spektralne linije ICCD kamerom. Bočni profil, $F(y)$, predstavlja niz intenziteta (y) snimljenih po vertikali ICCD čipa na fiksiranoj talasnoj dužini (λ). Ukoliko se pretpostavi aksijalna (po z osi) simetrija plazme, kao i optički tanka plazma, bočni profil (slika 3.3.8) se može odrediti Abel-ovom transformacijom radijalne (parametar je poluprečnik r) emisione funkcije $\varepsilon(r)$ [124]:

$$F(y) = 2 \int_y^{+\infty} \frac{\varepsilon(r)r}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr . \quad (3.3.30)$$

U obrnutom slučaju, ukoliko je poznata vrednost bočnog profila, emisiona funkcija se može odrediti metodom inverzne Abelove transformacije (videti poglavlje 3.5). Pre

spovođenja inverzne Abel-ove transformacije, neophodno je izvršiti proveru spektralne linije na samoapsorpciju snimanjem bočnih profila bez (F_1) i sa upotrebom zadnjeg ogledala (F_2).



Slika 3.3.8 Šematski prikaz eksperimentalne postavke koja omogućava utvrđivanje i eventualne korekcije efekata samoapsorpcije. Detektor i zadnje ogledalo su pozicionirani tako da je na njihovom mestu vrednost emisione funkcije $\varepsilon(r) = 0$. Treba napomenuti da su apsorpcione zone (hladniji regioni) na obodima plazme sa slike.

Uvođenjem apsorpcione funkcije $k(r)$, koja odgovara koeficijentu prigušenja (redukuje intenzitet emisije po Lambert-Beer-ovom zakonu), dobija se izraz:

$$dF_1(y) = \varepsilon(r) \exp\left(-\int_x^{+\infty} k(r) dx\right) dx. \quad (3.3.30)$$

Eksponencijalni član u predhodnom izrazu se može predstaviti pomoćnom komplementarnom *error* funkcijom $\operatorname{erfc}(x, y)$ [125,123], posle čega se dobija:

$$dF_1(y) \approx \varepsilon(r)[1 - \operatorname{erfc}(x, y)]dx = \varepsilon(r)\{1 - [C(y) - \operatorname{erf}(x, y)]\}dx, \quad (3.3.31)$$

gde je $C(y) = \int_0^{+\infty} k(r)dx$ konstanta koja odgovara polovini ukupne optičke debljine duž linije posmatranja, a $\operatorname{erf}(x, y)$ je regularna Gauss-ova *error* funkcija [125].

Posle integraljenja i primene osobina parnih i neparnih funkcija, konačan izraz za bočni profil postaje:

$$F_1(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(r) dx [1 - C(y)] = F_0(y) [1 - C(y)]. \quad (3.3.32)$$

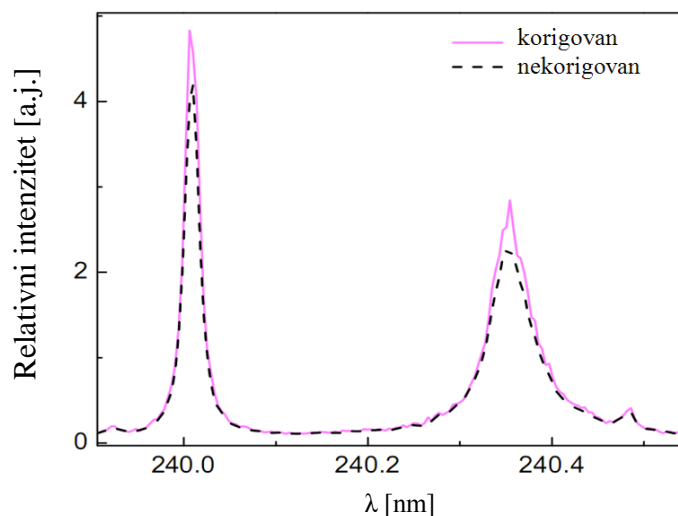
Član $F_0(y)$ je vrednost intenziteta u slučaju zanemarive samoapsorpcije. Analogno predhodnom izrazu, uz uzimanje u obzir i efekata optičkih gubitaka (G), kao i transmisiona funkcije $T(y) = \exp\left[-\int_{-\infty}^{+\infty} k(r) dx\right]$, vrednost bočnog profila u duplom prolazu će biti:

$$F_2(y) = F_1(y)[1 + G(y)]. \quad (3.3.33)$$

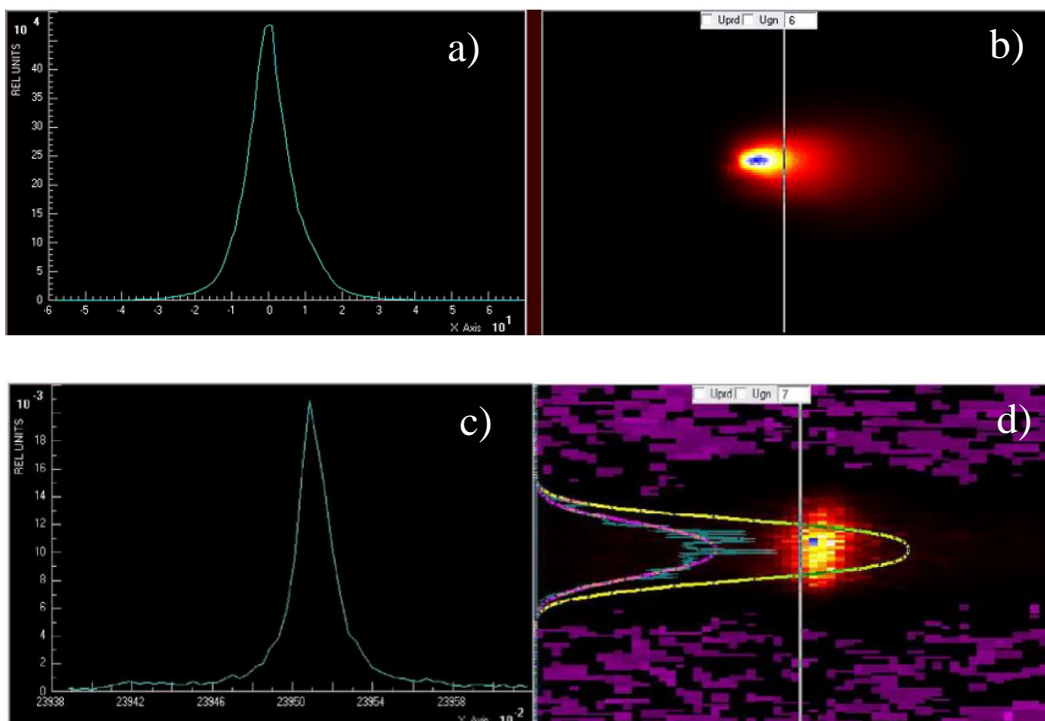
Ukoliko je moguće korigovati samoapsorpciju ($C(y) \ll 1$), konačan izraz za bočni profil koji odgovara slučaju njenog odsustva je:

$$F_0(y) = 2F_1(y) \left[1 + \frac{F_2(y) - F_1(y)}{GF_1(y)} \right]^{-1}. \quad (3.3.34)$$

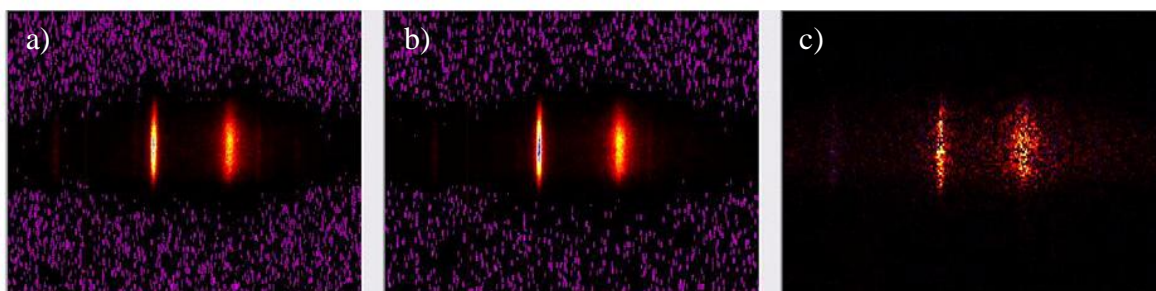
Izgled eksperimentalnog i korigovanog spektra 240.01 nm i 240.33 nm Cu II linija prikazan je na slici 3.3.9. Na slici 3.3.10 su prikazani lik plazme bakra i lik 240.01 nm Cu II linije, zajedno sa njihovim bočnim profilima na datoj poziciji kursora (vertikalne linije). Oduzimanje intenziteta likova linije snimljenih sa i bez ogledala se vidi na slici 3.3.11.



Slika 3.3.9 Izmereni i korigovani profili 240.01 nm i 240.33 nm Cu II linija. Slika je preuzeta iz [123].



Slika 3.3.10 Snimljeni lik bakarne plazme (b) u redukovanoj atmosferi vazduha (50 Torr) u nultom redu. Bočni profil (a) odgovara raspodeli intenziteta zračenja na poziciji vertikalne linije (b). Vertikalna linija označava mesto posmatranja ($z = 1.4$ mm) u odnosu na bakarni uzorak koji se nalazi sa leve strane. Snimljeni lik 240.01 nm Cu II linije u redukovanoj atmosferi vazduha (c). Bočni profil (a) odgovara raspodeli intenziteta zračenja na poziciji vertikalne linije sa slike (d). Trenutak posmatranja: 70 ns. Vreme trajanja akvizicije: 1 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 35$ mJ, $f = 1$ Hz. Slika je preuzeta iz [123].



Slika 3.3.11 Linije Cu II na 240.01 nm ($4s \ ^1D_2 - 4p \ ^3P_1^0$) i 240.33 nm ($4p \ ^3P_2 - 5s \ ^3D_3$) snimljene bez (a) i sa prisustvom zadnjeg ogledala (b). Njihova razlika u intenzitetima odgovara doprinosu zadnjeg ogledala (c). Slika je preuzeta iz [123].

Na kraju, treba sumirati prednosti i dati kritički osvrt na trenutne nedostatke ove metodologije zajedno sa razmatranjem mogućnosti za njeno unapređenje. Rezime opsežnog zaključka datog u radu [120], biće i na ovom mestu delimično naveden.

Prednosti:

- Omogućava veoma brzu proveru efekata samoapsorpcije bez potrebe za menjanjem koncentracije uzorka ili računanjem kalibracione krive koncentracije;
- Postoji mogućnost praćenja evolucije optičke debljine u plazmi;
- Efekti usled gubitka na sočivima i ogledalu se mogu korigovati iz odnosa nivoa kontinuuma snimljenog sa i bez ogledala;
- Efekti samoapsorpcije se (osim za $k_{\lambda}l \gg 1$) mogu korigovati, a doprinos kontinuuma odrediti sa krila linije;
- Tačke koje značajno odstupaju sa fita na Boltzmann-plotu se mogu lako identifikovati.

Trenutni nedostaci:

- Plazma ima brzu ekspanziju; vreme za koje svetlost pređe put do ogledala i nazad nije zanemarivo u slučaju većih rastojanja u postavci eksperimenta (≥ 60 cm);
- U slučaju izrazitih temperaturnih nehomogenosti, najintenzivnije linije mogu biti podložne reverzalu, koji može ostati neprimećen ukoliko se koristi spektrograf niske moći razlaganja;
- Gubici u intenzitetu reflektovanog lika, prouzrokovani karakteristikama korišćenih optičkih komponenti, mogu biti izuzetno veliki.

3.4 Lokalna termodinamička ravnoteža (LTR)

Procesi koji se odvijaju u plazmama se u opštem slučaju mogu podeliti na radijativne i sudarne. Pod radijativne procese spadaju vezano-vezani prelazi, rekombinacija i fotojonizacija, dok su mogući sudarni procesi: ekscitacija, deekscitacija, jonizacija, trojna rekombinacija, dvoelektronska rekombinacija, autojonizacija itd. (tabela 1.2.1, [41]).

Termodinamička ravnoteža (TR) podrazumeva potpuni balans [59,126] između pomenutih procesa. Drugim rečima, brzinski koeficijenti za određen proces i njemu suprotan proces (sudarna ekscitacija/deekscitacija) trebalo bi da su jednaki. Pojam termodinamičke temperature, preduslova za ravnotežu, se odnosi na sistem u kome su mere srednje energije za svaki stepen slobode (rotaciono/vibracione, ekscitacione, elektronske, jonske i temperature neutrala) jednake.

Kako je pokretljivost elektrona, usled male mase, veća od ostalih čestica u plazmi, doprinos sudarnih procesa elektrona je dominantan u ostvarivanju ravnoteže. U slučaju da je termodinamička ravnoteža postignuta, ispunjen je uslov da se na sisteme čestica (npr. elektrona, mada to mogu biti i pobuđeni atomi) u plazmi mogu primeniti sledeće jednačine statističke fizike (ravnotežni zakoni):

i. Maxwell-ova raspodela slobodnih elektrona po brzinama:

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_e v^2}{2k_B T_e}}, \quad (3.4.1)$$

gde je m_e masa elektrona, k_B je Boltzmann-ova konstanta, T_e je elektronska temperatura;

ii. Boltzmann-ova raspodela broja pobuđenih atoma (N_m) po energijskim nivoima m :

$$\frac{N_m}{N_0} = \frac{g_m}{g_0} e^{-\frac{E_m}{k_B T_e}}, \quad (3.4.2)$$

gde je N_0 [m⁻³] broj atoma u osnovnom stanju, a g_m i g_0 su statističke težine nivoa m i osnovnog stanja, respektivno ($g_i = 2J_i + 1$, J_i - unutrašnji kvantni broj). E_m [J] je energija

nivoa m . Kako je ukupna koncentracija pobuđenih atoma jednaka sumi koncentracija atoma na svim nivoima, faktor normiranja se tretira kao tzv. particiona funkcija:

$$U_0 = \sum_m g_m e^{-\frac{E_m}{k_B T_e}} \approx g_0 e^{-\frac{E_0}{k_B T_e}}. \quad (3.4.3)$$

iii. Saha jednačina koja predstavlja odnos između populisanosti energijskih nivoa uzastopnih jonizacionih stanja (N_{z+1}, N_z):

$$N_e \frac{N_{z+1}}{N_z} = 2 \frac{U_{z+1}}{U_z} \frac{(2\pi m_e k_B T_e)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{E_i - \Delta E}{k_B T_e}}, \quad (3.4.4)$$

gde su U_{z+1} i U_z particione funkcije uzastopnih jonizacionih stanja, E_i je jonizaciona energija nižeg jonizacionog stanja, a ΔE korekcija usled interakcija u plazmi.

iv. Planck-ova raspodela intenziteta zračenja u funkciji učestanosti ν :

$$I_P(\nu) = \frac{2h\nu^3 n^2}{c^2} \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^{-1}, \quad (3.4.5)$$

gde je n indeks prelamanja sredine.

Stanje termodinamičke ravnoteže može se kompletno ostvariti isključivo u zvezdanim plazmama visoke temperature i koncentracije. U slučaju laboratorijskih plazmi, znatno manjih dimenzija, usled radijativnih gubitaka dolazi do odstupanja od Planck-ove raspodele i može se govoriti o stanju lokalne termodinamičke ravnoteže (LTR). Planck-ova raspodela se u stanju LTR zamenjuje Kirchoff-ovom (jednačina 3.3.15 iz poglavlja o samoapsorpciji). Međutim, i u ovom slučaju Maxwell-ova i Saha-Boltzmann-ova raspodela dobro opisuju sistem u kome su elektronska (T_e) i ekscitaciona temperatura (T_{exc}) jednake. Stanje LTR se postiže ukoliko su sudarni procesi barem za red veličine dominantniji (brojniji) u odnosu na radijativne. U slučaju da se radijativni procesi ne mogu zanemariti, uvodi se koncept parcijalne LTR (pLTR) [127], koja važi samo do određenog energijskog nivoa. Svako dalje značajnije odstupanje od ravnotežnog stanja ima za posledicu da su elektronska i temperatura težih čestica izrazito različite i takvi sistemi se moraju tretirati

uvođenjem brzinskih (eng. *rate*) koeficijenata za aktuelne procese pri računanju populisanosti nivoa.

U laserski-indukovanim plazmama je $T_e \approx T_{exc}$, što podrazumeva zanemarivu perturbaciju od strane teških čestica [128]. Postojanje LTR je izuzetno važno za određivanje parametara plazme, kako za izvođenje analitičkih zaključaka, tako i za modeliranje procesa koji se unutar nje odvijaju. Da bi se postojanje LTR eksperimentalno verifikovalo, neophodno je detaljno ispitati karakteristike same plazme. U naredna dva poglavlja (3.4.1 i 3.4.2) biće opisani neophodni i dodatni kriterijumi važenja stanja LTR u slučaju homogenih/nehomogenih i stacionarnih/nestacionarnih plazmi.

3.4.1 Neophodni ravnotežni kriterijumi

Da bi stanje LTR bilo ostvarivo, koncentracija elektrona u plazmi treba da bude dovoljno velika. Odgovarajući kriterijum određuje potrebnu minimalnu (kritičnu) vrednost elektronske koncentracije N_e^{min} [m^{-3}] i naziva se još i McWhirter-ovim kriterijumom, koji se izražava relacijom [129,79]:

$$N_e^{min} > 1.6 \cdot 10^{18} \sqrt{T} (\Delta E_{mn})^3, \quad (3.4.1.1)$$

za dato $T(K)$, gde je ΔE_{mn} [eV] vrednost najveće energijske razlike između uzastopnih nivoa. Ukoliko postoji potreba za većom preciznošću i kvantnomehaničkim korekcijama, uvođenjem empirijskog bezdimnzionog Gaunt-ovog faktora [130] \bar{G} , dobija se poznati stroži Hey-ev kriterijum [131]:

$$N_e^{min} > \frac{2.55 \cdot 10^{17}}{\bar{G}} \sqrt{T} (\Delta E_{mn})^3. \quad (3.4.1.2)$$

U slučaju laserski indukovane-plazme, koja može biti nehomogena i nestacionarna, određivanje minimalne (kritične) elektronske koncentracije se smatra neophodnim, ali ne i dovoljnim uslovom [128,132]. Naime, čak i ukoliko je kriterijum za N_e ispunjen, to i dalje ne pruža informaciju da li je plazma dominantno u jonizacionoj ili rekombinacionoj fazi. Relativni odnosi populacija atoma sa nivoa i (N_i), kao i jona na pobuđenom nivou j (N_j^+)

dobijeni eksperimentalno (iz Boltzmann-ove raspodele) i teorijski (računato Saha jednačinom) bi u slučaju LTR trebali da budu jednaki:

$$\left(\frac{N_i}{N_j^+}\right)_B = \left(\frac{N_i}{N_j^+}\right)_S. \quad (3.4.1.3)$$

Iz navedenog sledi da bi svaka eksperimentalno određena vrednost elektronske koncentracije trebalo da, ukoliko je to moguće, bude verifikovana i Saha jednačinom. Sa opadanjem elektronske koncentracije, dominiraće broj spontanih emisija, što dovodi do radijativnih gubitaka i odstupanja od stanja LTR. Na atmosferskom pritisku laserski-indukovana plazma sa uzorkom metala, kao mete, najčešće ispunjava neophodni kriterijum. U slučaju niskih pritisaka ambijentalnog gasa, prisutna je brza ekspanzija plazme i tada postoje veliki gradijenti koncentracije, te je neophodan dodatni oprez [128].

3.4.2 Dodatni ravnotežni kriterijumi

Ukoliko je plazma homogena, ali pak postoji odstupanje od stacionarnih uslova (pri npr. nagloj ekspanziji), mora se razmotriti i vreme relaksacije plazme τ_{rel} . Vreme relaksacije je parametar koji opisuje vreme potrebno da se uspostavi ravnoteža između ekscitacionih i jonizacionih procesa. Da bi uslovi LTR bili zadovoljeni, τ_{rel} bi trebalo da bude mnogo manje od karakterističnih vremenskih promena temperature [133,128]:

$$\left| \frac{T(t + \tau_{rel}) - T(t)}{T(t)} \right| \ll 1 \quad (3.4.2.1)$$

i elektronske koncentracije:

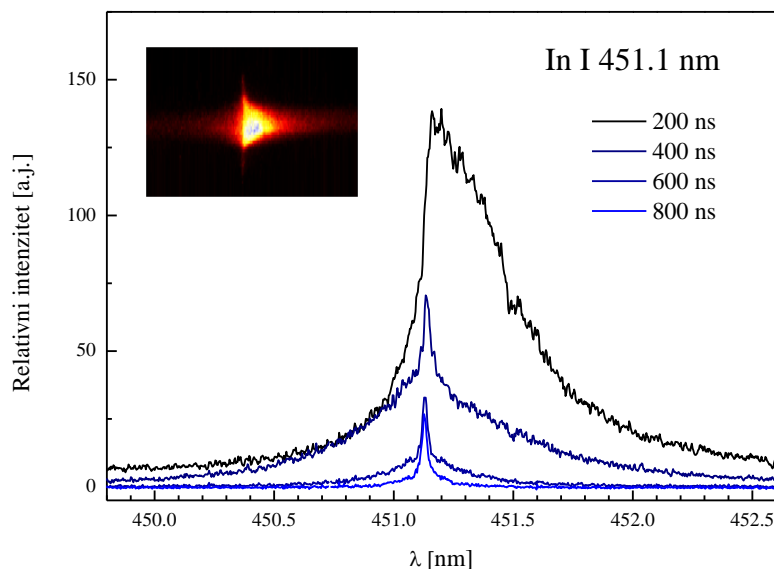
$$\left| \frac{N_e(t + \tau_{rel}) - N_e(t)}{N_e(t)} \right| \ll 1. \quad (3.4.2.2)$$

Vreme uspostavljanja LTR je uslovljeno vremenom trajanja najsporijeg procesa u relaciji ravnoteže [128]. Taj proces je sudarna ekscitacija na prvi pobuđeni nivo rezonantnog prelaza [133,134] i direktno određuje vreme relaksacije sistema:

$$\tau_{rel} = \frac{6.3 \cdot 10^4}{N_e f_{nm} \bar{G}} \Delta E_{mn} \sqrt{k_B T} e^{\frac{\Delta E_{mn}}{k_B T}}, \quad (3.4.2.3)$$

gde je f_{nm} jačina oscilatora za apsorpciju.

U praktičnom smislu, u toku eksperimenata, vreme eksponiranja (akvizicije, tj. sakupljanja podataka) detekcionog sistema za spektroskopska merenja bi trebalo da bude uporedivo sa vremenom relaksacije. Dodatna verifikacija se vrši upoređivanjem snimljenih profila linija na početku i kraju vremena akvizicije. Time bi se utvrdila eventualna značajnija odstupanja intenziteta (a i kompletnog oblika profila linije) koja značajnije premašuju nivo fluktuacije usled nereproducibilnosti od "pucnja" do "pucnja". Različiti supreponirani profili jedne te iste linije mogu ukazati na nehomogenost plazme (višestrukne emisione zone), kao i na različite promene u dinamici plazme do kojih je došlo u toku dužeg vremena eksponiranja. Ako postoje, takva odstupanja ukazuju na potrebu za smanjenjem vremena ekspozicije ili pronalaženjem adekvatnijeg prostorno/vremenskog intervala za snimanje.



Slika 3.4.2.1 Profili In I 451.1 nm linije na pritisku vodonika od 6 650 Pa (50 Torr) u plazmi indijuma snimljeni u različitim vremenskim trenucima. Mesto posmatranja: $z = 0.6$ mm. Trajanje akvizicije: 10 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 35$ mJ, $f = 1$ Hz. U ranoj fazi (200 ns) je karakteristična asimetrija najverovatnije prouzrokovana jonskim efektima širenja. U kasnijoj fazi (400 i 600 ns) je prisutna emisija iz plazmenih regiona različitih elektronskih temperatura, što ukazuje na izrazitu nehomogenost.

Izrazita nehomogenost u laserski-indukovanoj indijumovoj plazmi u atmosferi vodonika je prikazana na slici 3.4.2.1. Može se uočiti da su snimci rezultat superpozicije dominantno kontinualne i diskretne emisije In I linije na 451.1 nm. Ova pojava je naročito izražena u prvih nekoliko stotina ns.

Za slučaj nehomogene i nestacionarne plazme, gde su izraženi i prostorni gradijenti elektronske koncentracije, moraju se u razmatranje uključiti procesi difuzije čestica. Uvodi se parametar difuzione dužine δ (atoma ili jona) za koju važi:

$$\delta = \sqrt{D \cdot \tau_{rel}}, \quad (3.4.2.4)$$

gde je $D[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$ koeficijent difuzije [134], a time i dodatni prostorni kriterijumi (za položaj q , gde je q funkcija koordinata x, y, z) ponašanja temperature [133]:

$$\left| \frac{T(q) - T(q + \delta)}{T(q)} \right| \ll 1, \quad (3.4.2.5)$$

i elektronske koncentracije:

$$\left| \frac{N_e(q) - N_e(q + \delta)}{N_e(q)} \right| \ll 1. \quad (3.4.2.6)$$

Kako je proračun difuzionih koeficijenata izuzetno netrivialan, uvodi se aproksimacija uzimanja u obzir samo difuzionih dužina atoma (koje su veće nego jonske, čime se postiže veća striktnost kriterijuma), nakon čega se dobija [128]:

$$\delta[\text{cm}] \approx 1.4 \cdot 10^{12} \frac{(k_B T)^{3/4}}{N_e} \sqrt{\frac{\Delta E}{M f_{nm} \bar{G}}} e^{\frac{\Delta E_{mn}}{2k_B T}}, \quad (3.4.2.7)$$

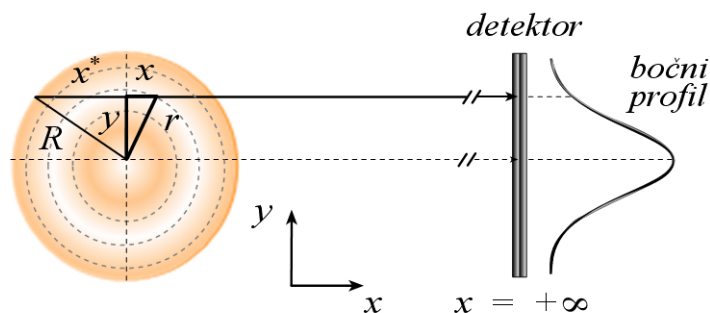
gde je M relativna masa određenog atoma.

3.4.3 Uticaj samoapsorpcije na LTR

Na moguć doprinos samoapsorpcije uslovima važenja LTR ukazano je u preglednom radu [128]. Pri utvrđivanju postojanja uslova važenja stanja LTR i korišćenju McWhirter-ovog kriterijuma [133], pretpostavlja se optički tanka plazma. U slučaju da je elektronska koncentracija manja od potrebne kritične, populacija osnovnog stanja je nešto veća nego pri postojanju LTR. U realnosti, međutim, izrazita samoapsorpcija u rezonantnim prelazima nastoji da smanji populaciju osnovnog stanja i na taj način je dovodi ka vrednosti potrebnoj za LTR populisanost [128]. Na ovaj način je efektivna brzina (radijativnog) populisanja smanjena za faktor srazmeran odnosu intenziteta prve rezonantne linije i intenziteta koju bi ona imala u slučaju odsustva samoapsorpcije [57]. Posledica toga je smanjenje neophodne LTR elektronske koncentracije i za red veličine [134,135].

3.5 Određivanje lokalnih parametara u plazmi

Kako plazma proizvedena laserom može biti nehomogena, od interesa je mogućnost određivanja lokalizovanih vrednosti parametara elektronske koncentracije i temperature. Pod time se, pre svega, misli na karakteristike linija iz samog centra plazme, kao i na određivanje njihovih radijalnih raspodela. Naime, problem sa integralnim spektroskopskim merenjima u slučaju nehomogenih plazmi je jako izražen, jer su na taj način određene vrednosti obično niže od onih u centru plazme. Metode kojima se mogu odrediti lokalne vrednosti su Radon-ova tomografija [136,137], kao i inverzna Abel-ova transformacija [138-140] koja se češće koristi. Poređenje usrednjenih (integralnih) vrednosti plazmenih parametara duž linije posmatranja sa lokalno dobijenim vrednostima predstavljeno je u radu [141]. Zaključak ovog rada je da integralna merenja mogu dati različite vrednosti elektronske temperature dobijene korišćenjem neutralnih naspram jonskih linija (videti poglavlje 3.7). To se objašnjava različitim prostornim raspodelama svetljenja pobuđenih jona i neutrala. Na dodatne detalje važnosti određivanja lokalnih parametara pri određivanju elektronske temperaure je ukazano u preglednom radu [71].



Slika 3.5.1 Geometrijski prikaz Abel-ove transformacije u x - y ravni. Za snop predstavljen horizontalnom linijom na poziciji y detektor registruje projekciju emisiona funkcije $\varepsilon(r)$ (koja je predstavljena narandžastom bojom) duž linije posmatranja. Pretpostavlja se da je detektor beskonačno udaljen od izvora zračenja.

Osnovni uslov za sprovođenje inverzne Abel-ove transformacije je postojanje aksijalne simetričnosti plazme (slika 3.5.1). Procedura se može sprovesti na više različitih načina koji podrazumevaju upotrebu numeričkih metoda [143,144] (algoritmi: Nestor-Olsen [145], Fourier-ova transformacija, interpolacija splajnom itd.). Među pomenutim algoritmima treba izdvojiti i primenu Jacobi-jevih polinoma za aproksimaciju funkcije bočnog profila

[146]. Više detalja o Jacobi-jevim ortogonalnim polinomima može se pronaći u [147]. Pomenuta metoda je efikasno sprovedena u nedavno publikovanim radovima [121,148,149].

Ukoliko u plazmi postoji cilindrična (radijalna) simetrija emisione funkcije $\varepsilon(r)$, tada se bočni profil, koji odgovara intenzitetu zračenja $F(y)$, definiše kao Abel-ova transformacija te funkcije izrazom:

$$F(y) = \int_{-x^*}^{x^*} \varepsilon(r) dx, \quad (3.5.1)$$

gde je $x^* = \sqrt{R^2 - y^2}$. Prelaskom iz Descartes-ovih u cilindrične koordinate ($x \rightarrow r$) izraz postaje:

$$F(y) = 2 \int_y^R \frac{\varepsilon(r)r}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr. \quad (3.5.2)$$

Nepoznata veličina (emisiona funkcija) se određuje iz emisionog profila metodom inverzne Abel-ove transformacije bočnog profila koji se snima CCD kamerom:

$$\varepsilon(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dF(y)}{dy} \frac{dy}{\sqrt{y^2 - r^2}}. \quad (3.5.3)$$

Kako je u predhodnoj relaciji prisutna vrednost prvog izvoda funkcije bočnog profila, može se zaključiti da je metoda izuzetno osetljiva na uticaj šuma pri merenju (naročito u blizini $r = y$). Detalji vezani za prevazilaženje neželjenih efekata šuma se mogu pronaći u radovima [150,123].

U slučaju ispitivanja plazme čija vrednost poluprečnika ne može biti određena sa zadovoljavajućom preciznošću, moguće je primeniti metodu koja je detaljno opisana u radu [151]. U ovom slučaju, za $0 < R \leq +\infty$, $\varepsilon(r \geq R) \equiv 0$, kao i $F(y \geq R) \equiv 0$, izrazi 3.5.2 i 3.5.3 se izražavaju u obliku:

$$F(y) = 2 \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon(r)}{\sqrt{r^2 - y^2}} d(r^2), \quad (3.5.4)$$

kao i:

$$\varepsilon(r) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{dF(y)}{d(y^2)} \frac{d(y^2)}{\sqrt{y^2 - r^2}}, \quad (3.5.5)$$

respektivno, pri čemu je iskorišćena relacija: $dF(y)/dy = 2y \cdot dF(y)/d(y^2)$. Uvođenjem nove promenljive, $s = \sqrt{r^2 - y^2}$, izraz za funkciju bočnog profila glasi:

$$F(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(r(x, y)) d(x), \quad (3.5.6)$$

dok izraz za emisionu funkciju 3.5.5 postaje:

$$\varepsilon(r) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dF(y(s, r))}{d(s^2)} ds. \quad (3.5.7)$$

Relacije 3.5.6 i 3.5.7 predstavljaju sistem jednačina čija se rešenja mogu predstaviti linearnom kombinacijom N Gauss-ovih funkcija:

$$F_N(y) = \sum_{n \geq 1}^N a_n e^{-\gamma_n y^2}, \quad (3.5.8)$$

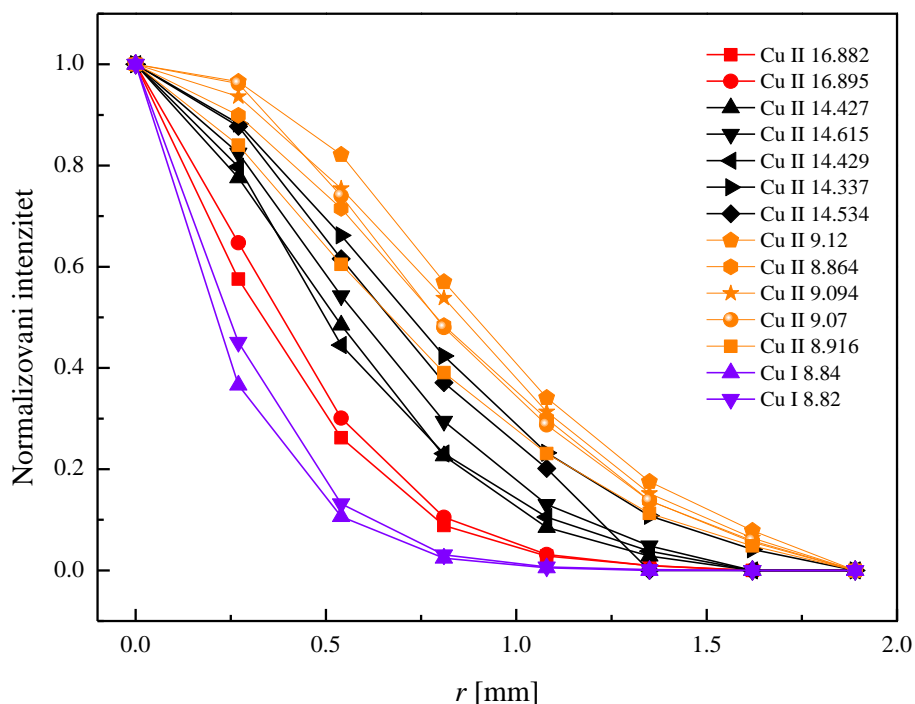
$$\varepsilon_N(y) = \sum_{n \geq 1}^N a_n \sqrt{\frac{\gamma_n}{\pi}} e^{-\gamma_n r^2}, \quad (3.5.9)$$

pri čemu važe uslovi $0 < N \leq +\infty$, kao i $\gamma_n > 0$. Više detalja vezanih za određivanje koeficijenta a_n i parametra γ_n se može pronaći u [151]. Sa druge strane, određivanje broja Gauss-ijana (N) zavisi od poznavanja prostornih raspodela emitera i intenziteta prisutnog šuma. Suština je u pronalazanju kompromisa između većeg broja Gauss-ijana koji bolje

aproksimiraju bočni profil, i manjeg, koji je relativno neosetljiv na prisustvo šuma [123]. Veoma je važno da se pre samog procesa tzv. deabeliranja izvrši provera i eventualna korekcija na prisustvo samoapsorpcije (poglavlje 3.3). Kada se deabeliranje izvrši za vrednosti bočnih profila po svim talasnim dužinama $F_0(\lambda, y)$ dvodimenzionalnog CCD snimka, intenzitet linije $I(r_0, \lambda)$ koju emituje plazma na radijusu r_0 jednak je usrednjenoj emisivnosti prstena unutrašnjeg poluprečnika r_0 i spoljašnjeg $r_0 + \Delta r$ [123]:

$$I(r_0 + \Delta r, \lambda) = \frac{\int_{r_0}^{r_0 + \Delta r} \varepsilon(r, \lambda)}{\pi[(r_0 + \Delta r)^2 - r_0^2]} dr. \quad (3.5.10)$$

Ova metoda je primenjena i u radovima [84,140]. Radijalne raspodele Cu I i Cu II linija laserom stvorene plazme bakra, snimljenih u zaostaloj atmosferi vazduha u 120. ns, su prikazane na slici 3.5.1. Liniije su kategorisane prema vrednosti energije (u eV) nivoa sa koga potiču.



Slika 3.5.1 Raspodele radijalnih intenziteta Cu I i Cu II linija, dobijene metodom inverzne Abel-ove transformacije. Pored oznake vrste emitera nalazi se energija gornjeg nivoa datih prelaza izražena u eV.

3.6 Određivanje elektronske koncentracije

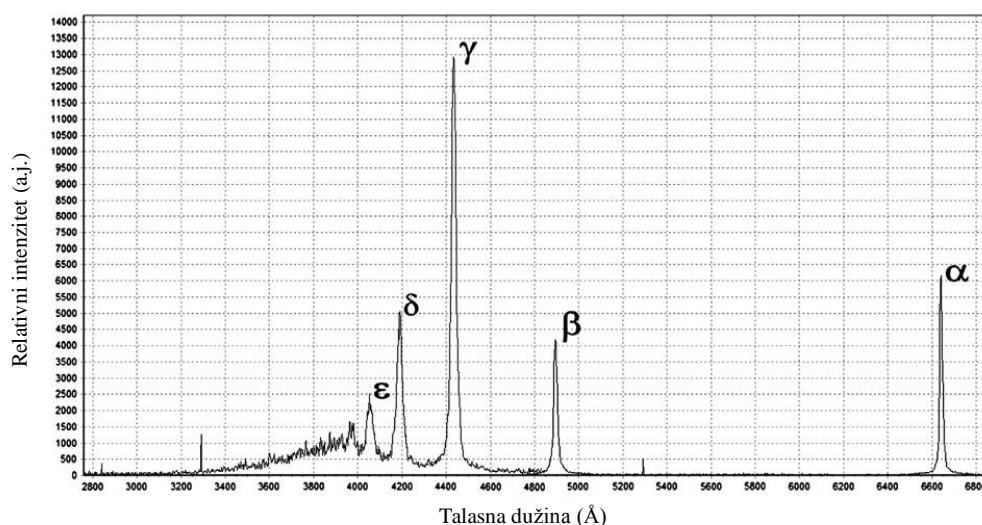
Parametar koji se smatra nezaobilaznim, a često i prvim kandidatom za merenje u dijagnostici plazme, je koncentracija slobodnih elektrona (N_e). Poznavanje ove veličine je neophodno za ispitivanje dinamike plazme, određivanje Stark-ovih parametara, uslova postojanja LTR, verovatnoća prelaza, kao i razne vidove modelovanja. Naročito treba naglasiti da je pouzdanost određivanja elektronske koncentracije od ključne važnosti prilikom ispitivanja uslova važenja LTR (poglavlje 3.4). Naspram poznatih metoda [59,79] dijagnostikovanja kao što su merenja sondama, interferometrija ili Thomson-ovo rasejanje, u LIBS-u je najzastupljenije određivanje elektronske koncentracije merenjem poluširina Stark-ovski proširenih linija [152,18]. Ova metoda određivanja N_e ne zahteva prisustvo Maxwell-ove raspodele čestica po brzinama i takođe se ne mora poznavati sastav plazme [89]. Linija koja je za to pogodna mora biti intenzivna, nesamoapsorbovana, izolovana (energijski nivoi prelaza nisu bliski i degenerisani) i sa dobrim odnosom signala i šuma. Stark-ova poluširina ($\Delta\lambda_S$) se određuje metodom dekonvolucije iz snimljenog profila linije (poglavlje 3.2.9) koja se zatim uvrštava u odgovarajući analitički izraz, koji povezuje N_e i $\Delta\lambda_S$, (zavisno od tipa emitera i perturbatora) i izračunava elektronska koncentracija u datim eksperimentalnim uslovima posmatranja.

Elektronska koncentracija se takođe može i indirektno odrediti, pomoću Saha-Boltzmann jednačine [71,112], ukoliko je poznata vrednost temperature i uz pretpostavku postojanja LTR. Ovaj pristup je sproveden u radu [53].

S obzirom na tačnosti Einstein-ovih koeficijenata i određene ekscitacione temperature, koje se pojavljuju u imenovanoj jednačini, greška elektronske koncentracije može biti velika. Ukoliko uslovi eksperimenta to dozvoljavaju, primarna opcija za određivanje elektronske koncentracije je analiziranje oblika profila adekvatnih dijagnostičkih linija, za koje postoje brojni, međusobno podudarni, teorijski proračuni [71].

3.6.1 Profili gasnih dijagnostičkih linija

Za atom vodonika je Stark-ov efekat linearna funkcija električnog polja i teorijski proračuni $\Delta\lambda_S$ za linije iz Balmer-ove serije atoma vodonika se smatraju najpouzdanijim. Uvođenje atoma vodonika, čak i u niskim koncentracijama u plazmu (reda par procenata) je često dovoljno za adekvatnu tačnost merenja elektronske koncentracije na osnovu profila pomenutih linija. Najznačajnija dijagnostička linija je Balmer-ova H_β (486.1 nm). Nije toliko podložna samoapsorpciji za razliku od H_α (656.3 nm) koja je uža, ali i intenzivnija. Tačnost određivanja elektronske koncentracije korišćenjem H_β linije iznosi od 5% do 10%. Problem predstavlja njena širina, koja često prevazilazi mogući opseg detektovanog spektra za datu rešetku spektrografa. Rešenje se nudi upotrebom difrakcione rešetke sa znatno manjim brojem zarezova. Ukoliko su dovoljno intenzivne, mogu se koristiti i linije H_γ (434.0 nm) i H_δ (410.2 nm) u slučaju visokih koncentracija ($N_e > 10^{23} \text{ m}^{-3}$) kada H_α pokazuje prisustvo neželjene, ali značajne samoapsorpcije. Treba napomenuti da na visokim koncentracijama, kada je H_β veoma široka, može doći do preklapanja sa linijom H_γ . Spektar vodonikove LIBS plazme, kao primer, snimljen u širokom opsegu talasnih dužina je prikazan na slici 3.6.1.1. Pouzdana vrednost elektronske koncentracije se može dobiti iz upoređivanja vrednosti dobijenih iz profila dve ili više linija Balmer-ove serije.



Slika 3.6.1.1 Deo emisionog spektra laserski-indukovane plazme vodonika na pritisku od $2 \cdot 10^4$ Pa, 800 ns posle završetka impulsa i vremenu akvizicije od 50 ns (Nd:YAG 1064 nm, 7 ns). Spektar nije korigovan na prenosnu funkciju detekcionog sistema. Slika je preuzeta iz reference [153].

Širine Stark-ovski proširenih linija (neutrala i jonskih) dominantno zavise od elektronske koncentracije u slučaju viših temperatura, reda i do par desetina hiljada Kelvin-a, te je i ovaj uslov često ispunjen u LIBS plazmama u ranijoj fazi. Elektronska koncentracija se za slučaj linearnog Stark-ovog efekta se može odrediti iz relacije [79]:

$$N_e [\text{m}^{-3}] = C(N_e, T_e) \Delta \lambda_{FWHM}^{3/2} 10^{22}, \quad (3.6.1.1)$$

gde se parametar $C(N_e, T_e)$ može aproksimirati konstantom čije su vrednosti za linije Balmer-ove serije atoma vodonika dostupne u literaturi [79]. U slučaju linije H_α , izraz za određivanje elektronske koncentracije je [154,153]:

$$N_e [\text{m}^{-3}] = 8.02 \cdot 10^{18} \left(\frac{\Delta \lambda_{FWHM} [\text{nm}]}{\alpha_{1/2}} \right)^{3/2}, \quad (3.6.1.2)$$

gd je $\alpha_{1/2}$ parametar Stark-ove poluširine koji uzima u obzir Debye-evo ekraniranje i efekte dinamike jona (tabeliran u [57,69]). Pored izraza 3.6.1.2, u upotrebi je i aproksimativan izraz (rezultat simulacije) [155,156]:

$$N_e [\text{m}^{-3}] = 10^{23} \left(\frac{w_s [\text{nm}]}{1.098} \right)^{1.47135}, \quad (3.6.1.3)$$

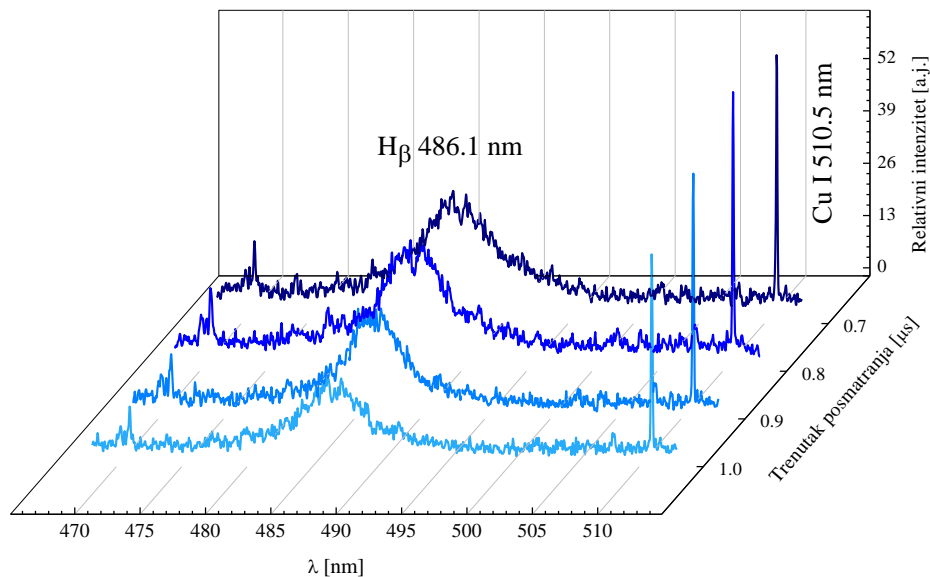
pri čemu je parametar širine w_s detaljnije opisan u [156,157]. Linija H_α se najčešće koristi u dijagnostičke svrhe kada se LIBS merenja sprovode na atmosferskom pritisku [149,158].

Na nižim pritiscima, kada je i nivo kontinuuma manji, korišćenje linije H_β je bolji izbor. Kod nje se zavisnost N_e od parametra w_s izražava empirijskom formulom [159], kao:

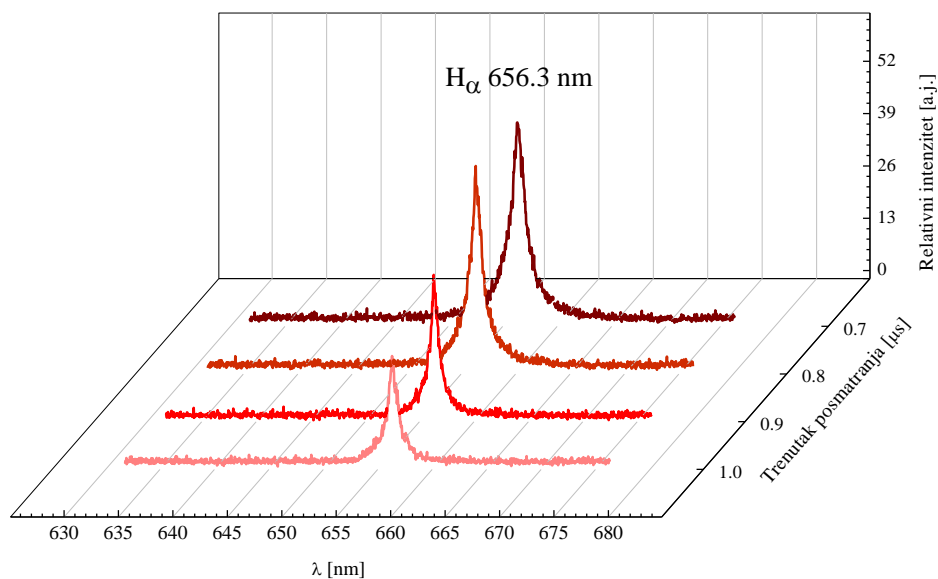
$$N_e [\text{m}^{-3}] = 10^{23} \left(\frac{w_s [\text{nm}]}{0.94666} \right)^{1.49}. \quad (3.6.1.4)$$

Pored pomenutog, susreće se i alternativni izraz (rezultat simulacije), oblika [155,156]:

$$N_e [\text{m}^{-3}] = 10^{23} \left(\frac{w_s [\text{nm}]}{4.8} \right)^{0.146808}. \quad (3.6.1.5)$$



Slika 3.6.1.2 Profili Balmer-ove beta linije snimljeni u plazmi jedinjenja $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na pritisku od 100 Torr-a u argonu u različitim vremenskim trenucima posle završetka laserskog impulsa. Sa desne strane se nalazi Cu I linija na 510.5 nm. Vreme trajanja akvizicije: 10 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 80$ mJ, $f = 1$ Hz. Preuzeto iz [160].



Slika 3.6.1.3 Profili Balmer-ove alfa linije snimljeni u plazmi jedinjenja $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na pritisku od 100 Torr-a u argonu u različitim vremenskim trenucima posle završetka laserskog impulsa. Vreme trajanja akvizicije: 10 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 80$ mJ, $f = 1$ Hz. Preuzeto iz [160].

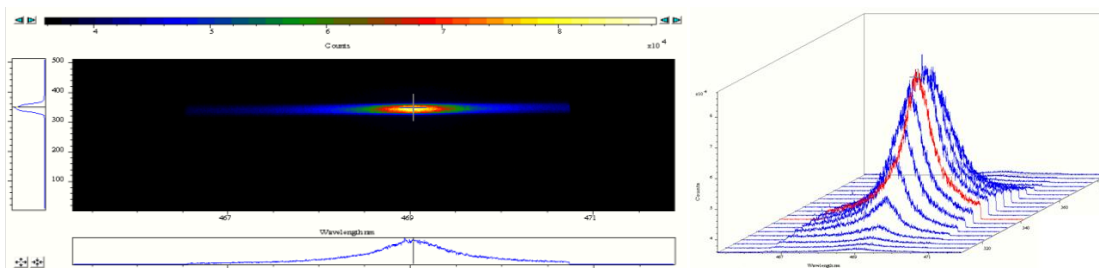
Kako linija H_β ima veoma karakterističan oblik, predložena je i metoda određivanja N_e pomoću rastojanja između pozicija njena dva maksimuma [161], što je od naročitog značaja u slučajevima kada je $N_e > 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Profili Balmerovih linija u LIBS plazmi, snimljenih u različitim trenucima, su prikazani na slici 3.6.1.3.

Za određivanje N_e u slučaju dijagnostičkih linija za čije širenje je zaslužan kvadratični Stark-ov efekat (za sve elemente sem vodonika) koristi se relacija 3.2.1.2, koja se u slučaju zanemarivog jonskog doprinosa ($\alpha = 0$) svodi na:

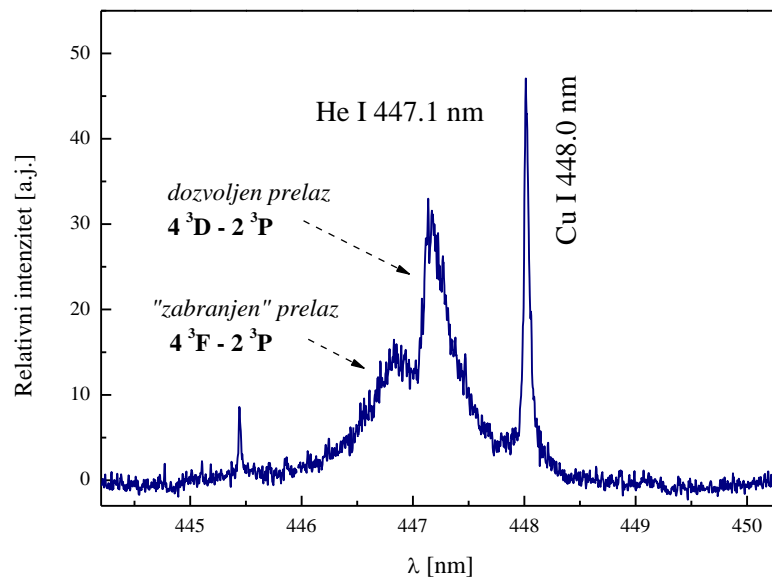
$$N_e [\text{m}^{-3}] = 10^{22} \frac{\Delta\lambda_S [\text{nm}]}{2w}, \quad (3.6.1.6)$$

gde je parametar w tabeliran u [69]. Ovaj izraz je često korišćen od strane mnogih autora, što ukazuje na široku rasprostranjenost metode određivanja N_e iz linija elemenata abliranog metalnog uzorka.

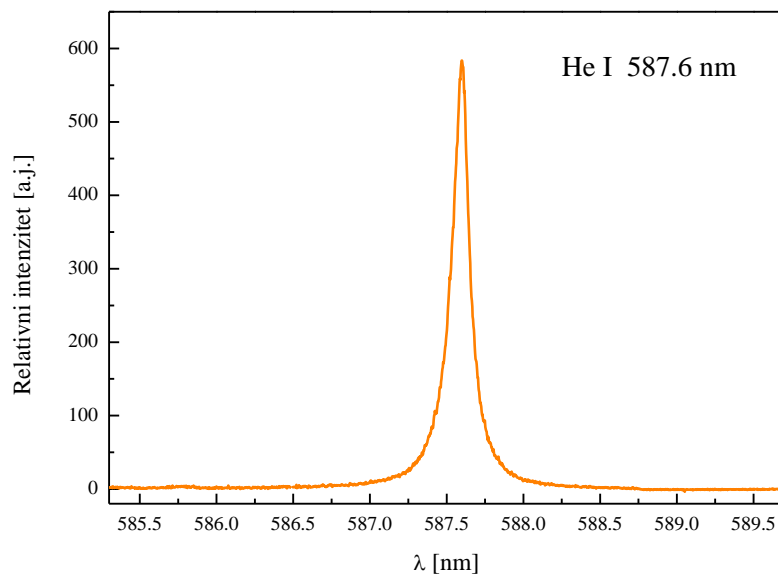
Pomenuti pristup može značajno umanjiti tačnost određivanja N_e , što za sobom povlači manju pouzdanost modela u kojima N_e igra važnu ulogu, te se koristi tek u slučaju kada ne postoji mogućnost određivanja N_e korišćenjem standardnih, dobro istraženih i pouzdanijih dijagnostičkih linija. Međutim, u literaturi postoje i primeri pouzdanih dijagnostičkih linija koje nisu vodonične, a nude veoma zadovoljavajući stepen tačnosti određivanja N_e . Na slikama 3.6.1.4, 3.6.1.5 i 3.6.1.6 su prikazane neke od linija helijuma koje je moguće koristiti za dijagnostiku LIBS plazme.



Slika 3.6.1.4 CCD snimak He II P_α (468.6 nm) linije na atmosferskom pritisku u helijumovoj plazmi u protočnom režimu. Vreme trajanja akvizicije: 10 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532 \text{ nm}$, $\tau = 5 \text{ ns}$, $E \sim 70 \text{ mJ}$, $f = 1 \text{ Hz}$. Obratiti pažnju na uzak bočni profil linije koji odgovara obliku plazme pri probodu u čistom helijumu.



Slika 3.6.1.5 Profil He I (447.1 nm) linije na pritisku od 200 Torr-a helijuma u plazmi bakra. Trenutak posmatranja: $1\mu\text{s}$. Mesto posmatranja: $z = 0.4$ mm od uzorka. Vreme trajanja akvizicije: 50 ns. Parametri lasera: $\lambda = 1064$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 30$ mJ, $f = 1$ Hz.



Slika 3.6.1.6 Profil He I (587.7 nm) linije na pritisku od 200 Torr-a helijuma u plazmi bakra. Trenutak posmatranja: $1\mu\text{s}$. Mesto posmatranja: 0.4 mm od uzorka. Vreme trajanja akvizicije: 50 ns. Parametri lasera: $\lambda = 1064$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 30$ mJ, $f = 1$ Hz.

Među karakterističnim linijama helijuma, za dijagnostiku se naročito izdvajaju He II Paschen alfa (P_α) na 468.6 nm, He I na 447.1 nm, He I na 388.9 nm, kao i He I na 587.6 nm [162,163]. Za liniju P_α postoje brojni teorijski proračuni [164], a odgovarajući izraz za izračunavanje elektronske koncentracije je rezultat usrednjavanja pouzdanih $\Delta\lambda_{FWHM}$ podataka [165]:

$$N_e [\text{m}^{-3}] = 2.04 \cdot (\Delta\lambda_{FWHM})^{1.21} \cdot 10^{22}, \quad (3.6.1.7)$$

gde je $\Delta\lambda_{FWHM} = \lambda [\text{Å}]$. Ova spektralna linija bila je osnova za spektroskopska proučavanja plazme u brojnim eksperimentima sa plazmama koje nisu proizvedene laserom [166-168]. Linija P_α je u LIBS plazmi korišćena i u radu [169].

Sa druge strane, u slučaju nižih i srednjih vrednosti koncentracija (do $\sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$), pogodna je i He I linija na 447.1 nm sa svoje dve komponente (I_d - prelaz $4^3\text{D} - 2^3\text{P}$, kao i I_z - prelaz $4^3\text{F} - 2^3\text{P}$) od kojih je I_z zabranjena selekcionim pravilima (slika 3.6.1.5). Pomenuta linija je bila predmet istraživanja mnogih [170-172]. Naročito je interesantna zbog svojih fizičkih parametara (time i karakterističnog oblika) jer nudi više različitih mogućnosti određivanja N_e . Izrazitu zavisnost od N_e imaju odnos I_d/I_z , odnos dubine procepa među komponentama i intenziteta obe komponente, ukupne poluširine, kao i intervala talasnih dužina među pikovima [173,174].

Kako linija He I na 447.1 nm ne spada u intenzivnije, postoji velika verovatnoća da se u određenim intervalima, u evoluciji plazme, neće uočavati najjasnije. Sa druge strane, linija He I na 587.6 nm ($3d^3\text{D} - 2p^3\text{P}$) je prisutna u gotovo svim trenucima evolucije plazme posle smanjenja kontinuumske zračenja laserski-indukovane plazme.

Pored navedenih vodoničkih i helijumovih, postoji još i znatan broj azotovih, argonovih, kao i pomenutih dijagnostičkih linija koje pripadaju metalima, sa mogućnošću potencijalne primene i u LIBS eksperimentima [18,71,149].

3.7 Određivanje elektronske temperature

Skup emisiono-spektroskopskih metoda koje omogućavaju određivanje vrednosti elektronske temperature (T_e) se dominantno zasniva na ispitivanjima odnosa intenziteta spektralnih linija. U zavisnosti od tipa kalibracije detekcionog sistema, razlikuju se apsolutno i relativno mereni intenziteti linija. Kako su rezultati ovog rada dobijeni korišćenjem detekcionog sistema koji je relativno kalibrisan (poglavlje 2.5), u narednom delu teksta će se pod intenzitetom podrazumevati relativni intenzitet.

Najčešće korišćene metode u LIBS-u, koje se zasnivaju na odnosima intenziteta linija, podrazumevaju upotrebu Boltzmann-ovog (za set linija koje potiču iz spektra istog stepena jonizacije) i Saha-Boltzmann-ovog dijagrama (za set linija koje potiču iz dva uzastopna jonizaciona stanja), kao i Saha jednačine (za odnose intenziteta linija koje potiču iz dva uzastopna jonizaciona stanja). Metode Boltzmann-ovog i Saha-Boltzmann-ovog dijagrama, kao rezultat, daju vrednost ekscitacione temperature koja, u slučaju važenja uslova LTR, može biti jednaka elektronskoj (poglavlje 3.4).

Pored navedenih, koristi se (uglavnom ređe) i metoda koja se zasniva na odnosu intenziteta linije i nivoa kontinuuma [79] koja zahteva važenje barem parcijalne LTR i visoku tačnost korišćenih verovatnoća prelaza (A). Poređenjem dobijenih vrednosti elektronske temperature, ovim i nekim od prethodno navedenih načina, može se steći uvid u eventualno odstupanje od stanja LTR [175].

Treba napomenuti i način određivanja T_e iz profila izrazito samoapsorbovanih (npr. rezonantnih In I linija, slika 3.3.4) linija sa jasno izraženim reverzalom, korišćenjem dvo-zonskog modela, ili modela kontinualne raspodele temperature (poglavlje 3.3). Ovaj pristup je pogodan u slučajevima kada je prisutna izrazita nehomogenost u plazmi, pa je tačnost određivanja intenziteta linija smanjena.

3.7.1 Boltzmann dijagram

Intenzitet spektralnih linija (I_{mn} , relacija 3.2.9) iz istog spektra koje potiču sa različitim gornjih nivoa (E_m) može se napisati u obliku:

$$I_{mn} = \frac{A_{mn} g_m N_0 h}{\lambda_{mn} g_n} e^{-\frac{E_m}{k_B T_e}}, \quad (3.7.1.1)$$

pri čemu se za niže vrednosti T_e statistička težina donjeg nivoa (g_n) zamenjuje particionom funkcijom (Z_0). Prekompozicijom i logaritmovanjem predhodnog izraza se dobija jednačina prave:

$$\ln\left(\frac{\lambda_{mn} I_{mn}}{A_{mn} g_m}\right) = -\frac{E_m}{k_B T_e} + \ln\left(\frac{N_0 h}{g_n}\right), \quad (3.7.1.2)$$

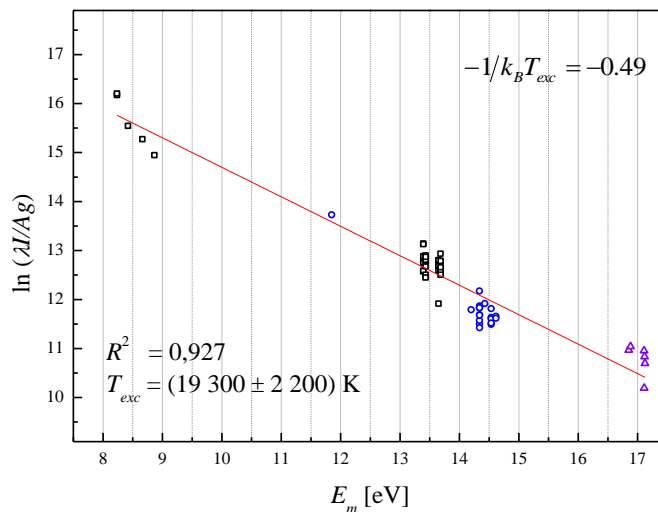
iz čijeg se negativnog nagiba (koeficijenta pravca, $-1/k_B T_e$) može odrediti vrednost T_e . Prava linija u suštini predstavlja linerani fit eksperimentalnih tačaka dobijen metodom najmanjeg kvadrata. Kako je leva strana prethodne relacije linearna funkcija ekscitacione energije (E_m) i temperature, temperatura dobijena ovim metodom je ekscitaciona (T_{exc}). Kao što je napomenuto i ranije u tekstu, u LIBS plazmama je najčešće $T_e \approx T_{exc}$.

U cilju dobijanja zadovoljavajuće pouzdanosti, pored uslova o važenju LTR u plazmi, neophodno je da linije budu neapsorbovane (ili korigovane na efekte samoapsorpcije, videti poglavlje 3.3), kao i da raspon energija gornjih energijskih stanja (ΔE_m) između upotrebljenih linija bude što veći. Poželjno je, takođe, koristiti linije čije su verovatnoće prelaza (A_{mn}) sa velikom tačnošću [104,176], što proizilazi iz izraza za grešku:

$$\frac{\partial T_{exc}}{T_{exc}} = \frac{k_B T_{exc}}{\sqrt{\sum_1^n E_m^2 - \frac{1}{n} (\sum_1^n E_m)^2}} \cdot \left(\frac{\partial I_{mn}}{I_{mn}} + \frac{\partial A_{mn}}{A_{mn}} \right),$$

gde je ($\partial I_{mn}/I_{mn}$) udeo koji se odnosi na određivanje intenziteta (površine ispod profila linije koji se fituje na zadatu raspodelu; poglavlje 3.2.9). Veća pouzdanost metode se postiže, takođe, uključivanjem velikog broja linija u Boltzmann-ov dijagram. Ukoliko ne postoji dovoljan broj tabeliranih verovatnoća prelaza iz samo jedne baze atomskih parametara [104], moguće je koristiti i podatke iz više različitih izvora za različite prelaze,

ali će to svakako uticati na povećanje greške određivanja T_{exc} [53]. Boltzmann dijagram, konstruisan na osnovu 44 linije iz Cu spektra, iz LIBS plazme u zaostaloj atmosferi vazduha, dat je na slici 3.7.1.1.



Slika 3.7.1.1 Boltzmann-ov dijagram određen na osnovu 44 linije Cu II. Mesto posmatranja u plazmi: $z = 2$ mm od mete. Trenutak posmatranja: 120 ns. Vreme trajanja akvizicije: 10 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $E \sim 35$ mJ, $f = 1$ Hz. Više detalja o uslovima snimanja i korišćenim verovatnoćama prelazima se može pronaći u referenci [53], iz koje je slika i preuzeta. R izražava tzv. korelacioni faktor.

3.7.2 Saha-Boltzmann dijagram

Određivanje ekscitacione temperature u laserski indukovanoj plazmi Saha-Boltzmann dijagramom [177,178] predstavlja noviji pristup u odnosu na ostale metode. Za razliku od uobičajenog Boltzmann-ovog dijagrama ova metoda uključuje linije kako neutralnih, tako i jonskih emitera. Pristup je takođe pogodan za određivanje T_{exc} u plazmi uzoraka (mete) koji se sastoje od više različitih elemenata (npr. legura metala). Shodno tome, linije različitih atoma elemenata iz uzoraka, koje potiču iz različitih jonizacionih stanja, se mogu naći na istom dijagramu. Ovo predstavlja veliku prednost u odnosu na metodu Boltzmann-ovog dijagrama, jer je raspon energija gornjih energijskih stanja prelaza (ΔE_m) znatno širi, čime se obezbeđuje veća tačnost. Ova metoda, međutim, zahteva *a priori*

poznavanje vrednosti elektronske koncentracije čija tačnost utiče i na tačnost određivanja T_{exc} . U ovom slučaju, relacija (3.7.1.2) dobija oblik [178]:

$$\ln \left(\frac{\lambda_{mn} I_{mn}^{(z)}}{A_{mn}^{(z)} g_m^{(z)}} \right)^* = - \frac{(E_m^{(z)})^*}{k_B T_{exc}} + \ln \left(\frac{N_0 h c}{Z_0(T_{exc})} \right), \quad (3.7.2.1)$$

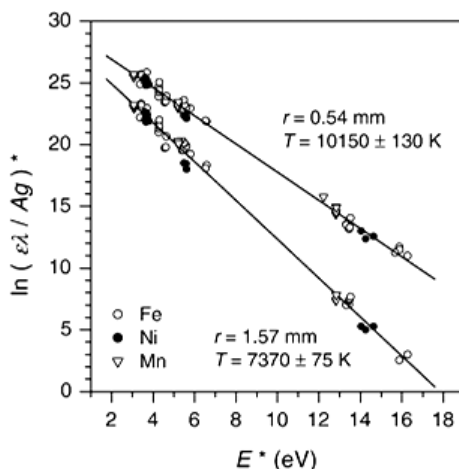
gde indeks (z) označava jonizaciono stanje, $Z_0(T_{exc})$ je bezdimenziona particiona funkcija za neutrane (za koje nema suštinske promene u odnosu na relaciju (*)), a $(E_m^{(z)})^* = E_m^{(z)} + E_\infty^{(z)} - \Delta E_\infty^{(z)}$. U izmenjenom članu $(E_m^{(1)})^*$, kod jona ($z = 1$), $E_i^{(0)}$ je jonizaciona energija neutrala, a $\Delta E_i^{(0)}$ energijska razlika koja uzima u obzir interakcije u plazmi. Kod jona je odgovarajući izraz za koordinate tačaka na ordinati [179]:

$$\ln \left(\frac{\lambda_{mn} I_{mn}^{(1)}}{A_{mn}^{(1)} g_m^{(1)}} \right)^* = \ln \left(\frac{\lambda_{mn} I_{mn}^{(1)}}{A_{mn}^{(1)} g_m^{(1)}} \right) - B^{(1)}(T_{exc}, N_e), \quad (3.7.1.2)$$

gde je:

$$B^{(1)}(T_{exc}, N_e) = z \ln \left[2 \left(\frac{m k_B}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \frac{T_{exc}^{3/2}}{N_e} \right], \quad (3.7.1.3)$$

korekcionni faktor, koji zbog svoje zavisnosti od T_{exc} , zahteva više iteracija prilikom linearnog fitovanja kako bi se došlo do optimalne vrednosti.



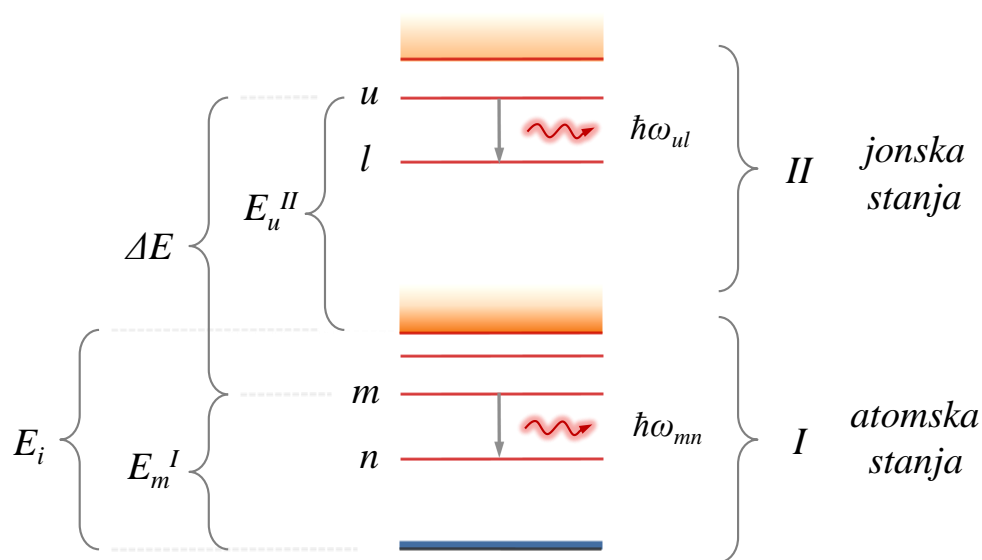
Slika 3.7.2.1 Saha-Boltzmann-ov dijagram koji sadrži linije gvožđa (Fe), nikla (Ni) i mangana (Mn), koji su u malom procentu dodati u matricu (metu) bakra. Dve raspodele se odnose na dve različite radijalne pozicije (r) za koje su navedene i vrednosti temperature (videti poglavlje 3.5). Slika je preuzeta iz [178].

3.7.3 Saha-Boltzmann jednačina

Ukoliko je poznata vrednost elektronske koncentracije u plazmi, a i uslovi važenja LTR ostvareni (poglavlje 3.4), elektronska (ekscitaciona) temperatura se može odrediti i pomoću Saha-Boltzmann jednačine. Korišćenjem jednačine za intenzitet linije (I , relacija 3.2.9.1), Boltzmann-ove jednačine (relacija 3.4.2) i Saha jednačine (relacija 3.4.4) dobija se sledeći izraz:

$$\frac{I_{ul}^{II}}{I_{mn}^I} = \frac{2}{N_e} \frac{A_{ul} g_u \nu_{ul}}{A_{mn} g_m \nu_{mn}} \frac{(2\pi m_e k_B T_e)^3}{h^3} e^{-\frac{E_u^{II} - E_m^I + E_i}{k_B T_e}}, \quad (3.7.3.1)$$

kojim se omogućava izračunavanje T_{exc} . U predhodnom izrazu E_u^{II} [eV] i E_m^I [eV] su ekscitacione energije gornjih nivoa jona (II) i atoma (I), respektivno. Slika 3.7.3.1 ilustruje položaje odgovarajućih energijskih nivoa koji se razmatraju prilikom primene ove metode. Kao što je naglašeno u poglavlju 3.6, ukoliko je poznata vrednost elektronske temperature, relacijom 3.7.3.1 se može izračunati vrednost elektronske koncentracije [83,53].

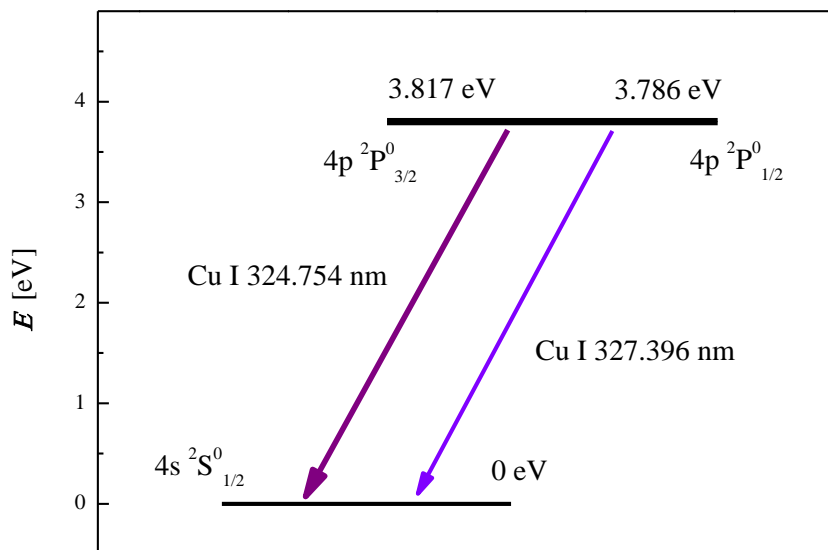


Slika 3.7.3.1 Šematski dijagram položaja energijskih nivoa za neutrane i jone čije se linije mogu iskoristiti za određivanje T_e , Saha-Boltzmann jednačinom. E_u^{II} i E_m^I su ekscitacione energije gornjih nivoa jona i atoma, respektivno. E_i je jonizaciona energija. N_i^j ($i = u, l, m, n; j = I, II$) su koncentracije datih nivoa.

3.8 Rezultati i diskusija

3.8.1 Istraživanje u plazmi bakra

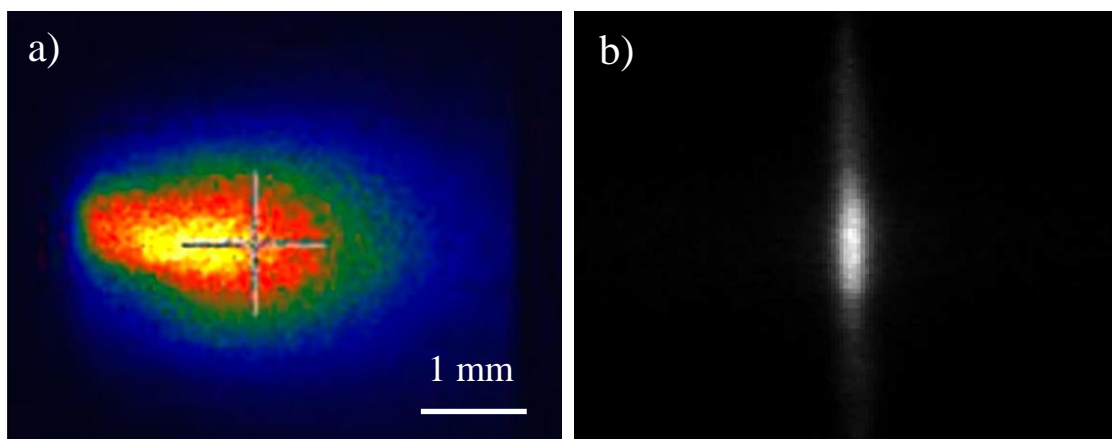
U ovom poglavlju će biti prikazani publikovani i nepublikovani rezultati, vezani za spektroskopsko istraživanje laserski-indukovane plazme bakarnog (Cu) uzorka. Motivacija za upotrebu ovog elementa je višestruka. Cu predstavlja jedan od najkorišćenijih metala u raznim vidovima kako tehnološke, tako i industrijske primene. Emisioni spektri neutralnih i jonizovanih linija sadrže mnoštvo informacija koje mogu poslužiti u dijagnostičke, analitičke i svrhe monitoringa procesa. Sa stanovišta brzine akvizicije podataka i analiziranja karakteristika uzoraka, plazma koju kreira kratkotrajni laserski impuls je izuzetno pogodna. Međutim, zbog svih poteškoća (navedenih u predhodnim poglavljima) koje se na putu od emisije spektra do detaljne spektroskopske karakterizacije (i analize odgovornih fizičkih procesa) uzorka mogu naći, LIBS metoda zahteva dodatno usavršavanje. Prethodna tvrdnja je još značajnija ukoliko su verovatnoće prelaza i ostali atomski parametri ispitivanog elementa male, ili nedefinisane tačnosti [104], što je čest slučaj, pa i kod bakra. Shodno tome, postoje velike potrebe za detaljnijim istraživanjem karakteristika emisionog spektra bakarne LIBS plazme i određivanjem atomskih parametara bakra koji u literaturi ili ne postoje, ili su manje pouzdani.



Slika 3.8.1.1 Prelazi u parcijalnom Grotrian dijagramu ispitivanih rezonantnih Cu I linija.

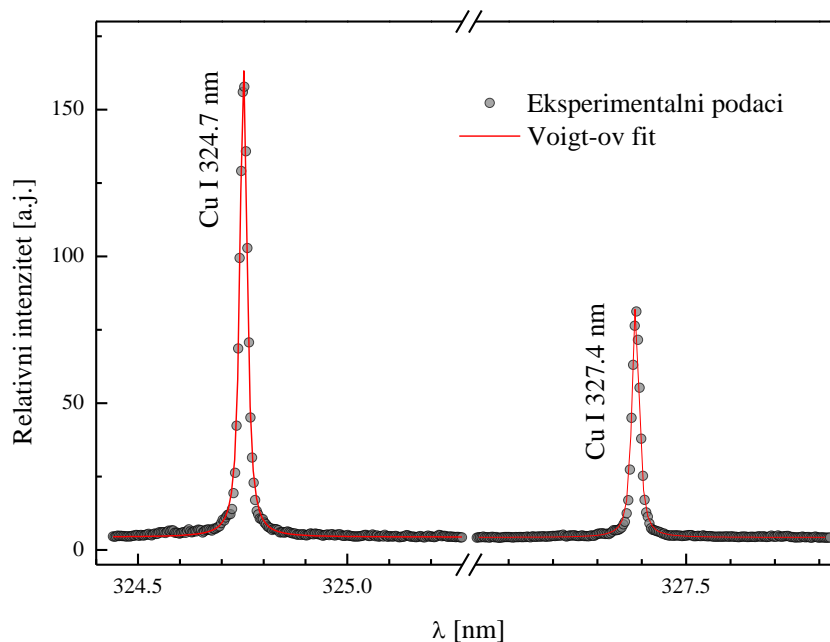
Mehanizmi širenja određenog broja linija Cu I linija u VIS oblasti spektra laserski indukovane plazme su proučavani u radovima [180,181]. Uticaji različitih ambijentalnih uslova na Cu plazmu i njene termodinamičke parametre proučavani su u [182]. Dodatna literatura vezana za rezonantne Cu I linije se može pronaći u NIST i tamošnjim referencama. Teorijski proračuni rezonantnih Cu I linija su predmet brojnih radova [183-185]. Samo jedan eksperiment se bavi proučavanjem Stark-ovih koeficijenata rezonantne Cu I 324.7 nm linije [186]. Proučavanjima doprinosa hiperfine strukture obliku rezonantnih Cu I linija se, takođe, bavi samo jedan rad [187].

Intenzivne, rezonantne linije Cu I na 324.7 nm i 327.4 nm su od posebnog interesa za potencijalne primene sa stanovišta dijagnostike, jer su lako detektibilne i u slučajevima korišćenja detekcionog sistema niske osetljivosti. Oblik profila ovih linija može biti veoma kompleksan usled uticaja raznih vrsta širenja (poglavlje 3.2), kao i uticaja HFS i IE efekta (poglavlje 3.2.8). U plazmi čija je $N_e > 10^{22} \text{ m}^{-3}$ i $T_e < 20\,000 \text{ K}$ dominantni oblik širenja je Stark-ov [83], te su elektronske koncentracije na kojima je pogodno određivati Stark-ove parametre reda 10^{23} m^{-3} . Takođe, poznato je da rezonantne linije mogu biti podložne samoapsorpciji. Ukoliko je ona prisutna u manjoj meri, redukuje maksimum intenziteta linije i povećava joj širinu, dok u većoj kreira reverzal (poglavlje 3.3). Neophodna je detaljna analiza stepena samoapsorpcije rezonantnih Cu I linija.



Slika 3.8.1.2 (a) Izgled plazme u 120 ns snimljen u nultom redu. Pozicija kursora obeležava mesto ($z \approx 2 \text{ mm}$) na kome su vršena spektroskopska posmatranja (b) Snimak 324.7 nm Cu I linije pri istim uslovima. Slike su preuzete iz [140].

Eksperimentalna postavka je prikazana na slici (2.4.3). Bakarni uzorak (pločica debljine 0.5 mm, čistoće 99.9%) ispolirane površine je postavljen u eksperimentalnu komoru radi ostvarivanja kontrolisanih ambijentalnih uslova. Vazduh je ispumpan mehaničkom pumpom do pritiska od 8 Pa ($6 \cdot 10^{-2}$ Torr), koji je ujedno predstavljao i noseću (ambijentalnu) sredinu prilikom merenja. Komora i uzorak su postavljeni na automatizovanu x - y - z platformu. U toku eksperimenta uzorak je pomeran u x - y ravni na svakih 9 laserskih impulsa kako bi se sprečilo prekomerno abliranje pojedinačnog mesta i očuvala reproducibilnost merenja. Pomeranjem po z osi je ostvarena mogućnost bočnog posmatranja plazme. Za ablaciju je korišćen Nd:YAG laser (EKSPLA NL311, 532 nm, 5 ns, 1 Hz, 6 mJ) u postavci sa sočivom fokalne dužine 100 mm. Sistem detekcije su činili McPherson 209 (rešetka 2400 zareza/mm) spektrograf i Andor iStar DH740-18F-03 ICCD kamera ohlađena na -20°C u cilju smanjenja termalnog šuma. Detalji vezani za kalibraciju optičkog sistema se mogu pronaći u poglavlju 2.5. Spektroskopsko posmatranje se obavljalo sa bočne strane plazme (normalno na pravac upadnog laserskog snopa) kvarcnim sočivom prečnika 40 mm i fokalne dužine od 50 mm, što rezultuje uvećanjem od 1:1.



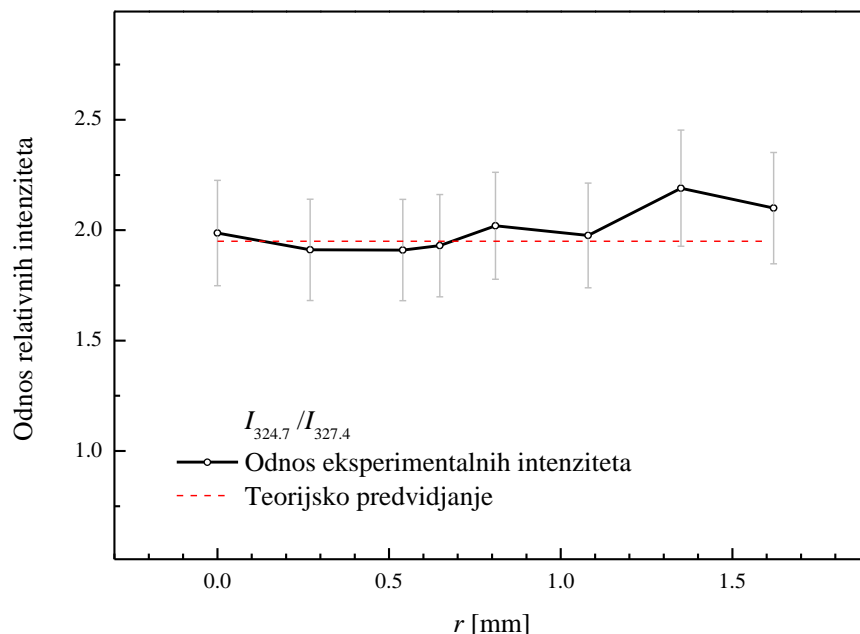
Slika 3.8.1.3 Integralno snimljeni eksperimentalni profili rezonantnih Cu I linija (324.7 nm i 327.4 nm) fitovani na Voigt-ovu funkciju na $z = 2$ mm i 120 ns posle prestanka laserskog zračenja. Slika je preuzeta i prerađena iz [140].

Sva merenja profila Cu linija su obavljena sa ulaznom širinom slita spektrografa od 20 μm i vremenom akvizicije od 10 ns. Snimljeni profili su rezultat usrednjavanja 100 pojedinačnih snimaka. Intenziteti linija su korigovani na prenosnu funkciju detekcionog sistema.

Kako bi se optimizovali parametri snimanja, sprovedena su vremenski i prostorno razložena merenja. Optimalni vremenski i prostorni uslovi posmatranja su odabrani u skladu sa zahtevanim uslovima kvazi-stacionarosti plazme i uniformnosti raspodele njene optičke emisije (poglavlje 3.4). Efekti ekraniranja dela laserskog impulsa od strane plazme (poglavlje 4) su minimizovani korišćenjem niže vrednosti laserske iradijance. Manja iradijansa (gustina snage), kojom se ozračuje površina uzorka, je postignuta podešavanjem pozicije pokretnog fokusirajućeg sočiva (mikrometarskim pomeračem). Na ovaj način smanjena je i vrednost elektronske koncentracije, kao i koncentracije uzorka u ranoj fazi evolucije plazme, koja u velikoj meri određuje stepen samoapsorpcije u plazmi.

Rezultati ispitivanja morfoloških karakteristika bakarne LIBS plazme ukazuju na dobru definisanost i lokalizovanost u prvih par stotina ns. Izgled plazme u 120 ns. je prikazan na slici 3.8.1.2-a, na osnovu čega se mogu uočiti pomenute tvrdnje. Ona ima blago izdužen, skoro cilindričan oblik i uniformnu raspodelu intenziteta zračenja u središnjem regionu. Ovo je naročito važno kada se efekti samoapsorpcije žele svesti na minimalnu meru, čiji uticaji mogu podleći korekciji (poglavlje 3.3).

Pažnja prilikom odabira vremenskog trenutka posmatranja je posvećena i neželjenom doprinosu kontinuuma emisionim spektrima, za koji je utvrđeno da posle 80. ns ne igra značajniju ulogu. Na slici 3.8.1.2-b je prikazan izgled jasno definisanog simetričnog profila 324.7 nm Cu I linije snimljenog normalno na upadni snop lasera na izabranom optimalnom položaju od $z = 2$ mm. Kako bi se odredile radijalne raspodele intenziteta emisije ovih linija primenjena je metoda Abel-ove transformacije (poglavlje 3.5). Profili pomenutih rezonantnih Cu I linija su prikazani na slici 3.8.1.3. Utvrđeno je odsustvo samoapsorpcije, na aksijalnom položaju $z \approx 2$ mm i radijalnom položaju $r = 0.64$ mm, 120 ns posle laserskog impulsa [140], jer se odnos relativnih eksperimentalnih intenziteta ovih linija poklapao sa teorijskim (slika 3.8.1.4) u okviru grešaka merenja i tačnosti atomskih (A) parametara.



Slika 3.8.1.4 Radijalna raspodela odnosa relativnih intenziteta 324.7 nm i 327.4 nm Cu I linija. Isprekidana linija predstavlja teorijsku vrednost odnosa koja je izračunata korišćenjem podataka iz [104]. Profili svih linija, koje su predmet rada [140], su analizirani kada je samoapsorpcija minimalna. To odgovara udaljenosti od $z \approx 2$ mm od mete i $r \approx 0.64$ mm od ose laserskog snopa, 120 ns posle prestanka laserskog zračenja. Slika je preuzeta iz [140].

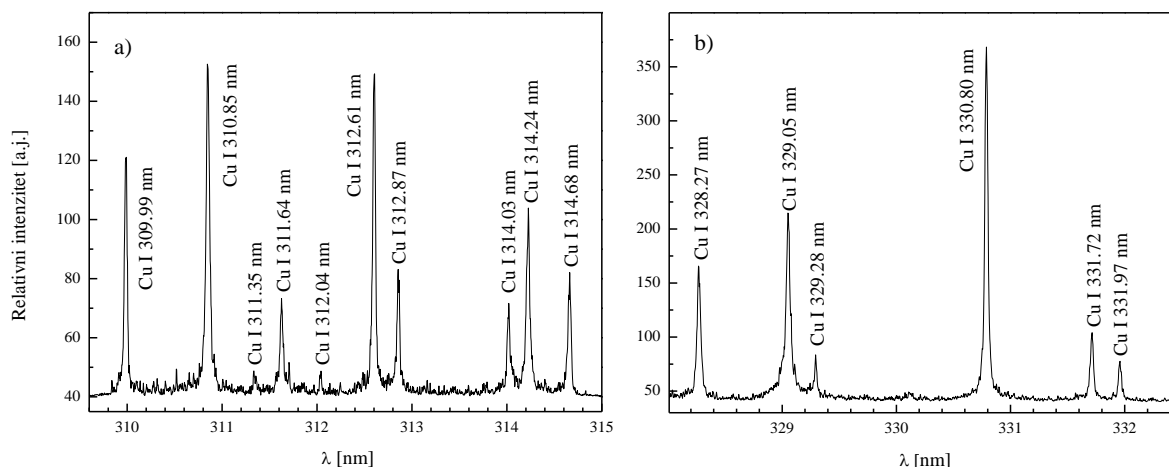
Teorijski odnos je izračunat korišćenjem podatak dostupnih u [104]. Ukoliko samoapsorpcija nije prisutna u meri koja bi mogla da ozbiljnije utiče na profile rezonantnih linija (sa "niskoležećih" energijskih stanja), onda je mala verovatnoća njenog pojavljivanja kod linija koje potiču sa viših energijskih stanja. Sve ostale linije su analizirane na istim optimalnim prostorno-vremenskim parametrima.

Tipični spektri Cu I linija, korišćenih za kreiranje Boltzmann-ovog dijagrama su prikazani na slici 3.8.1.5. Određivanje ekscitacione temperature (T_{exc}) metodom Boltzmann-ovog dijagrama je opisano u poglavlju 3.7.1. Za potrebe konstruisanja dijagrama na slici 3.8.1.6 korišćeni su relativni intenziteti 12 Cu I linija (na 324.75 nm, 327.40 nm, 249.21 nm, 282.44 nm, 216.51 nm, 515.32 nm, 219.96 nm, 427.51 nm, 328.27 nm, 309.99 nm, 312.87 nm i 330.79 nm). Neophodni atomski parametri su uzeti iz [178]. Intenziteti linija su proporcionalni površinama merenih profila, aproksimiranih Voigt-ovom funkcijom (poglavlje 3.2.9). Dobijena vrednost od $T_{exc} = (19\,300 \pm 2\,200)$ K egzistira na

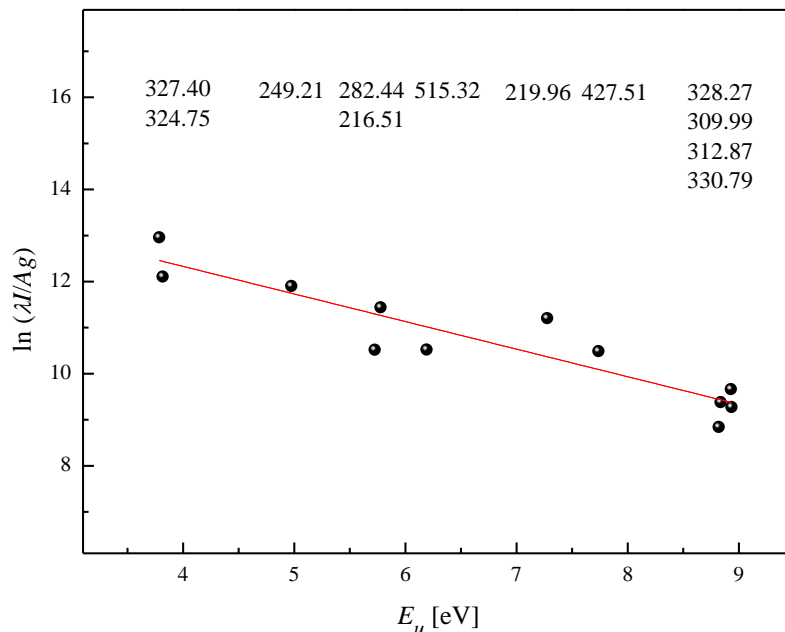
ranije pomenutim prostorno-vremenskim uslovima. Greška procedure fitovanja ne prelazi 6%, te najveći doprinos ukupnoj grešci potiče od greške određivanja verovatnoća prelaza koja nije navedena [178]. Kako je energijski interval između vrednosti gornjih stanja prelaza linija, korišćenih za konstruisanje Boltzmann-ovog dijagrama, relativno veliki (≈ 5.5 eV), i sve tačke na dijagramu dobro korespodiraju sa lineranom fit funkcijom, zaključuje se da su gornji energijski nivoi svih uključenih linija u termodinamičkoj ravnoteži sa slobodnim elektronima [140].

Na osnovu ove verifikacije postojanja LTR, kritična elektronska koncentracija (N_e) je procenjena na osnovu Saha-Boltzmann jednačine (relacija 3.7.3.1), usrednjavanjem relativnih odnosa intenziteta 324.75 nm linije Cu I sa intenzitetima 202.99 nm, 209.84 nm, 214.55 nm i 226.32 Cu II linija. Dobijena je vrednost od $N_e = (2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$, koja za skoro tri reda veličine premašuje kritičnu vrednost elektronske koncentracije ($N_e^k = 3.5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$) potrebne za ostvarivanje postojanja uslova LTR (poglavlje 3.4).

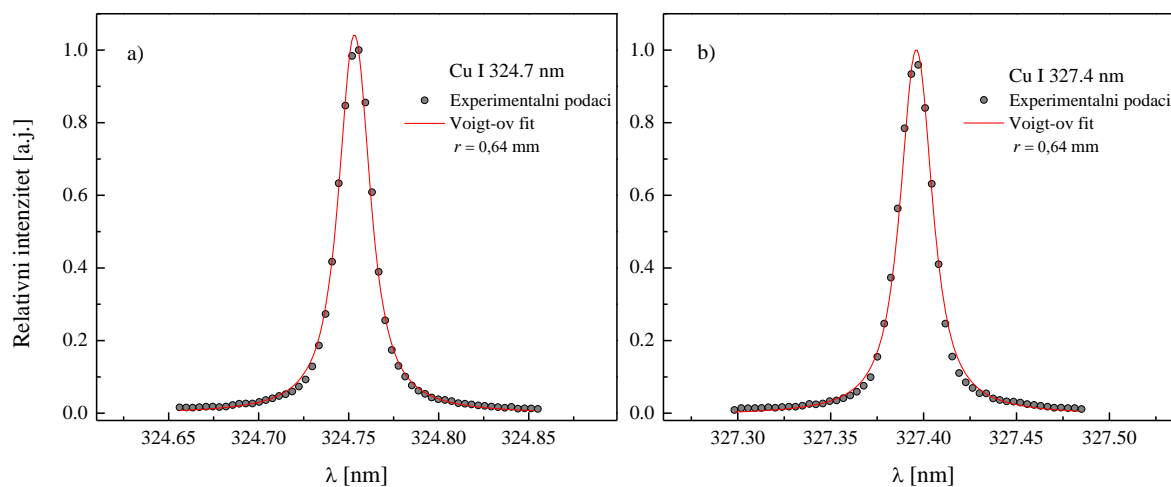
Radijalni profili snimljenih linija Cu I (324.7 nm i 327.4 nm) su prikazani na slici 3.8.1.7. Profili ovih linija su snimljeni na radijalnom položaju $r \approx 0.64$ mm od ose lasera, na kome je utvrđeno odsustvo samoapsorpcije.



Slika 3.8.1.5 Integralno snimljeni eksperimentalni profili Cu I linija. Neke od ovih linija su iskorišćene za potrebe konstruisanja Boltzmann-ovog dijagrama sa slike 3.8.1.6. Slike su preuzete iz [53].



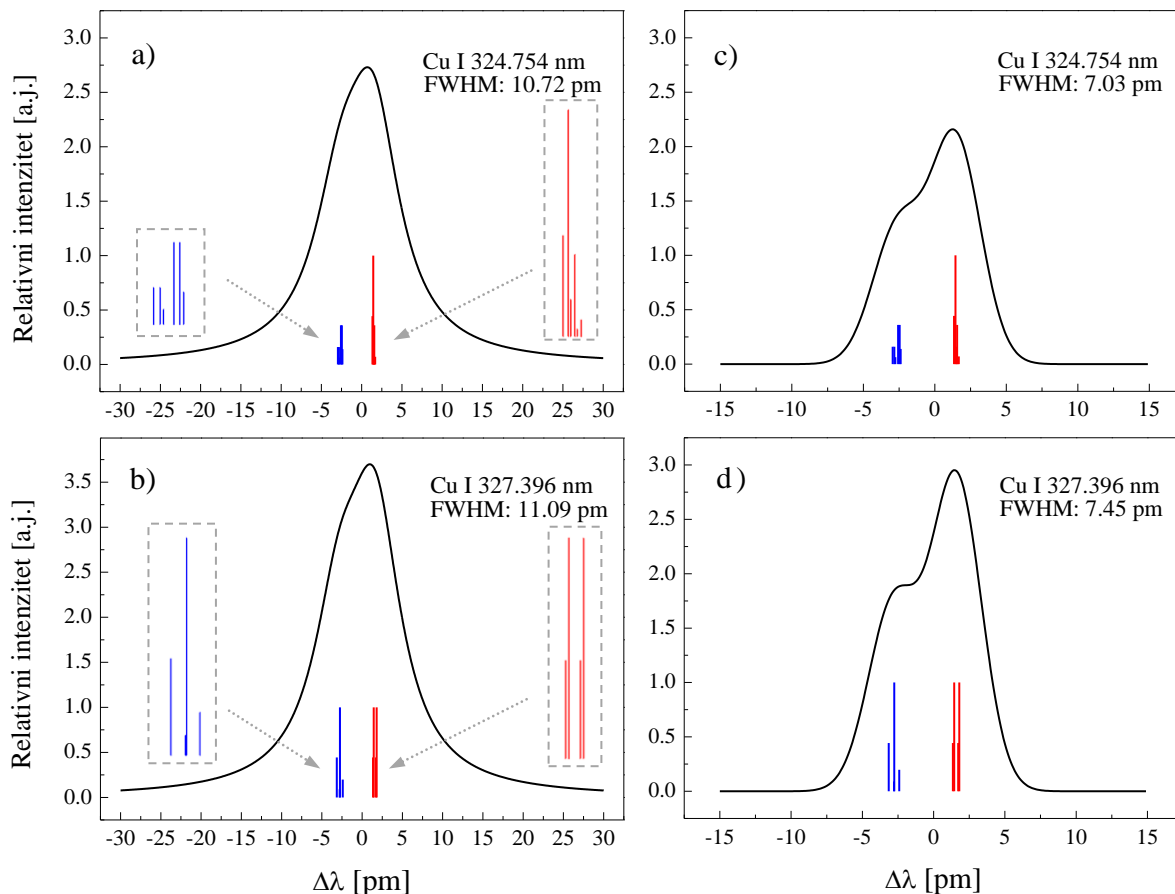
Slika 3.8.1.6 Boltzmann-ov dijagram sačinjen od 12 Cu I linija snimljenih na $z = 2$ mm od mete i $r \approx 0.64$ mm od ose laserskog snopa, 120 ns posle prestanka laserskog zračenja. Svi neophodni atomski parametri (A i g) su uzeti iz [178]. Intenziteti linija (I) su proporcionalni površini koju definiše aproksimaciona Voigt-ova funkcija (profil). Talasne dužine linija (izražene u [nm]) se nalaze neposredno iznad odgovarajuće tačke na dijagramu. Slika je preuzeta iz [140].



Slika 3.8.1.7 Profili 324.7 nm i 327.4 nm Cu I linija dobijeni kao rezultat Abel-ove inverzije snimljenog lika linije na aksijalnom položaju $z = 2$ mm od mete i radijalnom $r \approx 0.64$ mm od ose laserskog snopa, 120 ns posle prestanka laserskog zračenja. Gauss-ov (β_2) parametar je 4.6 pm.

Oba stabilna izotopa bakra (^{63}Cu i ^{65}Cu) imaju izospin $3/2$, dok su vrednosti nuklearnih magnetnih momenta $\approx 1.12 \cdot 10^{-26}$ J/T i $\approx 1.20 \cdot 10^{-26}$ J/T, respektivno. Energijske korekcije usled uticaja magnetne dipolne (ΔE_M) i električne kvadrupolne (ΔE_E) interakcije su izračunate pomoću relacije 3.2.8.4, znajući vrednosti konstanti a i b za određeni energijski nivo [188,189]. Na osnovu ovih korekcija mogu se odrediti vrednosti talasne dužine HFS komponenata. Međusobno pomeranje ovih komponenti je rezultat izotopskog efekta (IE) [188,189]. Izotopski pomeraji posmatranih stanja su preuzeti iz reference [190]. Cepanje između četiri HFS komponente prelaza $4s^2S_{1/2} - 4p^2P_{1/2}$ (linija 327.4 nm) je 4.56 pm i 4.87 pm za ^{63}Cu i ^{65}Cu , respektivno, dok je vrednost izotopskog pomeraja 0.2 pm [188]. Cepanje između šest HFS komponenata prelaza $4s^2S_{1/2} - 4p^2P_{3/2}$ (linija 324.7 nm) je 4.25 pm i 4.55 pm za ^{63}Cu i ^{65}Cu , respektivno, dok je vrednost izotopskog pomeraja identična kao u slučaju cepanja na četiri komponente. Kako je poznato, Cu I i B III pripadaju istoj homolognoj sekvenci, verovatnoće prelaza (Einstein-ovi A koeficijenti) imaju izrazito slične raspodele po komponentama HFS. U skladu s time, raspodele vrednosti verovatnoće prelaza za 324.7 nm i 327.4 nm Cu I linije po HFS komponentama se smatraju identičnim kao u slučaju 206.5 nm i 206.7 nm B III rezonantnih linija (tabela 3 u [191]). Ti intenziteti odgovaraju intenzitetima navedenim u radu [192]. Uloga komponenata HFS u formiranju oblika rezonantnih linija Cu I je prvi put ispitana u radu [140], uzimajući u obzir i IE. Pokazano je da HFS i IE asimetrično proširuju profile 324.7 nm i 327.4 nm linija, što je od naročitog značaja ukoliko bi se ove linije koristile u dijagnostičke svrhe na elektronskim koncentracijama ispod $\sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

Takođe su ispitani i uticaji dve grupacije HFS komponenata na rezultujući oblik profila pomenutih rezonantnih linija. Ukoliko se poznaje položaj i intenzitet odgovarajućih HFS komponenta, mogu se konstruisati profili linija pod aproksimacijom uticaja samo Stark-ovog efekta. Rezultujući profili 324.7 nm i 327.4 nm Cu I linija su izračunati kao superpozicija Lorentz-ovih profila koji se korespondiraju pojedinačnim HFS komponentama. Za pethodno pomenute, eksperimentalno dobijene vrednosti N_e i T_e , odgovarajuće Stark-ove širine su preuzete iz reference [185]. Na osnovu ovih podataka (8.0 pm za 324.7 nm i 7.8 pm za 327.4 nm), izračunatih pomoću semi-klasične perturbacione teorije [74,75] konstruisani su rezultujući profili (slika 3.8.1.8) sa jasno naglašenim vrednostima rezultujućih poluširina (FWHM).



Slika 3.8.1.8 Rezultujući Stark-ovi profili rezonantnih 324.7 nm i 327.4 nm Cu I linija (slike (a) i (b) respektivno) na elektronskoj koncentraciji od $N_e = (2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Profili su izračunati superponiranjem Lorentz-ovih profila koji su dodeljeni odgovarajućim HFS komponentama. Pozicije HFS komponentata su računane i predstavljene u radu [140], dok su vrednosti relativnih intenziteta preuzete iz [191,192]. Profili (a) i (b) su konstruisani sa ponuđenim vrednostima poluširina (8.0 pm i 7.8 pm za 324.754 nm i 327.396 nm linije, respektivno) iz [185] za vrednost temperature od 19 300 K. Pored svakog izračunatog profila nalazi se procenjena vrednost rezultujuće poluširine (FWHM). Doppler-ovi (Gauss-ovi) profili, kao rezultat superpozicije HFS komponentata, na $T_e = (19\,300 \pm 2\,200) \text{ K}$, su takođe prikazani (c i d). Slika je preuzeta iz [140].

Ukoliko se posmatra samo uticaj HFS i IE rezultujući profili su asimetrični i dodatno prošireni. Međutim, usled uticaja Doppler-ovog i instrumentalnog širenja linije su simetrične (slika 3.8.1.7). Dekonvoluciona procedura je opisana u poglavlju 3.2.9 i tamošnjim referencama. Kako je razmak između dve grupacije HFS komponentata ≈ 4 pm (za obe Cu I linije), HFS cepanje za obe rezonantne Cu I linije se može akproximirati sa dve komponente, pod pretpostavkom da je Stark-ova širina reda pm. U skladu sa ovakvim

pristupom, profili su fitovani sumom dva Voigt-ova profila. Pomenute grupacije HFS komponenata su takođe prikazane na slici 3.8.1.8, gde su komponente jedne grupacije označene plavom bojom, a druge crvenom.

Rezultati eksperimentalno određenih Stark-ovih parametara, zajedno sa postojećim teorijskim vrednostima drugih autora, su prikazani u tabeli 3.8.1.1. Postoji veoma dobro slaganje sa teorijskim rezultatima prezentovanim u radu [183], dok je u slučaju rezultata iz radova [184,185] manje slaganje, ali i dalje prihvatljivo imajući u vidu greške eksperimenta, kao i nesigurnosti teorijskih proračuna. Teorijski pristup naveden u radu [183] se bazira na pomenutoj GBKO teoriji [73], dok se radovi [184] i [185] oslanjaju na modifikaciju GBKO teorije [193] i semiklasičnu perturbacionu teoriju [74,75], respektivno. GBKO teorija se zasniva na širenju usled dominantnih elektronskih (sudarna aproksimacija) i manje izraženih jonskih procesa (kvazistatička aproksimacija, korigovana na jon-jon korelacije i Debye-evo ekraniranje). U odnosu na standardnu semi-klasičnu GBKO teoriju, autori rada [193] su predložili uvođenje popravki uključivanjem i interakcija restitucionog odziva perturbovanih čestice emitera na perturbujuće elektrone.

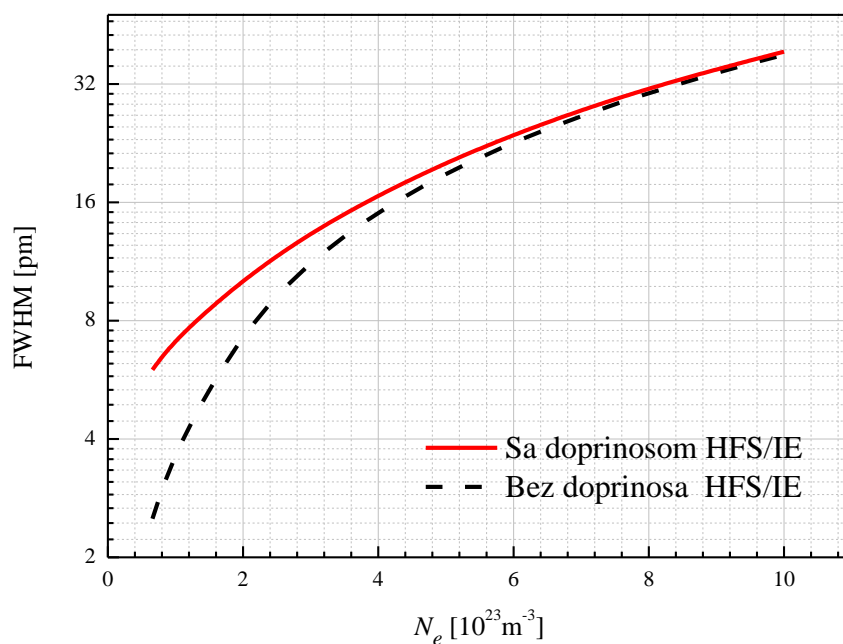
Rezultati istraživanja širenja Cu I linija ovog rada pokazuju zadovoljavajuće slaganje sa teorijskim predviđanjima GBKO pristupa. Jedini postojeći eksperimentalni W podatak za rezonantne Cu I linije je predstavljen u radu [186]. Merena W vrednost u tim eksperimentima, normalizovana na $N_e = (2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{23} \text{m}^{-3}$ i $T_{exc} = (19\,300 \pm 2\,200) \text{K}$ je $\sim 25 \text{pm}$ za 324.7 nm liniju. Ona je približno dva puta veća od vrednosti, predstavljene u ovom radu. S obzirom da je eksperiment u pomenutom radu izveden sa izvorom plazme gde je primenjena geometrija i vrsta pražnjenja omogućila postojanje "hladnih regiona", opravdano se pretpostavlja da je prisutna samoapsorpcija (videti poglavlje 3.3) uzrok većoj izmerenoj W vrednosti [194].

Pomenuto je da uticaj HFS i IE igra ulogu u formiranju asimetričnih profila rezonantnih linija u slučaju nižih vrednosti N_e . Za $N_e > 4 \cdot 10^{23} \text{m}^{-3}$, ovi efekti više ne utiču na oblik (a time i Stark-ovu poluširinu) linije 324.7 nm Cu I, što ovu liniju čini pogodnom za dijagnostikovanje plazme.

Tabela 3.8.1.1 Eksperimentalno dobijene vrednosti Stark-ove poluširine W_m na $N_e = (2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{23} \text{m}^{-3}$ i $T_{exc} = (19\,300 \pm 2\,200) \text{K}$ i teorijski dobijene vrednosti W_G [183], W_B [184] i W_Z [185], normalizovane na iste plazmene parametre. Tabela je preuzeta iz [140].

Prelaz	λ [nm]	W_m [pm]	W_G [pm]	W_B [pm]	W_Z [pm]	W_G / W_m	W_B / W_m	W_Z / W_m
$4s \ ^2S_{1/2} - 4p \ ^2P_{3/2}$	324.754	12.5 ± 1.3	12.4	8.8	8.0	0.99	0.70	0.64
$4s \ ^2S_{1/2} - 4p \ ^2P_{3/2}$	327.396	11.9 ± 1.2	12.6	8.9	7.8	1.06	0.75	0.66

Naime, na slici 3.8.1.9 prikazane su W vrednosti (isprekidana linija) računatih u [185] na $T_e = 19\,300 \text{K}$ u zavisnosti od N_e . Neprekidna linija predstavlja W (HWF, poluširinu) vrednosti računate superpozicijom HFS komponenata sa ulaznim W vrednostima sa toka isprekidane linije. Uočava se da uticaj HFS komponenata prestaje na rezultujućoj HWF vrednosti na $N_e > 4 \cdot 10^{23} \text{m}^{-3}$.

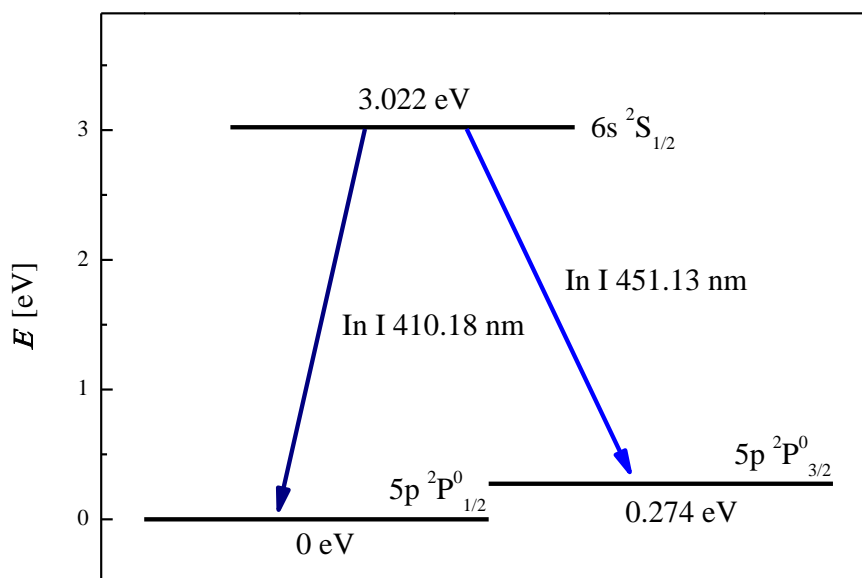


Slika 3.8.1.9 Uticaj efekata HFS i IE na Stark-ovu širinu (W) 324.7 nm Cu I linije na različitim vrednostima elektronske koncentracije. Isprekidana linija predstavlja W vrednosti iz [185] na $T_e = 19\,300 \text{K}$. Puna linija označava W vrednost (FWHM), koja je rezultat superpozicije na HFS komponentama sa računatim [185] podacima na datim $N_e = (2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{23} \text{m}^{-3}$ i $T_{exc} = (19\,300 \pm 2\,200) \text{K}$.

3.8.2 Istraživanje u plazmi indijuma

Indijum (In) predstavlja izuzetno redak metal, čije su primene višestruke i konstantno se uvećavaju. Najkorisniji je kao gradivni element mnogih legura. Osim u proizvodnji solarnih ćelija [195,196], ima brojne primene i kod formiranja ITO (eng. *Indium Tin Oxide*) tankih filmova, korišćenih u LCD ekranima (eng. *Liquid Crystal Display*) [197]. Jedan je od važnijih elemenata u OLED (eng. *Organic Light-Emitting Diodes*) tehnologiji [198]. Studija laserski-indukovane plazme na IZO (eng. *Indium Zinc Oxide*) tankim filmovima su predmet rada [199].

Laserskom ablacijom se mogu formirati i nanostrukture indium antimonida (InSb) [200], koje se inače koriste kod termovizijskih kamera. Indijum ima i višestruke primene u elektronici, odnosno poluprovodničkim LED komponentama koje se baziraju na indium galium nitridu (InGaN) [201], sa varijabilnim energijskim procepom (zavisnim od koncentracije In). Razlozi za ispitivanje karakteristika spektralnih linija u laserski-indukovanoj plazmi indijuma su brojni. Kako su količine In veoma ograničene, tendencija recikliranja ovog metala postaje sve aktuelnija. Koncept detekcije spektralnih linija indijuma iz elektronskih komponenti koje su predviđene za reciklažu je nedavno predložen u radu [202].



Slika 3.8.2.1 Prelazi u parcijalnom Grotrian dijagramu ispitivanih rezonantnih In I linija [84].

Indijumovi halidi se trenutno predlažu kao zamena za živu u MH (eng. *Metal-Halide*) lampama [203]. Fotoapsorpcioni spektri In II prelaza u laserski-indukovanoj plazmi su predstavljeni u referenci [204], a uticaji impulsnog laserskog zračenja na pojedinačne prelaze indijumovih atoma (i jona), kao i distribucije fluksa zračenja sa različitim pobuđenih stanja u In, su istraživani u referenci [205]. Autori rada [206] su ukazali na prisustvo spektralnih linija indijuma u spektru zvezde HD 110066 tipa A.

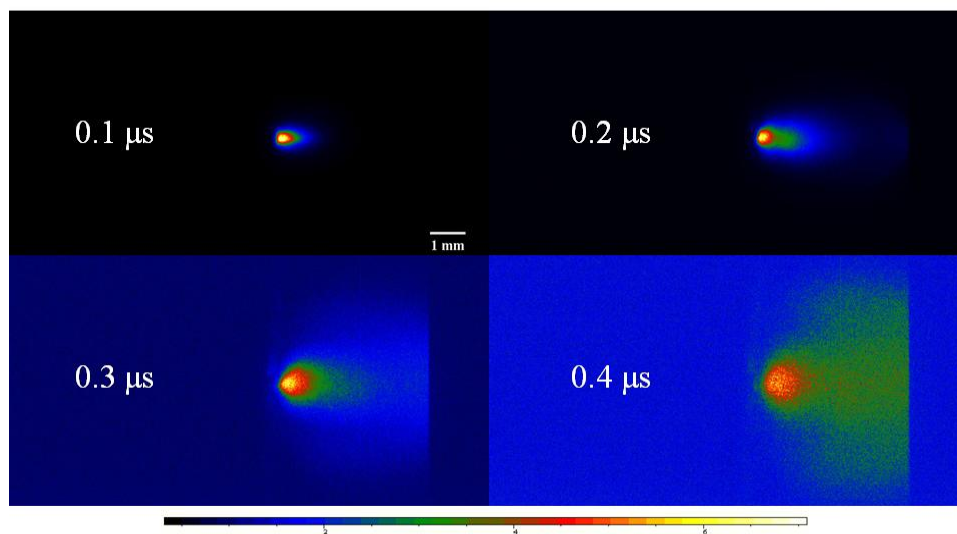
Od naročitog interesa je proučavanje intenzivnih, rezonantnih In I linija (In I 410.2 nm i In I 451.1 nm), koje su neretko i jedine pouzdano merljive u skromnom izboru neutralnih (In I) linija indijumovog emisionog spektra [104]. Usled značajnog izospina i efekata hiperfine strukture (HFS), oblici pomenutih linija su podložni asimetriji koja, za određeni kvantni prelaz, izrazito zavisi od parametara u plazmi [207]. Konfiguracija HFS je iskorišćena u radu [208], kako bi se izmerio izotopski pomeraj jona indijuma.

Postojeći rezultati teorijskog određivanja Stark-ovih širina rezonantnih In I linija su navedeni u radu [209], dok su procene smeru Stark-ovog pomeranja date u radu [210]. Jedan od ciljeva ispitivanja profila rezonantnih linija iz spektra In I u LIBS plazmi je utvrđivanje karakteristika plazme kada se ove linije mogu iskoristiti kao dijagnostičke. Eksperimentalno su određeni Stark-ovi parametri rezonantnih linija atoma indijuma (In I 410.2 nm i In I 451.1 nm). Ti podaci su oskudni u literaturi. Samo je jedan pomenuti rad posvećen teorijskim proračunima tih parametara, dok eksperimentalni podaci ne postoje. U ovoj tezi ispitivan je i uticaj HFS i IE na njihove profile. Kako bi se ovo ostvarilo, bilo je neophodno kreirati odgovarajuće eksperimentalne uslove koji minimizuju efekte samoapsorpcije. Kako bi se optimizovali parametri snimanja, sprovedena su opsežna vremenski i prostorno razložena merenja. U LIBS plazmi čistih metalnih uzoraka (koga čini samo jedan element za razliku od legura) ovo predstavlja veoma zahtevan zadatak, naročito u slučaju rezonantnih linija kada velika koncentracija indijumovih atoma može da prouzrokuje značajnu samoapsorpciju. Takođe je, po prvi put, utvrđen i doprinos HFS komponenata rezultujućim profilima pomenutih linija.

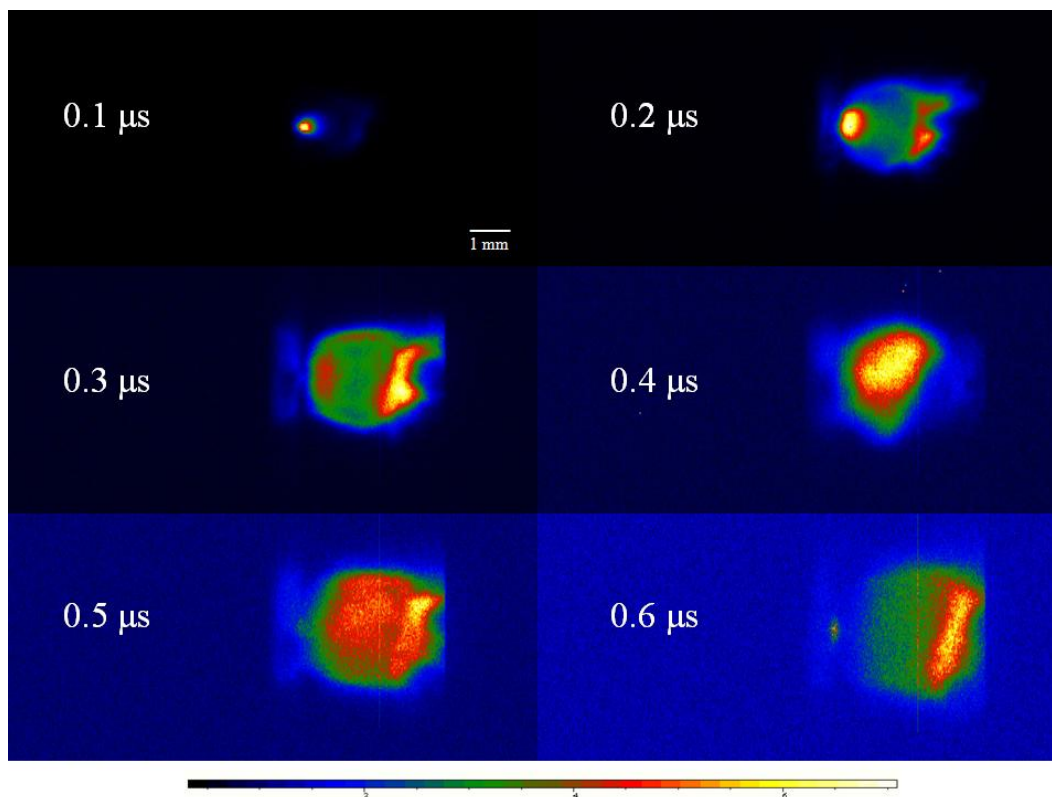
Imajući u vidu fizičke karakteristike indijuma (videti tabelu 4.4.2), zaključuje se da je laserska ablacija ovog metala znatno efikasnija u poređenju sa npr. bakarnim uzorkom. Ovo za posledicu ima znatno veće koncentracije isparenih (i potom jonizovanih) atoma,

naročito u ranoj fazi nastanka plazme. Velika koncentracija emitera u ovoj fazi može uticati na izraženiju apsorpciju (ekraniranje, videti poglavlje 4) laserskog zračenja u samoj plazmi, dok se u kasnijoj fazi (posle prestanka laserskog zračenja) može odraziti i na povećanu samoapsorpciju spektralnih linija (poglavljje 3.3). Ukoliko je prisutna, samoapsorpcija je najizraženija u slučaju rezonantnih 410.2 nm i 451.1 nm In I prelaza, čiji je parcijalni Grotrian dijagram prikazan na slici 3.8.2.1.

Šematski prikaz eksperimentalne postavke je dat na slici 2.4.3. Uzorak čistog indijuma (Aldrich Chem. Co. 99.999%) je formiran metodom hladnog valjanja u vidu pločice debljine 0.5 mm i postavljen u eksperimentalnu komoru, gde egzistiraju odabrani i kontrolisani ambijentalni uslovi. Komora i uzorak su postavljeni na automatizovanu pokretnu x - y - z platformu. U toku eksperimenta uzorak je pomeran u x - y ravni na svakih 5 laserskih impulsa kako bi se sprečilo prekomerno abliranje jednog te istog mesta i očuvala reproducibilnost merenja. Vrednost od 5 impulsa je eksperimentalno utvrđena, kao optimalna, za datu vrednost gustine snage laserskog zračenja i verifikovana zadovoljavajućom reproducibilnošću (RSD intenziteta spektralne linije je unutar 4%).



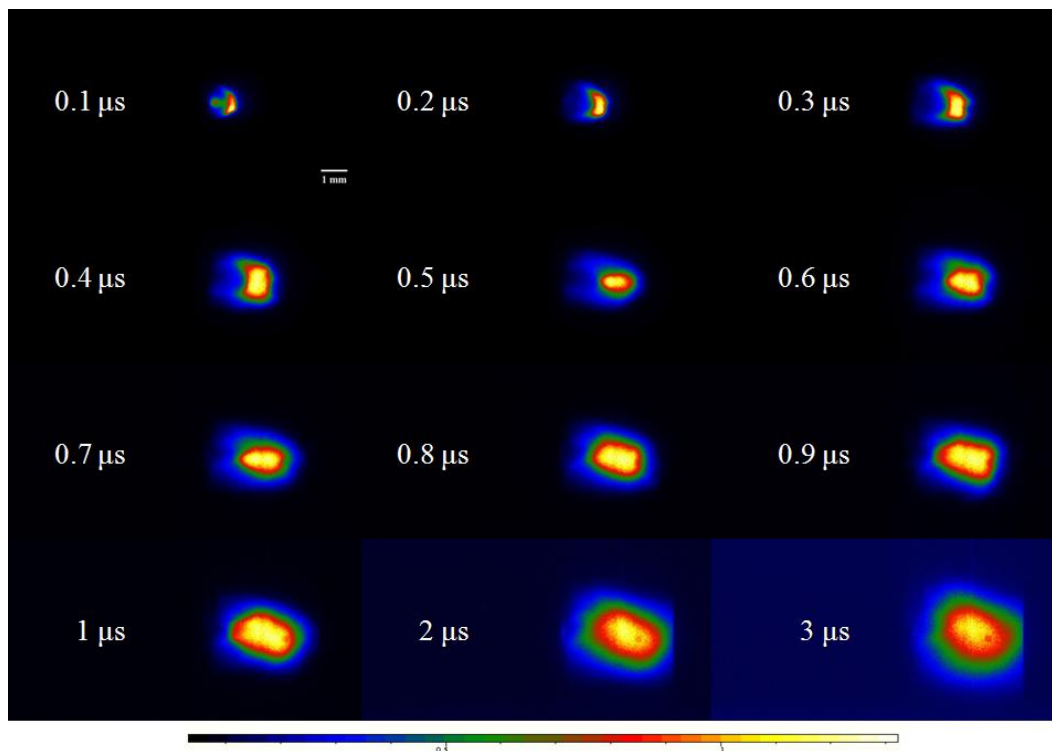
Slika 3.8.2.2 ICCD snimci evolucije plazme indijuma na pritisku zaostale atmosfere vazduha od 8 Pa, načinjenih u nultom redu. Vreme trajanja akvizicije: 1 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 35$ mJ, $f = 1$ Hz. Plazma ima jasno definisan oblik u prvih 200 ns posle laserskog impulsa. Ovi snimci imaju ulogu referentnih, u odnosu na koje se mogu uporediti slučajevi dodavanja vodonika i argona na različitim pritiscima. Meta od čistog indijuma se nalazi sa leve strane. Slika je preuzeta iz [84].



Slika 3.8.2.3 ICCD snimci evolucije indijum-vodonične plazme na pritisku od 6 650 Pa (50 Torr) vodonika, načinjenih u nultom redu. Vreme trajanja akvizicije: 1 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 35$ mJ, $f = 1$ Hz. Plazma kratko živi i nema jasno definisan oblik (ni uniformnost). Meta od čistog indijuma se nalazi sa leve strane. Slika je preuzeta iz [84].

Pomeranjem po z osi je ostvarena mogućnost spektroskopskog posmatranja na različitim mestima duž pravca koji definiše upadni laserski snop. Korišćen je Nd:YAG laser (EKSPLA NL311, 532 nm, 5 ns, 1 Hz, 35 mJ) sa fokusirajućim sočivom fokalne dužine 100 mm. Prečnik fokusiranog laserskog spota je fiksiran na vrednost od 730 μm . Izlazna laserska energija je merena meračem Coherent Field-MaxII TOP i piroelektričnim sensorom. Za opto-elektro detekciju su upotrebljeni McPherson 209 (rešetka 2400 zarez/mm) spektrograf i Andor iStar DH740-18F-03 ICCD kamera, ohlađena na -20°C u cilju smanjenja termalnog šuma. Detalji vezani za kalibraciju optičkog sistema se mogu pronaći u poglavlju 2.5. Spektroskopsko posmatranje se obavljalo normalno na upadni pravac laserskog zračenja, kvarcnim sočivom prečnika 40 mm i fokalne dužine od 50 mm (uvećanje 1:1). Sva merenja profila indijumovih linija su obavljena sa širinom ulaznog slita spektrografa od 20 μm i vremenom akvizicije od 10 ns. Snimljeni profili su rezultat

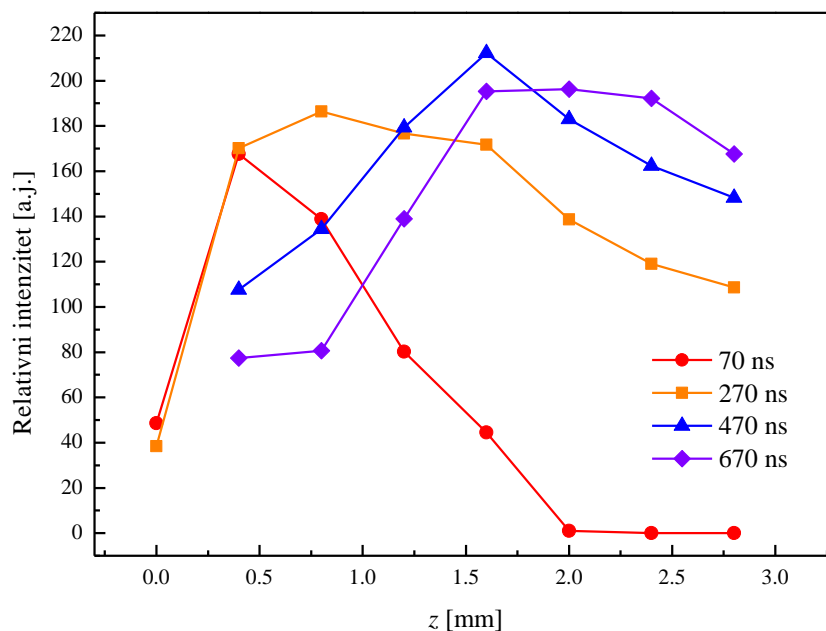
usrednjavanja 30 pojedinačnih snimaka u cilju povećanja odnosa signal-šum, tj. minimalizacije uticaja kontinuuma na profil linije. Intenziteti linija su korigovani na prenosnu funkciju detekcionog sistema.



Slika 3.8.2.4 ICCD snimci evolucije indijum-argonove plazme na pritisku od 6 650 Pa (50 Torr) argona, načinjenih u nultom redu. Vreme trajanja akvizicije: 1 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 35$ mJ, $f = 1$ Hz. Plazma ima jasno definisan oblik u prvih 3 μ s posle laserskog impulsa. Meta od čistog indijuma se nalazi sa leve strane. Slika je preuzeta iz [84].

Ovaj rad ujedno služi i kao komparativna studija sprovođenja LIBS eksperimenta u različitim okolim gasovima (vodonik, H_2 i argon, Ar) i na različitim pritiscima. Slučaj zaostale atmosfere vazduha na pritisku od 8 Pa ($6 \cdot 10^{-2}$ Torr) je poslužio kao referentna sredina u odnosu na koju bi rezultati, dobijeni u slučaju korišćenja drugih gasova, mogli da se uporede. Pritisci u vodoniku i argonu su varirani u opsegu od 8 do 26 600 Pa (200 Torr). Neki od rezultata ispitivanja morfologije plazme indijuma u različitim atmosferama i vremenskim trenucima su prikazani na slikama 3.8.2.2, 3.8.2.3 i 3.8.2.4. U slučaju argonove atmosfere na pritisku od 6650 Pa (50 Torr) plazma ima dugo vreme života (nekoliko μ s), poseduje jasno definisane granice i tendenciju dužeg ostajanja u

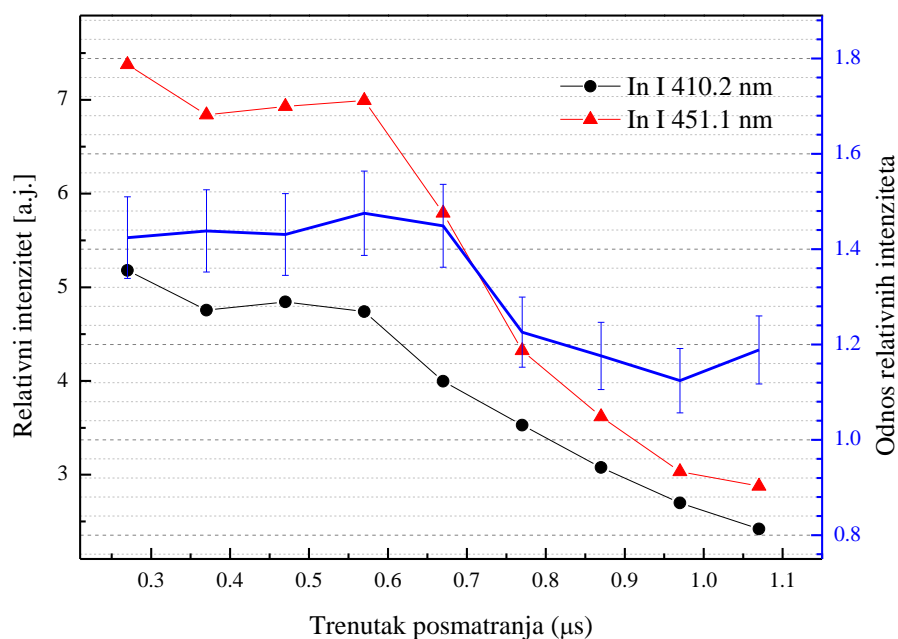
lokalizovanom stanju. Karakteristične brzine propagacije plazme u argonovoj atmosferi su reda od 10^6 cm/s u ranoj fazi (prvih 100 ns) do 10^5 cm/s u kasnijoj. U vremenskom intervalu od 300 ns do 700 ns brzina promene dimenzija plazme je manja nego u ostalim vremenima.



Slika 3.8.2.5 Aksijalna raspodela intenziteta linije In I na 410.2 nm u različitim vremenskim trenucima posle laserskog impulsa. Pozicija "platoa" maksimuma (od $z = 1.5$ mm do $z = 2.0$ mm) intenziteta ove linije, kao i vremenski interval za koji se taj maksimum ostvaruje (od 470 do 670 ns), je izabran kao optimalan za spektroskopsku karakterizaciju plazme i lokalnih vrednosti parametara. Slika je preuzeta iz [84].

Za razliku od argona, plazma u vodonikovoj atmosferi na istom pritisku ima bržu ekspanziju, živi kraće (oko 1 μ s) i pokazuje znake izrazite nehomogenosti i tranzijentnog (nestacionarnog) karaktera. U vremenskom trenutku od 300 ns do 400 ns prisutna je emisija iz plazmenih regiona različitih elektronskih temperatura, što ukazuje na izrazitu nehomogenost (slika 3.8.2.3). Manifestacija emisije linije iz različitih regiona se može videti na slici 3.4.2.1, gde je prikazano ponašanje In I 451.1 nm linije u neposrednoj blizini mete. U ovom slučaju, izražene nehomogenosti mogu dovesti do pojave samoapsorpcije u hladnijim regionima plazme. Ovo je i dokazano na pritisku od 26 600 Pa u H_2 (slika 3.3.4), ali i na znatno nižim pritiscima. Zbog ovog, i razloga koji će biti spomenuti kasnije u

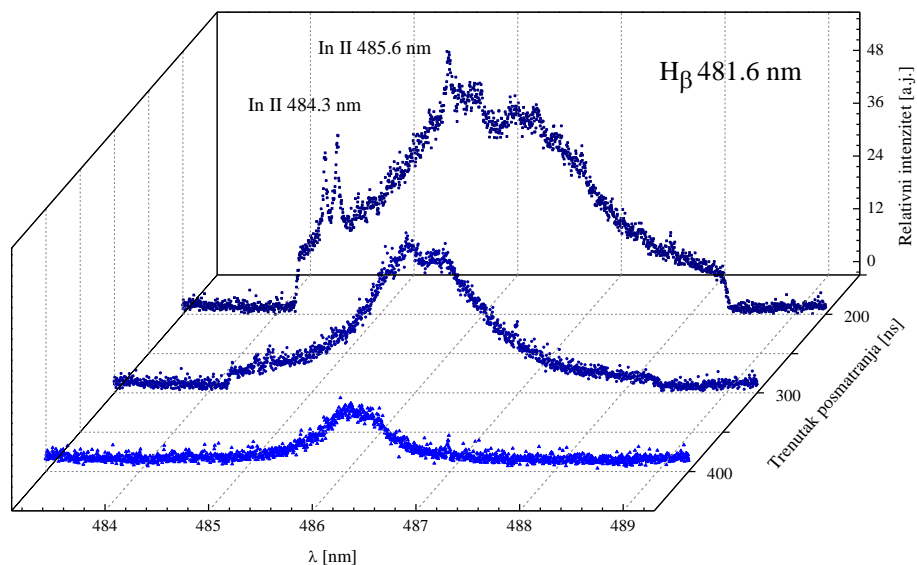
tekstu, argon je izabran kao gas u kome će se obavljati detaljno analiziranje profila indijumovih linija. Bočna snimanja relativnih intenziteta 410.2 nm In I linije su sprovedena u različitim vremenskim trenucima kako bi se stekao uvid u raspodelu intenziteta zračenja plazme. Aksijalna pozicija od $z = 1.6$ mm i trenutak posmatranja u 570. ns su nađeni kao optimalni uslovi koji istovremeno i odgovaraju "platou" maksimalnih vrednosti intenziteta pomenute linije (slika 3.8.2.5). Detaljnom analizom profila i 410.2 nm i 451.1 nm In I linija, snimljenih u tim uslovima, nađeno je da je samoapsorpcija skoro zanemariva na pritisku od 6 650 Pa (50 Torr). Kako donji energijski nivoi ovih linija nisu isti (osnovni $5p^2P_{1/2}$ u slučaju In I 410.2 nm i metastabilni $5p^2P_{3/2}$ kod In I 451.1 nm), odnos njihovih relativnih intenziteta može da posluži kao direktan indikator prisustva samoapsorpcije [117,118].



Slika 3.8.2.6 Vremenske evolucije intenziteta linija 410.2 nm i 451.1 nm In I na udaljenosti $z = 1.6$ mm od uzorka indijuma na 6 650 Pa (50 Torr) argona. Plavom linijom je označen odnos intenziteta ovih linija. Trend krive odnosa intenziteta može poslužiti kao indikator o prisutnosti efekta samoapsorpcije. Slika je preuzeta iz [84].

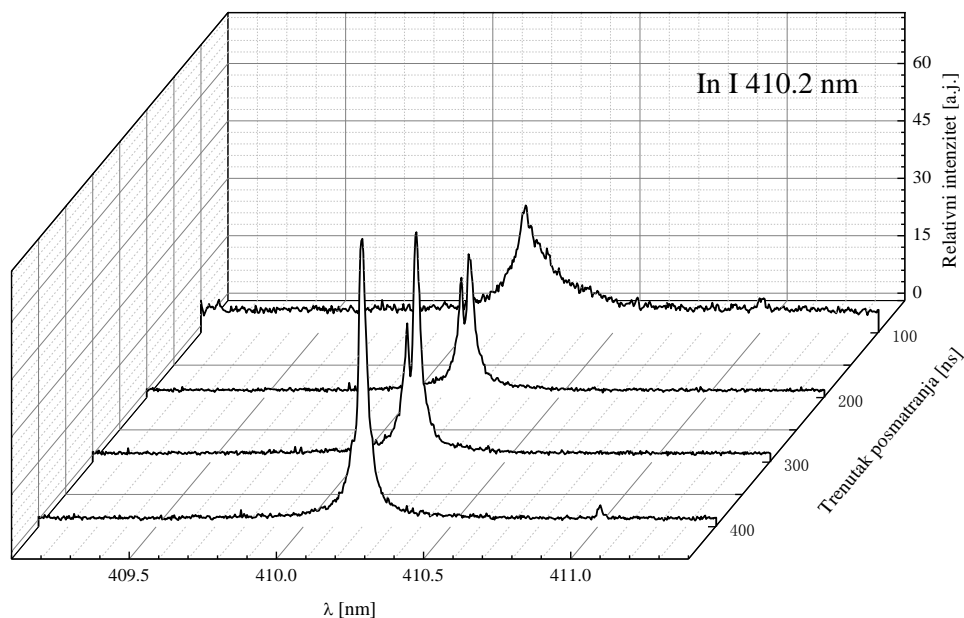
U slučaju zanemarive samoapsorpcije, ovaj odnos bi trebao da bude konstantan u određenom prostornom i vremenskom domenu. Eksperimentalno utvrđen odnos od 1.48 je

u razumnom slaganju sa teorijskim koji iznosi 1.62. Imajući u vidu nesigurnosti određivanih verovatnoća prelaza [104], ovo slaganje je zadovoljavajuće (videti sliku 3.8.2.6). Vremenski interval posmatranja od 350 ns do 600 ns se pokazao optimalnim, jer pomenuti odnos ostaje konstantan unutar margine od 3%. Odabran je trenutak u 570. ns za detaljniju analizu profila linija. U kasnijim vremenima (od 700 ns pa nadalje) odnos intenziteta opada, što ukazuje na evidentno povećanje populisanosti metastabilnog nivoa $5p^2P_{3/2}$ što dovodi do samoapsorpcije 451.1 nm linije, tj. smanjenja njenog intenziteta u pomenutom odnosu. Profili integralno snimljenih 410.2 nm i 451.1 nm In I linija u različitim atmosferama su prikazani na slikama 3.8.2.8, 3.8.2.9 i 3.8.2.12. Da bi se dobili lokalni (radijalni) profili, primenjena je metoda inverzne Abel-ove transformacije (poglavlje 3.5). Eksperimentalno utvrđeni odnos radijalnih intenziteta od 1.49 je pronađen na radijalnom položaju od $r = 0.8$ mm od ose definisane laserskim snopom, što predstavlja takođe tolerantno odstupanje (8%) od navedenog teorijskog odnosa od 1.62. Sve ostale linije su ispitivane na pomenutim prostorno-vremenskim uslovima. U slučaju vodonika, kao ambijentalnog gasa, vrednost N_e je procenjena na osnovu profila Balmer beta linije (slika 3.8.2.7) i aproksimativnog izraza datog u [159]. Ove vrednosti se kreću u granicama od $(1.15 \pm 0.12) \cdot 10^{23} \text{m}^{-3}$ do $(2.10 \pm 0.19) \cdot 10^{22} \text{m}^{-3}$. Sa druge strane, N_e u argon-indijumovoj plazmi je određen iz Stark-ove širine 425.29 nm Ar I linije. Za Stark-ovu širinu ove linije nađena je slaba temperaturna zavisnost u intervalu od 10 000 K do 20 000 K [211]. Posle procedure Abel-ove inverzije i određivanja lokalnih profila, određene su i lokalne vrednosti elektronske koncentracije za dati radijalni položaj normiranjem izmerenih poluširina, u odnosu na poznate, teorijski dobijene [211], Stark-ove širine. Ovde je važno napomenuti da je određivanje N_e bilo uslovljeno prostornim regionima u kojima čestice emitera ispitivanog elementa i okolnog gasa zajednički borave. Drugim rečima, N_e je moguće odrediti tek od radijalne pozicije (r) na kojoj se pojavljuje dijagnostička linija okolnog gasa (slika 3.8.2.10). Na radijalnom položaju od $r = 0.8$ mm i $z = 1.6$ mm od površine uzorka i trenutku posmatranja u 570. ns. Vrednost elektronske koncentracije iznosi $N_e = (1.58 \pm 0.20) \cdot 10^{23} \text{m}^{-3}$. Vrednost kritične (minimalne) N_e , potrebne za ostvarivanje uslova važenja LTR (poglavlje 3.4), je u slučaju neutralnih čestica $N_N^k = 5.5 \cdot 10^{21} \text{m}^{-3}$, dok je za slučaj jona $N_I^k = 1.5 \cdot 10^{22} \text{m}^{-3}$. Vrednosti jonizacionih potencijala u računu su uzete iz [104].

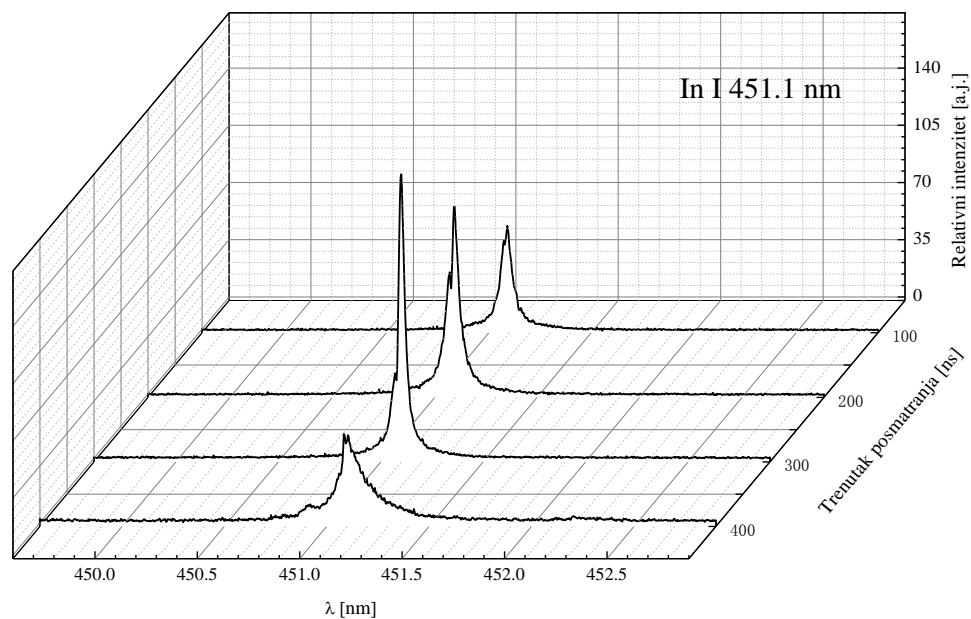


Slika 3.8.2.7 Profili Balmer beta linije na pritisku vodonika od 6 650 Pa (50 Torr) u plazmi indijuma snimljeni u različitim vremenskim trenucima. Mesto posmatranja: $z = 1.6$ mm. Vreme trajanja akvizicije: 10 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 35$ mJ, $f = 1$ Hz. Skoro sve posmatrane In I linije su imale izrazit reverzal u ovim uslovima. Slika je preuzeta iz [84].

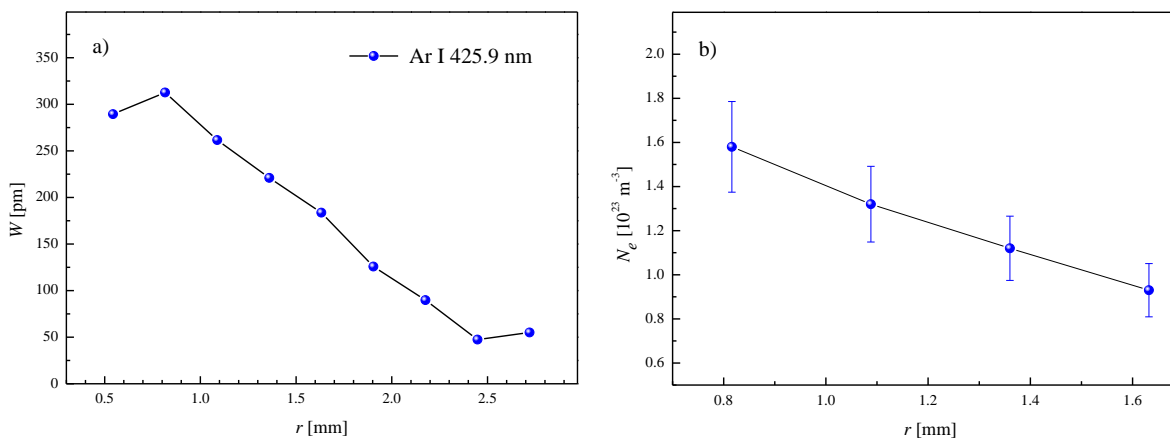
Kako je ovim ispunjen samo neophodan, ali ne i dovoljan uslov, ponašanje plazme je ispitano dodatnim kriterijumima, detaljnije navedenim u poglavlju 3.4. Sa druge strane, indijum-vodonična plazma ispunjava neophodan kriterijum [128,129] u ranijoj fazi (do 400 ns posle laserskog impulsa), ali ne ispunjava dodatne kriterijume. Ovo ima za posledicu jako malu verovatnoću postojanja LTR/pLTR stanja u slučaju indijum-vodonične plazme. Ukoliko LTR stanje ne postoji, ne može se govoriti o konceptu termodinamičke (elektronske) temperature. Kod indijum-argonske plazme je korišćena relacija 3.7.3.1, primenom izmernih intenziteta linija koje potiču iz dva uzastopna jonizaciona stanja (In I 293.3 nm i In II 294.1 nm, slika 3.8.2.11). Neophodni atomski parametri su uzeti iz [104]. Određena je vrednost temperature od $T_e = (15\,500 \pm 2\,400)$ K u ranije pomenutim uslovima snimanja. Treba napomenuti da je vrednost temperature zadržala skoro konstantnu vrednost (unutar nekoliko procenata) sve do radialnog položaja $r \approx 1.9$ mm. Intenziteti linija su dobijeni aproksimiranjem merenih profila Voigt-ovom funkcijom koja nastaje konvolucijom Gaussov-og i Lorentz-ovog profila. Više detalja vezanih za process dekonvolucije i određivanja bazne linije se mogu pronaći u poglavlju 3.2.9.



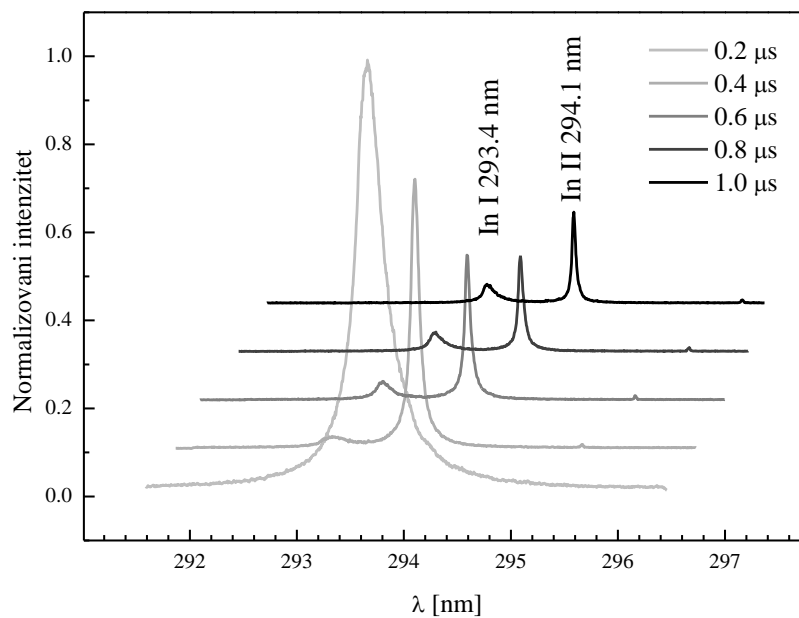
Slika 3.8.2.8 Profili In I 410.2 nm linije na pritisku vodonika od 6 650 Pa (50 Torr) u plazmi indijuma snimljeni u različitim vremenskim trenucima. Mesto posmatranja: $z = 1.6$ mm. Vreme trajanja akvizicije: 10 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 35$ mJ, $f = 1$ Hz. Skoro sve posmatrane In I linije su imale izrazit reverzal u ovim uslovima.



Slika 3.8.2.9 Profili In I 451.1 nm linije na pritisku vodonika od 6 650 Pa (50 Torr) u plazmi indijuma snimljeni u različitim vremenskim trenucima. Mesto posmatranja: $z = 1.6$ mm. Vreme trajanja akvizicije: 10 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 35$ mJ, $f = 1$ Hz. Skoro sve posmatrane In I linije su imale izrazit reverzal u ovim uslovima.

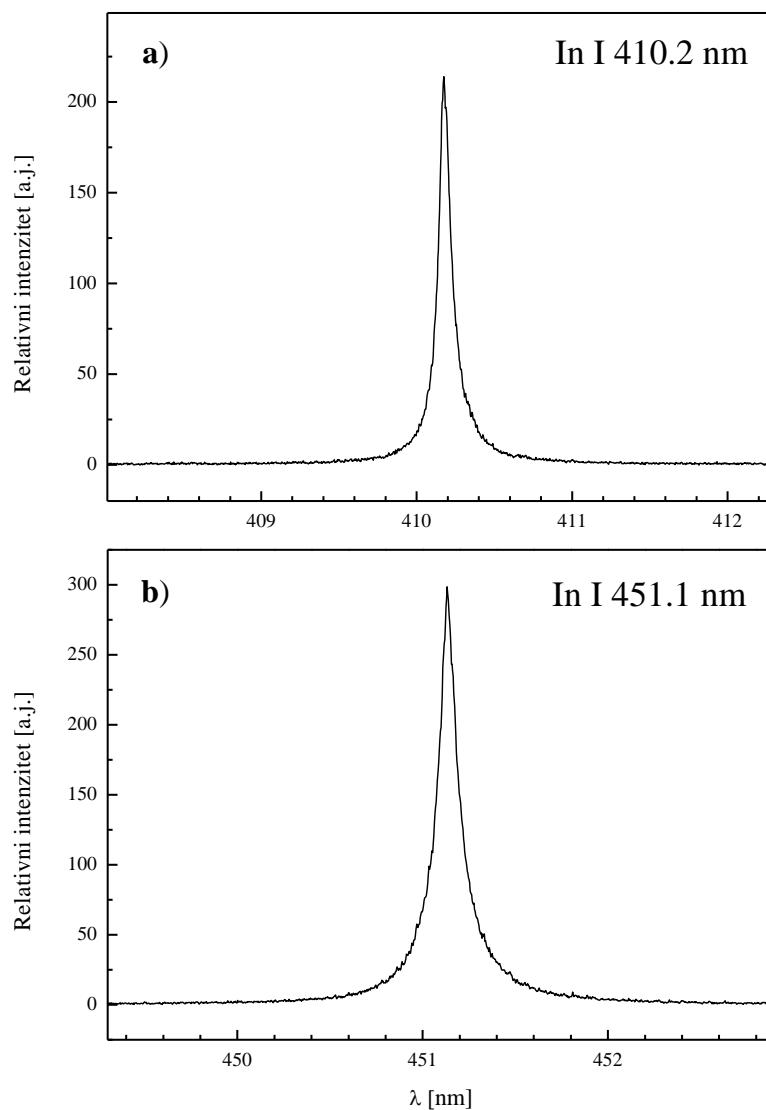


Slika 3.8.2.10 (a) Stark-ove širine linije Ar I 425.9 nm nastale kao rezultat inverzne Abel-ove transformacije (poglavlje 3.5) na različitim radijalnim pozicijama (r) na $z = 1.6$ mm od uzorka i pritisku od 6 650 Pa (50 Torr) argona. (b) Vrednosti elektronske koncentracije u odabranom intervalu radijalnih pozicija određene na osnovu upoređivanja eksperimentalnih i teorijski proračunatih [211], Stark-ovih poluširina Ar I 425.9 nm linije. Slika (b) je preuzeta iz [84].

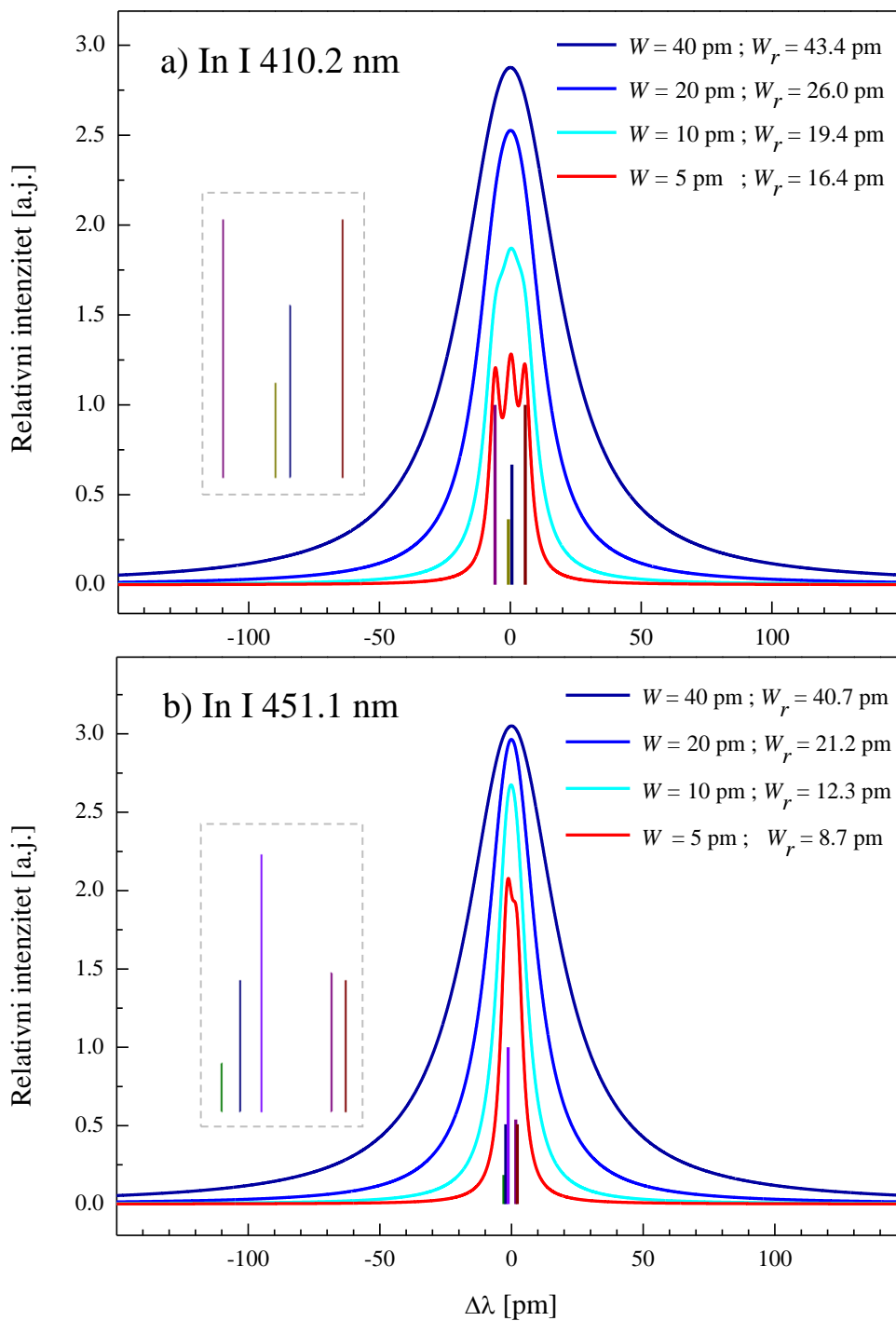


Slika 3.8.2.11 Snimljeni profili 294.1 nm In II i 293.3 In I linija u različitim vremenskim trenucima. Intenziteti ove dve linije su korišćeni za izračunavanje vrednosti elektronske temperature iz Saha-Boltzmann jednačine. Slika je preuzeta iz [84].

Što se tiče Starkovih pomeraja, oni se mogu eksplicitno utvrditi metodom inverzne Abelove transformacije iz lokalnih profila dijagnostičke linije, ukoliko se vrednosti N_e u centru i na periferiji plazme (veće vrednosti r) razlikuju barem za red veličine. Ova procedura je primenjena u slučaju In II 294.1 nm linije (tabela 3.8.1.2). Procene koncentracije abliranih atoma indijuma su vršene na osnovu veličine laserom erodirane zapremine (formiranog kratera), posmatranjem optičkim mikroskopom.



Slika 3.8.2.12 Integralno snimljeni profili rezonantnih indijumovih In I linija (410.2 nm i 451.1 nm) u indijum-argonovoj plazmi na pritisku od 6 650 Pa (50 Torr) argona. Mesto posmatranja: $z = 1.6$ mm. Trenutak posmatranja: 570 ns. Vreme trajanja akvizicije: 10 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 35$ mJ, $f = 1$ Hz. Na pomenutim uslovima samoapsorpcija ovih linija je skoro zanemariva. Slike su preuzete iz [84].



Slika 3.8.2.13 Rezultujući Stark-ovi profili 410.2 nm (a) i 451.1 nm (b), ^{115}In I linija izračunatih kao superpozicija Lorentz-ovih profila pridruženih svakoj pojedinačnoj HFS komponenti. Intenziteti komponenta su uzeti iz [212]. Stark-ove (Lorentz-ove) poluširine W su pridružene računatim HFS komponentama, dok su W_r rezultujuće poluširine nastale superpozicijom. Doprinos od ^{113}In HFS komponenta je zanemaren zbog male koncentracije ($\sim 4.3\%$) tog izotopa u prirodi. Slika je preuzeta iz [84].

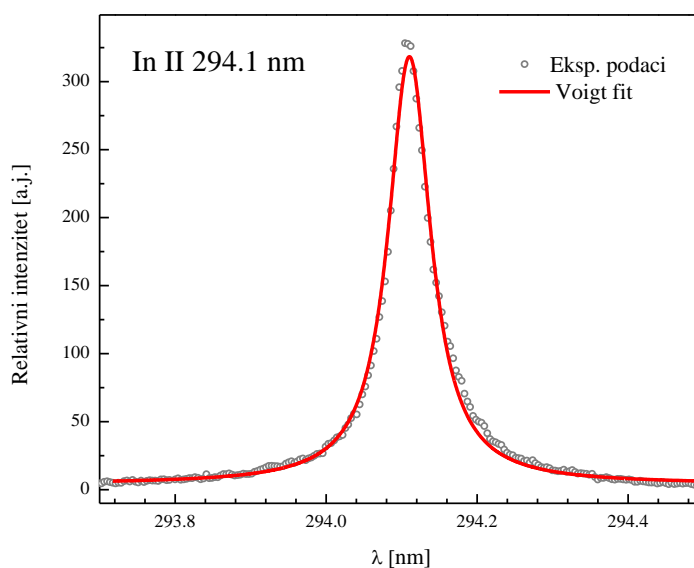
Posebna pažnja je usmerena na uticaj efekata HFS na oblik profila rezonantnih In I linija. Izotopi indijuma (^{113}In i ^{115}In) imaju izospin $9/2$, dok su vrednosti nuklearnih magnetnih momenta $5.53 \cdot 10^{-27}$ J/T i $5.54 \cdot 10^{-27}$ J/T, respektivno. Kako je koncentracija ^{113}In zanemarljivo mala (~ 22 puta) u odnosu na ^{115}In , doprinos njegovih HFS komponenata u formiranju oblika linije je zanemaren. Vrednosti magnetne dipolne konstante a i električne kvadrupolne konstante b prelaza $6s\ ^2S_{1/2} - 5p\ ^2P_{1/2}$ (410.2 nm In I) i $6s\ ^2S_{1/2} - 5p\ ^2P_{3/2}$ (451.1 nm In I) su preuzete iz [213]. Cepanje između četiri HFS komponente linije 410.2 nm In I je 11.57 pm, a cepanje između šest HFS komponenata linije 451.1 nm In I je 5.87 pm. Odgovarajući intenziteti HFS komponenata su uzeti iz reference [212]. Znajući raspored HFS komponenta i njihovih intenziteta, mogu se konstruisati rezultujući profili linija kao superpozicija Lorentz-ovih profila pridruženih različitim vrednostim poluširina (W). Na osnovu rezultata ove superpozicije (slika 3.8.2.13), sa unapred zadatim vrednostima poluširina, zaključeno je sledeće:

- Za $W \leq 5$ pm - doprinos HFS strukture ima naglašen uticaj na oblik profila linije i izraženiji je u slučaju 410.2 nm In I linije,
- Za $W \geq 10$ pm - oba profila su simetrična što se pogotovo vidi u slučaju 451.1 nm In I linije.

Očigledno je da je HFS ima znatno manji uticaj na 451.1 nm u odnosu na 410.2 nm In I liniju. Kako Stark-ova poluširina linije dominantno zavisi od vrednosti elektronske koncentracije, konstatovano je da je 451.1 nm In I linija mnogo pogodnija za primenu u dijagnostičke svrhe, pogotovo na elektronskim koncentracijama iznad $\sim 10^{22}$ m $^{-3}$.

Rezultati eksperimentalnog određivanja Stark-ove širine i pomeraja su prikazani u tabeli 3.8.2.1. U tabeli su date teorijske vrednosti koje su, do rada [84], bile jedine postojeće vrednosti, a računane su na osnovu GBKO teorije [73]. Merene vrednosti višestruko premašuju teorijske [209]. Treba naglasiti da je izmerena Stark-ova širina 451.1 nm In I linije 75% veća od one za 410.2 nm In I, dok su teorijske W vrednosti za obe linije identične iako je razlika između njihovih talasnih dužina ~ 40 nm i donji nivo prelaza $6s\ ^2S_{1/2} - 5p\ ^2P_{3/2}$ je metastabilan. Ove razlike nameću potrebu za novim (sveobuhvatnijim) teorijskim proračunima. Procena Stark-ovog pomeraja je takođe izvršena (tabela 3.8.2.1). Utvrđen je smer ovih pomeraja ka crvenim talasnim dužinama, što je u saglasnosti sa

rezultatima iz rada [210]. Imajući u vidu da indijum predstavlja jedan od težih atoma ($A = 115$), doprinos Doppler-ovog širenja na $T_e = 15500$ K (3.2 pm i 3.7 pm za In I 410.2 nm i In I 451.1 nm, respektivno) se može smatrati zanemarivim. Doprinosi rezonantnog i Van der Waals-ovog širenja su takođe procenjeni i uzeti u obzir. Na osnovu procena koncentracije abliranih indijumovih atoma ($4 \cdot 10^{21} \text{m}^{-3}$) u trenutku i mestu u plazmi, koji odgovaraju uslovima pod kojima su snimljene linije, korišćenjem relacije iz [80], utvrđeno je da je doprinos rezonantnog širenja reda pm.



Slika 3.8.2.14 Integralno snimljeni eksperimentalni profil linije In II 294.1 nm fitovan na Voigt-ovu funkciju.

Uticaj Van der Waals-ovog širenja [214] je nešto veći i iznosi 2.9 pm i 3.6 pm za dve In I linije, respektivno. Ovi doprinosi su Lorentz-ovog tipa (profila), te su u skladu sa time izvršene odgovarajuće korekcije (oduzimanjem od ukupne Lorentz-ove poluširine). Te korigovane vrednosti (W_m) su predstavljene u tabeli 3.8.2.1. Pored određivanja Stark-ovih koeficijenata za pomenute dve rezonantne In I linije, po prvi put su ovi parametri određeni za In II 294.1 nm liniju na radijalnoj poziciji $r = 0.8$ mm i aksijalnoj poziciji $z = 1.6$ mm, pri identičnim uslovima za In I ($N_e = (1.58 \pm 0.20) \cdot 10^{23} \text{m}^{-3}$, $T_e = (15\,500 \pm 2\,400)$ K). Profil linije In II 294.1 nm fitovan na Voigt-ovu funkciju, prikazan je na slici 3.8.2.14. Iz rezultata fitovanja se može konstatovati minimalno prisustvo jonskog efekta

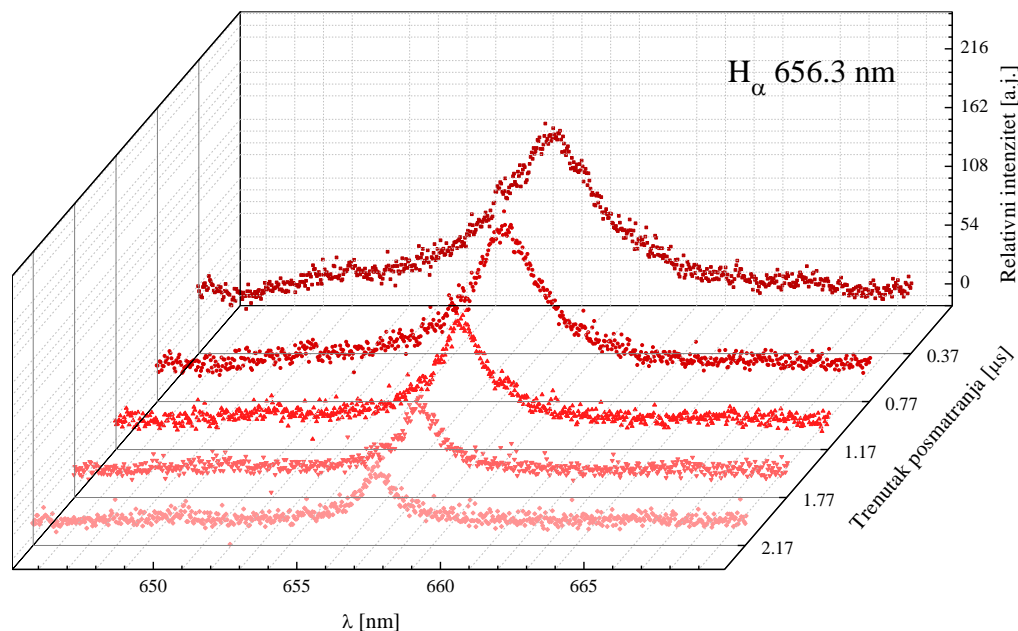
(doprinosu), što rezultuje blagim odstupanjem od simetrije na desnom krilu linije. Određeni Stark-ovi parametri linije In II 294.1 nm su takođe dati u tabeli 3.8.2.1.

Tabela 3.8.2.1 Eksperimentalno dobijene vrednosti Stark-ovih širina (W_m) i pomeraja (d_m) za dve rezonantne In I linije i jednu In II na uslovima $N_e = 1.58 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ i $T_e = (15500 \pm 2400) \text{ K}$. W_{th} predstavlja postojeće teorijske vrednosti [209] na datim N_e i T_e . Tabela je preuzeta iz [84] i proširena.

Emiter	Prelaz	λ [nm]	N_e [m^{-3}]	T_e [K]	W_m [pm]	W_m/W_{th}	d_m
In I	$6s \ ^2S_{1/2} - 5p \ ^2P_{1/2}$	410.2	$1.58 \cdot 10^{23}$	15 500	85 ± 7	2.75	crveni
In I	$6s \ ^2S_{1/2} - 5p \ ^2P_{3/2}$	451.1	$1.58 \cdot 10^{23}$	15 500	150 ± 12	4.85	crveni
In II	$6s \ ^1S_0 - 5p \ ^1P_1$	294.1	$1.58 \cdot 10^{23}$	15 500	52 ± 5	/	crveni

3.8.3 Istraživanje gasnih dijagnostičkih linija

U LIBS eksperimentima je poželjno imati što veći broj dijagnostičkih linija na raspolaganju. Upoređivanjem elektronskih koncentracija, određenih pomoću oblika profila različitih linija, se verifikuje njena prihvatljiva vrednost. Prema tome, od naročitog interesa je izbor mogućnosti određivanja N_e u slučaju kada je okolni gas na nižem pritisku od atmosferskog, gde je postojanje H_α linije posledica prisustva zaostale vodene pare. Tipičan izgled profila linije Balmer alfa (koja ujedno predstavlja i najkorišćeniju u slučaju merenja na atmosferskom pritisku), snimljene u različitim vremenskim trenucima, je prikazan na slici 3.8.3.1. Tada su i vrednosti N_e znatno niže, zbog slabijeg efekta konfiniranja okolnog gasa. Parametri odgovorni za ekspanziju plazme, pored laserske iradijance, zavise i od koeficijenta termalne difuzije čestica, kao i od specifičnog toplotnog kapaciteta izabranog gasa. Plazma koja ima brzu ekspanziju, obično ima i kraće vreme života i izraženije nehomogenosti. Između ostalog (videti poglavlje 1), kompleksnost laserski-indukovane plazme se ogleda i u brzinama odvijanja procesa unutar nje.

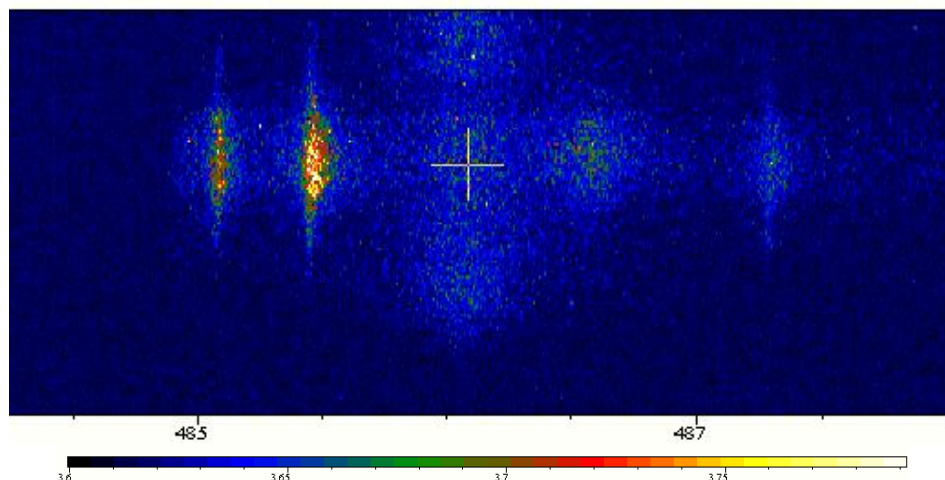


Slika 3.8.3.1 Profili Balmer alfa linije snimljeni u plazmi čistog bakarnog uzorka u vazduhu na atmosferskom pritisku (~ 750 Torr). Mesto posmatranja: $z \approx 1$ mm. Vreme trajanja akvizicije: 200 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 73$ mJ, $f = 1$ Hz.

Energija lasera koja je uneta u sistem (posle ablacije, poglavlje 1.2) se velikim delom usmerava na ekscitaciju stanja vezanih elektrona, među kojima su i stanja između kojih se odigravaju prelazi koji rezultuju potencijalno dijagnostičkim linijama. U opštem slučaju (nezavisno od postojanja stanja LTR), brzinski koeficijenti za depopulaciju pobuđenih nivoa (neutrala ili jona) kao funkcija efikasnog preseka (σ) i N_e , su u najvećoj meri odgovorni i za vreme "svetljenja" dijagnostičke linije u plazmi. Najčešća situacija (a ponekad i problem) je nemogućnost nalaženja jedne te iste dijagnostičke linije koja bi pružala uvid u evoluciju N_e tokom celog života trajanja plazme. Štaviše, ukoliko i postoji dijagnostička linija koja je intenzivna, nesamoapsorbovana i izolovana (poglavlje 3.2) u određenom vremensko-prostornom intervalu od interesa, prostorni region, u kome je moguće odrediti N_e , je u plazmi ograničen na oblast preklapanja čestica emitera ispitivanog elementa i okolnog gasa (usled njihovog mešanja difuzijom).

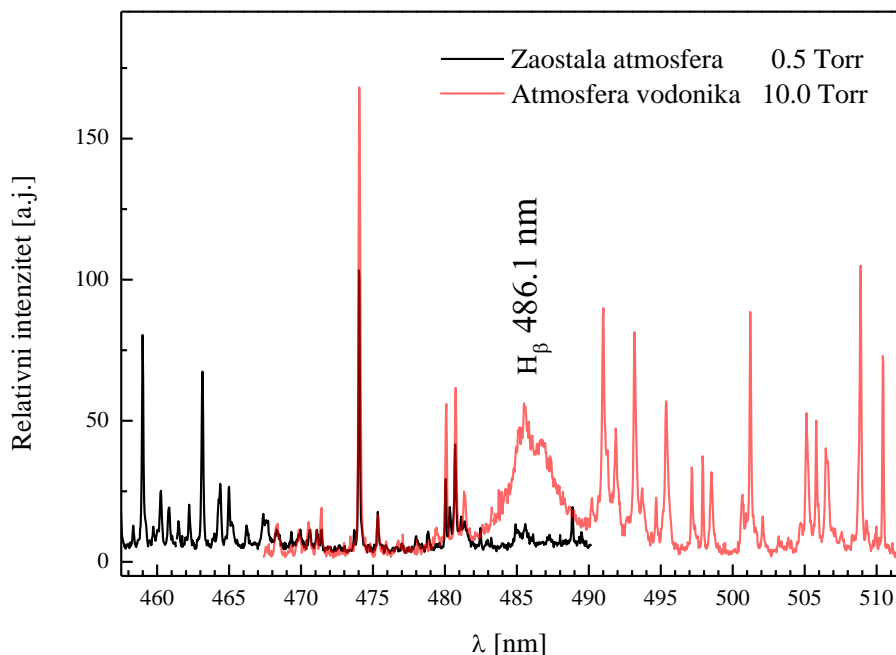
Na ovom mestu biće naveden i segment rezultata vezanih za ispitivanje dijagnostičkih linija vodonika i helijuma, kao okolnog gasa na nižim pritiscima, u plazmi bakarnog uzorka (mete). Cilj poglavlja je upoznavanje sa mogućnostima i limitima određivanja plazmenih parametara korišćenjem linija okolnog gasa. Razlog za ovakva istraživanja, pre svega, leži u većoj pouzdanosti određivanja N_e u slučaju korišćenja gasnih dijagnostičkih linija u poređenju sa linijama elemenata ispitivanih uzoraka (najčešće metala). U LIBS-u postoji, zbog jednostavnosti, trend sve češćeg korišćenja upravo linija koje nisu gasne. Cena takvog pristupa je obično smanjena pouzdanost određivanja vrednosti N_e . Kod merenja na nižim pritiscima od atmosferskog, pogodniji izbor je upotreba linije Balmer beta. Na slici 3.8.3.2 se može videti efekat svetljenja ove linije po periferiji plazme usled dodavanja vodonika, u malim koncentracijama, u plazmu. Pri visokim pritiscima vodonika, reda par stotina Torr-a, dostignuta elektronska koncentracija je tolika da dovodi do široke Balmer beta linije, a Balmer alfa postaje apsorbovana. Imajući sve to u vidu, vodonik se koristi kao noseći gas, ili kao dodatak nekom nosećem gasu, u malim koncentracijama. Tada se javlja karakteristično svetljenje vodonika kako u centru, tako i po ivicama plazme, zavisno od pritiska i stepena difuzije čestica vodonika u plazmi metala. Mora se, međutim, ukazati i na značajan problem u određivanju nižih elektronskih koncentracija korišćenjem Balmer beta linije, a to je prisutnost okolnih linija. Ovo je ilustrativno prikazano na slici 3.8.3.3. U ovom slučaju može doći do preklapanja linije

ispitivanog elementa (npr. Cu) i Balmer beta linije, što značajno narušava visoku tačnost određivanja N_e (poglavlje 3.6). Ukoliko je dovoljno intenzivna, Balmer gama predstavlja adekvatnu alternativu.



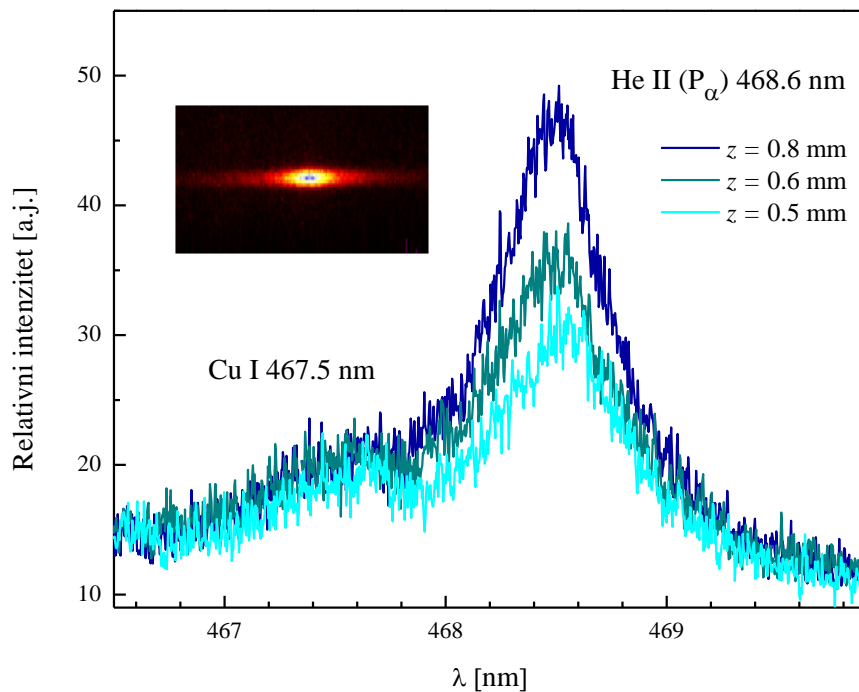
Slika 3.8.3.2 ICCD snimak doprinosa svjetljenja intenzitetu H_{β} linije u Cu plazmi na 5 Torr-a vodonikove atmosfere. Utvrđeno je da dominantno svjetljenje potiče i sa periferije plazme, a i iz centra (pozicija kursora).

U slučaju korišćenja helijuma, kao okolnog gasa, sprovedena su prostorno razložena merenja po z osi u oblasti zračenja helijuma (1.6 mm) u koracima od po 0.1 mm. Ispitivana je linija He II Paschen alfa (P_{α}) na 468.6 nm, koja je izabrana za dijagnostičku u mnogim radovima. Međutim, u laserski indukovanoj plazmi helijuma potrebno je uložiti značajno veću gustinu energije od uobičajeno korišćene u LIBS eksperimentima, kako bi se kreirao proboj u atmosferi helijuma na pritiscima koji su niži od atmosferskog. Proboj u atmosferi čistog helijuma (bez prisustva uzorka u komori) je ispitivan ICCD kamerom uz definisanje odgovarajućeg praga osetljivosti za optičku detekciju izabranog pražnjenja (vrednost signala barem 3 puta viša od nivoa šuma). Eksperimentalno je utvrđeno da do proboja i pojave linije P_{α} dolazi na 400 Torr-a pritiska helijuma i ~ 60 mJ izlazne energije 532 nm laserskog zračenja. ICCD snimci ove linije na pomenutim uslovima se mogu videti na slici 3.8.3.4. Kada su utvrđeni uslovi njenog pojavljivanja pristupilo se optimalnom pozicioniranju bakarne mete u cilju postizanja superponiranja gasne i plazme metala.



Slika 3.8.3.3 Emisioni spektri snimljeni u plazmi bakarnog uzorka u zaostaloj atmosferi (crna linija) i na pritisku od 10 Torr-a vodonikove atmosfere (crvena linija). Mesto posmatranja: $z \approx 1$ mm. Vreme posmatranja: 400 ns. Vreme trajanja akvizicije: 10 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 35$ mJ, $f = 1$ Hz. Okolne linije pripadaju Cu I i Cu II spektrima.

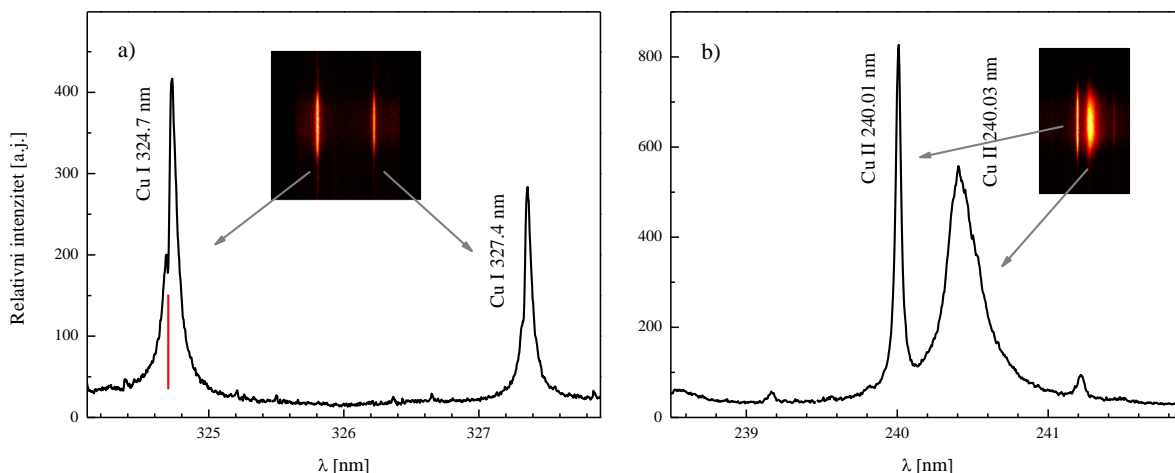
Po utvrđivanju optimalne aksijalne pozicije formiranja helijumove plazme i detektovana linija P_{α} , adekvatno je podešena i aksijalna pozicija nosača mete (slika 3.8.3.5), tako da ne dođe do značajnije perturbacije prilikom formiranja plazme bakra. Ovakav pristup je omogućio simultano posmatranje Cu I i Cu II linija (slika 3.8.3.6). Na slikama su rezonantne linije Cu I (324.7 nm i 327.4 nm), kao i Cu II linije potekle sa viših stanja (240.01 nm i 240.33 nm). Treba napomenuti da liniju P_{α} od linija Cu I i Cu II razdvaja specifičan, horizontalno izduženi oblik (slike 3.6.1.4 i 3.8.3.4). Kako je cilj ovog pristupa bio provera mogućnosti istovremenog posmatranja gasnih (dijagnostičkih) i linija ispitivanog elementa, elektronske koncentracije na različitim pozicijama (slika 3.8.3.7) su određivane iz integralnih merenja. Inverzna Abel-ova transformacija u ovom slučaju nije primenjena. Takođe, nije vršena provera, odnosno korekcija na samoapsorpciju. Elektronska koncentracija je određena korišćenjem relacije 3.6.1.7. Ovo ujedno predstavlja i nedostatak metode, jer je prostorni region određivanja elektronske koncentracije ograničen upravo dimenzijama He plazme i svetljenja linije P_{α} .



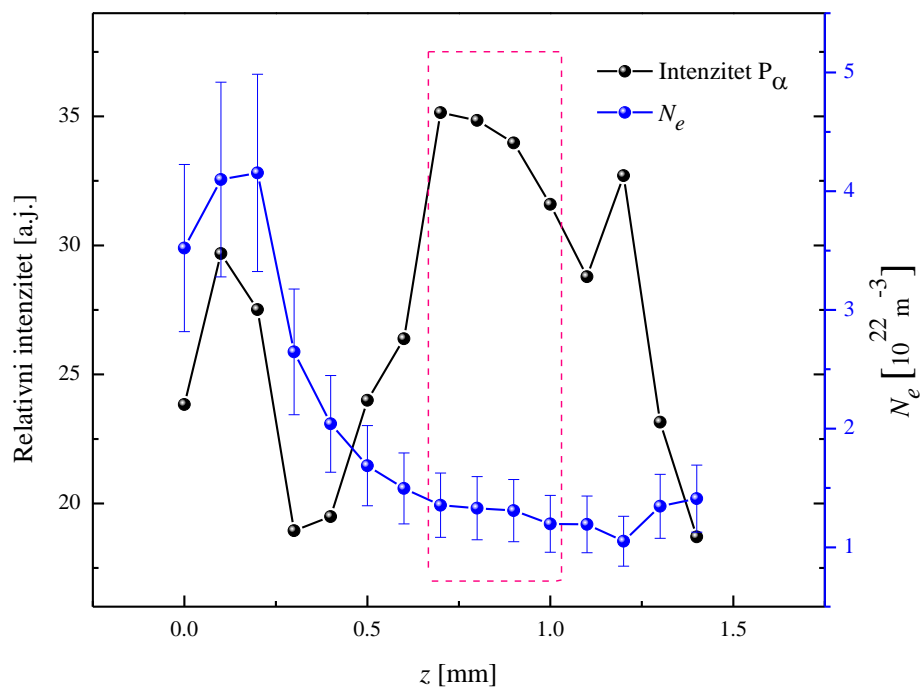
Slika 3.8.3.4 Snimci profila He II P_α (468.6 nm) za različite vrednosti aksijalnih pozicija u atmosferi helijuma na pritisku od 400 Torr-a. Obratiti pažnju na oblik lika u odnosu na Cu I i Cu II linije sa slike 3.8.3.6. Trenutak posmatranja: 120 ns. Vreme trajanja akvizicije: 10 ns.



Slika 3.8.3.5 Izgled poklopca komore od klirita sa mogućnošću aksijalne translacije nosača mete, kao dodatnog stepena slobode pozicioniranja. Na nosaču se nalazi tipičan bakarni uzorak.



Slika 3.8.3.6 Profili Cu I (324.7 nm i 327.4 nm) linija (a) i Cu II (240.01 nm i 240.03 nm) UV linija (b) u atmosferi helijuma na pritisku od 400 Torr-a. Mesto posmatranja: $z \approx 1$ mm. Trenutak posmatranja: 120 ns. Vreme trajanja akvizicije: 10 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 60$ mJ, $f = 1$ Hz. Naznake samoapsorpcije i crvenog pomeraja su naglašeniji kod 324.7 nm linije (pozicija centra označena je crvenom linijom).



Slika 3.8.3.7 Aksijalne raspodele intenziteta linije P_α i elektronske koncentracije određene iz njenih profila. Crvenom isprekidanom linijom je označen region pogodan za detaljniju dijagnostiku u kome su gradijenti intenziteta i N_e najmanje izraženi.

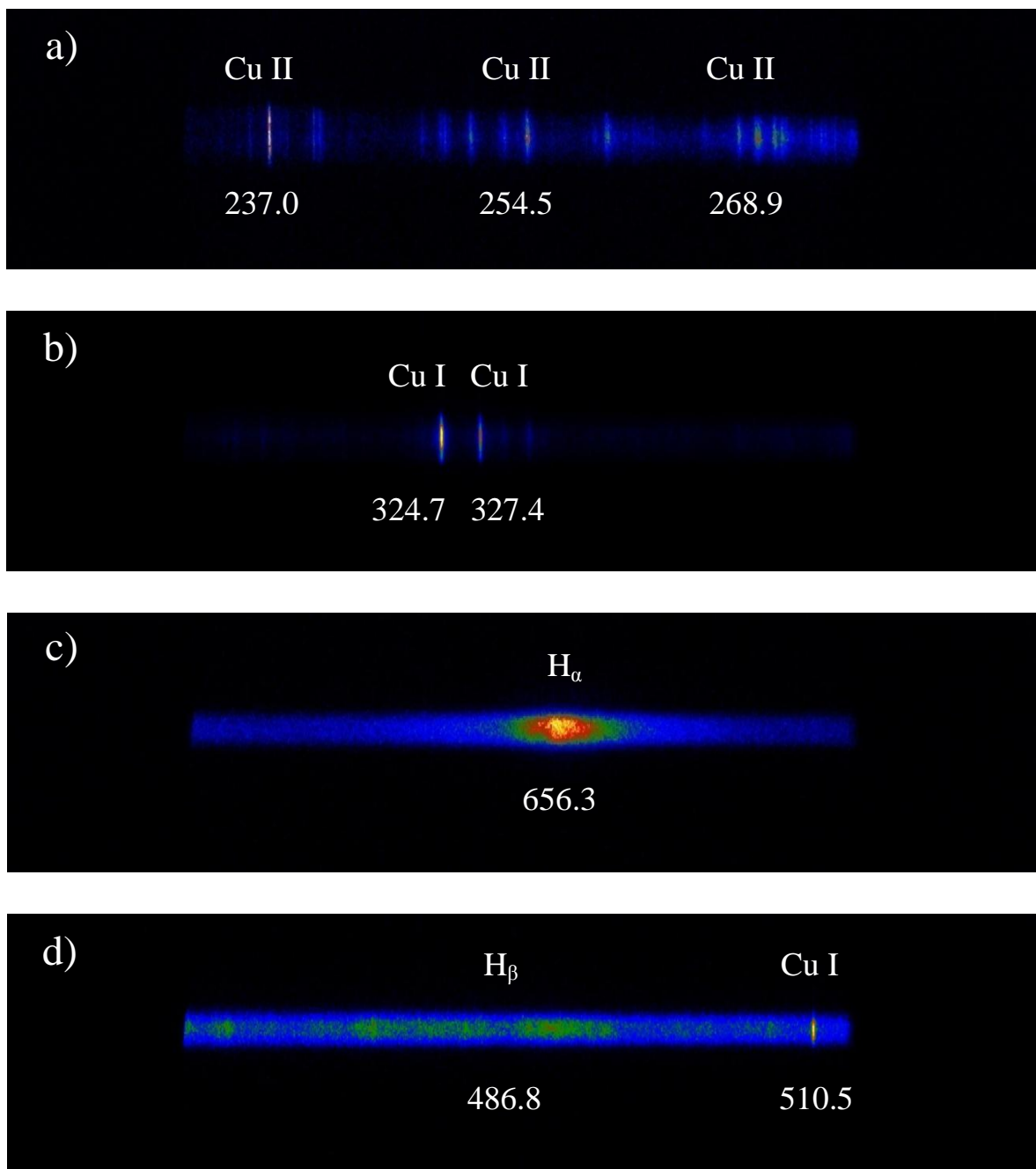
3.8.4 Istraživanje u plazmama hidratnih jedinjenja

Mogućnost da se Balmer-ove linije snime iz plazme jeste i u izboru uzorka mete koji već u svojoj strukturi (interno) sadrži i vodonik. Za tu namenu je poslužio bakar-sulfat 5 hidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) u formi kristala, kao i presovanih tableta. Sastav ovog jedinjenja je: Cu (A = 63.55, 25.45%), S (A = 32.07, 12.84%), O (A = 16.00, 57.67%) i H (A = 1.00, 4.08%). U odnosu na anhidriranu so (CuSO_4), ovo jedinjenje je termodinamički stabilnije. Formira se spontano, izlaganjem anhidrirane soli vodi, odnosno vlažnosti vazduha. Kao uzorak je korišćen 99% čist prah $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Mete u formi tableta su proizvedene presovanjem 1 g praha (hidraulična presa Perkin Elmer, dijametra klipa 13 mm) na pritisku koji proizvodi masa od 12 t. Presovanje je izvođeno u etapama: 2 t, pauza od 1 min, 2 t, itd. Spektroskopska merenja su vršena u redukovanoj atmosferi vazduha na pritisku od 2 Torr, kao i na 100 Torr-a argona. Izgled ovako formirane tablete prikazan je na slici 3.8.4.1-b. S obzirom da je suštinski u pitanju heterogena supstanca, očekivani efekti značajne erozije materijala prilikom izlaganja laserskom zračenju su izostali, što potvrđuje slika 3.8.4.1-c. Međutim, ipak je prisutna neophodnost češćeg pomeranja mete prilikom spektroskopskih posmatranja, u cilju ostvarivanja veće pouzdanosti merenih intenziteta spektralnih linija. Takođe je neophodno sprovoditi i značajan broj akumulacionih snimaka.

Ovakav tip uzoraka karakteriše znatno manji stepen samoapsorpcije, prevashodno zbog manjih koncentracija ispitivanog elementa u uzorku. U ovom slučaju je to bakar, koji ima pomenutih ~ 1/4 udela u sastavu jedinjenja. Tipični ICCD snimci spektra su prikazani na slici 3.8.4.2, na posebnim naglaskom na prisustvo vodonikovih dijagnostičkih linija.

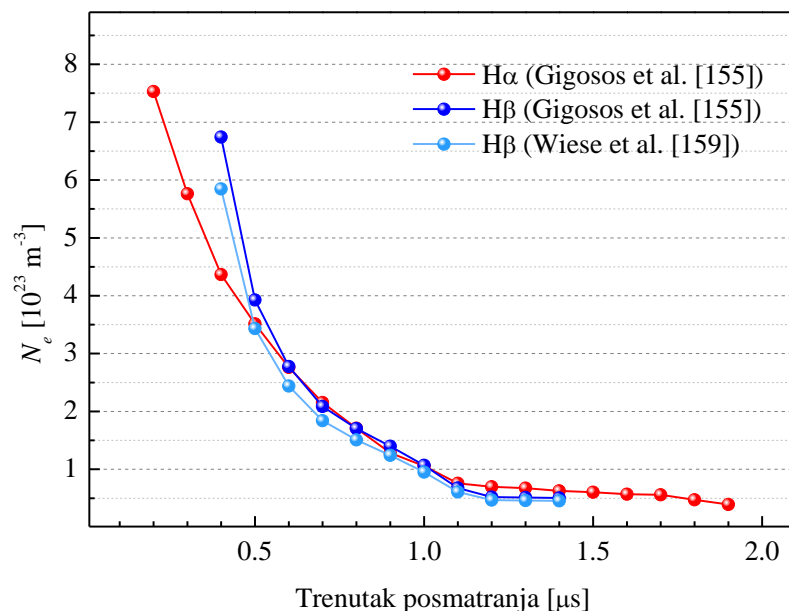


Slika 3.8.4.1 Jedinjenje bakar-sulfata 5 hidrida ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) u formi kristala (a) i tablete (b). Izgled površine tablete posle višestrukog izlaganja fokusiranom laserskom snopu (c). Veličina spota je reda ~ 0.4 mm. Slika (c) je preuzeta iz [160].



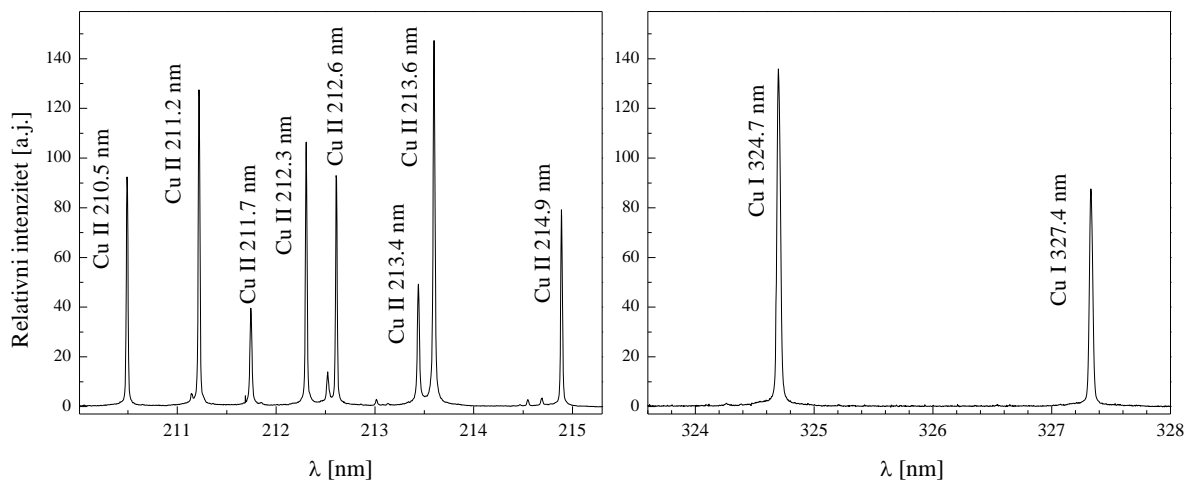
Slika 3.8.4.2 Tipični ICCD snimci karakterističnih emisionih regiona u plazmi $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. (a) Cu II linije. (b) Cu I linije (324.7 nm i 327.4 nm). (c) Balmer alfa (656.3 nm). (d) Balmer beta (486.8 nm). Okolni gas je Ar na 100 Torr-a pritiska. Mesto posmatranja: $z \approx 1.2$ mm. Vreme posmatranja: 200 ns. Vreme trajanja akvizicije: 50 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 80$ mJ, $f = 1$ Hz. Navedene su samo talasne dužine najintenzivnijih linija izražene u nanometrima. Slike su preuzete iz [160].

Vremenska evolucija tipičnih profila linija Balmer alfa i Balmer beta u ovakvoj vrsti plazme na pritisku od 100 Torr-a argona je prikazana na slici 3.6.1.2 (iz poglavlja za koncentraciju). Emisija Balmer alfe je prisutna u gotovo svim trenucima, s tim što ju je u ranoj fazi (prvih 100 ns) izrazito teško razdvojiti od dominantnog kontinualnog zračenja. Balmer beta je uočljiva nešto kasnije, a njeni, relativno pouzdano merljivi profili, su prisutni tek od 400. ns i ostaju takvi sve do 1400. ns. Ovakva situacija je jasno uočiva na slici 3.8.4.3, gde je prikazan uporedni prikaz određivanja elektronskih koncentracija laserski-indukovane plazme $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pomoću analize profila Balmerovih linija. Za određivanje koncentracije korišćene su relacije iz radova [155,159]. Izuzetno dobro slagnje između elektronskih koncentracija određenih korišćenjem izraza (rezultata simulacija) iz [155] uočeno je za obe Balmerove linije u intervalu od 600 ns do 1200 ns. Korišćenjem aproksimativnog empirijskog izraza (relacija 3.6.1.4), dobija se sistematski niža vrednost elektronske koncentracije u gotovo svim trenucima posmatranja.



Slika 3.8.4.3 Vremenska evolucija vrednosti elektronske koncentracije u plazmi $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Crvenom linijom je označena vrednost određena korišćenjem linije $\text{H}\alpha$ (656.3 nm). Plavom i svetlo plavom su označene vrednosti dobijene korišćenjem linije Balmer beta (486.8 nm). Okolni gas i pritisak: Ar, 100 Torr. Vreme trajanja akvizicije: 30 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532 \text{ nm}$, $\tau = 5 \text{ ns}$, $E \sim 80 \text{ mJ}$, $f = 1 \text{ Hz}$. Slika je preuzeta iz [160].

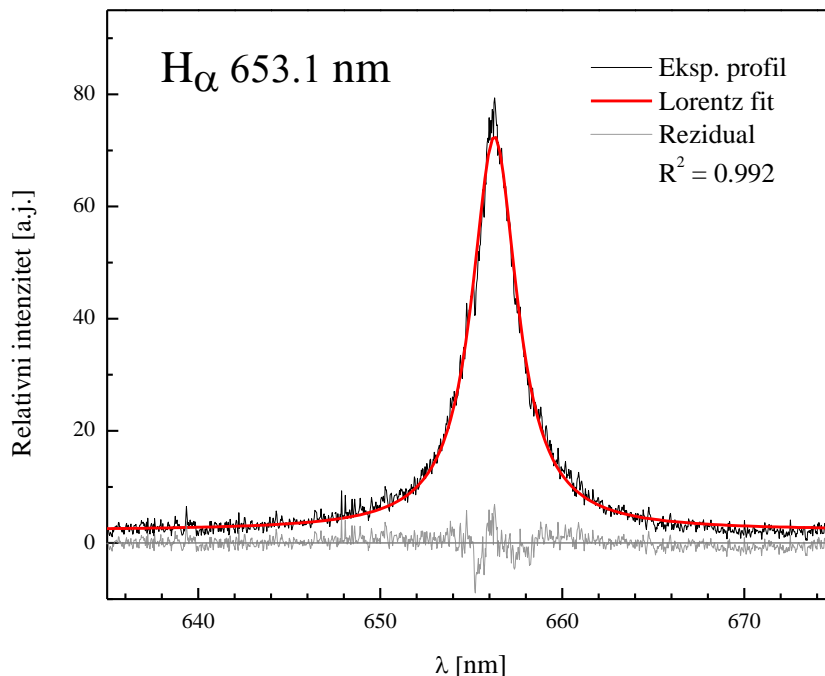
Značajnije neslaganje između vrednosti elektronske koncentracije određene upotrebom obe Blamerove linije je uočljivo do 500. ns odnosno u intervalu viših koncentracija. Ovo je i razumljivo, s obzirom na manju tačnost određivanja N_e pomoću Balmer bete u ranijim vremenskim trenucima (višim vrednostima N_e), kao i moguće samoapsorpcije u slučaju Balmer alfa linije. Tipični spektri Cu linija u laserski-indukovanoj plazmi $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ su prikazani na slici 3.8.4.4.



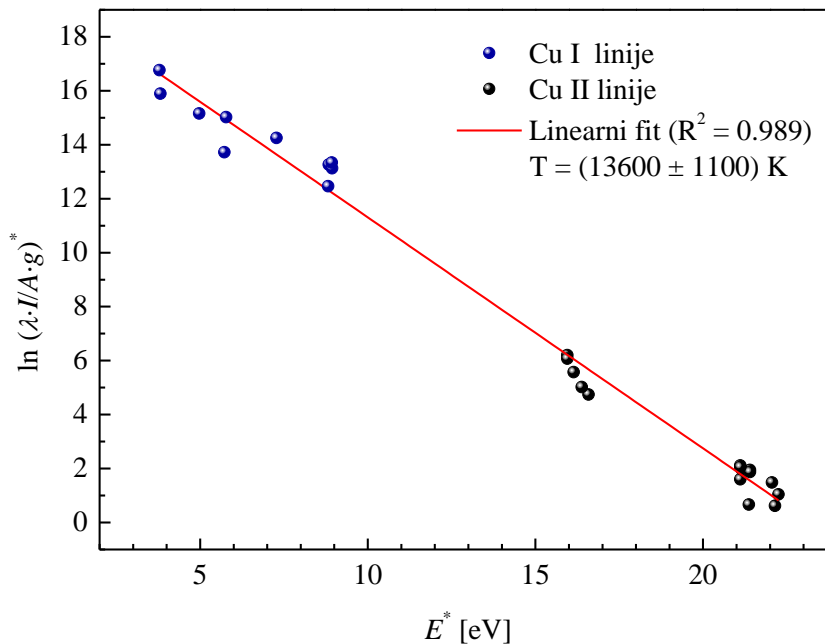
Slika 3.8.4.4 Tipični spektri Cu I i Cu II linija laserski-indukovane plazme $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Okolni gas i pritisak: Zaostala atmosfera vazduha, 0.1 Torr. Vreme posmatranja: 120 ns. Vreme trajanja akvizicije: 10 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ ns, $E \sim 30$ mJ, $f = 1$ Hz.

Primer profila Balmer alfa linije je prikazan na slici 3.8.4.5. Kako je na koncentracijama reda 10^{23} m^{-3} dominantan oblik širenja Stark-ov (poglavlje 3.2), Lorentzova fit funkcija znatno bolje aproksimira eksperimentalni profil u odnosu na Voigt-ovu. Ovo se, prevashodno, ogleda u prolasku fit funkcije kroz, relativno šumni, maksimum linije.

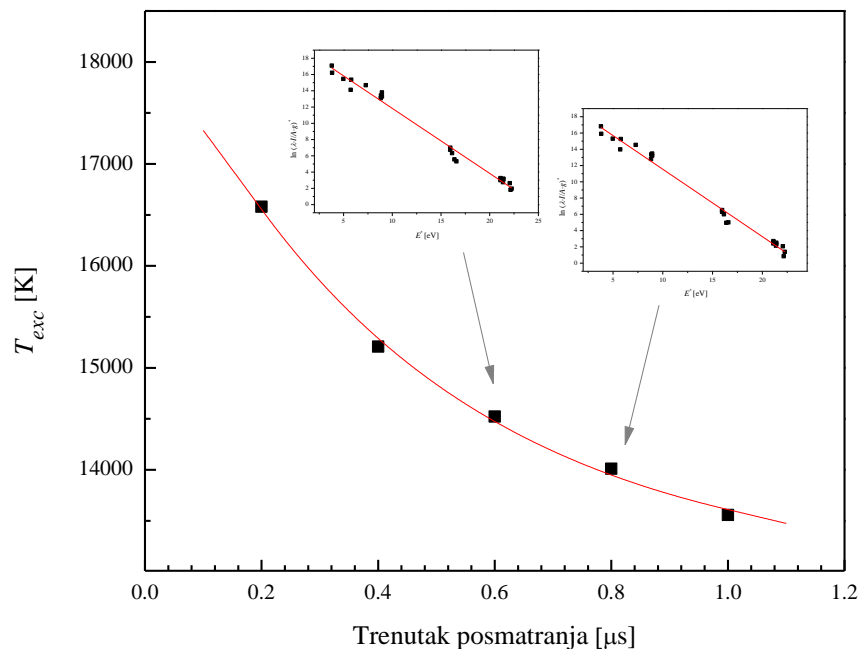
Ekscitaciona temperatura je određena metodom Saha-Boltzmann dijagrama (poglavlje 3.7.2) korišćenjem Cu I i Cu II linija. Korišćene su linije koje su detaljno istražene u radovima [53,140]. Primer Saha-Boltzmann dijagrama načinjenog u 1. μs od završetka laserskog impulsa prikazan je na slici 3.8.4.6. Neophodni atomski parametri su uzeti iz [104,178]. Evolucija temperature do 1 μs je prikazana na slici 3.8.4.7.



Slika 3.8.4.5 Profil H_{α} linije, snimljene u plazmi $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Okolni gas i pritisak: Ar, 100 Torr. Mesto posmatranja: $z \approx 2$ mm. Vreme posmatranja: 400 ns. Vreme trajanja akvizicije: 30 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $E \sim 80$ mJ, $f = 1$ Hz.



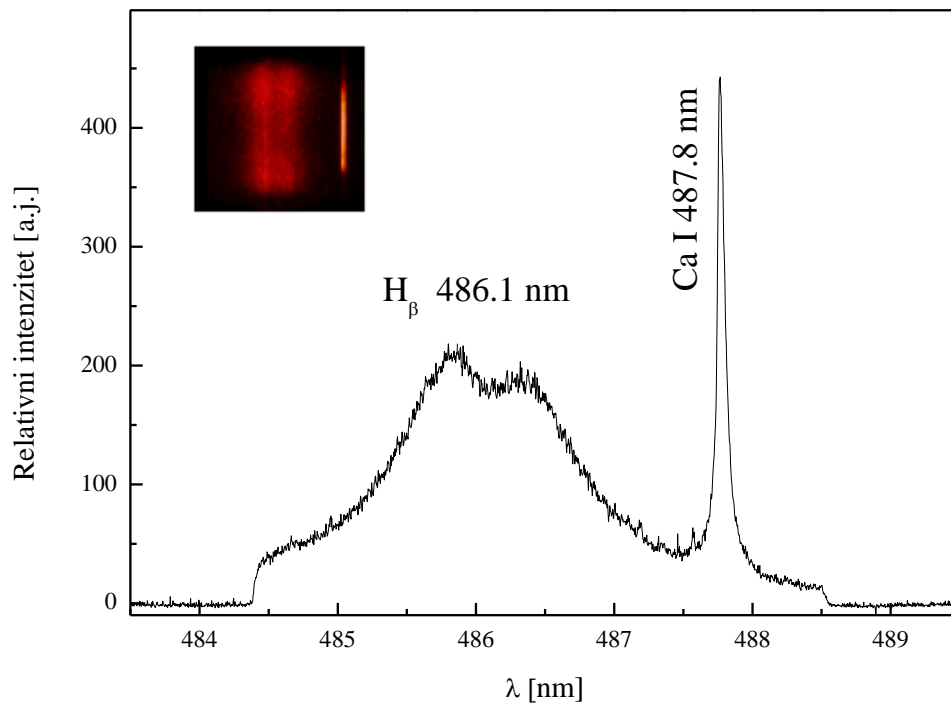
Slika 3.8.4.6 Saha-Boltzmann dijagram Cu I i Cu II linija snimljenih u plazmi $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Okolni gas i pritisak: Ar, 100 Torr. Mesto posmatranja: $z \approx 2$ mm. Vreme posmatranja: 1 μs . Vreme trajanja akvizicije: 30 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532$ nm, $E \sim 80$ mJ, $f = 1$ Hz. Atomske parametri (A i g) su uzeti iz [104,178]. Intenziteti (I) su korikovani na kalibracionu krivu. Slika je preuzeta iz [160].



Slika 3.8.4.7 Opadanje ekscitacione temperature sa vremenom. Kao primer data su i dva Saha-Boltzmann dijagrama (videti tekst). Crvenom linijom je označena eksponencijalna fit funkcija.

Neki od aspekata istraživanja u uzorcima kalcijum-sulfat 2 hidrata ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) u presovanim tabletama će biti prikazani i ovde. Sastav ovog jedinjenja je: Ca ($A = 40.07$, 23.28%), S ($A = 32.07$, 18.62%), O ($A = 16.00$, 55.76%) i H ($A = 1.00$, 2.34%). Ovo jedinjenje je poznatije pod nazivom gips. Kao uzorak je korišćen 99% čist prah $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Mete u formi tableta su proizvedene presovanjem 1 g praha (hidraulična presa Perkin Elmer, dijametra klipa 13 mm) na pritisku koji proizvodi masa od 17 t. Presovanje je izvođeno u etapama: 2 t, pauza od 90 s, 2 t, itd. Spektroskopska merenja su vršena u redukovanoj atmosferi vazduha na pritisku od 1 Torr, kao i na 100 Torr-a argona.

Kako je kompletan pristup identičan onom kod uzoraka bakar-sulfata-penta-hidrata, na ovom mestu biti prikazana samo dodatna potvrda (u vidu snimljenog profila linije H_β i neutralne Ca linije, slika 3.8.4.8) o mogućnostima određivanja elektronske koncentracije plazme arbitrarnih uzoraka koji u sebi sadrže vodonik. Na ovaj način je pokazano da su hidratna jedinjenja pogodna kao potencijalni materijal uzoraka za određivanje Stark-ovih parametara, jer je koncentracija emitera mala (a time i samoapsorpcija), vrednost N_e se dobija iz, teorijski proverenih, izraza za vodonične linije, dok raznolikost dijagnostičkih parametara daje tačnije N_e i T_{exc} vrednosti.



Slika 3.8.4.8 Profil linije H_{β} snimljen u uslovima zaostale atmosfere vazduha (3 Torr). Sa desne strane se nalazi kalcijumova linija Ca I 487.8 nm. Vreme akvizicije: 50 ns. Trenutak akvizicije: 500 ns. Parametri lasera: $\lambda = 532 \text{ nm}$, $\tau = 5 \text{ ns}$, $E \sim 80 \text{ mJ}$, $f = 1 \text{ Hz}$.

4. EFEKTI EKTRANIRANJA LASERSKOG ZRAČENJA

4.1 Manifestacija i detekcija efekata ekraniranja

Na ovom mestu biće dat osvrt na pregled literature, tj. ostvarene rezultate na polju istraživanja uticaja ekraniranja kako na proces ablacije, tako i na ostale parametre laserski-indukovane plazme. Mogućnost predviđanja i eventualnog parametrizovanog kontrolisanja ove pojave predstavlja i dalje otvoreno pitanje.

Na eksperimentalnom planu, uglavnom je u naučnoj literaturi konstatovano prisustvo ekraniranja, ali često nije rađena detaljnija karakterizacija plazme, kao ni dijagnostika. Ukoliko jeste, sprovedena je u znatno kasnijim vremenskim trenucima u odnosu na ranu fazu formiranja plazme, prvenstveno zbog brojnih limitirajućih faktora. Teškoće određivanja parametara rane faze i ekraniranja se mahom vezuju za relevantne numeričke modele počev od 90-ih godina [215], pa do današnjih dana [216,26] i kreiranja sveobuhvatnijih modela. Kao i u eksperimentima, problem u modeliranju predstavlja izuzetno veliki broj zavisno i nezavisno promenljivih parametara, kao i mali broj eksperimentalnih podataka sa kojima bi se teorijski dobijene vrednosti uporedile.

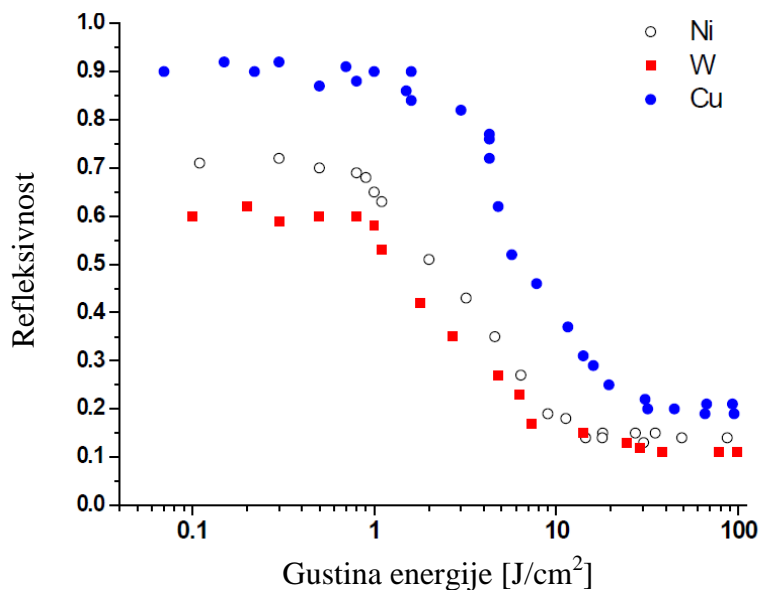
Da bi se sama pojava ekraniranja eksperimentalno detektovala neophodno je prvo proceniti vrednosti parametara lasera na kojima nastaje, izvršiti eksperiment, a zatim *a posteriori* proučiti efekte koje ekraniranje proizvodi. Laserski-indukovana plazma za sobom ostavlja više vrsta merljivih tragova (oblik i dubina kratera u materijalu, optička i akustička emisija). Standardne metode određivanja dubine kratera su profilometrija, AFM mikroskopija (za manje vrednosti dubine) i konfokalna mikroskopija.

Metoda za direktno merenje količine ablirane mase se zasniva na poređenju mase uzorka masenim komparatorom pre i posle ablacije. Određeni deo ablirane mase se atomizuje i ekscituje predstavljajući osnovu za spektroskopska merenja, dok se drugi (znatno manji) deo oslobađa u formi klastera. Iz predhodnog se zaključuje da je emisija plazme strogo korelisana sa dominantnom frakcijom ablirane mase, te da se i ekraniranje može registrovati putem monitoringa intenziteta spektralnih linija ispitivanog elementa, pod uslovom da je samoapsorpcija zanemariva (odnosno prisutna u meri sa efektima podložnim korekciji). Ograničavajući faktor za spektroskopsko (LIBS) određivanje plazmenih parametara je neizbežno prisustvo izrazitog zračenja kontinuuma, koje nastaje kao

posledica visoke elektronske koncentracije i usporavanja elektrona pri sudarima sa teškim česticama (nem. *Bremsstrahlung*, poglavlje 3.1.1).

U mnogim slučajevima, koji se tiču spektroskopije laserski-indukovanih plazmi, ekraniranje se smatra nepovoljnom okolnošću, jer može značajno redukovati intenzitete spektralnih linija [43,217]. Ovime je naročito pogođena istraživačka populacija koja se bavi analitičkim metodama zasnovanim na kalibracionim krivama koncentracije. Naime, linearnost kalibracionih krivi, na koje se pomenuta istraživanja oslanjaju, je izuzetno osetljiva na promene u intenzitetu linija. Pored neželjenih matričnih efekata [218] ili samoapsorpcije (poglavlje 3.3), ekraniranje je takođe jedan od potencijalnih problema.

Uticaji okolnog gasa značajno doprinose kompleksnosti interakcije laserskog zračenja sa plazmom uzorka [219,220]. Naime, utvrđeno je da postoje značajne razlike u procesu formiranja i evolucije plazme, kada je u pitanju ablacija u argonu, u odnosu na ambijent helijuma. Ove razlike su, pre svega, pripisane njihovim fizičkim karakteristikama (tabela 4.4.2). U radu [220] je istaknuto kako su mehanizmi kojima se vrši konverzija laserske energije u energiju pare za različite gasove i dalje nepoznati. Više detalja o segmentima ovog rada vezanog za posmatranje karakteristika udarnog talasa u atmosferama helijuma i argona, može se pronaći u poglavlju 4.2.3.



Slika 4.1.1 Trend opadanja refleksivnosti nikla (Ni), volframa (W) i bakra (Cu) na atmosferskom pritisku vazduha. Laserski izvor: Nd:YAG, $\tau = 50$ ns. Slika je preuzeta iz [223].

Osnovni harmonik Nd:YAG lasera na 1064 nm, predstavlja najčešće korišćen izvor laserskog zračenja kako u LIBS-u, tako i u eksperimentima sa laserskom ablacijom, generalno. Takođe je poznato da je apsorpcija na većim talasnim dužinama (1064 nm) izraženija nego u slučaju drugog (532 nm), trećeg (355 nm) i četvrtog (266 nm) harmonika (poglavlje 4.2). Mnogi metali imaju veliku vrednost refleksionog koeficijenta na talasnoj dužini od 1064 nm. To je prikazano na slici 1.1.2, u slučaju aluminijuma (Al), bakra (Cu), srebra (Ag) i zlata (Au). Za razliku od elemenata 1B grupe periodnog sistema elemenata (Cu, Ag i Au), Al efikasno reflektuje zračenja i u UV regionu. Međutim, vrednosti refleksionih koeficijenta, koji se mogu susresti u literaturi, predstavljaju početne parametre, imajući u vidu da ova vrednost značajno opada sa porastom temperature [224,225,37], usled učestalijih elektron-fonon interakcija. Pomenuta tvrdnja je i ilustrativno prikazana na slici 4.1.1. U ovom radu su, upotrebom nanosekundnog (50 ns) Nd:YAG lasera, proučavane refleksione karakteristike nikla (Ni), volframa (W) i bakra (Cu), na atmosferskom pritisku vazduha. Pored evidentnog pada vrednosti refleksionog koeficijenta na većim gustinama energije laserskog zračenja, autori su konstatovali da se početak opadanja ove vrednosti može povezati sa minimalnim pragom gustine energije za formiranje plazme datog metala. Posle porasta gustine energije do određene vrednosti, uspostavlja se skoro konstantna vrednost refleksionog koeficijenta. Pored refleksionih u obzir treba uzeti i apsorpcione sposobnosti materijala. Apsorpcione karakteristike raznih metala u funkciji talasne dužine su prikazane na slici 1.1.3.

Sveobuhvatna studija mehanizama laserske ablacije u slučaju metala aluminijuma na atmosferskom pritisku vazduha je predmet rada [217]. Autori su svoja istraživanja vršili u veoma širokom intervalu primenjenih iradijasi (gustina snage) i predložili podelu celog procesa u četiri različite faze. U imenovanom radu je abilirana masa određivana posredno, upotrebom metode konfokalne mikroskopije. Istaknuto je, da je među svim metodama za merenje abilirane mase najpogodnije direktno merenje, ali i istaknuta neophodnost korišćenja velikog broja neophodnih laserskih impulsa za ostvarivanje tog cilja. Na slici 4.1.2 iz istog rada vidi se efekat izloženosti višestrukim laserskim impulsima na površinu mete aluminijuma za različite gustine energije. Uočava se pojava oboda na ivicama kratera kao posledica preraspodele aluminijuma u tečnoj fazi, usled eksplozivnog ključanja na većim vrednostima gustine energije laserskog zračenja [221]. Ova pojava unosi značajnu

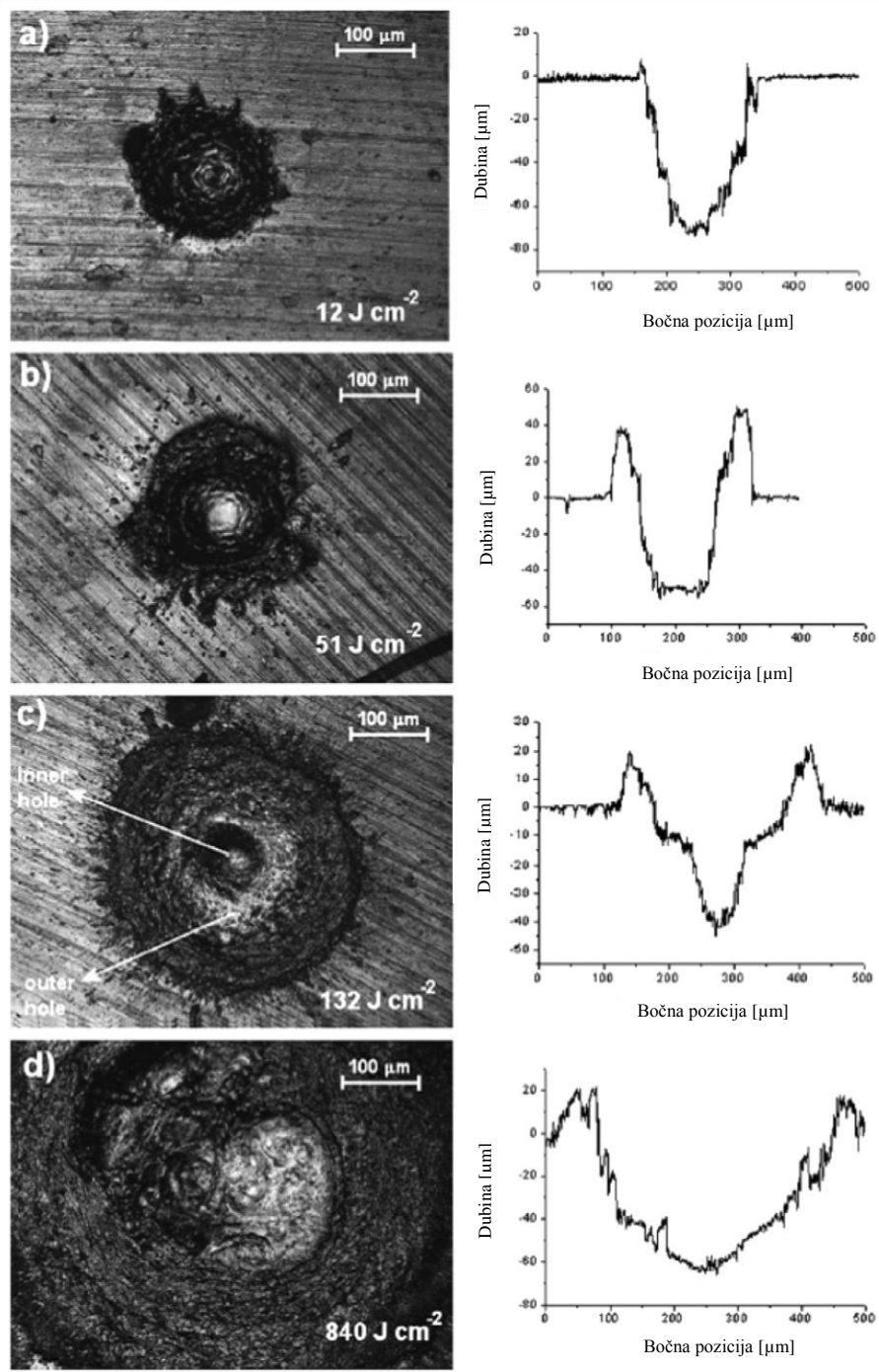
grešku pri određivanju ablirane mase metodom mikroskopiranja, a naročito njene atomizovane frakcije. Prikaz određivanja različitih pristupa merenju dimenzije kratera je ilustrovan na slici 4.1.3.

Direktno merenje količine abliranog materijala merenjem mase uzorka pre i posle ablacije sprovedeno je u radovima [221,222]. Autori su se oslanjali na veoma veliki broj laserskih impulsa (od 10^3 do 10^4 impulsa) kako bi poboljšali tačnost svojih merenja instrumentom (analitičkom vagom) rezolucije 10 μg . Međutim, čak ni precizno merenje mase nakon ablacije nije u stanju da "razdvoji" (atomizovani i jonizovani) deo mase koji je zaslužan za emisiju spektralnih linija od većih čestica, tzv. klastera koji su prisutni prilikom nanosekundne laserske ablacije.

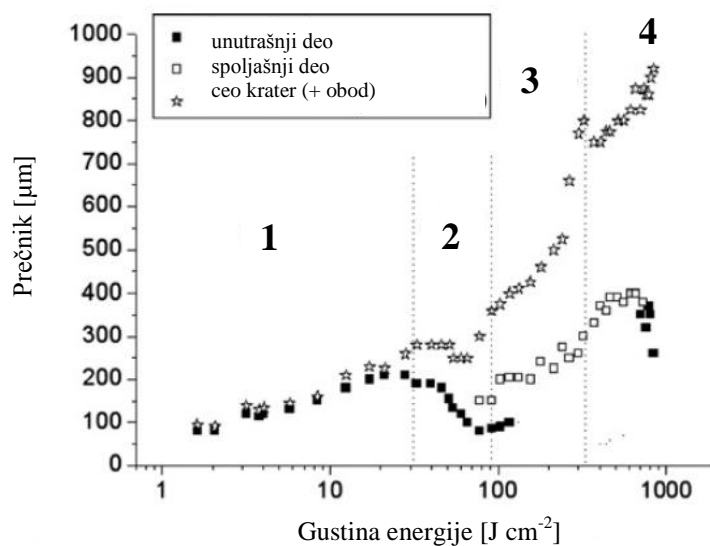
Dobijanje informacija o parametrima (brzini ekspanzije, elektronskoj temperaturi i koncentraciji, distribucijama čestica emitera itd.), koje se vezuju za jako ranu fazu formiranja plazme (prvih nekoliko ns) je trenutno ostvarivo jedino eksperimentalnim metodama koje se zasnivaju na njenim transmisionim, odnosno refleksionim karakteristikama [220].

Problem ekraniranja se delimično rešava u konfiguraciji duplog impulsa (eng. *Double Pulse LIBS*), gde prvi impuls vrši ablaciju, a drugi uz kontrolisano vremensko kašnjenje, proboj u pari abliranog materijala [226] (slika 4.1.4). Međutim, u najvećem broju praktičnih situacija koje se tiču nanosekundne ablacije, DP-LIBS se retko koristi.

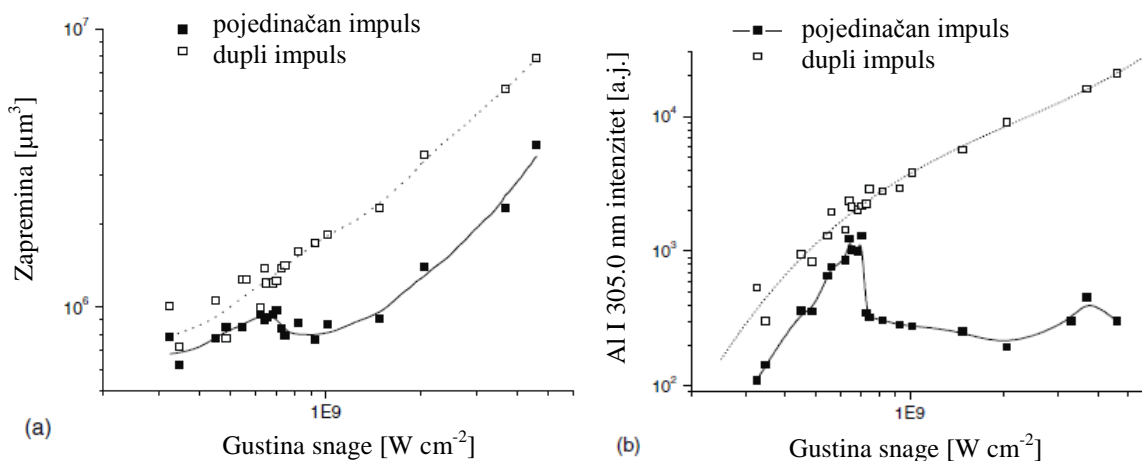
Posle svega izloženog, uviđa se da je neophodan dodatni napor, na eksperimentalnom planu, kako bi se upotpunila saznanja o fundamentalnim fizičkim procesima koji se dešavaju prilikom pojave ekraniranja laserskog zračenja od strane plazme i utvrdile, takođe, razmere efekata koje sprega pomenutih procesa ima na makroskopskoj skali.



Slika 4.1.2 Snimci kratera (a, b, c i d) i njihovih profila proizvedenih na različitim gustinama energije. Primetan je trend formiranja rubova po obodima kratera, koji unose značajnu grešku pri indirektnim metodama određivanja količine ablacirane mase. Slika je preuzeta iz [217].



Slika 4.1.3 Trendovi promene prečnika kratera sa gustinom energije u slučaju alumijumske mete izložene laserskom zračenju (Nd:YAG, 1064 nm) na atmosferskom pritisku vazduha. Različite "krive" ilustruju različiti izbor načina merenja dimenzija kratera metodama konfokalne mikroskopije. Slika je preuzeta iz [217].



Slika 4.1.4 Zavisnost zapremine kratera od gustine snage laserskog zračenja u slučaju ablacije Al, Nd:YAG (1064 nm) laserom na atmosferskom pritisku vazduha (a) i intezitet Al I 305.0 nm linije u funkciji gustine snage laserskog zračenja (b). Simbol (■) označava ablaciju pojedinačnim impulsom, dok (□) predstavlja konfiguraciju sa dva impulsa. Slika je preuzeta iz [226].

4.2 Mehanizmi ekraniranja

U problematici interakcije laserskog zračenja i plazme od suštinskog značaja je poznavanje elementarnih procesa koji dovode do pojave apsorpcije dela laserskog impulsa. Do ovakve apsorpcije (gubitaka) dovode sledeći mehanizmi:

- Fotojonizacija,
- Inverzni *Bremsstrahlung*,
- Posredstvo udarnog talasa,
- Mie apsorpcija.

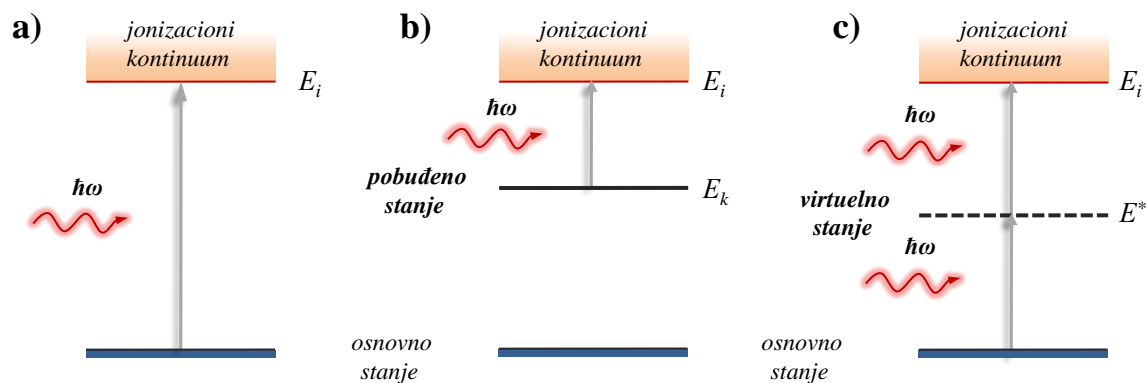
Međusobna spregnutost ovih mehanizama je izrazita funkcija parametara lasera, uticaja okolnog gasa i fizičkih osobina metalnog uzorka (tačka topljenja i ključanja, apsorpcionog koeficijenta, reflektivnosti itd.). Dominacija jednog mehanizma u odnosu na drugi je dirigovana evolucijama elektronske koncentracije i temperature. Sprega ovih, međusobno konkurentnih procesa, se jedino može utvrditi poznavanjem eksperimentalno dobijenih vrednosti ablacionih i plazmenih parametara, odnosno putem adekvatno koncipiranih numeričkih simulacija. Ovo su samo neki od razloga zbog kojih interakcija laserskog zračenja sa plazmom (pa i materijom) nije dovoljno istražena na fundamentalnom nivou (poglavlje 1). Svaki od navedenih procesa, ukoliko je prisutan, dostiže svoj zenit u određenom vremenskom intervalu koji je netrivialna funkcija osobina materijala, iradijance i talasne dužine lasera (za Nd:YAG su to fundamentalna na 1064 nm, drugi i treći harmonik na 532 nm i 355 nm, respektivno), kao i ambijentalnih uslova. Neophodan uslov za apsorpciju laserskog zračenja podrazumeva da je učestanost lasera ω veća od plazmene (ω_p) učestanosti definisane izrazom (1.1.6). U suprotnom ($\omega < \omega_p$), lasersko zračenje biva u potpunosti reflektovano. Vrednosti koncentracije slobodnih elektrona su reda 10^{28} do 10^{29} m⁻³ u metalima (poglavlje 1.1).

Ukupni apsorpcioni koeficijent plazme (α_p) zavisi od više faktora, ali su dominantni koeficijenti posledica fotojonizacije (α_{PI}) i inverznog *Bremsstrahlung*-a (α_{IB}):

$$\alpha_p \approx \alpha_{PI} + \alpha_{IB}. \quad (4.2.1)$$

4.2.1 Fotojonizacija

Pod pojmom fotojonizacije (PI) se podrazumeva: jonizacija pojedinačnim fotonom, jonizacija (već) ekscitovanih stanja takođe pojedinačnim fotonom, kao i multifotonska jonizacija. Procesi koji spadaju pod širi pojam fotonske jonizacije se ujedno smatraju odgovornim za inicijalno formiranje gasne plazme u prisustvu barem jednog (eng. *seed*) slobodnog elektrona. Uslov za jonizaciju atoma (jonizacione energije E_i) pojedinačnim fotonom (energije $h\nu$) je: $h\nu \geq E_i$. Ovaj uslov postaje $h\nu \geq (E_i - E_k)$, ukoliko se jonizacija pojedinačnim fotonom odigrava sa pobuđenog stanja (k), gde je E_k energija ekscitovanog stanja. Sa druge strane, isti efekat mogu postići dva (ili više) fotona njihovom istovremenom rezonantnom ili nerezonantnom apsorpcijom (multifotonska jonizacija - MPI). Pomenuti procesi su prikazani na slici 4.2.1.1.



Slika 4.2.1.1 Ilustrativni prikaz jonizacije atoma pojedinačnim fotonom iz osnovnog stanja (a), atoma iz pobuđenog stanja (b) i višestrukim fotonima (c). Napomena: Fotojonizacija ne mora biti nužno rezonantni proces.

Ukupni apsorpcioni koeficijent usled efekata jonizacije pojedinačnim fotonom (α_{PI}) je:

$$\alpha_{PI} = \sum_Z \sum_k^{\infty} N_{k,Z} \sigma_{k,Z}^{PI}, \quad (4.2.1.1)$$

gde je $N_{k,Z}$ koncentracija čestica apsorbera u stanju k . Z je oznaka jonizovanog stanja atoma i $\sigma_{k,Z}^{PI}$ je efikasni presek za jonizaciju pojedinačnim fotonom iz stanja k . Zaključuje se da apsorpcioni koeficijent dominantno zavisi od pozicije energijskog nivoa. Ovaj nivo je

karakteristika atoma samog materijala. Njegov doprinos, ukupnom apsorpcionom koeficijentu, zavisi i od korišćene talasne dužine laserskog zračenja, tj. od energije upadnog fotona (tabela 2.1.2).

U slučaju atoma vodonika, apsorpcioni koeficijent za jonizaciju pojedinačnim fotonom ima oblik [227]:

$$\alpha_{PI} = C_2 \lambda^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T_e}\right) \right] \cdot \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) - 1 \right] \sum_Z \frac{Z^2 N_Z N_e \overline{G_Z^{PI}}}{\sqrt{T_e}}, \quad (4.2.1.2)$$

gde je $\overline{G_Z^{PI}}$ Gaunt-ov, kvantnomehanički korekcionni faktor, definisan izrazom:

$$\begin{aligned} \overline{G_Z^{PI}} \approx & 1 - 0.173 \left(\frac{hc}{\lambda E_H Z^2} \right)^{1/3} \left(1 - \frac{2\lambda k T_e}{hc} \right) \\ & - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) \left[1 + 0.173 \left(\frac{hc}{\lambda E_H Z^2} \right)^{1/3} \cdot \left(1 - \frac{2\lambda k T_e}{hc} \right) \right], \end{aligned} \quad (4.2.1.3)$$

C_2 je numerička konstanta tabelirana u [79], λ talasna dužina upadnog laserskog zračenja, k je Boltzmann-ova konstanta, T_e je elektronska temperatura, E_H je jonizaciona energija vodonika (13.6 eV), N_Z i N_e su koncentracije Z puta jonizovanih atoma i elektrona, respektivno. Umesto Gaunt-ovog faktora [228] se za slučaj ne-vodoničnih elemenata koristi Biberman-ov faktor [229,230]. U izrazu 4.2.1.2 se može uočiti dominantna zavisnost od termodinamičkih parametara plazme (poglavlje 3), kao i talasne dužine korišćenog laserskog zračenja. Apsorpcijom fotona PI mehanizmom, slobodni elektroni u fokalnoj ravni sočiva dobijaju dovoljnu energiju za ostvarivanje procesa sudarne jonizacije okolnih atoma. Multiplikacija elektrona sudarnim procesima, stimulisanih dodatnim PI apsorpcijama, rezultuje efektom "lavine" elektrona. Kod procesa MPI se definiše brzinski koeficijent (q) za jonizaciju sa N fotona [231]:

$$q = \sigma_N I_L^N, \quad (4.2.1.4)$$

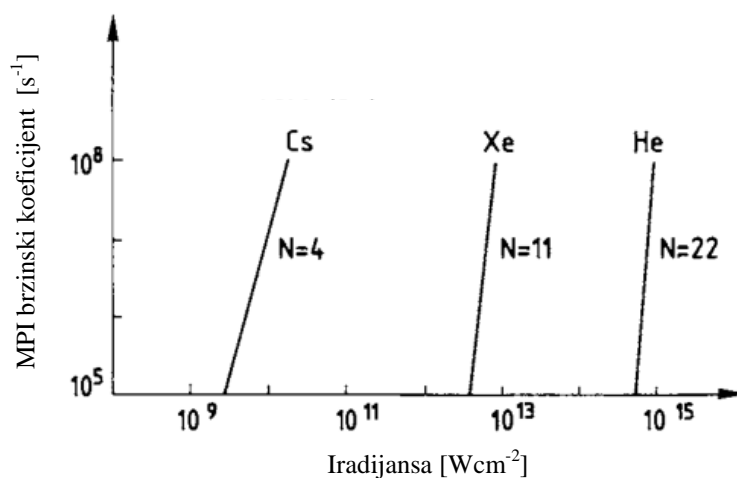
gde je σ_N generalizovani efektivni presek za jonizaciju sa N fotona, a I_L^N je N -ti stepen gustine snage laserskog zračenja (iradijanse). Brzinski koeficijent se izražava u $[s^{-1}]$, a σ_N u jednicama $[cm^{2N} s^{N-1}]$. Redovi veličine iradijanse nepodnih za MPI se kreću od $\sim GW/cm^2$

za 2-fotonsku jonizaciju alkalnih atoma, do $\sim \text{PW}/\text{cm}^2$ u slučaju 22-fotonske jonizacije helijuma [231]. Zaključuje se da za uobičajne intervale korišćenih iradijansi u LIBS-u (poglavlja 1 i 3), kao i energije fotona svih harmonika Nd:YAG lasera (tabela 2.1.2), MPI predstavlja manje verovatan proces.

Treba napomenuti i da virtuelna stanja nisu svojstvena stanja atoma, već su laserski-indukovana. Vreme boravka u ovim stanjima je izuzetno kratko, reda 10^{-15} s [231], što takođe ukazuje na to da je MPI moguća samo pri velikim vrednostima gustina snage laserskog zračenja. U slučaju izuzetno velikih gustina snage, umesto multifotonske, dolazi do tzv. tunelujuće jonizacije [232]. Tunelujuća jonizacija je posledica superpozicije Coulomb-ovog i električnog polja lasera, čime se kreira oscilujuća potencijalna barijeru kroz koju vezani elektroni, tunel efektom, mogu napustiti atom. Granicu između pomenutih jonizacionih režima opisuje Keldysh-ov parametar [233,231]:

$$\gamma = \frac{\omega}{eE} \sqrt{2m_e E_i}, \quad (4.2.1.5)$$

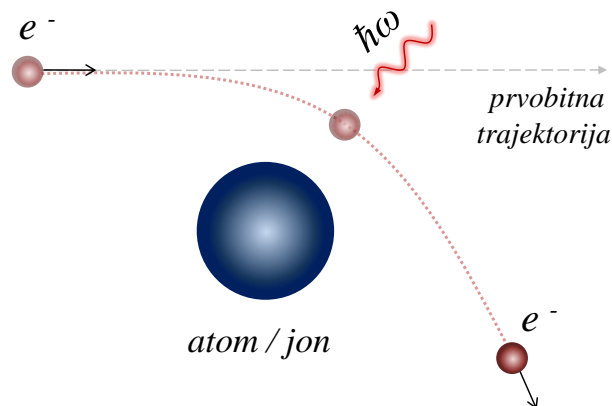
gde je ω učestanost električnog polja lasera, E je amplituda električnog polja lasera, E_i je jonizaciona enegija atoma, e i m_e su elementarno naelektrisanje i masa elektrona, respektivno. Ukoliko je $\gamma \gg 1$ prisutna je multifotonska jonizacija, dok u suprotnom dominira tunelujuća jonizacija.



Slika 4.2.1.2 Šematski prikaz gustine snage 1064 nm laserskog zračenja koje je neophodno za multifotonsku jonizaciju: cezijuma (Cs), ksenona (Xe) i helijuma (He). N ukazuje na broj fotona. Preuzeto iz [231].

4.2.2 Inverzni *Bremsstrahlung*

Pojava apsorpcije fotona prilikom interakcije usporavanja elektrona sa teškim česticama (atomima ili jonima) naziva se inverzni *Bremsstrahlung* ili sudarna apsorpcija. Za razliku od *Bremstrahlung* emisije (zakočnog zračenja) opisane u poglavlju 3.1.1, ovde je proces obrnut. U ovoj, suštinski trojnoj interakciji, elektron menja svoju trajektoriju u prisustvu Coulumb-ovog polja teške čestice i posle apsorpcije fotona nastavlja da se kreće ubrzano. Proces je ilustrativno prikazan na slici 4.2.2.1.



Slika 4.2.2.1 Prikaz sudarne apsorpcije, odnosno trojne interakcije između elektrona (e^-), fotona ($\hbar\omega$) i teške čestice. Proces rezultuje apsorpcijom fotona, ubrzavanjem elektrona i promenom njegove trajektorije.

Kako teške čestice mogu biti neutrali (atomi) i joni, klasična elektrodinamika definiše apsorpcione koeficijente za elektron-neutral ($\alpha_{e,0}^{IB}$) i elektron-jon ($\alpha_{e,Z}^{IB}$) interakcije. U skladu s time će i odgovarajući ukupni apsorpcioni koeficijent za IB (α_{IB}) biti [234]:

$$\alpha_{IB} = \alpha_{e,0}^{IB} + \alpha_{e,Z}^{IB} = N_0 \sigma_{e,0}^{IB} + \sum_Z N_Z \sigma_{e,Z}^{IB}, \quad (4.2.2.1)$$

koji uključivanjem vrednosti efikasnih preseka za interakciju elektrona sa neutralima i Z puta jonizovanim atomima ($\sigma_{e,0}^{IB}$ i $\sigma_{e,Z}^{IB}$, respektivno) postaje [234]:

$$\alpha_{IB} = C_1 \lambda^3 N_0 N_e T_e^{3/2} \sigma_{e,0}^{IB} \overline{G_{e,0}^{IB}} + C_2 \lambda^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) \right] \sum_Z \frac{Z^2 N_Z N_e \overline{G_{e,Z}^{IB}}}{\sqrt{T_e}}, \quad (4.2.2.2)$$

gde su C_1 i C_2 numeričke konstante tabelirane u [228], T_e i N_e su elektronska temperatura i koncentracija (respektivno), N_0 i N_Z su koncentracije atoma i Z puta jonizovanih atoma (respektivno), $\sigma_{e,0}$ je efektivni presek za elektron-atom sudare.

Analogno pristupu kod apsorpcionog koeficijenta za fotojonizaciju (poglavlje 4.2.1), u slučaju atoma vodonika kvantnomehantički korekcionni faktori $\overline{G}_{e,0}^{IB}$ i $\overline{G}_{e,Z}^{IB}$ su definisani sledećim relacijama [235]:

$$\overline{G}_{e,0}^{IB} \approx \left[1 + 0.173 \left(\frac{hc}{\lambda k T_e} \right)^2 \right] \exp \left(- \frac{hc}{\lambda k T_e} \right), \quad (4.2.2.3)$$

$$\overline{G}_{e,Z}^{IB} \approx 1 + 0.173 \left(1 + \frac{2\lambda k T_e}{hc} \right) \left(\frac{hc}{\lambda E_H Z^2} \right)^{1/3}, \quad (4.2.2.4)$$

gde je E_H jonizaciona enerija atoma vodonika (13.6 eV).

IB dominantno zavisi od talasne dužine ($\sim \lambda^2$ ili $\sim \lambda^3$), što praktično znači da će efekat ekraniranja nastalog sa IB biti izraženiji u slučaju IR zračenja u poređenju sa UV. Iako efikasniji, IB proces, nastao kao posledica interakcije jon-elektron, je manje verovatan od procesa izazvanog neutral-elektron interakcijom zbog znatno manjeg broja jona u veoma ranoj fazi formiranja laserski-indukovane plazme. Kako se stepen jonizacije povećava ovaj odnos prelazi u korist interakcije jon-elektron. Odnos između PI i IB apsorpcionih koeficijenata je u gruboj aproksimaciji¹⁷:

$$\frac{\alpha_{PI}}{\alpha_{IB}} = \exp \left(\frac{h\nu}{kT} \right) - 1, \quad (4.2.2.5)$$

iz čega se može zaključiti da je za $h\nu \gg kT$, fotojonizacija dominantan proces, a za $h\nu \ll kT$ dominira inverzni *Bremsstrahlung*.

¹⁷ Pod uslovom da su kvantnomehantički korekcionni (Gaunt) faktori za oba mehanizma jednaki jednici.

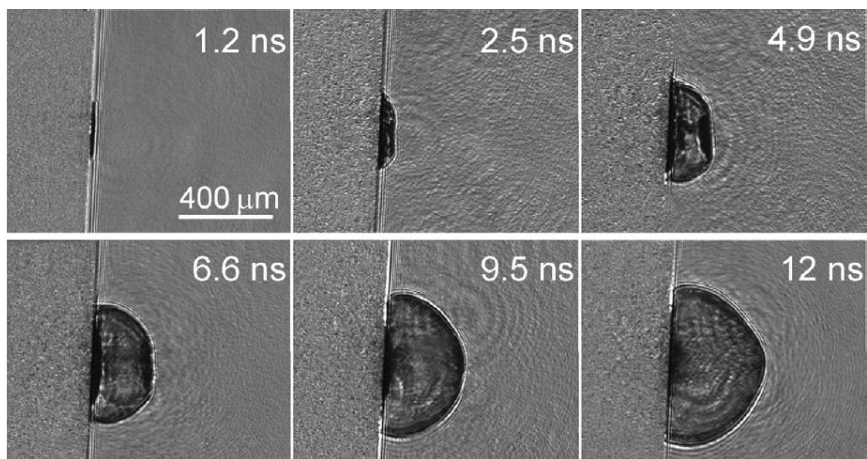
4.2.3 Posredstvo udarnog talasa

Na formu i dinamiku ekspanzije plazme u okolni gas najviše utiče vrsta apsorpcionog talasa (eng. *Laser Supported Absorption Wave* - LSAW) koji, za razliku od predhodnih procesa, zavisi i od iradijansa i od talasne dužine lasera. Postoje tri tipa apsorpcionih talasa koji se mogu pojaviti potpomognuti laserom: sagorevanje (eng. *Laser Supported Combustion* - LSC), detonacija (eng. *Laser Supported Detonation* - LSD) i zračenje (eng. *Laser Supported Radiation* - LSR). LSC talasi se javljaju na nižim iradijansama, pri čemu komprimovan sloj okolnog gasa ispred plazme ostaje transparentan za lasersko zračenje. Apsorpcija laserskog zračenja dovodi do dodatnog povećanja temperature u plazmi, koja se ponaša poput klipa koji pomera sloj hladnog i komprimovanog okolnog gasa. Režim LSD talasa je tipičan na višim iradijansama, gde komprimovani sloj gasa apsorbuje značajnu količinu energije lasera i na taj način direktno utiče na propagaciju plazme. Komprimovani sloj gasa se ubrzava apsorpcijom zračenja i praktično povlači plazmu ka nadolazećem laserskom impulsu. Na izuzetno visokim iradijansama dolazi do formiranja LSR talasa, praćenih izuzetno visokim temperaturama (mala verovatnoća pojavljivanja pri uslovima uobičajenim za LIBS plazme).

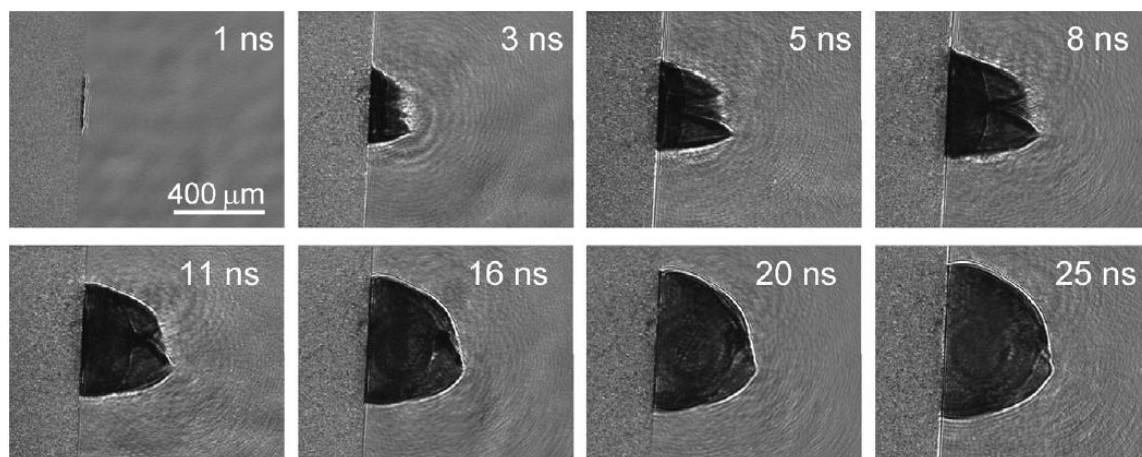
Vrsta talasa kao i brzina njegove propagacije unutar okolnog gasa mogu se eksperimentalno utvrditi metodom brze fotografije senke plazme (poglavlje 3.3.2). Ponašanje ovih talasa, plazme čistog bakra, na atmosferskim pritiscima helijuma (He) i argona (Ar), je predmet rada [220]. Na slikama 4.2.3.1 i 4.2.3.2 su prikazani snimci transmisije plazme u He i Ar, respektivno. U slučaju atmosfere helijuma, plazma ima bržu ekspanziju i LSC tip talasa. Sa druge strane, u Ar uočena je pojava LSD talasa, 3 ns od kontakta laserskog impulsa i mete. Usled većeg pritiska i manjeg jonizacionog potencijala, koje pruža Ar atmosfera, apsorpcija u komprimovanom sloju gasa je izraženija, što se manifestuje bržim prostiranjem LSD talasa u odnosu na plazmu.

Dinamiku plazme ne bi trebalo razdvajati od laserske ablacije, jer su ova dva procesa direktno spregnuta. Kao što je napomenuto u poglavlju 1.3 napomenuto model kojim se može opsati propagacija udarnog talasa, a time i plazme, je predstavljen u [39]. U ranoj fazi, nastanak plazme i udarnog talasa su povezani, jer udarni talas dobija svoju energiju na račun apsorbovane energije dela laserskog impulsa (LSD). Širenje plazme

dotatno povećava apsorpciju laserskog zračenja. Jaka apsorpcija se može pripisati lokalnom povećanju elektronske koncentracije uzrokovanim kompresijom od strane okolnog gasa i jonizacijom udarnog (LSD) talasa [236]. Kao rezultat, plazma ima izduženi oblik, usled favorizovane ekspanzije u smeru suprotnom od nadolazećeg laserskog snopa [237,64], usled povećanih gradijenata pritiska i temperature.



Slika 4.2.3.1 Transmisioni CCD snimci evolucije laserski idukovane plazme Cu na atmosferskom pritisku He. Slika je preuzeta iz [220].

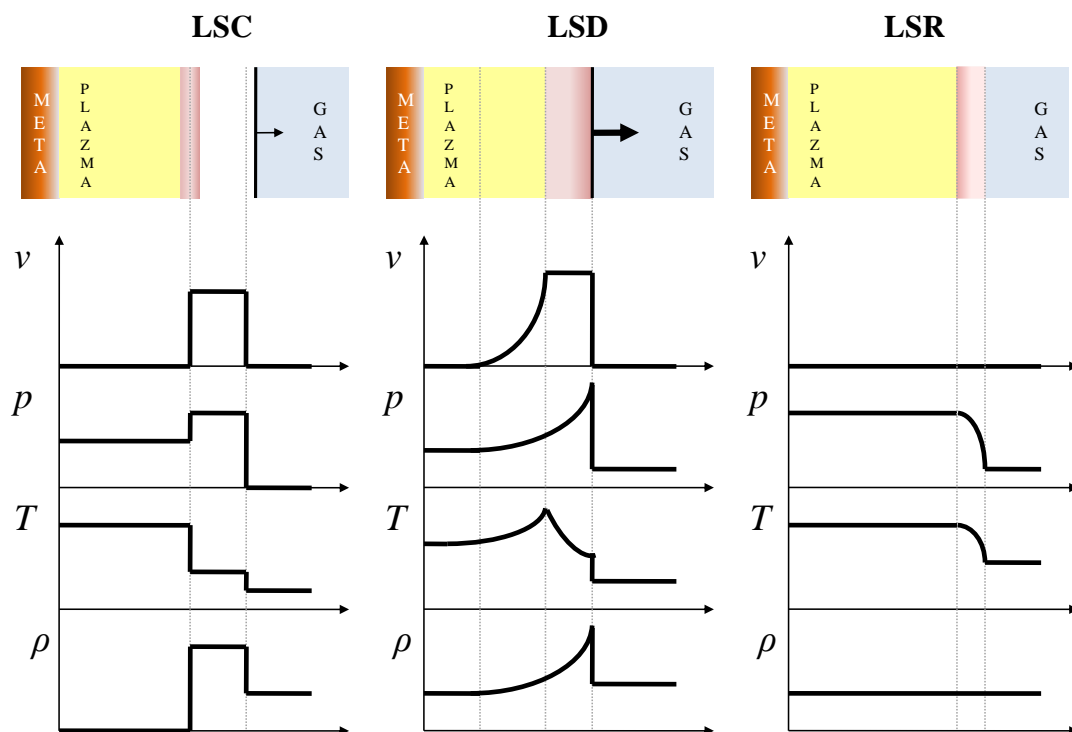


Slika 4.2.3.2 Transmisioni CCD snimci evolucije laserski idukovane plazme Cu na atmosferskom pritisku Ar. Slika je preuzeta iz [220].

Još izražen primer favorizavene ekspanzije se može pronaći u radu [238]. U poređenju sa LSC talasom, LSD ima približno dvostruko veću brzinu prostiranja za istu vrednost gustine snage laserskog zračenja [3]. U početku se plazma i talas kreću jednakim brzinama, dok se na \sim mm talas odvađa od plazme [239]. Na slici 4.2.3.3 su prikazane karakteristike svakog od pomenutih vrsta udarnih talasa. Pozicija fronta (R) ovih talasa, u zavisnosti od načina ekspanzije (ravanska, cilindrična ili sferična), u trenutku (t), se aproksimativno može izraziti relacijom [236]:

$$R(t) = \xi_0 \left(\frac{E_0}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{2+\eta}} \frac{2}{t^{2+\eta}} ; \quad \xi_0 \sim \gamma ; \quad \eta = \begin{cases} 1 & \text{ravanska} \\ 2 & \text{cilindrična} \\ 3 & \text{sferična} \end{cases}, \quad (4.2.3.1)$$

gde je ξ_0 konstanta koja zavisi od odnosa specifičnih toplotnih kapaciteta, E_0 je energija skoncentrisana unutar male zapremine, ρ_0 je gustina okolnog gasa, a η je parametar koji ukazuje na formu ekspanzije.



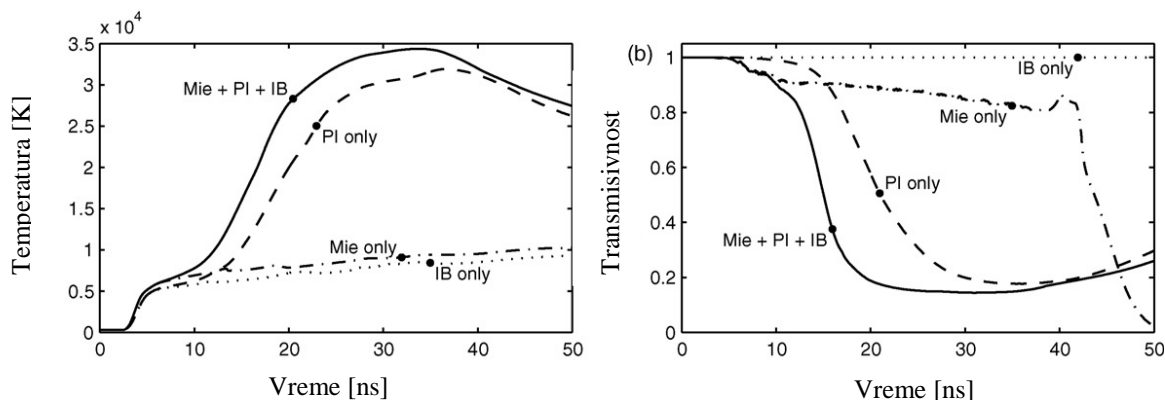
Slika 4.2.3.3 Jednodimenzioni prikaz mogućih varijanti udarnih talasa u laserski-indukovanoj plazmi i njihovo ponašanje u zavisnosti od termodinamičkih parametara: brzine (v), pritiska (p), temperature (T) i gustine (ρ). Crvena boja ukazuje na apsorpcionu zonu. Slika je prerađena po uzoru iz [240].

4.2.4 Mie-va apsorpcija

Doprinos Mie-ve apsorpcije se vezuje za koncentraciju abliranog materijala u vidu rekondenzovanih čestica, karakterističnih za pomenutu ranu fazu i relativno niže temperature. Pri izvođenju analitičkog izraza za apsorpcioni koeficijent prouzrokovan Mie-ovom apsorpcijom, čestice se aproksimiraju modelom metalnih sfera poluprečnika r . Najmanje dimenzije kondenzovanih čestica su reda desetina nm [241]. Na česticama ovih dimenzija prisutno je i Rayleigh-evo rasejanje. Koncentracija ovih čestica, tzv. klastera (N_{cl}) diktira doprinos Mie-vog apsorpcionog koeficijenta, ukupnom apsorpcionom koeficijentu ekraniranja laserski-indukovane plazme. Mie-ev apsorpcioni koeficijent se definiše kao proizvod koncentracije klastera i efektivnog preseka (σ_{Mie}) za ovaj proces [242-244]:

$$\alpha_{Mie} = N_{cl}\sigma_{Mie} = \frac{8\pi^2 r^3 N_{cl}}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} \right), \quad (4.2.4.1)$$

gde je λ talasna dužina upadnog laserskog zračenja, \tilde{n} je kompleksni indeks prelamanja metalnih sfera. Više o detaljima izvođenja prethodnog izraza, kao i načinu izračunavanja koncentracije klastera, može se pronaći u navedenim referencama. Kao što je već navedeno Mie-va apsorpcija ima svoj zenit pre dominancije IB ili PI procesa i izraženija je kod laserkog zračenja manjih (UV) talasnih dužina, što je pokazano u radu [244].



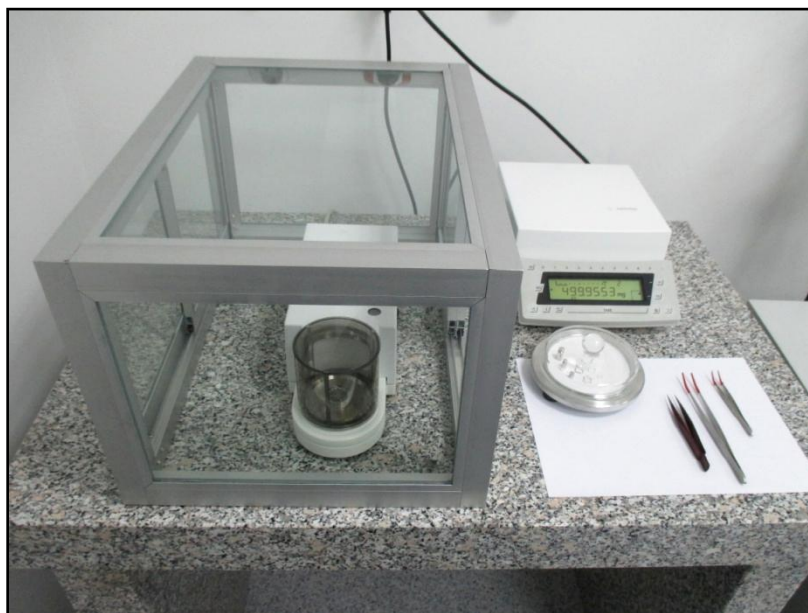
Slika 4.2.4.1 Vremenske evolucije pojedinačnih doprinosa, kao i kolektivnog doprinosa različitih apsorpcionih procesa, temperaturi (a) i transmisivnosti (b) laserski-indukovane plazme. Dijagrani su rezultat simulacija u plazmi nikla (Ni) "kreirane" 248 nm laserkim zračenjem, uz variranje vremena trajanja impulsa, na atmosferskom pritisku argona. Slika je preuzeta iz [244].

4.3 Opis eksperimenta

Postavka eksperimentalnog sistema je već opisana u poglavlju 2, te će se ovde određene stavke ponoviti u kratkim crtama, a novi aspekti detaljnije opisati. Pločice od čistog bakra debljine 0.15 mm i 0.5 mm su ispolirane, očišćene etanolom i smeštane u komoru. Sa pločicama se u toku eksperimenta rukovalo sa posebnom pažnjom (pincetom sa silikonskim vrhom). Štaviše, pojedinačno su odlagane u specijalne kesice u cilju njihove imobilizacije i sprečavanja oksidacije. Komora sa uzorkom je pričvršćena na automatizovanu x - y - z platformu. Izvor laserskog zračenja je Nd:YAG laser, EKSPLA NL 311. Ablacija materijala sa mete je vršena fokusiranjem laserskog snopa upotrebom plan-konveksnog sočiva od 100 mm fokalne dužine. Merenja energije impulsa, koja dolazi do mete, ostvarena je meračem Coherent Field-MaxII TOP i postavljanjem piroelektričnog senzora iza fokusirajućeg sočiva i prednjeg (kvarcnog) stakla komore. Na ovaj način su gubici, usled refleksija na optičkim komponentama (reda par %), oduzeti od vrednosti izlazne energije laserskog impulsa. Korišćene su sve 3 talasne dužine NL 311 lasera (1064 nm, 532 nm i 355 nm). Energije laserskog implusa su varirane u rasponu od ~ 7 mJ do ~ 150 mJ, a gustine snage održavane u intervalu od $\sim 10^8$ W/cm² do $\sim 10^{10}$ W/cm². Eksperimenti su sprovedeni u zaostaloj atmosferi vazduha od 13 Pa (0.1 Torr), kao i na različitim pritiscima helijuma. Helijum je odabran kao noseći gas, pre svega, zbog visoke vrednosti praga za jonizaciju (tabela 4.4.2), kako bi se izbegao proboj u gasu neposredno ispred same mete (poglavljje 3.1.2). Merenja su podeljena u dve grupacije; prva se odnosila na ablacije pločica debljina 0.15 mm, a druga za pločice od 0.5 mm.

Od interesa su bila merenja čiji je cilj bio sagledavanje uticaja različitih harmonika Nd:YAG lasera na parametre ablacije, kao i provera zavisnosti apsorpcionih koeficijenata od talasnih dužina (poglavlja 4.2.1 i 4.2.2). Bakarne pločice debljine 0.15 mm su upotrebljene za ove namene. Fiksirane su na uski nosač, tako da se 1/3 njihove širine nalazi van nosača. Laser je fokusiran na stranu koja se nalazi van nosača. Parametar monitoringa efikasnosti brzinskog koeficijenta za ablaciju je broj impulsa potrebnih za perforaciju bakarne pločice. U eksperimentu su varirane energija laserskog impulsa (E_L) i rastojanje od fokusirajućeg sočiva do mete. Merenja broja impulsa su vršena u zamračenoj prostoriji, pri čemu je trenutak perforacije praćen pojavom iskre na zadnjoj strani mete.

Za određivanje količine ablacije uzorci (bakarne pločice debljine 0.5 mm) su pre i posle ablacije poređeni sa referentnim tegom, upotrebom masenog komparatora Sartorius CC6 (slika 4.1.1). Ova merenja su obavljena u Laboratoriji za metrologiju mase, sile i pritiska, Direkcije za mere i dragocene metale, u Beogradu. Najmanja vrednost koju komparator Sartorius CC6 može očitati je 100 ng. Poređenje je obavljano na atmosferskom pritisku vazduha na sobnoj temperaturi. Fluktuacije temperature u toku merenja su ostajale unutar ± 0.3 °C za 60 min, dok je relativna vlažnost vazduha ostajala unutar $\pm 3.0\%$ za 240 min. Dimenzije pomenutih pločica su optimizovane tako da imaju identičnu nominalnu masu kao i referentni teg.



Slika 4.1.1 Izgled masenog komparatora Sartorius CC6

Pločice i referentni teg su pre merenja ostavljane unutar masenog komparatora na period od 24 h, kako bi se ostvarila njihova temperaturna stabilizacija zajedno sa postoljem za merenje. Linearno puzanje (eng. *drift*) masenog komparatora je izbegnuto korišćenjem R-S-S-R mernog ciklusa, gde R predstavlja merenje mase referentnog tega, a S predstavlja merenje mase uzorka. Vremenski interval između uzastopnih merenja je održavan konstantnim. U cilju postizanja veće preciznosti određivanja mase uzoraka, kao i zbog razlika u gustinama između uzoraka i referentnog tega, uzeta je u obzir i sila potiska okolnog vazduha (u laboratorijskim uslovima na atmosferskom pritisku, eng. *buoyancy*)

[245]. U svrhe merenja temperature, pritiska i vlažnosti unutar masenog komparatora, korišćen je uređaj Lambrecht SYNMET-LOG u toku svakog merenja mase. Na ovaj način se dobijaju neophodni parametri za izračunavanje gustine vazduha relacijom iz [246]. Pogodno je označiti merne cikluse uzorka i referentnog tega sa I_{R1i} , I_{S1i} , I_{S2i} , I_{R2i}, \dots, I_{R1n} , I_{S1n} , I_{S2n} , I_{R2n} ; ($i = 1, 2, \dots, n$), gde je n broj mernih ciklusa. Ukoliko se sa ΔI označi razlika u merenju i -tog ciklusa, tada važi relacija:

$$\Delta I = \frac{I_{S1i} - I_{R1i} - I_{R2i} + I_{S2i}}{2}.$$

Razlika u masi (Δm) između uzorka i referentnog tega u i -tom ciklusu je:

$$\Delta m_i = \Delta I_i + m_R C_i;$$

drugi član u prethodnoj relaciji predstavlja korekciju na silu potiska okolnog vazduha:

$$C_i = \frac{(\rho_{ai} - \rho_0)(\rho_R - \rho_S)}{\rho_R \rho_S},$$

gde je m_R konvencionalna masa referentnog tega, ρ_{ai} je gustina vazduha i -tog ciklusa, ρ_0 je referentna gustina vazduha (1.2 kg/m^3), dok su ρ_R i ρ_S su gustine referentnog tega i uzorka, respektivno. Merni ciklusi su ponavljani sve dok se vrednost standardne devijacije Δm za poslednjih 6 ciklusa ne snizi ispod 150 ng i samo takvi ciklusi su korišćeni za dalje proračune. Usrednjena razlika u masama uzorka (m_S) i referentnog tega (m_R) za n ciklusa je tada:

$$\Delta m = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta m_i}{n}.$$

Za poznate vrednosti m_R i usrednjene razlike u masama (Δm), masa uzorka se izračunava relacijom:

$$m_S = m_R + \Delta m.$$

Dobijena razlika u masama uzorka pre i posle ablacije predstavlja kvantifikaciju ablacije mase. Greška određivanja mase uključuje nekoliko parametara. Prvi se odnosi na statističku analizu višestrukog broja merenja [246]. Ostali se odnose na nestatističke analize greške, kao što su referentni podaci uzeti iz prethodnih merenja, proizvođačkih specifikacija, kao

i kalibracionih sertifikata [247]. Za sprovedena merenja u ovoj tezi, najrelevantnije su greške referentnog tega, greška korekcije na silu potiska i greška samog mernog instrumenta [246]. Greška konvencionalne mase uzorka je izračunata na osnovu relacija iz [247] uzimajući u obzir prethodno navedene parametre. U cilju dodatnog uvećanja pouzdanosti dobijenih rezultata, merenja ablrane mase su se izvodila na uzorcima koji su izloženi višestrukim laserskim impulsima (od 100 do 200). Raspon radnih pritisaka okolnog helijuma je bio u intervalu od 10 Torr-a do 200 Torr-a.

Spektroskopska merenja emisije plazme su takođe izvršena kako bi se dobile dodatne informacije o plazmenim parametrima u toku različitih faza linearne i nelinearne laserske ablacije. U te svrhe je korišćen McPherson 209 spektrograf sa holografskom rešetkom od 2400 zareza/mm zajedno sa Andor DH740-18F-03 ICCD kamerom, hlađenom na -20°C u cilju smanjenja termalnog šuma. Mikrometarskim pomeračima na x - y - z platformi je moguće podešavanje nagiba komore za ugao φ (slika 2.5.3), čime se ostvaruje približno poklapanje ose optičke ose kolimatora Andor OPT-MB-0007 i prostiranja plazme. Tako je omogućeno kako frontalno ($\varphi \neq 0$), tako i bočno ($\varphi = 0$) spektroskopsko posmatranje. U slučaju frontalnih posmatranja pored pomenutog kolimatora upotrebljen je i Ocean Optics optički kabl, prečnika $450\ \mu\text{m}$. Detalji vezani za bočno posmatranje su navedeni u poglavlju 2.

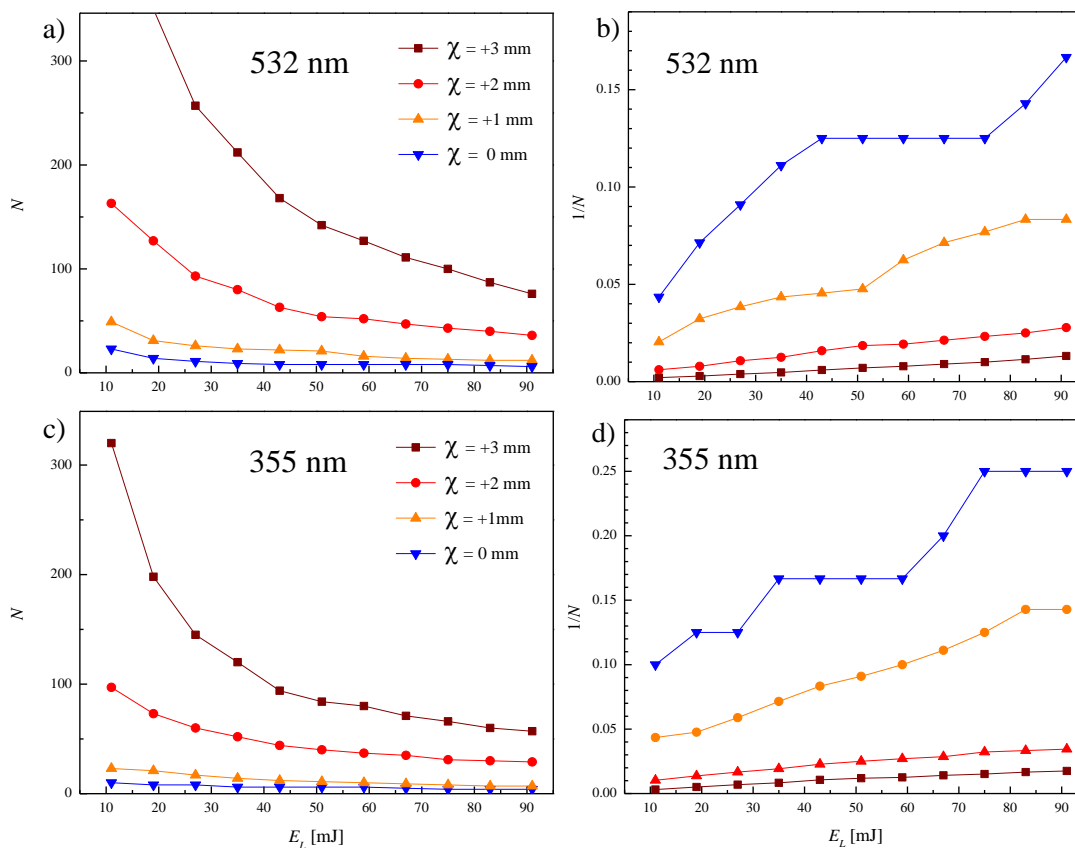
Kako su merenja obavljana na relativno niskim pritiscima, kvarcna stakla su čišćena u ultrazvučnoj kadi rastvorom FeCl_3 u dejonizovanoj vodi. Postupak je ponavljan između svake serije merenja. Širina ulaznog proreza spektrografa je podešena na $35\ \mu\text{m}$. Intenziteti spektralnih linija su rezultat 50 akumulacija i mogu se aproksimirati površinom ispod Voigt-ovog profila (poglavlje 3.2.9). Posmatranja su vršena sve do $1\ \mu\text{s}$ života plazme. vreme akvizicije je podešeno na $50\ \text{ns}$, a adekvatni nivo pojačanja (eng. *gain*) je određen eksperimentalno. Meta je translirana u x - y ravni posle 8 uzastopnih izlaganja laserskim impulsima. Svi snimljeni spektri su korigovani na prenosnu funkciju elektro-optičkog detekcionog sistema.

4.4 Rezultati i diskusija

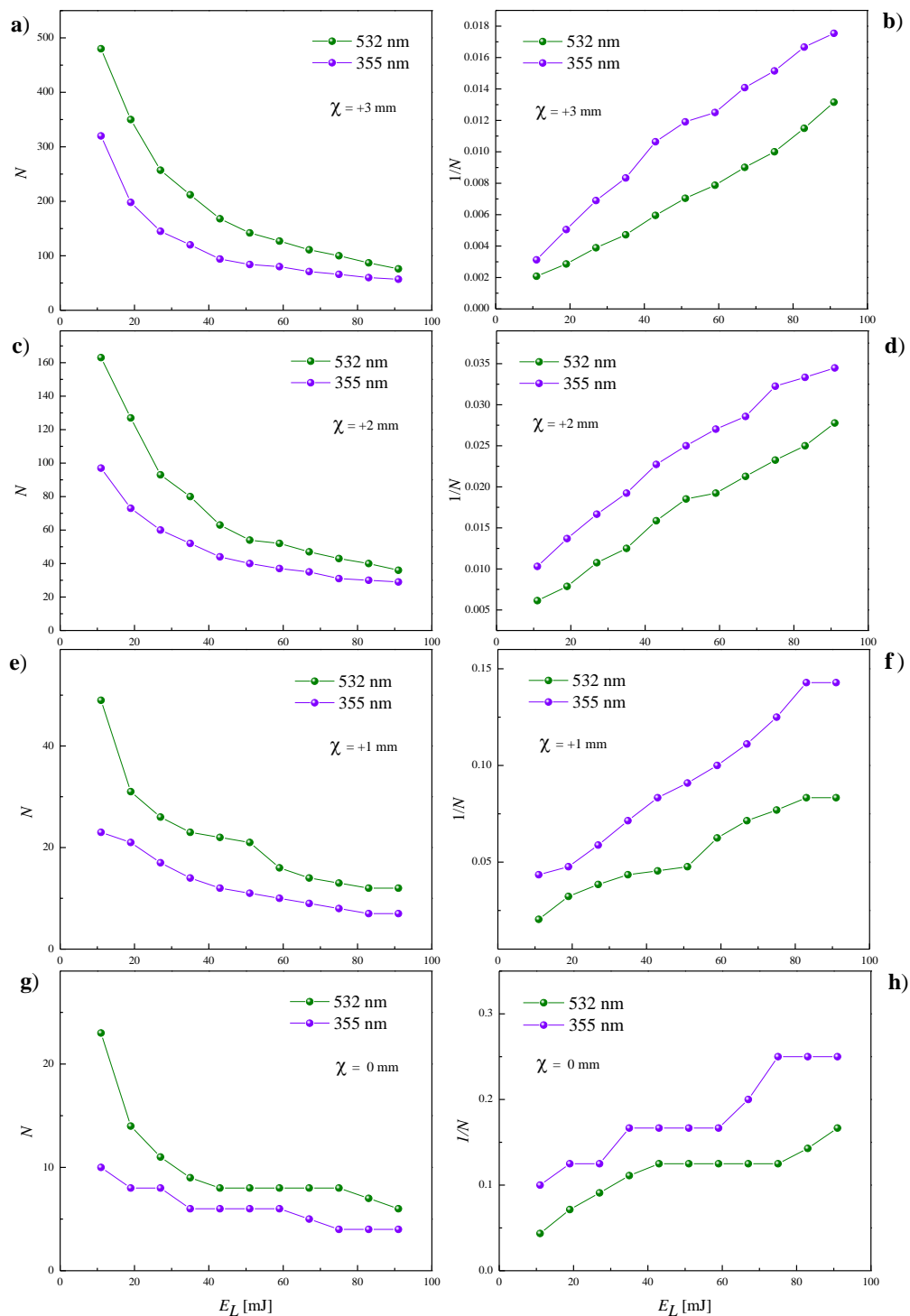
Proučavanje parametara laserske ablacije je sprovedeno za dve različite talasne dužine Nd:YAG lasera (355 nm i 532 nm) u zaostaloj atmosferi vazduha (0.1 Torr). Ovakav ambijent je odabran kako bi se interakcija laserskog zračenja sa okolnim gasom svela na minimum. Naime, od prevashodnog interesa je upoznavanje stepena spregutosti interakcije laserskog zračenja sa materijalom (i plazmom) uzorka. Kao materijal mete izabran je bakar, jer pored konstantne atraktivnosti u fundamentalnim istraživanjima, nalazi višestruku primenu u domenu tehnologije i industrije, bilo u čistoj formi ili u vidu gradivnog elementa mnogih legura. Ova istraživanja su imala za cilj da odrede efikasnost ablacije (perforiranja) u funkciji izlazne energije lasera (E_L) za bakarnu metu debljine 150 μm . Veličine laserkih spotova za obe talasne dužine su podešene na istu vrednost, tako da su gustine energije (odnosno snage) bile jednake za obe talasne dužine. Merenja su ponavljana za 4 različita rastojanja fokusirajućeg sočiva od mete. Pozicija fokalne dužine odgovara nultom položaju ($\chi = 0$), dok su preostala tri rastojanja sukcesivno povećavana za po 1 mm. Plusevi, ispred vrednosti, indikuju da se meta nalazi ispred egzaktne fokalne dužine. Rezultati ovih eksperimenata su prikazani na slici 4.4.1. Grafici (a) i (c) prikazuju neophodan broj laserskih impulsa za perforaciju, dok recipročna vrednost broja impulsa na graficima (b) i (d), ukazuje na efikasnost abliranja materijala do perforacije.

Generalno, uočava se da je efikasnost laserske ablacije ($1/N$) na niskom atmosferskom pritisku u funkciji gustine energije dominantno nelinearna. Međutim, u određenim intervalima gustine energije linearana zavisnost postoji. Linearnost se pre svega uočava pri većim gustinama energije u slučaju 355 nm i 532 nm talasne dužine. Odstupanje od ovakvog trenda je karakteristično za male gustine energije (a) oko praga za ablaciju metala bakra (oko 0.25 J/cm^2 [248]), kao i kod eventualne pojave ekraniranja. Efikasnost ablacije je najveća za lasersko zračenje na 355 nm, što se pogotovo uočava ukoliko se ablacija vrši u uslovima egzaktnog fokusiranja. Ona je nešto manja u slučaju 532 nm zračenja. U poređenju sa ablacijom na 355 nm, ablacija 532 nm zračenjem pokazuje znatno manju efikasnost. Ove razlike se, pre svega, mogu pripisati razlikama u reflektivnosti bakra na datim talasnim dužinama (slika 1.1.2). Naime, na 532 nm reflektivnost je $\sim 58\%$, dok je na 355 nm $\sim 35\%$. Kompleksnosti analize doprinosi i činjenica da navedene vrednosti

predstavljaju zapravo početne uslove, jer refleksivnost drastično opada sa povećanjem temperature (slika 4.1.1), usled učestalih elektron-fonon interakcija. U poređenju sa drugim metalima, bakar ima nešto višu temperaturu topljenja što, takođe, utiče na promenu refleksivnosti tokom vremena (tabela 4.4.1). Pored ovih faktora, ekraniranje dela impulsa ima veoma značajnu ulogu. Kao što je pomenuto u poglavljima 4.2.1 i 4.2.2, apsorpcioni koeficijenti uzrokovani inverznim *Bremsstrahlung* zavise od λ^2 (za $h\nu \ll kT$) ili λ^3 (za $h\nu \gg kT$). Energije fotona su 2.33 eV i 3.49 eV za talasne dužine 532 nm i 355 nm, respektivno. Shodno tome, veća apsorpcija dela laserskog impulsa se očekuje upravo na 532 nm talasnoj dužini. Direktna razlika između ablacija, vršenim različitim harmonicima Nd:YAG lasera, se može videti na slici 4.4.2 na osnovu poređenja krivi, koje su određene na istim vrednostima gustine energije.

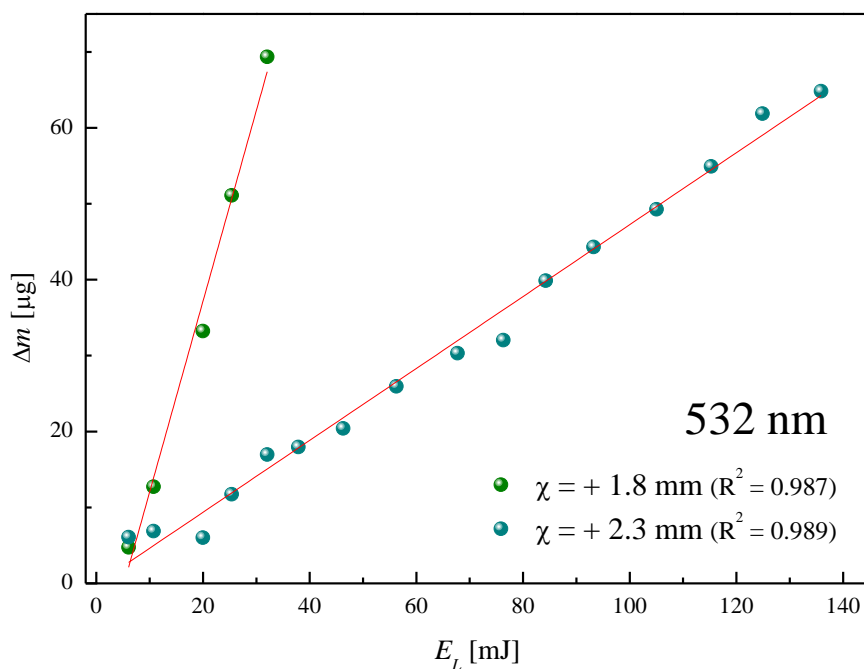


Slika 4.4.1 Zavisnosti efikasnosti ablacije bakarne mete, za različite udaljenosti sočiva od mete i talasne dužine Nd:YAG lasera u funkciji energije laserskog impulsa (E_L). Broj impulsa (N) potrebnih za perforaciju bakarne pločice prikazan je na slikama (a) i (c). Mera efikasnosti ($1/N$) abliranog materijala u funkciji energije laserskog impulsa je prikazana na slikama (b) i (d). Oznaka χ predstavlja relativnu udaljenost od fokalne ravni sočiva.



Slika 4.4.2 Zavisnosti efikasnosti ablacije bakarne mete, za različite udaljenosti sočiva od mete i talasne dužine Nd:YAG lasera u funkciji energije laserskog impulsa (E_L). Broj impulsa (N) potrebnih za perforaciju bakarne pločice prikazan je na slikama (a), (c), (e) i (g). Mera efikasnosti ($1/N$) ablatiranog materijala u funkciji energije laserskog impulsa je prikazana na slikama (b), (d) i (f). Oznaka χ predstavlja relativnu udaljenost od fokalne ravni sočiva.

Za direktno određivanje količine abkirane mase, korišćen je maseni komparator Sartorius CC6. U ovom slučaju su korišćene pločice debljine 0.5 mm. Mase uzoraka su poređene pre i posle ablacije (više detalja u poglavlju 4.3). Svaka ekperimentalna tačka sa slike 4.4.3 predstavlja rezultat merenja abkirane mase (Δm) sa zasebne pločice. Vršen je proces sukcesivne ablacije uzoraka izlaganjem seriji od 200 laserskih impulsa. Za svaki uzorak su obezbeđeni isti uslovi izvođenja eksperimenta. U slučaju laserskog zračenja na 532 nm pronađena je linearna zavisnost ablacije od primenjenog intervala gustina energije, u uslovima redukovane atmosfere vazduha. Trendovi linearnosti su u skladu sa trendovima na slici 4.4.1-b. Procenjene abkirane mase, po impulsu, se kreću u intervalu od 5 ng do 350 ng, zavisno od energije impulsa i uslova fokusiranja (χ vrednosti). Ovi rezultati takođe potvrđuju odsustvo efekta ekraniranja u istraživanjima plazme bakra, tematike radova [53,140], koji su sprovedeni upravo na talasnoj dužini od 532 nm (poglavlje 3.8).



Slika 4.4.3 Ablirane mase nastale izlaganjem bakarnog uzorka seriji od 200 laserskih impulsa (532 nm) na različitim vrednostima (gustina) energije. Linearni fitovi predstavljaju dva različita uslova fokusiranja ($\chi = + 1.8 \text{ mm}$ i $\chi = + 2.3 \text{ mm}$).

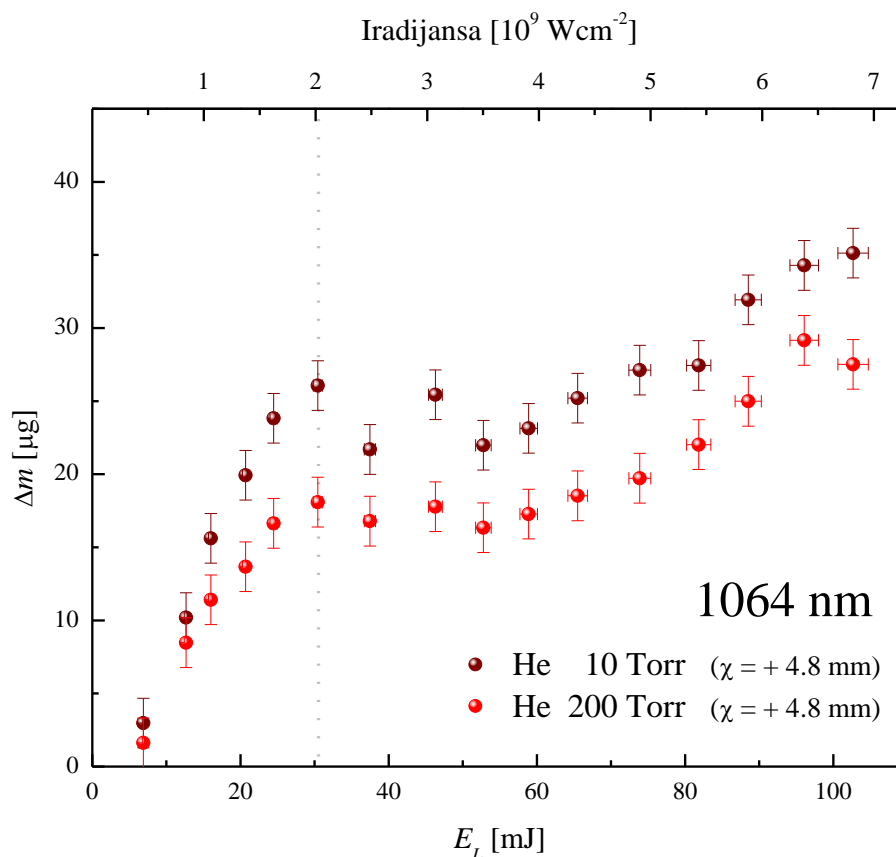
Od posebnog interesa je proučavanje efikasnosti ablacije na IC (1064 nm) talasnoj dužini. Na osnovu dosada izloženog, zaključuje se da laserska ablacija bakra izrazito zavisi od talasne dužine laserskog zračenja. Izuzetno veliki broj istraživača u LIBS-u koristi u svojim istraživanjima fundamentalni harmonik. Prvi razlog za ovu činjenicu je, pre svega, velika izlazna energija, niskih fluktuacija (od impulsa do impulsa). Drugi razlog je to što su generatori harmonika (KDP kristali) skupi i ponekad spadaju u dodatnu opremu prilikom nabavke laserskog sistema. Pomenuta niska efikasnost laserske ablacije u slučaju bakra i njemu sličnih elemenata, kreira dodatne poteškoće u detekciji zračenja malih intenziteta, što nameće potrebu za povećanom osetljivošću optičko-detekcionog sistema.

U sistemu helijuma, niskog pritiska (kao okolnog gasa), formira se i dodatna slika o uticaju konfiniranja plazme na eventualnu izrazitiju apsorpciju dela laserskog impulsa, koja se na 1064 nm može očekivati. Kao što je navedeno u poglavlju 4.3, uloga helijuma je pored konfiniranja, prevencija proboja u gasu pre interakcije laserskog zračenja sa metom. Razlog za korišćenje helijuma je visoka vrednost njegovog jonizacionog potencijala (tabela 4.4.2).

Posle brojnih merenja i neophodnih optimizacija eksperimentalnih parametara, utvrđena je izrazita nelinearna zavisnost parametra Δm od E_L u opsegu gustina snage¹⁸ laserskog zračenja od 0.5 GW/cm^2 do 7 GW/cm^2 (slika 4.4.4). Iako su merenja vršena u koracima od 50 Torr-a na intervalu od 10 Torr-a do 200 Torr-a, zbog preglednosti, na slici 4.4.4 su prikazani samo rezultati za ove dve ekstremne vrednosti. Trendovi porasta ovih krivih trpe naglu promenu (smanjenje) posle gustine snage lasera od $I_L = (2.02 \pm 0.24) \text{ GW/cm}^2$. U daljem tekstu će ova vrednost biti označavana sa 2 GW/cm^2 . Postojanje praga za izrazitu promenu ukazuje na pojavu izrazitog ekraniranja dela laserskog impulsa od strane plazme. Apsorbovana energija laserskog zračenja se pretvara u unutrašnju energiju, koja se raspoređuje kako na hidrodinamičko kretanje plazme, tako i na dodatno radijativno izračivanje. Uočava se veća efikasnost laserske ablacije bakra pri manjim pritiscima helijuma, kao i postojanje blage stohastičnosti procesa posle utvrđenog praga za ekraniranje. Na 200 Torr-a helijuma postoji interval gustina snage na kome je abilirana masa približno konstantna ($\approx 0.09 \text{ ng}$ po impulsu).

¹⁸ Pojam gustine snage laserskog zračenja je znatno strožiji parametar od gustine energije (poglavlje 2.1).

Posle vrednosti gustine snage lasera oko 5.4 GW/cm^2 počinje ponovo blagi porast ablacione efikasnosti, što ukazuje na povećanje optičke transparentije plazme za upadno lasersko zračenje. Manja ablaciona efikasnost u slučaju merenja na 200 Torr-a helijuma se objašnjava većom gustinom plazme u ranoj fazi usled efekata konfiniranja, a time i izraženijim uticajima apsorpcionih mehanizama (poglavlje 4.2). Za dvostruko veću vrednost gustine snage od pomenutog praga, plazma apsorbuje više od 50% laserskog zračenja. Dobijeni rezultat je u generalnom slaganju sa rezultatom iz rada [64], gde je saturacija u ponašanju ablirane mase plazme mesinga uočena na gustini snage od $\sim 2.5 \text{ GW/cm}^2$, korišćenjem Nd:YAG lasera ($\tau = 22 \text{ ns}$, $\lambda = 1064 \text{ nm}$).



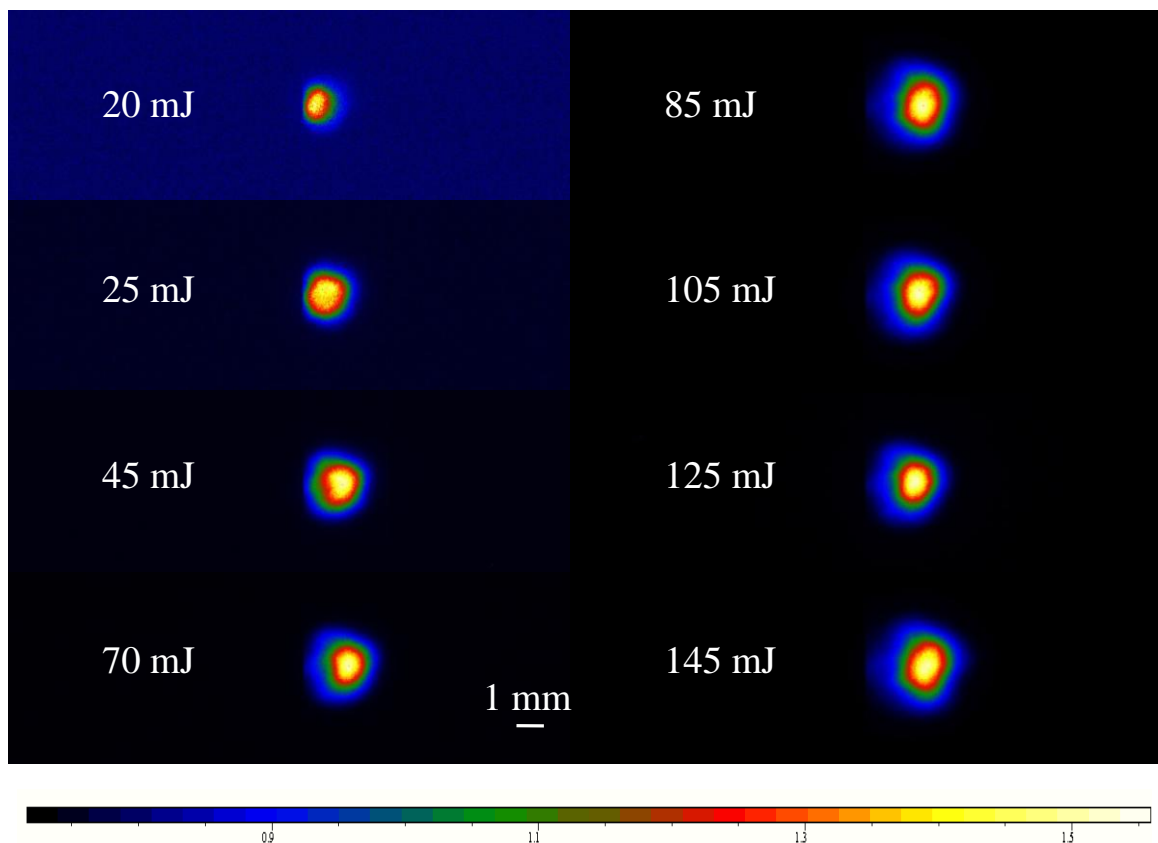
Slika 4.4.4 Ablirane mase nastale izlaganjem bakarnog uzorka seriji od 200 laserskih impulsa (1064 nm) na različitim vrednostima (gustina) energije i dva različita pritiska (10 Torr i 200 Torr u helijumu). Efekti ekraniranja laserski-indukovane plazme su prisutni na gustinama laserskog zračenja većim od 2 GW/cm^2 . Repeticija laserskih impulsa: 10 Hz.

U slučaju egzajmer lasera ($\tau = 30$ ns, $\lambda = 248$ nm) korišćenog u radu [219], ovaj prag iznosi ~ 0.3 GW/cm² kod čisto bakarne plazme, što ilustruje poteškoće prilikom poređenja rezultata ostvarenih upotrebom lasera značajno različitih karakteristika, pri različitim uslovima kreiranja gasno-metalne plazme.

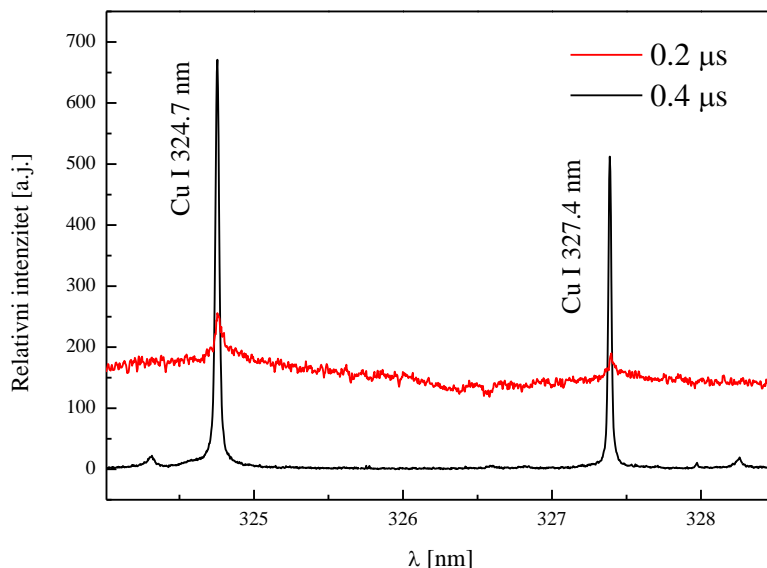
Sagledavanje posledica ispoljene nelinearnosti procesa ablacije na LIBS plazmu i njen emisijski spektar je u ovoj tezi bilo od posebnog interesa. U tom cilju su izvršena frontalna, kao i bočna posmatranja plazme bakra metodom emisijne spektroskopije (poglavlje 4.3), na raznim pritiscima helijuma, sa predhodno navedenim uslovima fokusiranja laserskog snopa. Prvo je sprovedena morfološka karakterizacija (poglavlje 3.1.2) na 200 Torr-a helijuma. ICCD snimci plazme u 1. μ s posle laserskog impulsa, na različitim energijama (gustinama snage), su prikazani na slici 4.4.5. Plazmu karakteriše jasno definisan, približno simetričan, oblik sa izraženom naznakama uniformnosti. Slične osobine plazma ispoljava i na nižim pritiscima. Značaj uniformnog karaktera laserski indukovane plazme na pouzdanost dijagnostikovanja njenih parametara je istaknut u radovima [249,84].

Po utvrđivanju karaktera i dimenzija plazme, optički sistem za frontalna posmatranja (Andor OPT-MB-0007 kolimator + UV rezistentni, Ocean Optics optički kabl prečnika 450 μ m) je podešen tako da se može posmatrati celokupna plazmena emisija u datim prostornim i vremenskim uslovima.

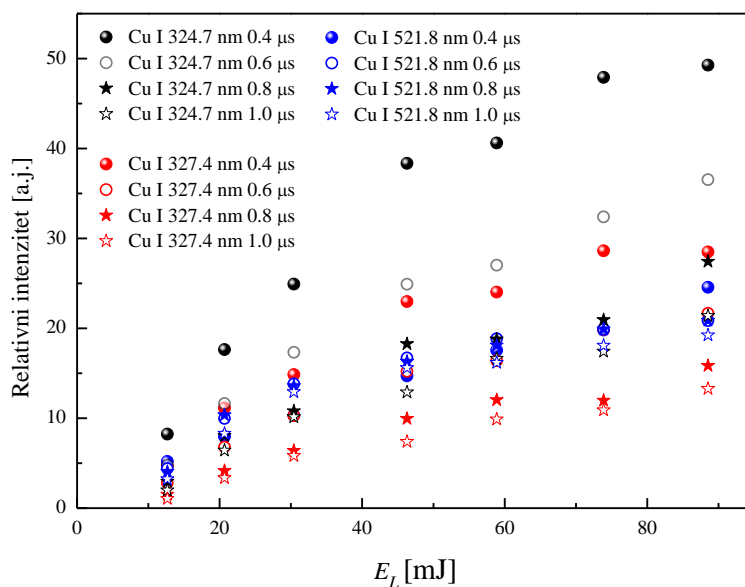
Za inicijalna posmatranja odabrane su detaljno istražene [140] spektralne linije Cu I na 324.7 nm i 327.4 nm, koje potiču sa $4p \ ^2P_{3/2}^0$ (3.82 eV) i $4p \ ^2P_{1/2}^0$ (3.79 eV) nivoa, respektivno. Da bi spektroskopska merenja bila pouzdana, nivo kontinuuma mora biti nizak, što je ispunjeno posle (350 ± 30) ns od završetka laserskog impulsa (slika 4.4.6). Unutar okvira naznačene greške kontinuum opada na zanemariv nivo za većinu pritisa (do 200 Torr-a) helijuma, na kojima su sprovedena merenja. Iz VIS regiona izabrana je Cu I linija na 521.8 nm [250] (6.19 eV, $4d \ ^2D_{5/2}$) u odnosu na Cu I 510.5 nm, često korišćene u radovima drugih autora, čiji je donji nivo prelaza metastabilan ($4s^2 \ ^2D_{3/2}$).



Slika 4.4.5 ICCD snimci Cu plazme na različitim energijama u 1. μ s posle završetka laserskog impulsa. Snimci su načinjeni u helijumovoj ambijentalnoj atmosferi na 200 Torr-a. Dobro definisan oblik kao i naznake prostorne uniformnosti su okarakterisane kao povoljne za potrebe dijagnostikovanja plazmenih parametara (elektronske temperature i koncentracije). Posle utvrđenog praga od 2 GW/cm^2 za pojavu ekraniranja (energija 30 mJ), zračenje plazme je intenzivnije.

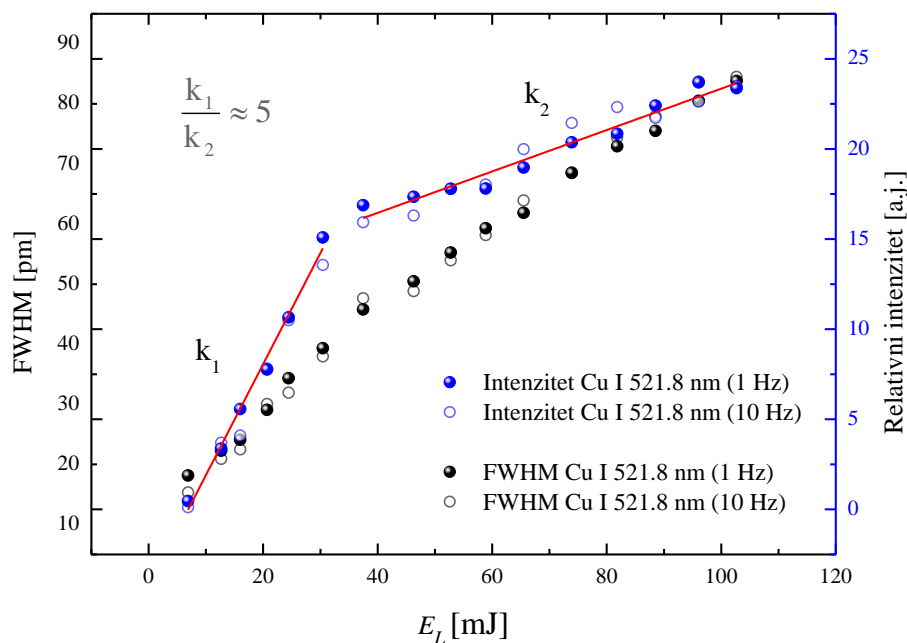


Slika 4.4.6 Prikaz ponašanja kontinuumskog zračenja oko rezonantnih Cu I spektralnih linija (na 324.7 nm i 327.4 nm) za dva relativno bliska vremenska trenutka od 200 ns i 400 ns na pritisku od 50 Torr-a helijuma. Efekti reverzala, odnosno ekstremnog slučaja samoapsorpcije, koja u slučaju ovih dveju linija može biti najintenzivnija, nisu uočeni. Dijagnostički parametri plazme su određivani posle 400. ns.



Slika 4.4.7 Ponašanje intenziteta Cu I spektralnih linija (na 324.7 nm i 327.4 nm i 521.8 nm linija) u funkciji energije laserskog impulsa, za različite vremenske trenutke (u koracima od 200 ns) na pritisku od 50 Torr-a helijuma. Efekti reverzala, odnosno ekstremnog slučaja samoapsorpcije, koja je u slučaju ovih dveju linija može biti najintenzivnija, nisu uočeni. Trendovi linearnog porasta intenziteta svih posmatranih linija imaju promenu u nagibu (koeficijentu pravca) posle utvrđenog praga za ekraniranja od 2 GW/cm^2 (30 mJ). Za razliku od rezonantnih linija, intenzitet Cu I 528.1 nm linije pokazuje znake male promene sa vremenom.

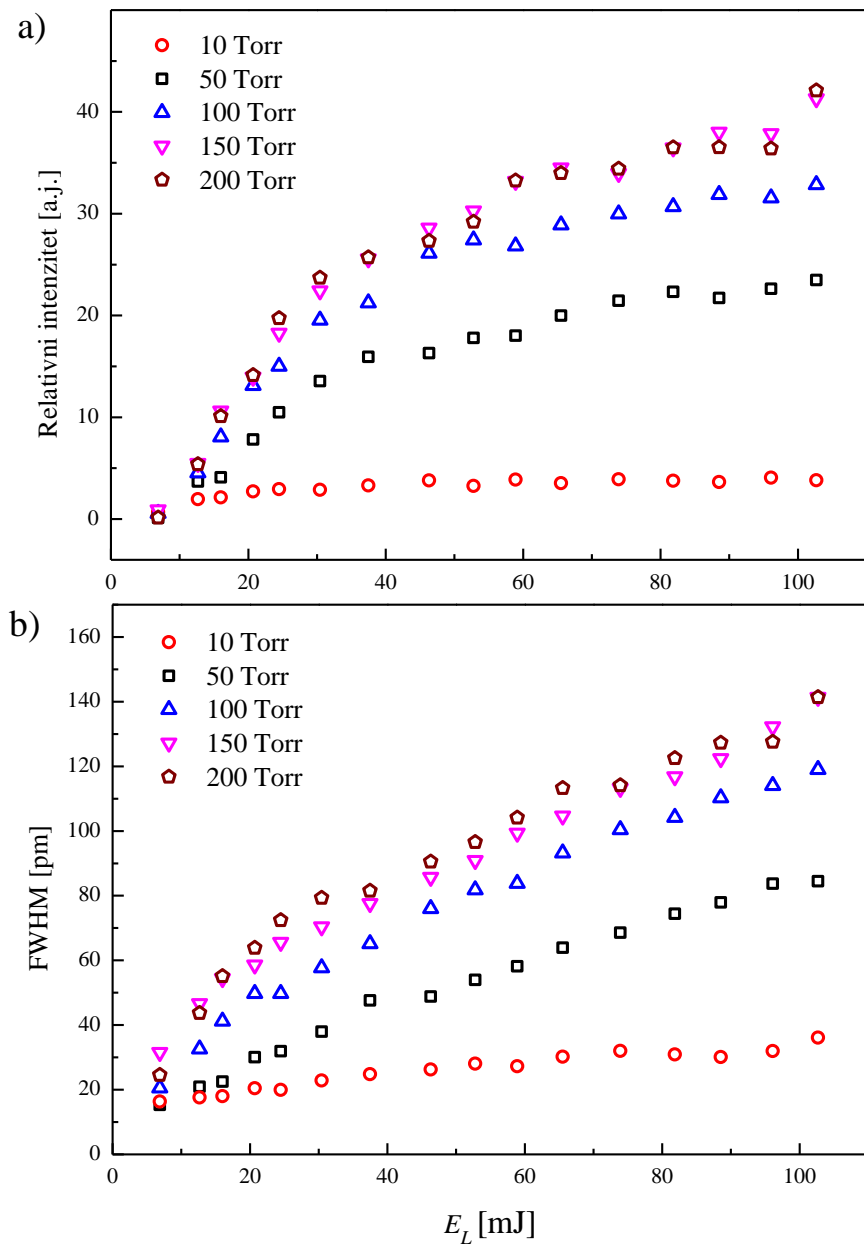
Kako su intenziteti linija koje potiču iz prelaza, čiji su gornji energijski nivoi visokoležeći, osetljiviji na promene koncentracija odgovarajućih emitera, njihovo ponašanje je glavni indikator količine atomizovane frakcije ablirane mase bakra u datim prostornim i vremenskim uslovima. Pored toga, izabrana Cu I linija na 521.8 nm je intenzivna, ali znatno manje podložna samoapsorpciji (poglavlje 3.3). Ponašanje intenziteta i širina pomenutih Cu I linija sa porastom gustine snage laserskog zračenja je prikazano na slici 4.4.7. Vremensko ponašanje intenziteta Cu I linija na 324.7 nm i 327.4 nm ukazuje na brze depopulacije njihovih gornjih nivoa prelaza. Sa druge strane, intenzitet Cu I linije na 521.8 nm skoro se i ne menja u intervalu od ~ 600 ns. Zbog toga je ona i izabrana, kao reprezentativna, za monitoring plazmene emisije. Međutim, ono što je primetno za sve tri Cu I linije je promena ponašanja intenziteta na energiji oko 30 mJ (gustini snage od 2 GW/cm^2), koja je jasno izražena na skoro svim primenjenim vrednostima pritiska helijuma. Slika 4.4.8 prikazuje promene intenziteta i poluširine (FWHM) sa iradijansom, za laserske repeticije od 1 Hz i 10 Hz u $1 \mu\text{s}$ posle završetka laserskog impulsa.



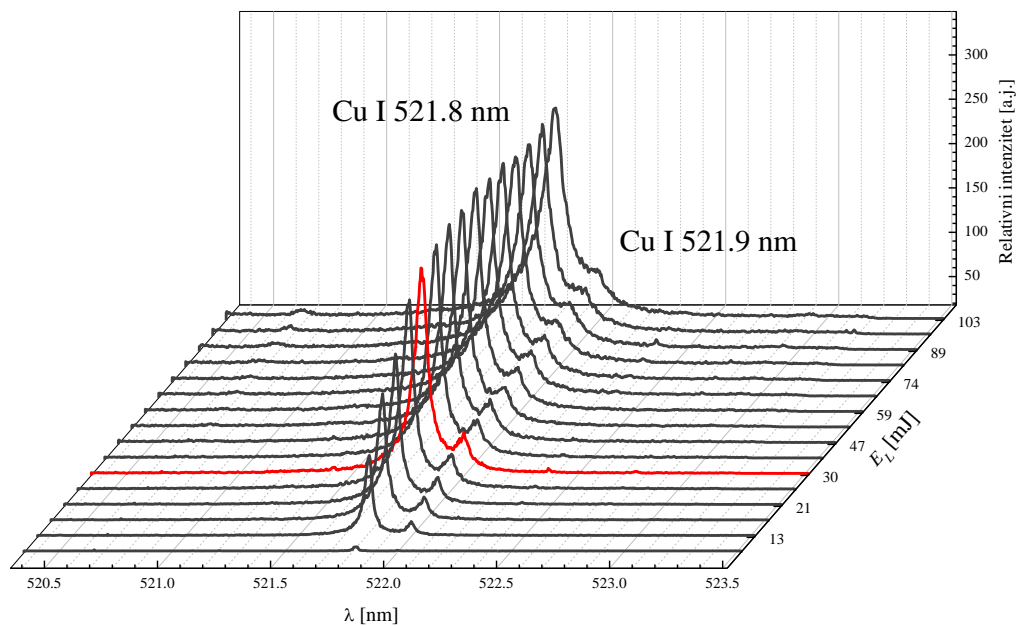
Slika 4.4.8 Intenzitet i širina (FWHM) Cu I spektralne linije na 521.8 nm u funkciji energije laserskog impulsa na pritisku helijuma od 50 Torr-a. Merjenja su izvršena za dve vrednosti brzine repeticije (1 Hz i 10 Hz). U oba slučaja se uočava promena nagiba u ponašanju intenziteta linije na gustini energije od 2 GW/cm^2 . Trendovi porasta pre i posle pomenute vrednosti su linearne funkcije. Odnos koeficijentata pravaca je ≈ 5 . Vrednosti širine imaju skoro linearnu zavisnost.

Potvrđeno je da promena repeticije nema značajnijeg uticaja na ablaciju, odnosno da su vremena relaksacije temperature sistema značajno kraća od 100 μ s. Povećanjem gustine eksperimentalnih tačaka je i definitivno potvrđeno pristustvo promene nagiba na kritičnoj vrednosti iradijance, i pokazano da repeticija kojom se vrši laserska ablacija ne igra značajnu ulogu pri ostalim zadatim uslovima. Odnos koeficijenta paravaca dobijenog linearnim fitovanjem eksperimentalnih tačaka pre i posle praga za ekraniranje je ≈ 5 , što ukazuje na drastično smanjenje koncentracije neutralnih emitera. Za razliku od intenziteta, širina linije nema jasno izraženu promenu nagiba na radnom pritisku od 50 Torr-a helijuma, što ukazuje na dominaciju efekata širenja koji su nezavisni od koncentracije emitera, već samo od elektronske koncentracije i temperature plazme. Promena nagiba je uočljiva na pritiscima višim od 50 Torr-a (slika 4.4.9).

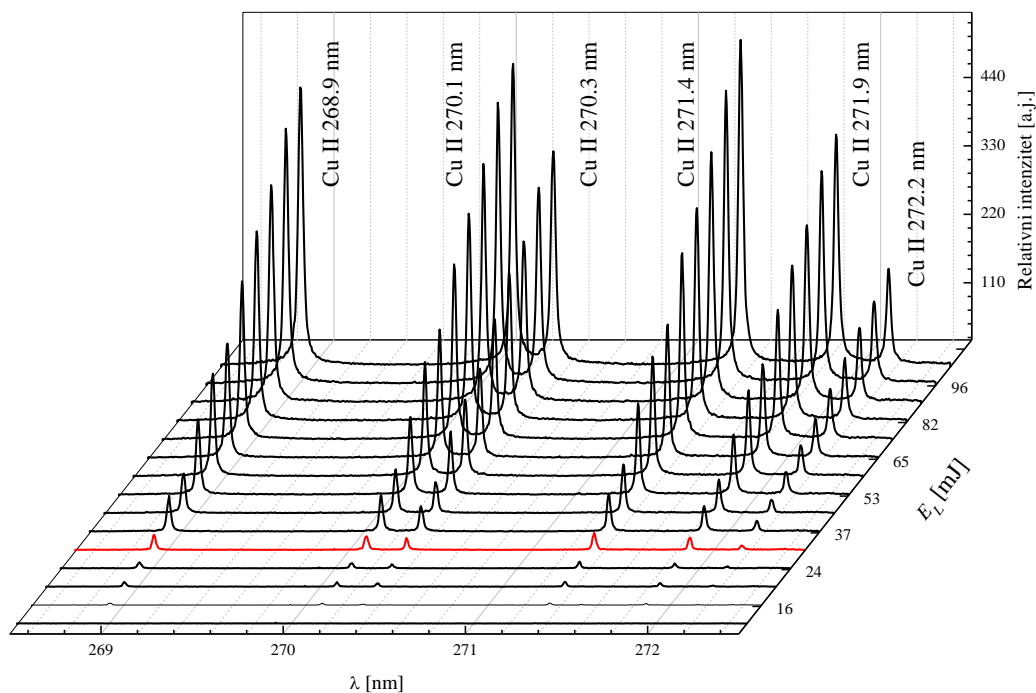
Poluširina linije predstavlja zadovoljavajući kvalitativni pokazatelj trendova ponašanja elektronske koncentracije u slučaju integralnih (frontalnih) merenja. Frontalna merenja su u te svrhe naročito pogodna, jer su manje osetljiva na fluktuacije izazvane dislokacijom plazme. Međutim, detaljna kvantitativna analiza elektronske koncentracije bazirana na osnovu Stark-ovih širina Cu I linije na 521.8 nm, ne bi bila zadovoljavajuće pouzdanosti (poglavlje 3.6). Dodatni razlog je i preklapanje sa 521.9 nm Cu I linijom na većim gustinama snage. Na slici 4.4.9-b se može uočiti saturacija trendova porasta relativnih intenziteta ove linije, kako se vrednosti pritisaka helijuma približavaju vrednosti od 200 Torr-a. Razlog za ovu pojavu je činjenica da je efekat konfiniranja helijuma na višim pritiscima slabiji, što ima direktnu reperkusiju na plazmenu emisiju i intenzitete spektralnih linija (poglavlje 3.1). U poređenju sa npr. argonom, u kome je konfiniranje dosta izraženije, helijum ima znatno viši koeficijent termalne provodljivosti (tabela 4.4.2), te se plazma helijuma brže hladi. Prethodna analiza važi i za vrednosti poluširina Cu I linija. Ekraniranje plazme se manifestuje saturacijom porasta vrednosti elektronske koncentracije, naročito na pritisku helijuma od 200 Torr-a. Evolucija profila Cu I 521.8 nm linije, zajedno sa karakterističnim, intenzivnim Cu II linijama, sa povećanjem gustine snage laserskog zračenja, su prikazani na slikama 4.4.10 i 4.4.11, respektivno. Na osnovu ovih profila zaključuje se da je koncentracija jonskih emitera u 1. μ s bila praktično zanemariva pre značajnije apsorpcije laserskog zračenja. Profil tipične 271.4 nm Cu II linije je prikazan na slici 4.4.12, a trend porasta njenog intenziteta na slici 4.4.13.



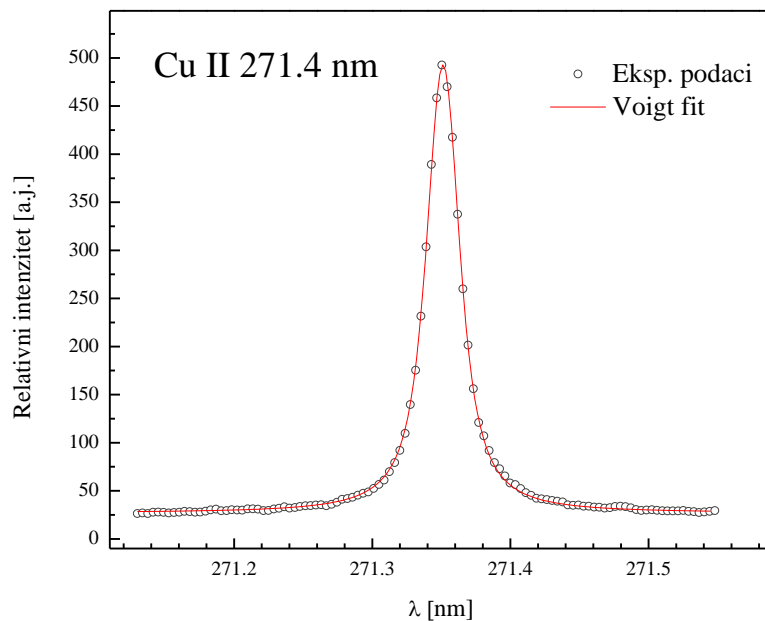
Slika 4.4.9 Intenziteti (a) i širine (b) Cu I spektralne linije na 521.8 nm u funkciji energije laserskog impulsa na raznim pritiscima helijuma. Obratiti pažnju na promenu nagiba u trendu intenziteta linije na energiji od 30 mJ. U slučaju širina, ova promena je приметna na višim pritiscima. Trenutak akvizicije: 1. μ s.



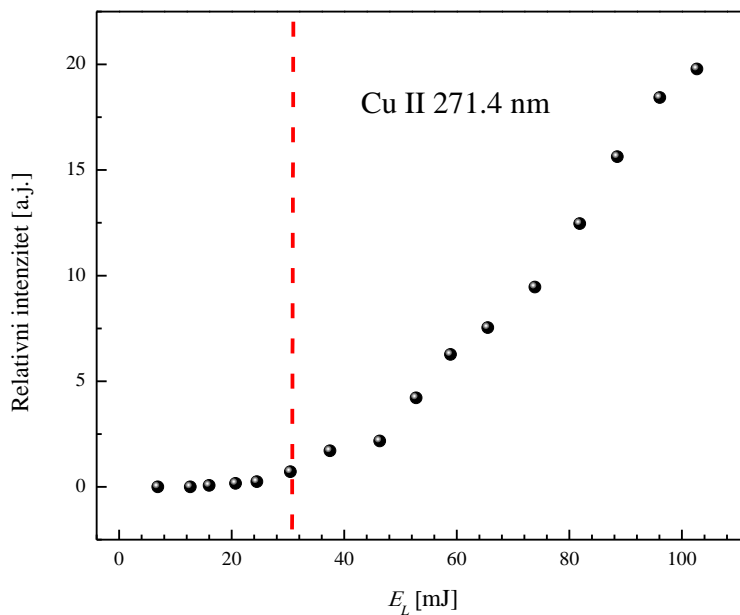
Slika 4.4.10 Profili Cu I 521.8 nm spektralne linije u funkciji energije laserskog impulsa na pritisku helijuma od 50 Torr-a. Trenutak posmatranja: 1. μ s. Crvenom linijom je označen profil na energiji impulsa od ~ 30 mJ (gustina snage ~ 2 GW/cm²). Na višim energijama impulsa postoji preklapanje sa 521.9 nm Cu I linijom.



Slika 4.4.11 Profili Cu II spektralnih linija u funkciji energije laserskog impulsa na pritisku helijuma od 50 Torr-a. Trenutak posmatranja: 1. μ s. Crvenom linijom je označen profil na energiji impulsa od ~ 30 mJ.



Slika 4.4.12 Profil Cu II 271.4 nm spektralne linije odabran za monitoring ponašanja intenziteta jonskih linija u plazmi u funkciji energije laserskog impulsa na pritisku helijuma od 50 Torr-a. Trenutak posmatranja: 1. μ s. Profil sa slike odgovara energiji laserskog impulsa od 96 mJ (pretposlednja tačka na donjem grafiku).

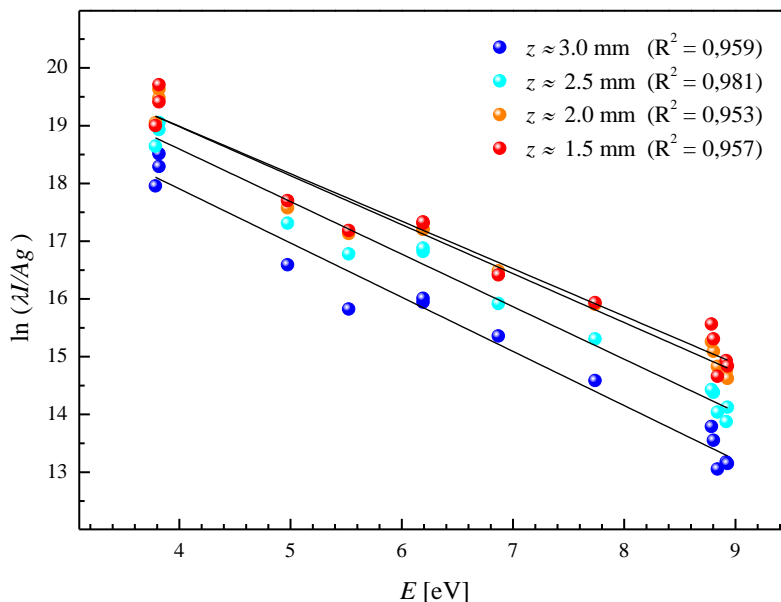


Slika 4.4.13 Ponašanje intenziteta Cu II spektralnih linija u funkciji energije laserskog impulsa na pritisku helijuma od 50 Torr-a. Trenutak posmatranja: 1. μ s. Crvenom linijom je označena energija impulsa \sim 30 mJ.

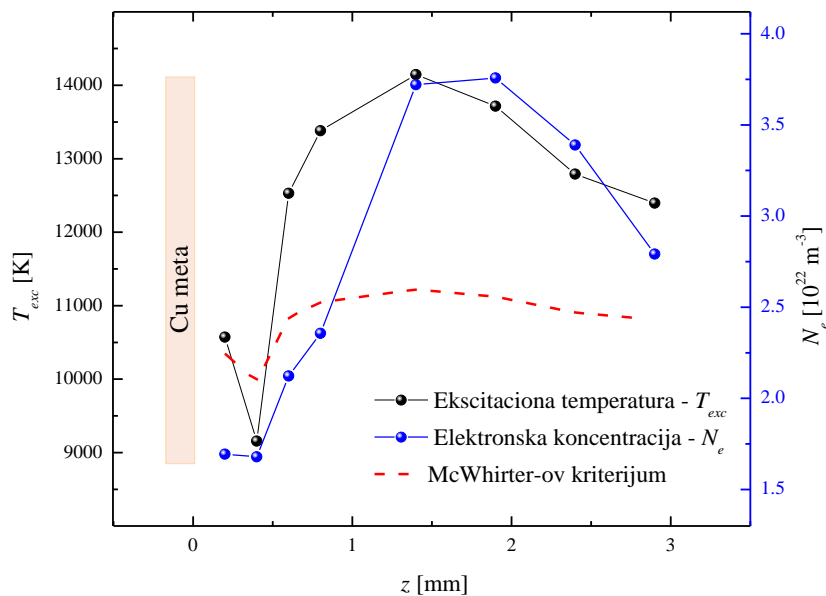
Posle utvrđivanja postojanja, a i vrednosti praga ekraniranja, od posebnog interesa je određivanje elektronske koncentracije i temperature upravo na pomenutoj vrednosti gustine snage laserskog zračenja i pritisku od 200 Torr-a helijuma. Korišćena je eksperimentalna postavka za bočna posmatranja plazme opisana u poglavlju 2.2, koja je i omogućila snimanje morfoloških karakteristika plazme (slika 4.4.5) u nultom redu pozicije spektrografa McPherson 209. Optimizacija ekperimentalnih uslova, parametara snimanja, kao i metoda određivanja elektronske koncentracije i temperature, sprovedeni su u skladu sa normama navedenim u poglavlju 3.

Vrednosti elektronske koncentracije su određeni iz Stark-ovih poluširina He I linije na 587.6 nm (slika 3.6.1.6) korišćenjem formule za kvadratičan Stark-ov efekat u slučaju ne-vodoničnih linija [57]. Ova linija je izolovana i intenzivna u veoma širokom vremenskom intervalu, za razliku od He I 447.1 nm (slika 3.6.1.5). U trenucima u kojima je bilo moguće poređenje elektronskih koncentracija, određenih korišćenjem ovih dveju linija, dobijeno je slaganje unutar 7%.

Ekscitacione temperature za različite vrednosti aksijalnih pložaja (z) su određene metodom Boltzmann-ovog dijagrama (relacija 3.7.1.2) za 14 Cu I linija (249.21 nm, 312.61 nm, 314.03 nm, 314.24 nm, 319.41 nm, 328.27 nm, 331.72 nm, 406.26 nm, 465.11 nm, 510.55 nm, 515.32 nm, 521.82 nm, 570.02 nm, 578.21 nm), pri čemu su atomski parametri uzeti iz [104,178]. Boltzmann-ovi dijagrami konstruisani su kao rezultat merenja intenziteta ovih linija na 4 različite aksijalne pozicije i prikazani su na slici 4.4.14. Raspodele vrednosti N_e i T_{exc} po aksijalnim pozicijama plazme, u 1. μ s posle laserskog impulsa, su prikazane na slici 4.4.15. Minimalna vrednost N_e koja je neophodna za ostvarivanje uslova važenja LTR je izračunata korišćenjem McWhirter-ovog kriterijuma (poglavlje 3.4). Imjući u vidu navedene raspodele N_e i T_{exc} , postojanje dominacije sudarnih procesa u odnosu na radijativne se može očekivati u slučaju "platoa" N_e vrednosti ($\sim 3.6 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$), tj. za $z \in \{1.5 - 2.2\}$ mm.



Slika 4.4.14 Boltzmann-ovi dijagrami konstruisani na osnovu intenziteta 14 Cu I linija snimljenih na različitim aksijalnim (z) pozicijama. Trenutak posmatranja: 1 μ s. Ambijentalni uslovi: 200 Torr-a helijuma. Atomski parametri A (verovatnoća prelaza) i g (statistička težina) su uzeti iz [104,176]. Relativni intenziteti Cu I linija, korigovani na prenosnu funkciju detekcionog sistema, su predstavljeni oznakom I .



Slika 4.4.15 Aksijalne raspodele vrednosti elektronske temperature (T_{exc}) i koncentracije (N_e). Parametri spektralnih linija koji su korišćeni za dijagnostikovanje T_{exc} i N_e su određeni na pritisku od 200 Torr-a helijuma, 1 μ s posle završetka laserskog impulsa i na gustini energije od 2 GW/cm^2 . Prikazana je i minimalna vrednost N_e za ostvarivanje uslova važenja lokalne termodinamičke ravnoteže (poglavlje 3.4).

Pojava izraženog ekraniranja u laserski-indukovanoj plazmi se vezuje za apsorpcione mehanizme navedene u poglavlju 4.2. Pored talasne dužine i gustine snage laserskog zračenja, dominacija jednog mehanizma u odnosu na drugi je uzrokovana brojnim dodatnim faktorima, među kojima su najvažniji elektronska temperatura i koncentracija plazme, karakterističnih za najranije faze njenog nastanka (prvih nekoliko ns). Ovi parametri zavise kako od svojstvenih fizičkih karakteristika materijala, tako i karakteristika i pritiska okolnog gasa (tabela 4.4.2). Štaviše, i pojedine karakteristike materijala (npr. reflektivnost) su funkcija temperature, što dodatno doprinosi kompleksnosti sagledavanja sistema i procesa u njemu. Dva procesa koja se smatraju najodgovornijim za pojavu ekraniranja su fotojonizacija (PI) i inverzni *Bremsstrahlung* (IB). Kada se materijal izloži dejstvu nanosekundnog laserskog impulsa, procesi fotojonizacije pojedinačnim fotonom sa početnog (najčešće osnovnog) ili pobuđenog stanja mogu doprineti ukupnom efektu ekraniranja dela impulsa od strane plazme. U ovim istraživanjima je korišćena talasna dužina laserskog zračenja od 1064 nm, što odgovara energiji fotona od 1.17 eV. Energije prve jonizacije bakra i helijuma su 7.73 eV i 24.59 eV, respektivno. Zaključuje se da je energija fotona korišćene IC talasne dužine nedovoljna za direktnu fotojonizaciju iz osnovnog stanja. Međutim, moguća je fotojonizacija sa pobuđenih stanja bakra i helijuma, pri čemu je ovaj proces manje verovatan u slučaju helijuma. Neophodan uslov za ostvarivanje ovog procesa je povećana učestanost sudarnih ekscitacija. Multifotonska jonizacija (MPI) podrazumeva istovremenu apsorpciju više fotona. Brojevi fotona neophodnih za MPI bakra i helijuma su 8 i 22, respektivno. Redovi veličina gustina snage (iradijansi) laserskog zračenja neophodnih za MPI helijuma se kreću u rasponu od $\sim 10^{14}$ W/cm² do $\sim 10^{15}$ W/cm², dobijeni korišćenjem različitih vrsta impulsnih lasera [251-253]. Kod bakra, prag za MPI jonizaciju u radu [248] je utvrđen na $\sim 10^{11}$ W/cm². Na osnovu izloženog, kao i korišćene gustine snage u ovom radu od maksimalnih $\sim 10^{10}$ W/cm², verovatnoća za MPI u He-Cu laserski-indukovanoj plazmi se može smatrati zanemarivom.

Apsorpcija plazme efektima IB, usled slobodno-slobodnih prelaza, podrazumeva apsorpciju fotona od strane elektrona, koji pritom ubrzava prilikom interakcije sa atomom (neutralom) ili jonom (poglavlje 4.2.2). U ranom trenutku formiranja plazme, kada su vrednosti temperature i stepena jonizacije još uvek relativno niske, dominantni mehanizam

apsorpcije je IB nastao kao posledica elektron-atom interakcije. Sa porastom stepena jonizacije, raste i udeo IB apsorpcije usled elektron-jon interakcije. Kako je Coulumb-ova interakcija elektron-jon znatno intenzivnija od elektron-atom interakcije, tako će i proces apsorpcije pri interakciji elektrona sa jonima preuzeti ulogu dominantnog mehanizma.

Uloga udarnih talasa, koji mogu uticati na položaj apsorpcione zone u plazmi je razmotrena proučavanjem morfoloških karakteristika plazme u helijumu (npr. slika 4.4.5) u različitim vremenskim trenucima i na različitim energijama lasera. Ovi talasi, nastali usled nagle ekspanzije plazme, mogu prouzrokovati njeno anizotropno prostiranje. Poznato je da plazma može imati dominantno sfernu, odnosno cilindričnu ekspanziju (poglavlje 4.2.3). Uzrok ovakvog ponašanja se pripisuje udarnom talasu, koji vrši kompresiju okolnog gasa. Komprimovani sloj može vršiti apsorpciju ili ostati transparentan za nadolazeće lasersko zračenje, u zavisnosti od gustine snage i talasne dužine laserskog zračenja. Pomenuti oblici ekspanzije karakterišu LSC (eng. *Laser Supported Combustion*) i LSD (eng. *Laser Supported Combustion*) vrstu talasa, respektivno. Na osnovu posmatranja morfoloških karakteristika plazme u ovoj tezi, na tipičnim korišćenim iradijansama, kao i poređenjem sa zaključcima rada [220], gde su eksperimenti sa bakrom vršeni na atmosferskom pritisku helijuma. Zaključeno je da oblik udarnih talasa, dominantno pripada LSC režimu. Verovatnoća pojave LSD režima je veća posle premašenog praga intenziteta laserskog zračenja, na kome je utvrđeno postojanje značajnog ekraniranja.

Utvrđivanje egzaktnih granica između prelaza iz dominacije jednog mehanizma apsorpcije u drugi, kao i kvantitativno određivanje njihovih udela u ukupnom apsorpcionom koeficijentu plazme (poglavlje 4.1), zahteva poznavanje vrednosti elektronske koncentracije i temperature u jako ranoj fazi nastanka plazme (nekoliko ns). Pored toga, neophodna je subnanosekundna vremenska rezolucija posmatranja. Limiti današnjih ekperimentalnih metoda, kao i tehničkih mogućnosti opreme su takvi, da određivanje ovih parametara nije moguće ostvariti sa prihvatljivim vrednostima grešaka. Emisiono-spektroskopske metode određivanja (poglavlje 3) su limitirane vremenskim trenutkom posmatranja, u kome je nivo kontinua dovoljno nizak, da se parametri spektralnih linija mogu pouzdano odrediti. Kao što je navedeno, u zavisnosti od vrste i pritiska okolnog gasa, vreme trajanja kontinua je reda nekoliko stotina ns. Limitirajući

faktor trenutka posmatranja, od skoro dva reda veličine, isključuje mogućnost korišćenja metoda emisione spektroskopije za određivanje vrednosti T_e i N_e u ranoj fazi nastanka laserski-indukovane plazme.

Tabela 4.4.1 Fizičke karakteristike metala, korišćenih u okviru ovog rada. Vrednosti su indikativnog karaktera.

Fizički parametar	Jedinica	Al	Cu	In	Au
Atomska masa	/	26.98	63.55	114.82	196.97
Temperatura topljenja	[K]	933	1356	430	1337
Temperatura ključanja	[K]	2743	2868	2345	3243
Gustina na sobnoj temperaturi	[g cm ⁻³]	2.70	8.96	7.31	19.30
Gustina na temperaturi topljenja	[g cm ⁻³]	2.37	8.01	7.02	17.31
Gustina na temperaturi ključanja	[g cm ⁻³]				
Latentna toplota isparavanja	[J g ⁻¹]		3630		
Specifični toplotni kapacitet	[J K ⁻¹ g ⁻¹]		0.385		
Termalna provodljivost	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	235	386	81.8	318
Prvi jonizacioni potencijal	[eV]	5.98	7.73	5.79	9.23
Drugi jonizacioni potencijal	[eV]	18.83	20.29	18.87	20.20
Refleksivnost (1064 nm)	/		0.97		
Apsorpcioni koeficijent (1064 nm)	/		8.34 · 10 ⁷		

Tabela 4.4.2 Fizičke karakteristike gasova, korišćenih u okviru ovog rada. Vrednosti su indikativnog karaktera.

Fizički parametar	Jedinica	H	He	N	Ar
Atomska masa	/	1	4	14	40
Temperatura topljenja	[K]	13.99	0.95	63.15	83.8
Temperatura ključanja	[K]	20.27	4.22	77.355	87.30
Gustina na sobnoj temperaturi	[g cm ⁻³]				
Gustina na temperaturi topljenja	[g cm ⁻³]				
Gustina na temperaturi ključanja	[g cm ⁻³]	0.07	0.125	0.81	1.395
Latentna toplota isparavanja	[J g ⁻¹]		23.3		
Specifični toplotni kapacitet	[J K ⁻¹ g ⁻¹]		5.3		
Termalna provodljivost	[W m ⁻¹ K ⁻¹]		0.142	0.026	0.018
Prvi jonizacioni potencijal	[eV]	13.59	24.59	14.53	15.76
Drugi jonizacioni potencijal	[eV]		54.42	29.60	27.63

5. DIJAGNOSTIKA EFEKATA AKUSTIČKE EMISIJE

5.1 Akustička emisija laserski-indukovane plazme

Pored istraživanja laserski-indukovane plazme metodama emisione spektroskopije (poglavlje 3), njena akustička emisija (AE), kao propratni efekat, predstavlja i dalje relativno neistraženu oblast. Naime, akustička emisija plazme je usko povezana sa efektima različitih vrsta udarnih talasa, opisanih u poglavlju 4.2.3. Postoje jasni pokazatelji [3,19,254], da bi i ovu vrstu dijagnostikovanja parametara plazme, trebalo uvrstiti među standardne metode.

U radovima [255,256] je demonstriran potencijal monitoringa AE signala u cilju dobijanja informacija o dinamici prostiranja laserski-indukovane plazme. Štaviše, stepen korelacije akustičke i optičke emisije pruža alternativni način za normiranje spektara LIBS plazme metodom interne standardizacije [257-259]. Normalizacija spektara je često neophodna kako bi se redukovali neželjeni efekti fluktuacija u emisionim spektrima od impulsa do impulsa. Razlog ovih nestabilnosti se dominantno pripisuje parametrima lasera (usled fluktuacija u energiji impulsa i nehomogenosti profila), kao i neuniformnosti strukture samog materijala mete.

Pored ovih korekcija, mereni opto-akustički signal se takođe može iskoristiti i za korigovanje matričnih efekata u plazmi [218]. Osim u LIBS-u ova metodologija je našla primenu i u paru sa emisionom spektroskopijom laserki-potpomognute, induktivno spregute plazme (eng. *Laser Assisted Inductively Coupled Plasma*) [260]. Detalji o pomenutim, a i ostalim metodama normalizacije emisinog signala mogu se pronaći u sveobuhvatnom preglednom radu [19]. Tehnike zasnovane na akviziciji i numeričkom procesiranju akustičkih signala su takođe našle primene u kontroli tehnoloških i industrijskih procesa [261-263].

Zajedničko za sve dosada navedene publikacije je pretpostavka da je količina abilirane mase srazmerna intenzitetu opto-akustičkog signala. Kako ovi signali nisu izrazita funkcija geometrije mete, ovaj pristup ne bi trebao da bude limitiran jedino na laboratorijske uslove ispitivanja. U skladu sa time od naročito interesa je proučavanje

uticaja udaljenosti prijemnik-akustički izvor, parametara lasera, kao i interferencije akustičkih talasa sa ambijentalnim zvukovima.

Interakcija laserskog-zračenja sa materijalom predstavlja prvi korak u razmatranjima porekla akustičkog odziva, jer je on primetan i na gustinama snage, koje su ispod, odnosno u okolini praga za ablaciju. Kada je meta izložena laserskom snopu manje energije, on joj predaje svoj impuls, što prouzrokuje povratnu reakciju i zatim manifestuje u vidu oscilovanja materijala mete. Ove oscilacije rezultuju transferzalnim talasima. Sa druge strane, pri većim energijama impulsa od praga (oblak) formiranja plazme, para abliiranog materijala se jonizuje i nastavlja brzu ekspanziju. Na brzinu ekspanzije dominantno utiču gustina snage laserskog zračenja [64], kao i vrsta i pritisak okolnog gasa [264,265]. Upravo je ova nagla ekspanzija razlog za kreiranje udarnog talasa (poglavljje 4.2.3). Brzine prostiranja ovih talasa u ranoj fazi nastanka LIBS plazme su reda od 10^5 cm/s, do 10^6 cm/s. Posle određenog vremena udarni talas gubi značajan deo svoje energije i pretvara se u akustički talas. Postoje takođe i studije o formiranju udarnih talasa u laserski-indukovanoj plazmi [266], kao i njihovog prostiranja u ablacionom režimu [267].

Od interesa je dakle, proučavati karakteristike ovih talasa i pronaći načine za dobijanje dodatnih informacija o kompleksnom sistemu. Postoje više pravaca ovakvog tipa istraživanja. Deduktivni pristup podrazumeva poznavanje geometrije akustičkog sistema (dimenzija izvora, prostorije ili eksperimentalne komore) i rešavanje talasne jednačine u cilju utvrđivanja karakterističnih (rezonantih) učestanosti [268,269]. Drugi pristup se odnosi na *in vivo* posmatranje propagacije udarnih talasa u samom momentu njihovog nastajanja (poglavljje 4.2.3 i tamošnje reference) i direktno proćavanje njihovih karakteristika. Alternativni pristup predstavlja *a posteriori* praćenje efekata udarnih talasa, koji se manifestuju u vidu akustičke emisije.

5.2 Opis eksperimenta

Aparatura opisana u poglavlju 2 nije značajnije modifikovana, te će na ovom mestu biti ukratko navedene nove stavke. Za uzorke mete odabrani su aluminijum (Al), bakar (Cu) i zlato (Au). Svaki od uzoraka mete je mehanički poliran, očišćen etanolom i po potrebi smeštan u kompaktnu koru za uzorke (poglavlje 2.2). Komora je imala mogućnost translacije po x , y i z osi. Merenja su obavljana na atmosferskom pritisku vazduha u protočnom režimu. Pored abliranja metalnih uzoraka, vršen je i proboj u vazduhu u odsustvu mete, pri čemu se plazma formirala na istom mestu kao i kod mete. Ovo je ostvareno u cilju kreiranja referentnog akustičkog signala, sa kojim bi mogli da se uporede signali sa metalnih uzoraka. Šema eksperimentalne postavke je prikazana na slici 5.2.1. Za ablaciju je upotrebljen Nd:YAG laser, EKSPLA NL 311 (532 nm, repeticije 1 Hz) sa plan-konveksnim sočivom od 100 mm. Merenja energije laserskog impulsa su sprovedena Coherent FieldMaxII TOP meračem i piroelektričnim senzorom. Energije koje su stizale do mete (oduzimanjem gubitaka usled refleksije sa sočiva i ulaznog prozora) su varirane u opsegu od 23 mJ do 126 mJ, što odgovara intervalu gustina snage (iradijance) od $5 \cdot 10^8$ W/cm² do $2 \cdot 10^{10}$ W/cm². Kako je komora dizajnirana za potrebe izvođenja LIBS eksperimenata, poseduje dva bočna kvarcna prozora debljine 3 mm. Šupljine ovih prozora su ujedno poslužile kao nosači za par omnidirekcionih kondenzatorskih mikrofona Audio-Technica ATR3350. Pomenuti tip mikrofona je korišćen zbog veoma malog prečnika dijafragme, pogodnih za detekciju kratkotrajnih signala. Mikrofonu su ubačeni u prigušivače bočnih komponenata zvučnih talasa u cilju redukcije njihovih omnidirekcionih osobina. Prigušivači su izrađeni od čvrste polietilenske pene, a oblik im je prilagođen dimenzijama šupljine bočnih prozora komore. Variranjem pozicija mikrofona duž z ose (slika 5.2.2), mogu se dobiti različite informacije o prostornoj distribuciji pritiska unutar komore, a time i anizotropije i gradijenata akustičkog odziva unutar komore. Akustički signali su mereni portabilnim, 24-bitnim, višekanalnim uređajem ZOOM H6, sa frekvencijom uzorkovanja od 96 kHz. Direktna spregnutost sa zadnjom stranom mete ostvarena je postavljanjem piezo dijafragme (Murata, 7BB-20-6 L0, rezonantne učestanosti 6 kHz). Sama dijafragma je od nosača mete odvojena elastičnom izolacionom trakom u

cilju minimiziranja spoljnih vibracija. Akvizicija signala sa piezo dijafragme obavljena je osciloskopom HAMEG HMO2024, bez potrebe za pretpojačavačkim stepenom.

U cilju određivanja svojstvenih učestanosti komore sprovedena je odgovarajuća kalibraciona procedura. Kao izvor zvuka, korišćen je par malih zvučnika AKG K315, postavljenih unutar komore približno na mesto nastanka plazme. Pozicije pomenutih mikrofona su, za to vreme, ostale nepromenjene. Zvučnici su reprodukovali visokokvalitetni (96 kHz, 24-bit) zvučni zapis u WAV (eng. *Waveform Audio Format*) formatu emitovan iz ZOOM H1 portabilnog snimača. Bilo koji drugi tip zapisa (npr. MPEG-2 Audio Layer III) ne bi bio adekvatan, zbog izraženih efekata distorzije, naročito na učestanostima iznad 12 kHz. Generisani su PCM signali (eng. *Pulse-Code Modulation*) u WAV formatu, koji sadrže uzastopne sekvence komponenata učestanosti sa uniformnom distribucijom u vremenskom intervalu τ . Dominantna učestanost $v(t)$ generisanog signala je definisana izrazom:

$$v(t) = v_0 + d_v t, \quad (5.2.1)$$

gde je $v_0 = 100$ Hz i predstavlja početnu učestanost u trenutku $t = 0$, $d_v = 100$ s⁻² predstavlja brzinu promene porasta učestanosti; ($t = n\Delta t$, $n = 0, 1, 2, \dots$, $\Delta t = 0.01$ s). Svi mereni podaci su predstavljeni amplitudnim spektrom, čime se omogućuje efikasnija detekcija malih varijacija u signalu. Korišćenjem metode intervalne brze Fourier-ove transformacije u analizi takvog signala (eng. *Short Time Fast Fourier Transform*, SFFT), omogućeno je kreiranje intervalnog spektra sa vremenskom rezolucijom od 10 ms i frekventnom rezolucijom od 100 Hz. Spektar generisanog signala u arbitrarnom trenutku predstavlja delta funkciju konačne širine, definisane FFT intervalom.

Prva serija merenja izvršena je u anehoidnoj komori i predstavljala je osnovu za određivanje prenosne funkcije celog sistema. Dobijeni rezultati su se u potpunosti složili sa proizvođačkim specifikacijama uređaja. Druga serija merenja je sprovedena u komori sa uzorkom i njegovim nosačem. Prenosna funkcija celog sistema je određena odnosom prethodne dve prenosne funkcije (slika 5.2.3). Relativna amplituda signala je izračunata relacijom:

$$A_{max}(v) = \text{Max}[A(t, v)], \quad (5.2.2)$$

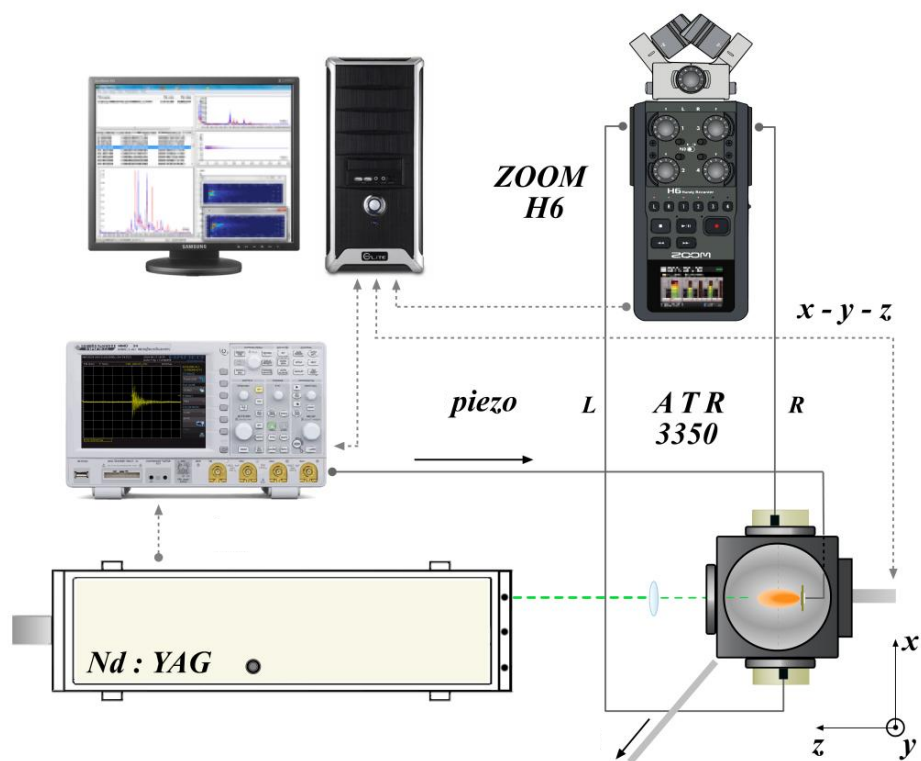
gde je $A(t, \nu)$ vrednost dobijena postupkom SFFT, a Max predstavlja vremenski zavisnu amplitudnu funkciju. Prenosna funkcija mernog sistema ima maksimum amplitude za vrednost ν_{max} . Vrednost korigovane amplitude ($A_{corr}(\nu)$) je:

$$A_{corr}(\nu) = A_{exp}(\nu) - \frac{A_{exp}(\nu_{max})}{A_{max}(\nu_{max})} A_{exp}(\nu), \quad (5.2.3)$$

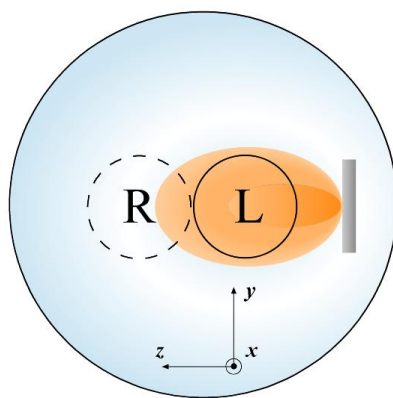
gde je $A_{exp}(\nu_{max})$ eksperimentalna vrednost amplitude. Treba naglasiti da je ovaj pristup validan ukoliko je širina na polovini visine pikova (FWHM) manja od 400 Hz. Da bi se ova procedura testirala, snimljeni optoakustički signal je reprodukovano sa zvučnika AKG K315 sa lokacije u komori koja je približna lokaciji nastanka plazme. Pretpostavka je da se na apsolutnom maksimumu amplitude $A_{max}(\nu_{max})$ na učestanosti (ν_{max}) detektuju samo doprinosi komore. To znači da se sa kalibracione krive uzima vrednost amplitude za bilo koju učestanost i koriguje navedenom formulom gde se $A_{exp}(\nu_{max})$ uzima kao eksperimentalno određena amplituda na učestanosti (ν_{max}). Konačno se dobija korigovana vrednost amplitude $A_{corr}(\nu)$ za arbitrarnu učestanost, gde se odbacuju rezonantni efekti komore.

U ovom slučaju bivaju pojačane samo one komponente učestanosti koje odgovaraju rezonantnim učestanostima komore. Pomenuta tvrdnja je ilustrovana na slici 5.2.4, gde se za pikove oko 6.84 kHz, 7.85 kHz, 8.47 kHz, 9.67 kHz i 11.22 kHz može zaključiti da su svojstvene za eksperimentalnu komoru.

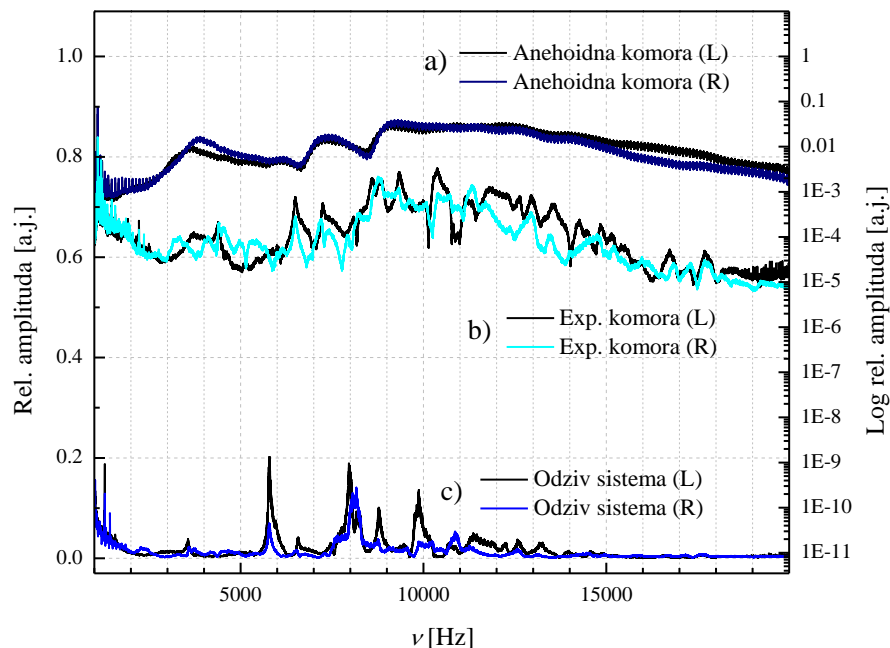
Pored dominantnih učestanosti, jedan od ciljeva početnih istraživanja je bio i utvrđivanje linearnosti akustičkog odziva sistema u funkciji energije laserskog impulsa. U ove svrhe (slika 5.2.5) su pored dva para malih mikrofona nerenomiranih proizvođača (za razliku od ATR315), postavljenih unutar i na stakla komore, korišćeni i dinamički mikrofoni proizvođača Samson (model CO2), sa velikim prečnikom dijafragme (~ cm). Pokazano je da čak i sa nepogodnim mikrofonom za ove namene (velikog prečnika dijafragme), zavisnost akustičkog odziva sistema od energije impulsa linearna (slika 5.2.6). Treba istaći da je ova linearnost potvrđena u slučaju opsega gustina energije koje su korišćene u daljem radu.



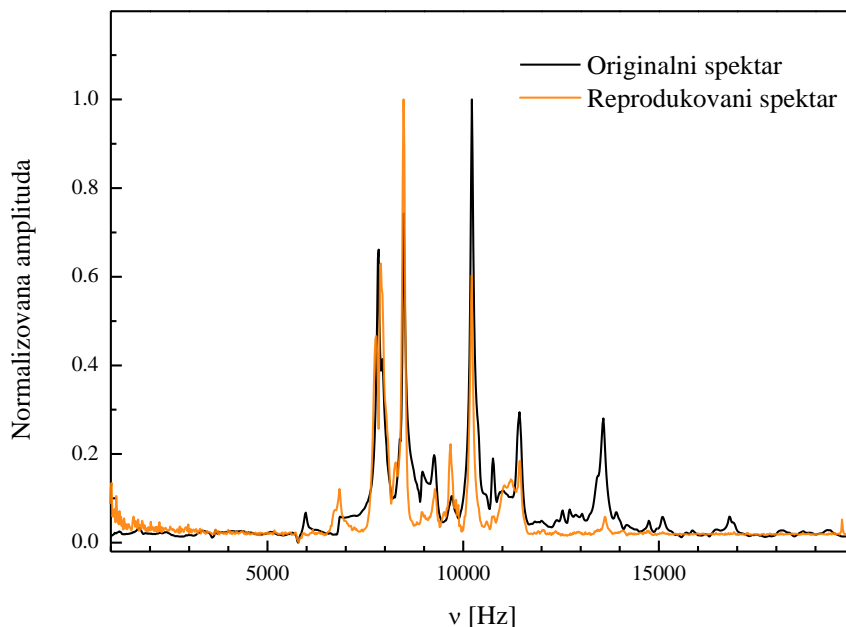
Slika 5.2.1 Eksperimentalna postavka za proučavanje akustičkih svojstava laserski-indukovane plazme. Slika je preuzeta iz [270].



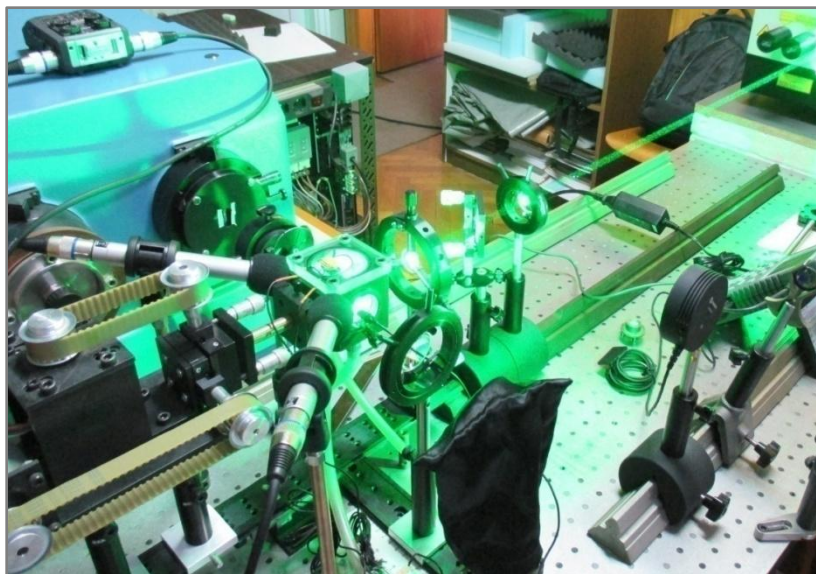
Slika 5.2.2 Pogled sa strane na kvarcni prozor komore (poglavlje 2.2) i pozicije L i R mikrofona u odnosu na poziciju formiranja laserski-indukovane plazme. Slika je preuzeta iz [270].



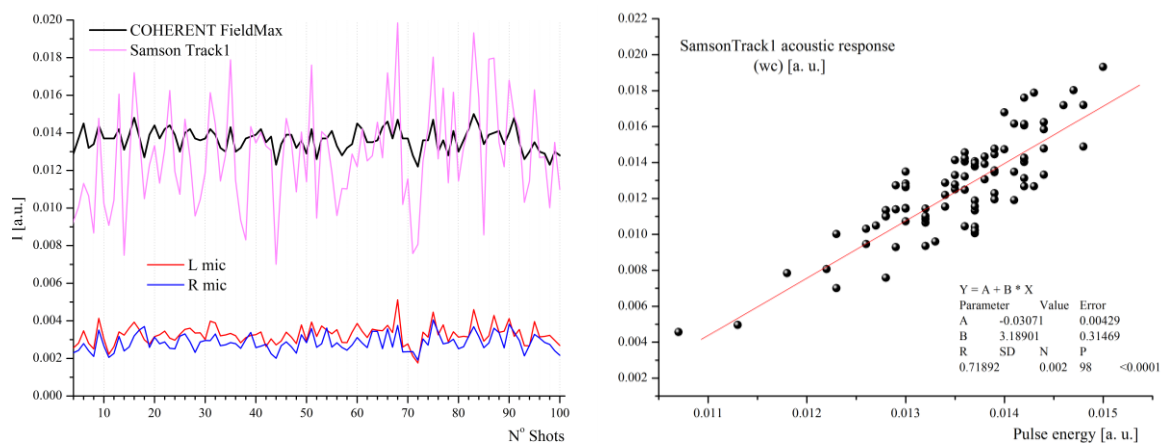
Slika 5.2.3 Spektri učestanosti odziva oba mikrofona (L i R) snimljenog u: (a) anehoidnoj komori (logaritamska skala), (b) eksperimentalnoj komori (logaritamska skala) i (c) njihov količnik, koji predstavlja prenosnu funkciju sistema. Logaritamske vrednosti se odnose na Db skalu. Slika je preuzeta iz [270].



Slika 5.2.4 Tipični spektar učestanosti praska nastalog ablacijom metalnih uzoraka unutar eksperimentalne komore (crna linija) i reprodukovani spektar (narandžasta linija) od para zvučnika postavljenih na približnu poziciju formiranja plazme. Normalizacijom ovih signala, ustanovljeni su dominantni doprinosi rezonantnih učestanosti komore ispod 10 kHz. Slika je preuzeta iz [270].



Slika 5.2.5 Detalj iz eksperimentalne postavke pri akviziciji akustičkih signala, korišćenjem tri para mikrofona različitih karakteristika, na različitim pozicijama (unutar i van komore). Energija laserskog impulsa je merena simultano sa akustičkom emisijom.



Slika 5.2.6 Levo: Akustički odziv plazme za 100 impulsa, zabeležen različitim mikrofona, zajedno sa fluktuacijama energije laserskog impulsa (crna linija). Desno: Stepen korelacije intenziteta akustičkog odziva sa energijom impulsa u slučaju Samson CO2 dinamičkog mikrofona (roze linija na levoj slici).

5.3 Rezultati i diskusija

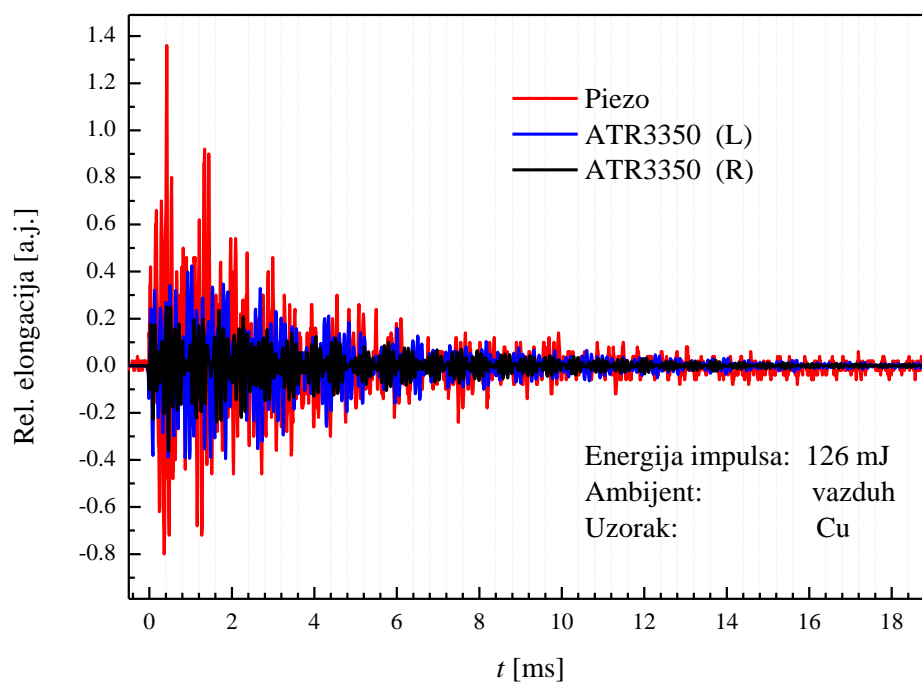
Akustički stereo zapisi sa oba mikrofonska kanala (L i R) su kreirani ili za pojedinačne praskove plazme ili za sekvence praskova zajedno sa okolnim ambijentalnim izvorima šuma, koji su bili neizbežni u eksperimentu. Ambijentalni izvori su lako razdvojivi od izvora željenog signala, jer se dominantno nalaze u zoni niskih učestanosti. U cilju određivanja nivoa fluktuacija u AE signalu, njihova kvantifikacija je sprovedena sledećom relacijom:

$$W_{AE} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{\eta \Delta t_0}, \quad (5.3.1)$$

gde je $N = \eta \Delta t$ broj uzorkovanja u snimljenoj sekvenci praska, η je učestanost uzorkovanja ($96\,000\text{ s}^{-1}$), $\Delta t_0 = 1\text{ s}$, Δt je vreme trajanja signala praska i x_i je elongacija. Ovaj način uzorkovanja pruža informaciju o kinetičkoj energiji udarnog talasa [263,255]. Međutim, u slučaju postojanja višestrukih refleksija unutar zidova komore, razmotrena je i mogućnost kvantifikacije od prvog maksimuma signala do prvog minimuma (eng. *peak to peak*), koji bolje korespondira sa količinom ablrane mase [19]. Posle ispitivanja početnih segmenata AE signala, utvrđeno je da se pomenute ekstremne vrednosti javljaju unutar vremenskog intervala od $50\ \mu\text{s}$, što je uporedivo sa vremenim trajanja laserski-indukovane plazme u vazduhu na atmosferskom pritisku. Bilo je od interesa proučavati formu i parametre, a naročito dužinu trajanja reflektovanih signala od zidova komore. Ovo je od posebnog interesa, s obzirom da je u vremenski razloženom domenu moguće uočiti trajanje pojedinačnih komponenta karakterističnih učestanosti AE signala.

Utvrđeno je da fluktuacije signala dominantno zavise od stabilnosti energije laserskog impulsa, čije odstupanje ostaje unutar 3% (RSD). Odstupanje od linearne zavisnosti $W_{AE} = f(E_L)$, gde je E_L [mJ] energija laserskog impulsa, je procenjeno na 4% , na pomenutom intervalu gustina snage laserskog zračenja, primenjenom u toku merenja. Neželjeni efekat formiranja plazme u vazduhu (pre kontakta laserskom impulsa i mete) je izbegnut adekvatnim podešavanjem pozicije fokalne ravni sočiva. Fokalna ravan sočiva se nalazila iza mete. Iako retko, proboj u vazduhu se ipak dešavao pri velikim vrednostima gustina snage laserskog zračenja, što je ukazalo na potrebu za numeričkim odbacivanjem

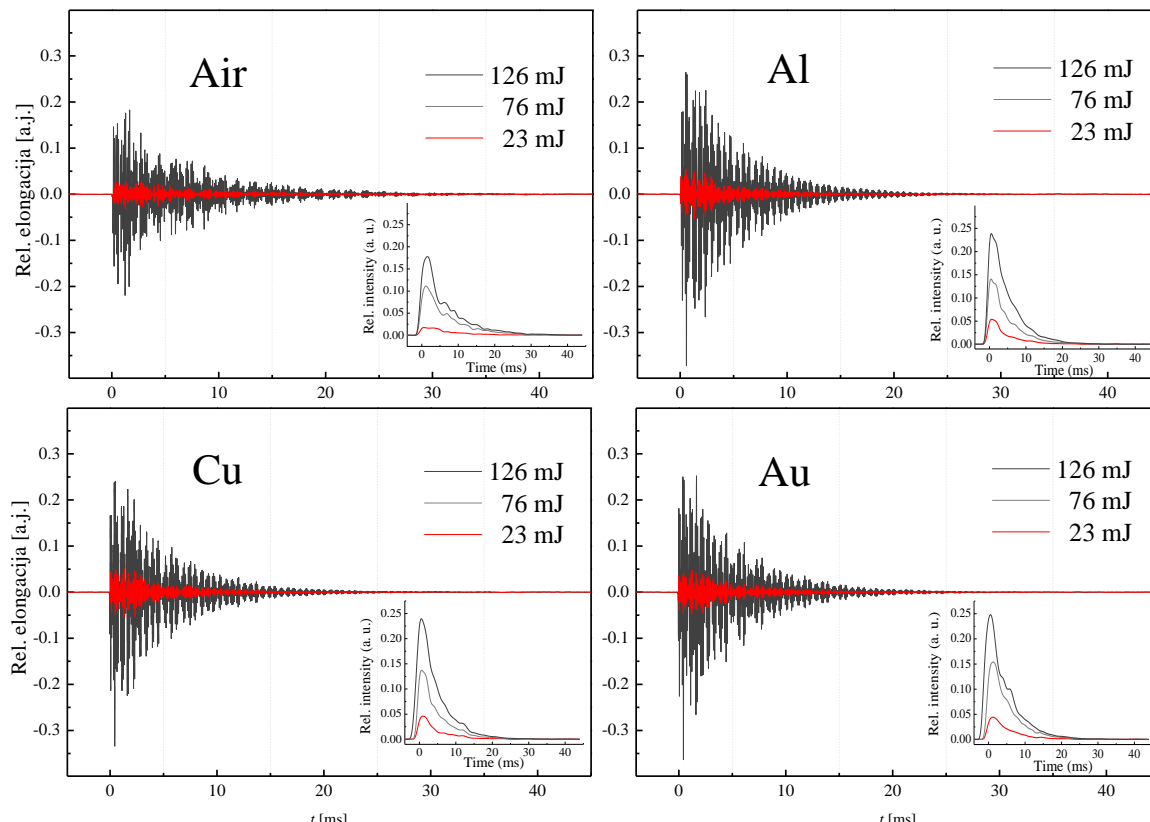
pomenutih (neželjenih) prasaka iz sekvenenci snimljenih AE signala. Vršene su analize kako prasaka usled pojedinačnih impulsa, tako i usrednjavanjem vrednosti u sekvence od po 20 impulsa. Utvrđeno je da se analiza pojedinačnih prasaka može tretirati kao reprezentativna, jer su vrednosti kurtozisne (eng. *kurtosis*) distribucije arbitrarno računatih statističkih parametara bile više nego u Gauss-ovoj distribuciji. Drugim rečima, 5 % do 6% vrednosti se ne nalaze u okvirima vrednosti standardne devijacije, za razliku od 32% u slučaju Gauss-ove distribucije.



Slika 5.3.1 Signali akustičke emisije laserski-indukovane plazme bakra snimljeni na energiji laserskog impulsa od 126 mJ korišćenjem piezo pretvarača (crvena linija), kao i levog (L) i desnog (R) mikrofona. Slika je preuzeta iz [270].

Ekstrakcija izolovanih položaja samog AE signala unutar snimljene sekvence vršena je variranjem vremenskih intervala, pri čemu je parametar selekcije bio lokalni maksimum vrednosti W_{AE} . Pored ovog, takođe je neophodno postaviti i kriterijum za minimalni prag koji definiše pojavu AE signala. Na ovaj način su izvojeni samo željeni AE signali, nad kojima je moguće vršiti dalju numeričku obradu. Ovi signali se mogu opisati kao superpozicija višestrukih prigušenih oscilacija. U svim sprovedenim eksperimentima dužina trajanja ovih signala je reda nekoliko ms. Pomenuti signali imaju izražen

ekscentricitet u odnosu na apscisnu osu¹⁹, tako da je za diskriminacioni kriterijum prilikom ekstrakcije pikova vrednost praga postavljena na 1% od vrednosti maksimalne amplitude signala.



Slika 5.3.2 Signali akustičke emisije laserski-indukovane plazme nastale probijem u vazduhu (Air), na aluminijumu (Al), bakru (Cu) i zlatu (Au) za različite vrednosti energije impulsa. Slika je preuzeta iz [270].

Kada se vrši obrada sekvenci višestrukih praskova, ekstrakcija je sprovedena filtriranjem maksimalnih vrednosti u intervalu $x(t)$:

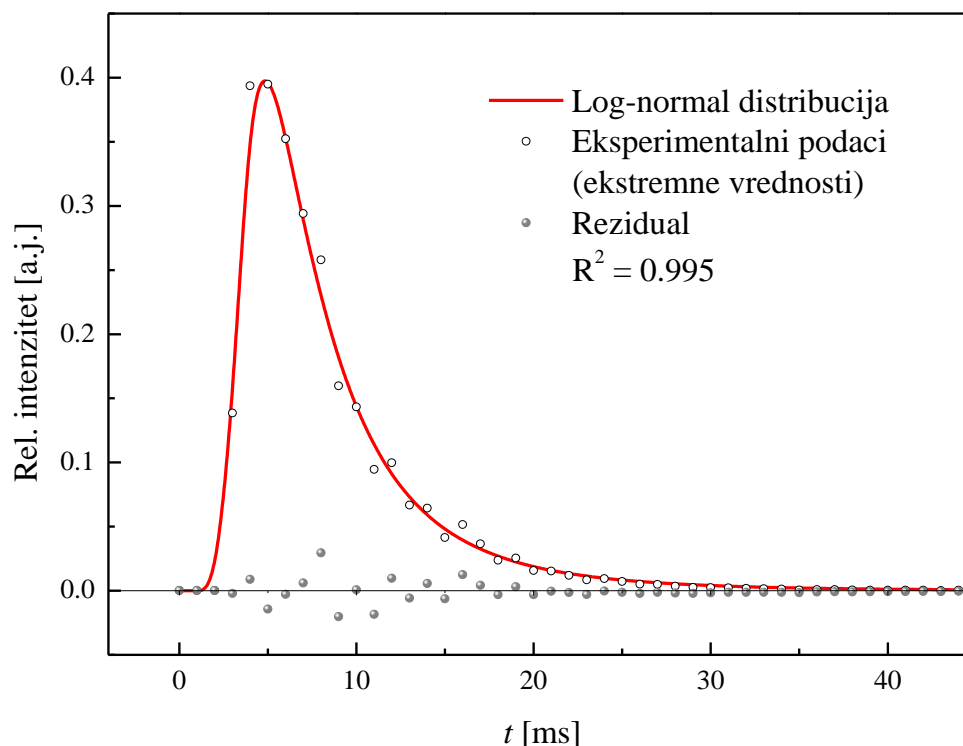
$$X(t_0) = \text{Max}[x(t)], \quad (5.3.2)$$

za $t_0 \leq t \leq t_0 + \Delta t$, gde je t_0 početna vrednost vremenskog intervala, a Δt je vremenski korak (1 ms). $X(t_0)$ predstavlja set lokalnih ekstremnih vrednosti merenog signala u analizi profila AE signala. Tipična forma ovih signala prikazana je na slici 5.3.1. Na ovoj slici se

¹⁹ Početak profila je definisan na 2 do 3 % ukupnog trajanja signala pre pozicije maksimuma, dok je amplituda na početku signala definisana na 1% od maksimalne amplitude.

nalaze rezultati merenja mikrofonima, kao i piezo pretvaračem. Dužine trajanja registrovanih AE signala je približno ista, u slučaju merenja mikrofonima (L i R) i piezo pretvaračem, dok postoje razlike u intenzitetima. Intenziteti snimljeni R mikrofonom su manji u poređenju sa intenzitetima snimljenih L mikrofonom, usled različitih udaljenosti od mesta formiranja plazme (slika 5.2.2).

Varijacija ovih profila sa energijom laserskog impulsa i različitim materijalima mete prikazana je na slici 5.3.2. Jasno se uočava razlika između AE signala snimljenih pri proboju u vazduhu, u odnosu na uzorke metala. Između signala uzoraka korišćenih metala postoje male, ali razlučive, razlike u pogledu vremena trajanja, kao i forme signala. Profili signala dobijenih korišćenjem Al ($Z = 13$) uzorka su intenzivniji i brže relaksiraju u donosu na signale Cu ($Z = 29$) i Au ($Z = 79$) uzorke. Uočava se i da opadajući trend Au profila nije glatka funkcija na većim energijama laserskog impulsa.



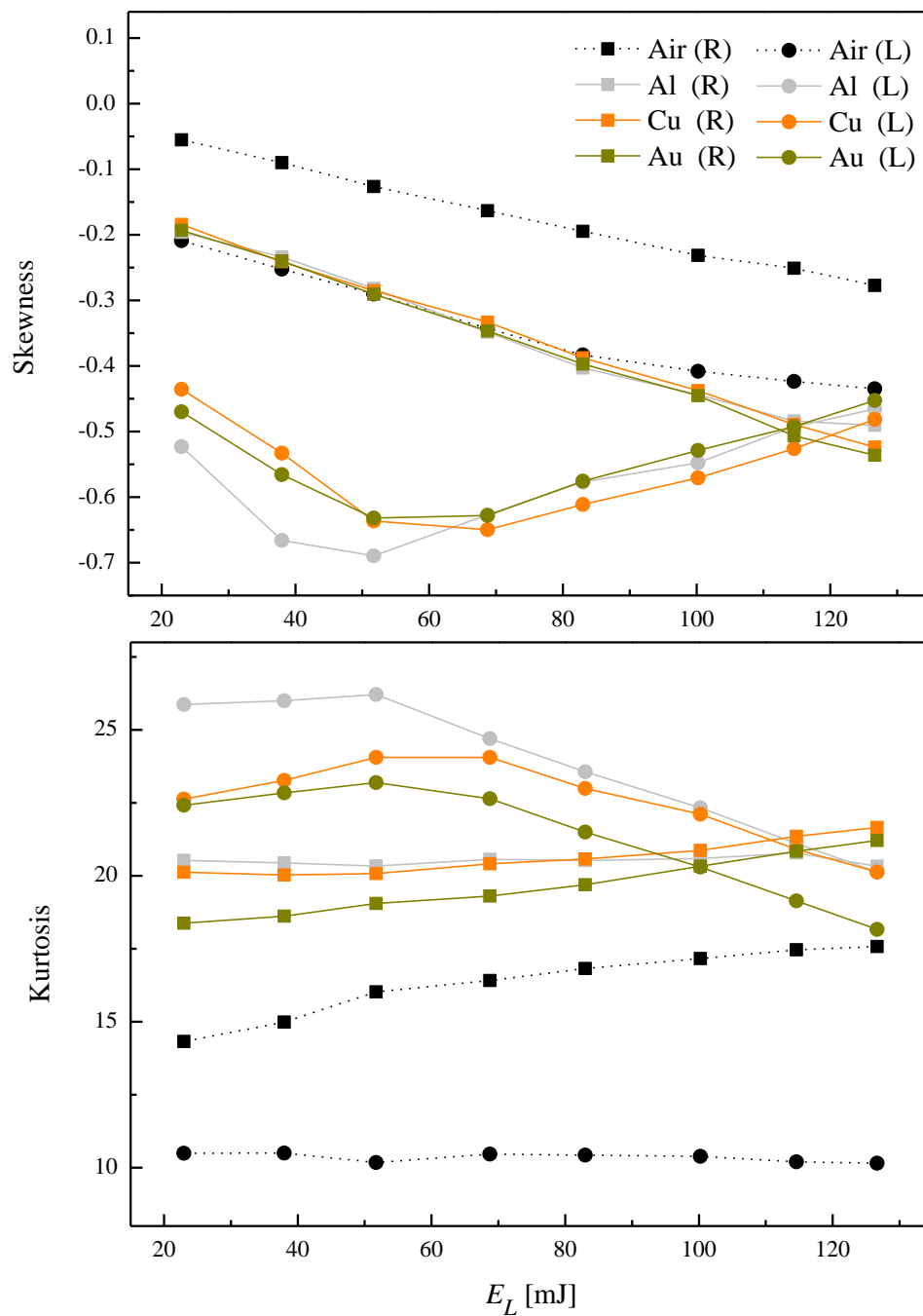
Slika 5.3.3 Eksperimentalni podaci fitovani na četvoroparametarsku log-normal distribuciju. Slika je preuzeta iz [270].

Trend relaksacije AE signala se može aproksimirati četvero-parametarskom *log-normal* distribucijom $L(t)$:

$$L(t) = a \exp \left[\frac{\ln 2}{\ln d^2} \ln \left(\frac{(t-b)(d^2-1)}{cd+1} + 1 \right)^2 \right], \quad (5.3.3)$$

gde je a amplituda, b je trenutak poziciranja maksimuma, c je je FWHM i d predstavlja parametar asimetrije na polovini visine maksimuma distribucije. Proizvod cd ilustruje meru poluživota (pomnožene konstantom $e/\ln 2$), dobijene eksponencijalnim fitovanjem. Izgled tipičnog AE signala, aproksimiranog pomenutom distribucijom, je prikazan na slici 5.3.3. Dobijene vrednosti pomenutih koeficijenata za različite energije impulsa su prikazane u tabeli 5.3.1. Razlike između parametara poluširine (FWHM) i asimetrije su najviše uočljive u slučaju proboja u vazduhu, u poređenju sa onima dobijenih sa uzorcima metala. Trend monotonosti, u funkciji energije laserskog impulsa, je zajednički. Jedino u slučaju Au vreme poluživota ne pokazuje monotoni trend. Koeficijent varijacije $L(t_0)$ ostaje unutar 2% za ostale AE signale, snimljene pod istim uslovima. Procenjene greške parametara FWHM i asimetrije se kreću u intervalu od 1% do 2%.

Neophodno je ukazati i na limite fitovanja pomenutom *log-normal* distribucijom, pogotovo kada je broj eksperimentalnih tačaka manji u početnom delu (porasta) AE signala. U ovom slučaju alternativu predstavlja fitovanje eksponencijanom funkcijom u više faza. Na slici 5.3.3 je takođe prikazana distribucija reziduala, koji mogu pružiti značajne informacije o multifaznom procesu pri nastanku refleksija unutar komore. U prvih nekoliko ms AE signala primećeno je prisustvo (npr. 5) relevantnih vrednosti reziduala. Vremenski trenutak i intenzitet, koji karakterišu ove reziduale, mogu biti upotrebjeni kao obrazac prepoznavanja oblika. Ovakav način prepoznavanja je korišćen tokom izvođenja eksperimenata. U skladu sa dužim vremenima trajanja AE signala, kod proboja u vazduhu, pomenuti test rezidualnih vrednosti u 16. ms, od maksimuma signala (ukoliko je vrednost reziduala veća od praga za proboj u vazduhu), predstavlja diskriminacioni kriterijum za detekciju mogućeg proboja u vazduhu, pri izlaganju uzoraka metala laserskom zračenju.



Slika 5.3.4 Trendovi statističkih parametara nagnuća (skewness) i izduženja (kurtosis) za različite uzorke i energije laserskog impulsa. Prikazani su rezultati dobijeni snimanjem na oba kanala (L i R). Slika je preuzeta iz [270].

U cilju istraživanja akustičkih osobina laserski-indukovane plazme koje na prvi pogled nisu uočljive (kao u npr. u analizi profila), primenjene su statističke procedure (srednja vrednost, standardna devijacija, nagnuće ili eng. *skewness* i izduženje ili eng. *kurtosis*) nad ekperimentalnim podacima. Skewness i kurtosis predstavljaju treći ($k = 3$) i četvrti ($k = 4$) tzv. statistički momenat, respektivno. Ovi momenti se mogu predstaviti sledećim, opštim izrazom:

$$Y(x) = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)^k}{(N - 1)\sigma^k}, \quad (5.3.4)$$

gde je N broj tačaka, $\langle x \rangle$ je srednja vrednost, a σ predstavlja standardnu devijaciju. Skewness, ili nagnuće, se najjednostavnije može opsati kao mera asimetrije, dok je kurtosis mera izduženja maksimuma (slika 5.3.4). Statistička analiza je sprovedena za fiksirani broj tačaka (fiksiranjem vremenskog intervala²⁰). U skladu sa stohastičkom prirodom šuma, svaki neželjeni signal (koji ne potiče od AE) ima veće vrednosti viših statističkih momenata, autokorelacije i kovarijanse (tabela 5.3.2). Zbog toga je uspostavljen dodatni kriterijum statističkog filtriranja pri ekstrakciji i klasifikaciji signala. Razlike koje nastaju u podacima dobijenim analizom L i R mikrofonskih kanala mogu pružiti dodatne informacije o kompleksnim procesima prenosa energije unutar sistema. Trendovi nagnuća i izduženja distribucija eksperimentalnih tačaka u funkciji energije laserskog impulsa, su monotoni u slučaju merenja R mikrofonom, dok su kod L mikrofona nemonotoni. Ovo je posledica sposobnosti bližeg mikrofona da efikasnije registruje prenos, kao i pristizanje veće energije na kondenzatorsku dijafragmu.

Kako bi se odredile komponente dominantnih učestanosti, korišćena je Fourier-ova transformacija. Ova metoda omogućava prelazak iz vremenskog u frekventni domen i obrnuto. Kada se govori o konačnom broju tačaka (N), kontinualni oblik transformacije postaje diskretan (eng. *Discrete Fourier Transform*, DFT) i u jednodimenzionalnom slučaju se može predstaviti oblicima za direktnu i inverznu transformaciju, respektivno:

²⁰ Vremenski interval je definisan kao maksimalna vrednost poluživota AE signala dobijena eksponencijalnim fitovanjem i pomonožen konstantom.

$$F(t) = \sum_{\nu=0}^{N-1} f(\nu) e^{-j \frac{2\pi}{N} \nu t}, \quad (5.3.5)$$

$$f(\nu) = \sum_{t=0}^{N-1} F(t) e^{j \frac{2\pi}{N} \nu t}, \quad (5.3.6)$$

gde su $t, \nu = 0, 1, 2, \dots, N-1$. Brza Fourier-ova transformacija (FFT) je suštinski poboljšan algoritam za efikasnije izvođenje DFT proračuna. FFT proračun pruža aproksimaciju Fourijeovog transformata, konačnim brojem tačaka. Važna osobina FFT-a je da brzina uzorkovanja zavisi od učestanosti signala, te ona mora biti barem dvostruko veća od pomenute učestanosti (Nyquist-Shannon teorema).

FFT je primenjen kako na podatke dobijene mikrofonima, tako i na one dobijene piezo pretvaračem (slika 5.3.5). Od posebnog interesa su regioni učestanosti oko 10 kHz, za koje je utvrđeno da nisu posledica rezonantnog odgovora komore. Neophodno je konstatovati veoma dobro slaganje pojedinih komponenti učestanosti u slučaju merenja mikrofonima i piezo pretvaračem. Razlike u dobijenim frekventnim spektrima se pripisuju različitim doprinosima transferzalne i longitudinalne komponente akustičkog talasa. Naročito treba istaći položaj maksimuma na 10.2 kHz, za koji su izvršena detaljnija istraživanja u funkciji vrste materijala uzorka i energije laserskog impulsa. Reprezentativni spektar koji odražava rezultate merenja oba mikrofona je prikazan na slici 5.3.6. Kvantitativni prikaz položaja maksimuma je prikazan na slici 5.3.7. Vrednosti amplitude (visine maksimuma) pokazuju dominantno linearan trend sa porastom energije impulsa, dok se pri višim energijama primećuje blaga saturacija u slučaju Al i Cu uzorka. Trendovi svih uzoraka su, gledano odozgo nadole, poređani u skladu sa njihovim atomskim masama. Primećuju se, takođe, i mali pomeraji komponentata učestanosti ka višim vrednostima. Mogući razlozi za ovakovo ponašanje su navedeni u [270], ali se ono može smatrati slaganjem sa rezultatima rada [256], čiji autori sugerišu odsustvo značajnog pomeranja komponentata učestanosti sa porastom energije laserskog impulsa. FFT procedura je primenjena na snimljene AE signale za celo vreme njihovog trajanja i to se praktično može smatrati integralnom analizom. Ukoliko postoji potreba za vremenskim razlaganjem koristi se pomenuta SFFT procedura, za koju je neophodno odabrati pogodnu vremensku

intervalnu gustinu, kako bi se napravio kompromis između rezolucija učestanosti i vremena. Po Heisenberg-ovom principu, povećanje vremenske rezolucije narušava frekventnu rezoluciju i obrnuto. Pronalaženje optimalne funkcije nije nimalo trivijalan zadatak, niti garantuje zadovoljavajuće rezultate. Za potrebe vremenskog razlučivanja je odabrana metoda vejevlet (eng. *wavelet*) transformacije.

Procesiranje nestacionarnih (tranzijentnih) signala je postalo znatno lakše sa porastom primenljivosti *wavelet* transformacije u poslednjih dve decenije. Treba naglasiti da je ova tehnika privukla i određen broj istraživača u oblasti LIBS-a, kao način za umanjene efekata šuma na emisijski spektar. Detalji vezani za elementarne aspekte ove transformacije se mogu pronaći u [271], a razne mogućnosti primene u preglednom radu [272].

Prvi korak je odabir odgovarajućeg bazisnog vejevleta $\psi(t) \in L^2(\mathbb{R})$ od više različitih vrsta (Haar, Morlet, Daubechies itd.). U ovom radu je primenjena Haar vrsta vejevleta. Svaki od ovih bazisnih vejevleta će imati svoju primenu u zavisnosti od namene. Svi oni imaju neke zajedničke osobine. To su:

- nulta srednja vrednost:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(t) dt = 0, \quad (5.3.7)$$

- jedinična norma:

$$\|\psi(t)\|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(t)\psi^*(t) dt = 1, \quad (5.3.8)$$

gde zvezdica (*) označava kompleksno-konjugovanu funkciju. U akustici, međutim, postoje samo realne vrednosti za $\psi(t)$. Kontinualna vejevlet transformacija $\Psi(a, b)$ vremenski zavisne funkcije $F(t)$ se definiše izrazom:

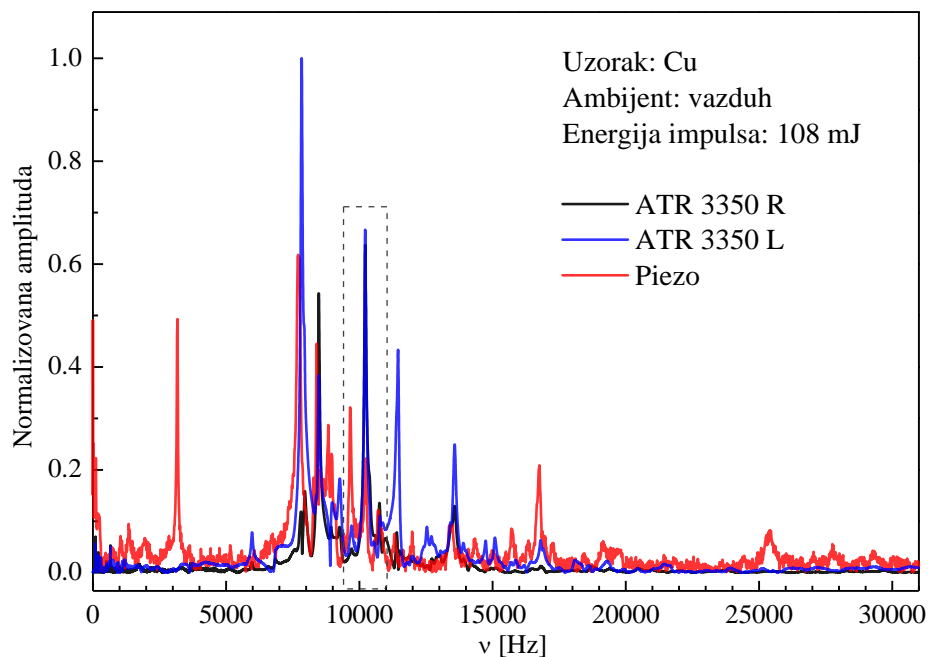
$$\Psi(a, b, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(t)\psi_{a,b}(t) dt = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(t)\psi\left(\frac{t-b}{a}\right) dt, \quad (5.3.9)$$

gde je a skalirajući parametar, a b pozicioni parametar transformacije. U skladu sa prethodnom relacijom, spektar snage se definiše kao:

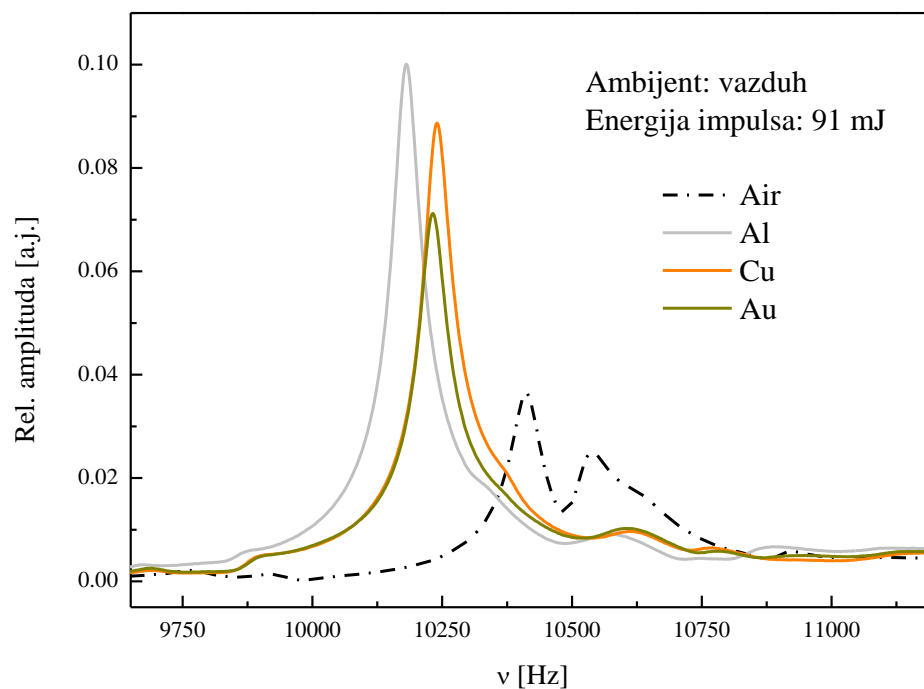
$$S(a, b) = |\Psi(a, b)|^2. \quad (5.3.10)$$

Spektar snage pruža informaciju o energiji sadržanoj u $\psi(t)$ za određeno vreme ili frekvenciju. U ovom redu je korišćen amplitudni spektar, zbog jednostavnosti. Kada se odabere, odgovarajući bazisni vejtlet se takoreći, konvoluciono propušta kroz AE signal, pri čemu se beleži stepen korelisanosti sa toplogijom signala. Bolja korelisanost rezultuje većim intenzitetima. Rezultat transformacije je suštinski trodimenzionalni niz podataka, ali se iz praktičnih razloga predstavlja dvodimenzionalno u vidu spektrograma. Na apscisnoj i ordinatnoj osi se nalaze frekvencija i vreme, dok se intenzitet predstavlja odgovarajućom paletom boja ili nijansama sive (eng. *grayscale*).

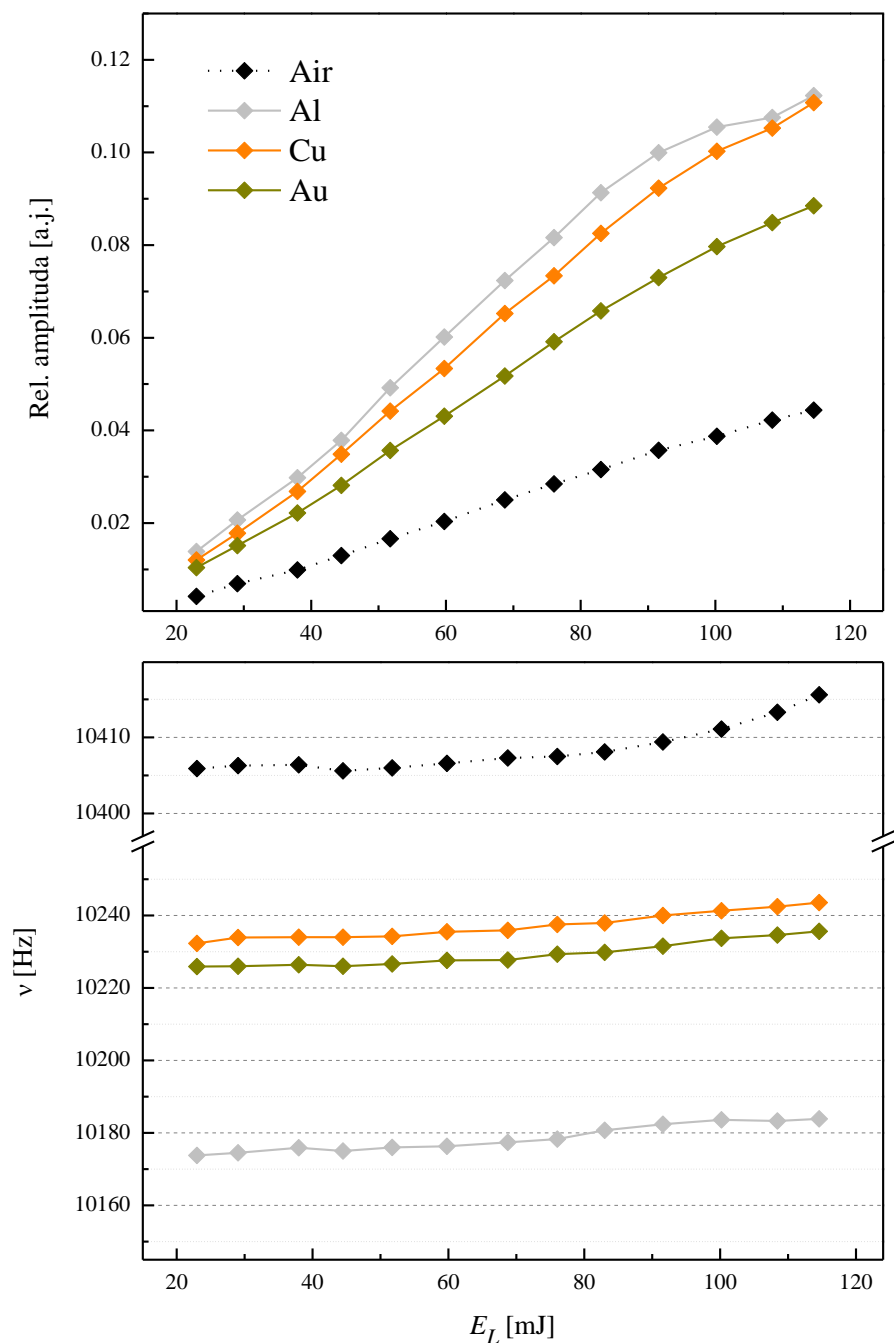
Rezultati primene vejtlet transformacije na AE signale u ovom radu su predstavljeni na slikama 5.3.8 (L kanal) i 5.3.9 (R kanal). Sa porastom energije laserskog impulsa, rastu i intenziteti, kao i dužine trajanja AE signala. Kao i u ranijim slučajevima, i ovde postoji značajna razlika između spektrograma prasaka u vazduhu i onih kod metalnih uzoraka. Naročito se primećuje jedan, izdvojeni, maksimum oko 8 kHz (prisutan i kod spktrograma metala), koji potiče od refleksija unutar same komore. Nasuprot spektrogramima prasaka u vazduhu, spektrogrami metala deluju znatno kompleksnije. Treba ukazati na odlično slaganje sa pomenutom FFT analizom u pogledu slaganja pozicija frekventnih komponenti za oba kanala snimanja. Takođe se uočava karakteristični maksimum oko 10.2 kHz za metale, kao i 10.4 kHz u slučaju vazduha. Postoji generalno slaganje sa rezultatima pomenute analize profila, naročito u dužini trajanja signala. U skladu sa statističkom analizom i nemonotonim trendovima, L mikrofoni je zabeležio znatno više informacija od R mikrofona naročito u ranoj fazi (prvih 5 ms). Uočava se i da su intentinjiteti na Al spektrogramu veći, da signal brže relaksira, odnosno kraće traje u odnosu na Cu i Au. Sa druge strane, maksimum intenziteta kod Au spektrograma se uspostavlja kasnije, i najduže traje od pomenutih metala. U cilju dodatnog razlučenja razlika između spektrograma metala, neophodno je koristiti eksperimentalnu opremu koja obezbeđuje veću frekvenciju uzorkovanja, što je planirano za naredni period.



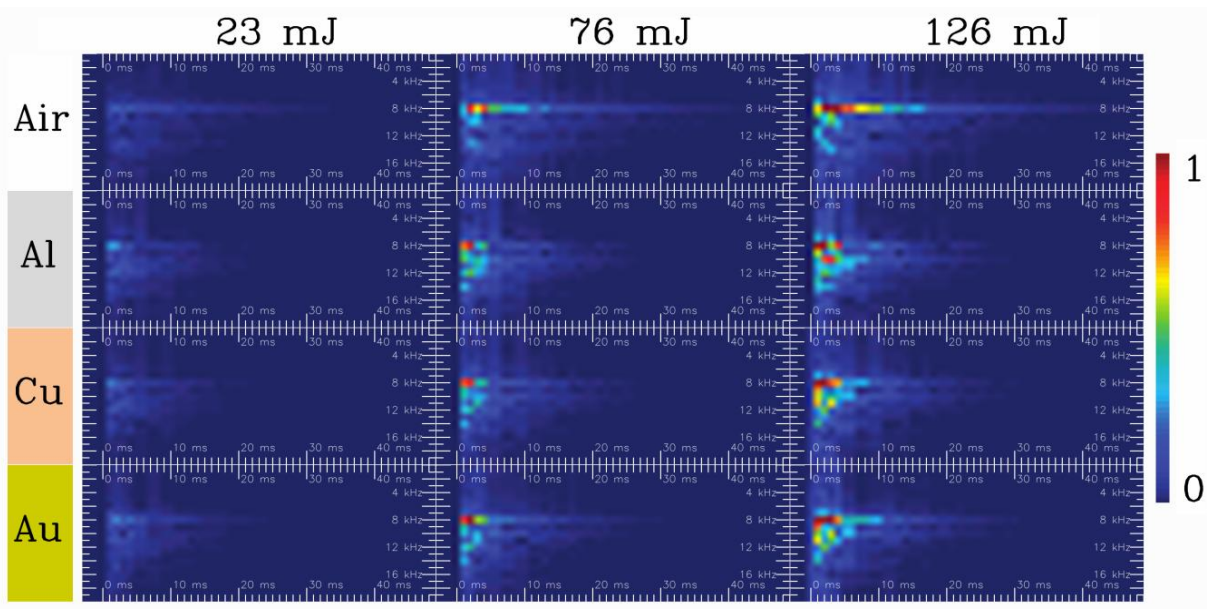
Slika 5.3.5 Spektri učestanosti signala pojedinačnog praska dobijeni piezo pretvaračem (crvena linija), levim (plava linija) i desnim mikrofonom (crna linija) na laserskoj energiji od 108 mJ. Pozicije maksimuma učestanosti oko i iznad 10 kHz snimljeni različitim pretvaračima pokazuju veoma dobro međusobno slaganje, sa posebnim naglaskom na region oko 10.2 kHz. Slika je preuzeta iz [270].



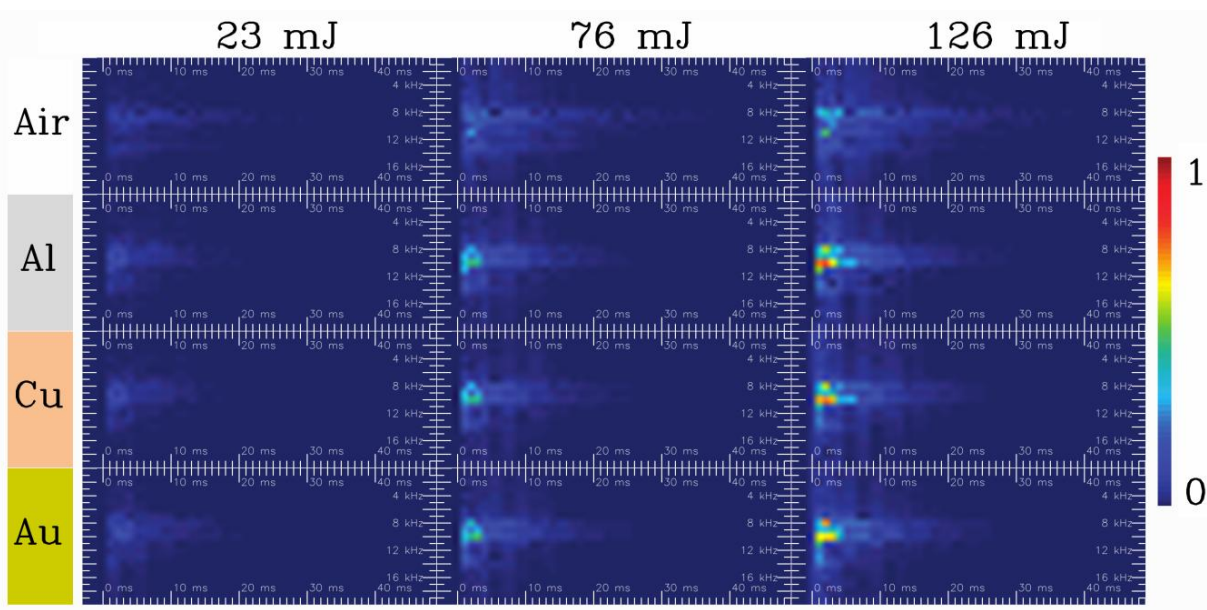
Slika 5.3.6 Karakteristične učestanosti opto-akustičkih signala u vazduhu (Air), alumijumu (Al), bakru (Cu) i zlatu (Au). Slika je preuzeta iz [270].



Slika 5.3.7 Zavisnost pozicije maksimuma učestanosti karakterističnog regiona sa slike 5.3.6 od energije laserskog impulsa. Prikazane vrednosti su rezultat usrednjavanja signala 20 prasaka. Slika je preuzeta iz [270].



Slika 5.3.8 Vremensko-razloženi spektrogrami učestanosti opto-akustičkih signala različitih uzoraka (vazduha, aluminijuma, bakra i zlata) u funkciji energije laserskog impulsa. Dobijeni spektrogrami su nastali kao rezultat vejvlet transformacije snimljenog signala levog (L) mikrofona. Slika je preuzeta iz [270].



Slika 5.3.9 Vremensko-razloženi spektrogrami učestanosti opto-akustičkih signala različitih uzoraka (vazduha, aluminijuma, bakra i zlata) u funkciji energije laserskog impulsa. Dobijeni spektrogrami su nastali kao rezultat vejvlet transformacije snimljenog signala desnog (R) mikrofona. Slika je preuzeta iz [270].

Tabela 5.3.1 Distribucije parametara dobijenih fitovanjem profila opto-akustičkih signala raznih uzoraka, u funkciji energije laserkog impulsa [270].

Parametar	Air			Al			Cu			Au		
	23 mJ	76 mJ	126 mJ	23 mJ	76 mJ	126 mJ	23 mJ	76 mJ	126 mJ	23 mJ	76 mJ	126 mJ
c = FWHM [s]	0.00602	0.00567	0.00605	0.00436	0.00356	0.00442	0.00471	0.00355	0.00521	0.00423	0.00324	0.00474
d = asimetrija	3.73	3.8	3.59	3.56	3.92	2.96	3.46	3.88	2.6	3.32	3.8	3.09
(cd) [s]	0.0225	0.0215	0.0217	0.0155	0.0139	0.0131	0.0163	0.0138	0.0135	0.014	0.0123	0.0146
Eksp. vreme opadanja [ms]	8.3	7.9	8	5.7	5.1	4.8	6	5.1	5	5.2	4.5	5.4
Vreme poluzivota [ms]	5.7	5.5	5.5	4	3.6	3.3	4.2	3.5	3.5	3.6	3.1	3.7

Tabela 5.3.2 Distribucije statističkih parametara eksperimentalnih tačaka opto-akustičkih signala raznih uzoraka, u funkciji energije laserkog impulsa [270].

Statistički parametar	Air			Al			Cu			Au		
	23 mJ	76 mJ	126 mJ	23 mJ	76 mJ	126 mJ	23 mJ	76 mJ	126 mJ	23 mJ	76 mJ	126 mJ
Srednja vrednost	0.0044	0.0166	0.028	0.0046	0.0125	0.0194	0.0041	0.0116	0.0187	0.0045	0.0127	0.0206
Standardna devijacija	0.0092	0.0343	0.0581	0.0128	0.0352	0.054	0.0111	0.0325	0.052	0.012	0.0343	0.055
Skewness	-0.077	-0.2903	-0.4349	-0.2336	-0.6897	-0.4656	-0.141	-0.6365	-0.4813	-0.196	-0.6318	-0.4527
Kurtosis	10.4375	10.1789	10.1541	22.5486	26.2129	20.1315	20.2764	24.0606	20.1287	20.6596	23.1937	18.1659
Autokorelacija	0.8259	0.8345	0.8423	0.793	0.7976	0.8044	0.8018	0.8075	0.814	0.8129	0.8179	0.8242
Kovarijansa	2.84E-06	7.41E-05	2.15E-04	2.93E-06	1.43E-04	5.22E-04	-4.32E-06	6.22E-05	3.12E-04	4.46E-06	1.25E-04	3.82E-04

ZAKLJUČAK

Rad na ovoj tezi se bazirao na upotpunjavanju postojećih i razvijanju novih eksperimentalnih metoda i pristupa za ispitivanje morfologije i emisivnosti, određivanja elektronske (ekscitacione) temperature i koncentracije laserski-indukovane plazme u datom prostorno-vremenskom domenu. Laserska plazma spada u red najzahtevnijih za dijagnostiku, jer je malih dimenzija (~ mm), smatra se neuniformnom (izraženi prostorni, kao i vremenski gradijenti) i nestacionarnom (relativno velika brzina događaja naspram mogućnosti detekcije). Formiranje i ekspanziju plazme diktira mnoštvo faktora od kojih su dominantni parametri laserskog zračenja (talasna dužina, energija, vremenski i prostorni profil laserskog impulsa), uslovi fokusiranja (fokalna dužina sočiva), kao i ambijentalni uslovi (vrsta i pritisak okolnog gasa). U istraživanjima su kao uzorci korišćeni metali, oksidi metala i sulfatne soli (Al, Cu, Pb, In i Au, praškasti uzorci u vidu presovanih tableta: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuO_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) u kombinaciji sa gasovima na različitim pritiscima (vazduh, H_2 , He, Ar, smeša He + Ar). Merenjima prostorno-vremenskih karakteristika plazme dobijene su distribucije kako neutralnih, tako i jonizovanih čestica i time stečena slika o dinamici plazme. Iz parametara poluširine spektralnih linija uzrokovanih Stark-ovim i/ili Doppler-ovim efektom određene su vrednosti elektronske koncentracije. Ekscitacione temperature su određene metodom Boltzmann, odnosno Saha-Boltzmann dijagrama, ili Saha jednačine u slučaju da je utvrđeno stanje lokalne termodinamičke ravnoteže (LTE), odnosno parcijalne LTE. Pored navedenih efekata širenja spektralnih linija procenjen je doprinos širenja usled prirodnog, rezonantnog, Van der Waals - ovog, širenja usled jonskih efekata, kao i doprinosa hiperfine strukture (HFS) za različite vrednosti el. koncentracije. Kako bi se pored aksijalnih (po z osi) došlo do radijalnih (lokalnih) vrednosti temperature i el. koncentracije, implementirana je metodologija inverzne Abel-ove transformacije u slučaju plazmi sa nedefinisanim radijusom.

Negativan uticaj samoapsorpcije na profile spektralnih linija predstavlja veliki problem u laserskim plazmama pre svega zbog izrazitih nehomogenosti, čime se kreiraju apsorpcione zone u spoljašnjim (hladnijim) regionima plazme. Samoapsorbovane linije mogu znatno uticati na dobijene vrednosti plazmenih parametara, rezultujući prividno

većim ekscitacionim temperaturama (manji nagib linearnog fita na Boltzmann plotu), kao i precenjenim vrednostima el. koncentracije (usled veće poluširine). Ukoliko efekat samoapsorpcije nije previše izražen, problem se rešava postavljanjem zadnjeg ogledala na optički put (slika 1a) i vraćanju lika plazme u samu plazmu, snimanjem profila spektralne linije sa i bez ogledala, uz sprovođenje odgovarajuće korekcije u zavisnosti od stepena samoapsorpcije, što je u ovoj tezi i primenjeno. Međutim, još značajnija je mogućnost stvaranja adekvatnih eksperimentalnih uslova na kojima bi samoapsorpcija bila zanemariva. Komparativna studija uticaja različitih ambijentalnih gasova na konfiniranje i uniformnost (time i na samoapsorpciju) laserski kreirane plazme metala indijuma je sprovedena i objavljena. Od interesa su i rezultati koji se tiču dinamike plazme, kao i ponašanja najintenzivnijih rezonantnih spektralnih linija bakra (Cu I 324,7 nm i Cu I 327,4 nm) u zaostaloj atmosferi (8 Pa). Utvrđeno je i da hiperfina struktura i izotopski efekat dodatno proširuju profile rezonantnih indijumovih, kao i bakrovih rezonantnih linija, što je od naročitog značaja pri korišćenju ovih linija u dijagnostičke svrhe. Sprovedena su i opsežna istraživanja velikog broja jonizovanih (Cu II) spektralnih linija u širokom opsegu (od UV do IR oblasti) talasnih dužina, čime su se stekli preduslovi za mogućnost detaljne spektroskopske karakterizacije kako bakarnog, tako i arbitrarnih uzoraka.

Iskustva u dijagnostikovanju plazme uzoraka metala i ponašanju njihovih spektralnih linija iskorišćena su u cilju karakterizacije laserski-indukovane plazme hidratnih jedinjenja, tj. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, u vidu presovanih tableta. Ovakav pristup podrazumeva pouzdano određivanje elektronske koncentracije korišćenjem profila vodonikovih linija, Balmer-ove serije, za koje postoje veoma pouzdani teorijski proračuni. Samoapsorpcija spektralnih linija je kod ovakvih uzoraka manje izražena, zbog manje koncentracije ispitivanog elementa u njihovom sastavu. Potvrđeno je i da su hidratna jedinjenja, formirana u obliku tableta, pogodna za određivanje Stark-ovih parametara elemenata u sastavu sulfatnih (hidratnih) jedinjenja.

Parametri laserske ablacije su takođe ispitivani, sa posebnim naglaskom na pronalaženju praga pojave ekraniranja, kao i okolnosti pod kojima nastaje. Takođe su od interesa bili i uticaji ekraniranja na emisioni spektar LIBS plazme. Određena je vrednost praga značajnije apsorpcije laserskog zračenja u plazmi bakra u helijumovoj atmosferi,

preciznim utvrđivanjem razlika mase mete pre i posle ablacije masenim komparatorom. Dobijena vrednost praga je verifikovana metodama emisione spektroskopije. Razmotreni su i odgovorni procesi i utvrđeno da je za povećanu apsorpciju plazme dominantno zaslužan mehanizam sudarne apsorpcije, odnosno inverzni *Bremsstrahlung*. Na vrednosti gustine snage, koja odgovara pojavi ekraniranja, urađeno je detaljno dijagnostikovanje parametara plazme. Tačno određivanje granica smenjivanja odogovornih procesa za ekraniranje zahteva poznavanje termodinamičkih parametara plazme u toku same interakcije laserskog zračenja i plazme. Krajnji cilj je mogućnost predviđanja i parametrizovanog kontrolisanja ove pojave. Određivanje parametara elektronske temperature i koncentracije, karakterističnih za ranu fazu (prvih nekoliko nanosekundi, uz subnanosekundnu vremensku rezoluciju potrebne eksperimentalne opreme) je zadatak koji trenutno nema jednostavno rešenje, te ostaje da bude rešen u budućnosti. Metode zasnovane na transmisionim i refleksionim karakteristikama laserski indukovane plazme mogu poslužiti u ove svrhe, dok ujedno i pružaju uvid u doprinos udarnih talasa procesima apsorpcije laserskog zračenja u plazmi. Proučavanje efekata udarnih talasa je od naročitog interesa, jer je prostiranje plazme direktno uslovljeno vrstom udarnog talasa u zavisnosti od primenjene laserske iradijance i talasne dužine.

Propagacija talasnog fronta se može aproksimativno opisati modelom Sedov-a. Nakon određenog vremena udarni talas gubi energiju prelazi u akustični talas. Kao što je već navedeno ranije u tekstu, laserski indukovana plazma pored emisionog pruža i akustični odziv, koji je srazmeran energiji mehaničkog talasa nastalog pri nagloj ekspaniziji. Subjektivni opis ove pojave je nastanak kratkotrajnog i karakterističnog zvučnog praska. Odziv se može tretirati kao superpozicija višestrukih prigušenih oscilacija u zavisnosti od toga da li se plazma kreira u eksperimentalnoj komori (pri kontrolisanim vrednostima pritiska ambijentalnog gasa) ili van nje (na atmosferskom pritisku). Takav mehanički talas se detektuje i konvertuje u električni signal pomoću kondenzatorskih mikrofona malog prečnika dijafragme. Akvizicija se obavljala putem portabilnog rekordera maksimalne učestanosti uzorkovanja od 96 kHz, što predstavlja značajno poboljšanje u odnosu na standardnih 44.1 kHz u pristupima drugih autora. U planu je nabavka uređaja sa 192 kHz. Pored akustičnih, praćeni su dinamički efekti oscilovanja materijala prouzrokovanih optičkom (laserskom) pobudom putem piezo pretvarača fiksiranog na zadnjoj strani

metalnih uzoraka. Rezultati ovih i merenja mikrofona su pokazali linearnu zavisnost između izlazne energije lasera i akustičnog odziva sistema do nivoa fluktuacije energije od pucnja do pucnja. Pored ovih istraživanja, ispitivane su i vremenski integralne i vremenski razložene promene parametara dominantnih učestanosti akustičkih signala sa intenzitetom laserskog zračenja, zajedno sa detaljnom statističkom analizom, te je utvrđeno da se ovi rezultati mogu koristiti za dobijanje dodatnih informacija o stanju plazme. U literaturi već postoje primeri korišćenja akustičnog signala kao sredstva za normalizaciju emisionih spektara i korekciju matričnih efekata, što ukazuje na direktnu korelaciju sa količinom atomizovane frakcije ablirane mase. Ukoliko bi se akustična merenja sprovodila u koordinaciji sa tehnikom brze fotografije, stekla bi se znatno kompletnija slika o efektima koje proizvodi ekraniranje laserskog impulsa.

Akustički odziv ovakve plazme, kao posledica njene nagle ekspanzije i formiranja udarnog talasa u datoj geometriji eksperimentalne komore, zahteva dodatna istraživanja. Mogućnost pronalazjenja analitičkog izraza koji pomenuti odziv koreliše sa atomizovanom frakcijom ablirane mase predstavlja i dalje nerešeno pitanje. Pomenuti zadatak određivanja termodinamičkih parametara plazme u prvih nekoliko nanosekundi od kontakta laserkog zračenja i mete (kako bi se egzaktno utvrdila spega između odgovornih procesa za nastanak ekraniranja) ima takođe za cilj predlaganje odgovarajućih modela i utvrđivanje oblika analitičkih zavisnosti. Imajući u vidu limite postojećih eksperimentalnih metoda, opreme i opšteg saznanja, očekuje se da barem neke od trenutno ograničavajućih okolnosti budu prevaziđene u narednoj deceniji.

BIBLIOGRAFIJA

- [1] H. Wörner, P. Corkum, John Wiley & Sons, Chichester (2011)
- [2] R. Noll, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2012)
- [3] D. Cremers, L. Radziemski, John Wiley & Sons, New York (2013)
- [4] B. Kearton, Y. Mattley, *Nature Photonics*, 2 (2008) 537
- [5] G. Yang, Q. Lin, Y. Ding, D. Tian, Y. Duan, *Scientific Reports*, 5 (2015) 7625
- [6] P. Willmott, J. Huber, *Rev. Mod. Phys.* 72 (2000) 315
- [7] P. Huang, M. Kalyar, R. Webster, D. Cherns, M. Ashfold, *Nanoscale*, 6 (2014) 13586
- [8] K. Sugioka, Y. Cheng, *Light: Science & Applications*, 3 (2014) e149
- [9] S. Palanco, S. Marino, M. Gabás, L. Ayala, J. Barrado, *Nanoscale*, 7 (2015) 492
- [10] M. Braun, P. Gilch, W. Zinth, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2008)
- [11] S. Buckley, H. Johnsen, K. Hencken, D. Hahn, *Nucl. and Chem. Waste Manag.* 20 (2000) 455
- [12] J. Brady, S. Roberson, M. Farrell, E.L. Holthoff, D.N. Stratis-Cullum, P. M. Pellegrino, Army Research Laboratory, Adelphi (2013)
- [13] G. Gallou, J. Sirven, C. Dutouquet, O. Le Bihan, E. Frejafon, *Aeros. Sci. Tech.* 45 (2011) 918
- [14] E. Cahoon, J. Almirall, *Appl. Opt.* 49 (2010) C49
- [15] S. Rehse, H. Salimnia, A. Miziolek, *J. Med. Eng. Tech.* 36 (2012) 77
- [16] P. Meslin, O. Gasnault, O. Forni, S. Schröder, A. Cousin et al. *Science*, 341 (2013) 6153

- [17] J. Grotzinger, D. Sumner, L. Kah, K. Stack, S. Gupta et al. *Science*, 342 (2013) 6169
- [18] D. Hahn, N. Omenetto, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 335a
- [19] N.B. Zorov, A.A. Gorbatenko, T.A. Labutin, A.M. Popov, *Spectrochim. Acta B*, 65 (2010) 642
- [20] T.E. Itina, J. Hermann, P. Delaporte, M. Sentis, *Phys. Rev. E*, 66 (2002) 066406
- [21] S. Tosto, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) 1254
- [22] N. Arnold, J. Gruber, J. Heitz, *Appl. Phys. A: Solid Surf.* 69 (1999) S87
- [23] T. E. Itina, J. Hermann, Ph. Delaporte, M. Sentis, *Appl. Surf. Sci.* 27 (2003) 208
- [24] Z. Chen, A. Bogaerts, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 063305
- [25] A. Bogaerts, Z. Chen, D. Bleiner, *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 384
- [26] D. Autrique, G. Clair, D. L'Hermite, V. Alexiades, A. Bogaerts, B. Rethfeld, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 023301
- [27] I.B. Gornushkin, J.M. Anzano, L.A. King, B.W. Smith, N. Omenetto, J.D. Winefordner, *Spectrochim. Acta B* 54 (1998) 491
- [28] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, E. Tognoni, *Appl. Spectrosc.* 53 (1999) 960
- [29] Web of science, Scopus: "Laser Induced Breakdown Spectroscopy" (OR) "LIBS", broj publikacija po godinama (2015)
- [30] M. Fox, Oxford University Press, Oxford (2010)
- [31] I. Mihailescu, J. Hermann, (ed. P. Schaaf) Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2010)
- [32] B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry, *Phys. Rev. B*, 53 (1996) 1749
- [33] A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels, A. Vertes, *Spectrochim. Acta B*, 58 (2003) 1867

- [34] R.M. Wood, Institute of Physics Publishing, Bristol (2003)
- [35] Proizvođač optičkih komponenata Layertec:
<https://www.layertec.de/en/capabilities/coatings/metallic>
- [36] Proizvođač optičkih komponenata Keyence:
<http://www.keyence.com/products/marker/green-laser/md-t1000/features/feature-02.jsp>
- [37] M. von Allmen, A. Baltter, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1995)
- [38] R.J. Goldston, P.H. Rutherford, IOP Publishing, London (1995)
- [39] L.I. Sedov, Academic Press, London (1959)
- [40] S. S. Mao, X. L. Mao, R. Greif, R. E. Russo, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2464
- [41] T. Makabe, Z. Petrović, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2006)
- [42] B. Smirnov, John Wiley & Sons, New York (2001)
- [43] A. Aguilera, C. Aragon, F. Penalba, *Appl. Surf. Sci.* 127–129 (1998) 309
- [44] S. Sato, M. Ogura, M. Ishihara, S. Kawauchi, T. Arai, T. Matsui, A. Kurita, M. Obara, M. Kikuchi, H. Ashida, *Lasers in Surgery and Medicine*, 29 (2001) 464
- [45] A. Welch, M. van Gemert, Springer, Dordrecht Heidelberg (2011)
- [46] M. Born, E. Wolf, Cambridge University Press, Cambridge (1999)
- [47] L.S. Pedrotti, ch. 1.4, SPIE, Bellingham (2008)
- [48] O. Svelto, Plenum Press, New York (1998)
- [49] NL310 Series Laser, Technical Description & User's Manual, Vilnius (2009)
- [50] W. Demtröder, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2008)
- [51] G.R. Harrison, R.C. Lord, J.R. Loofbourow, Naučna knjiga, Beograd (1962)
- [52] McPherson 209 Technical Description, McPherson, Chelmsford (2006)

- [53] M. Skočić, M. Burger, Z. Nikolić, S. Bukvić, S. Djeniže, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 46 (2013) 185701
- [54] Andor Shamrock SR-163 Technical Description, Andor, Belfast (2008)
- [55] Andor iStar DH740 Technical Description, Andor, Belfast (2006)
- [56] <http://eksmaoptics.com/optical-components/lenses/uv-fs-plano-convex-lenses/>
- [57] H. Griem, McGraw-Hill, New York (1964)
- [58] A. Rubenchik, S. Witkowski, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam (1991)
- [59] I.H. Hutchinson, Cambridge University Press (2005)
- [60] W. Demtröder, Springer Science & Business Media, Berlin Heidelberg (2010)
- [61] N. Damany, J. Romand, B. Vodar, Pergamon press, London (1974)
- [62] N. Zhang, X. Zhu, J. Yang, X. Wang, M. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 167602
- [63] X. Zeng, X.L. Mao, R. Greif, R.E. Russo, *Appl. Phys. A*, 80 (2005) 273
- [64] J-F.Y. Gravel, D. Boudreau, *Spectrochim. Acta B*, 64 (2009) 56
- [65] Y. Lee, K. Song, H. Cha, J-M. Lee, M-C. Park, G-H. Lee, J. Sneddon, *Appl. Spectrosc.* 51 (1997) 959
- [66] Y. Lee, S. P. Sawan, T. L. Thiem. Y. Teng, J. Sneddon, *Appl. Spectrosc.* 46 (1992) 436
- [67] V.N. Nevolin, A.V. Zenkevich, X.Ch. Lai, M.A. Pushkin, V.N. Tronin, V.I. Troyan, *Laser Physics* 11 (2001) 824
- [68] J.D. Wu, Q. Pan, S.C. Chen, *Appl. Spectrosc.* 51 (1997) 883
- [69] H.R. Griem, Academic Press, New York (1974)
- [70] I.I. Sobel'man, Pergamon Press, Oxford (1972)

- [71] N. Konjević, *Phys. Reports*, 316 (1999) 339
- [72] S. Alexiou, *High Energy Density Phys.* 5 (2009) 225
- [73] H.R. Griem, M. Baranger, A.C. Kolb, G. Oertel, *Phys. Rev.* 125 (1962) 177
- [74] S. Sahal-Bréchet, *Astron. Astrophys.* 1 (1969) 91
- [75] S. Sahal-Bréchet, *Astron. Astrophys.* 2 (1969) 322
- [76] J. Barnard, J. Cooper, E.W. Smith, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 14 (1974) 1025
- [77] M.S. Dimitrijević, N. Konjević, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 24 (1980) 451
- [78] E. Oks, Alpha Science International, Oxford (2006)
- [79] W. Lochte-Holtgreven, North Holland, Amsterdam (1968)
- [80] I.B. Gornushkin, L.A. King, B.W. Smith, N. Omenetto, J.D. Winefordner, *Spectrochim. Acta B*, 54 (1999) 1207
- [81] N. Konjević, M. Ivković, S. Jovičević, *Spectrochim. Acta B*, 65 (2010) 593
- [82] V. Milosavljević, doktorska disertacija, Fizički fakultet, Beograd (2001)
- [83] A. P. Thorne, Chapman and Hall, London (1974)
- [84] M. Burger, M. Skočić, M. Ljubisavljević, Z. Nikolić, S. Djeniže, *Eur. Phys. J. D*, 68 (2014) 223
- [85] J. Munoz, M.S. Dimitrijević, C. Yubero, M.D. Calzada, *Spectrochim. Acta B*, 64 (2009) 167
- [86] E. Arimondo, M. Inguscio, P. Violino, *Rev. Mod. Phys.* 49 (1977) 31
- [87] A.A. Radcig, B.M. Smirnov, Atomizdat, Moscow (1980)
- [88] I. Lindgren, A. Rosen, *V.* 4 (1973) 93

- [89] A.A. Ovsyannikov, M.F. Zhukov, Cambridge International Science Publishing, Cambridge (2000)
- [90] G.W. Rybicki, A.P. Lightman, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim (2004)
- [91] J.T. Davies, J.M. Vaughan, *Astrophys. J.* 137 (1963) 1302
- [92] S. Bukvić, D. Spasojević, *Spectrochim. Acta B*, 60 (2005) 1308
- [93] S. Bukvić, D. Spasojević, V. Žigman, *Astron. Astrophys.* 477 (2008) 967
- [94] R.J. Wells, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 62 (1999) 29
- [95] Z. Mijatović, R. Kobilarov, B.T. Vujičić, D. Nikolić, N. Konjević, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 50 (1993) 329
- [96] D. Nikolić, Z. Mijatović, S. Djurović, R. Kobilarov, N. Konjević, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 70 (2001) 67
- [97] J. Purić, N. Konjević, *Zeitschrift für Naturforsch* 249 (1972) 440
- [98] L. Popović, A. Srećković, S. Djeniže, *Proceedings of the XIth ICSLS*, Carrg le Rouet, France (1992)
- [99] H.R. Griem, *Phys. Rev.* 165 (1968) 258
- [100] M.S. Dimitrijević, V. Kršljanin, *Astron. Astrophys.* 165 (1986) 269
- [101] N. Konjević, J.R. Roberts, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 5 (1976) 209
- [102] W. C. Martin, W. L. Wiese, (Ed. G.W.F. Drake) AIP Press, Woodbury, New York (1996)
- [103] S. Bukvić, S. Djeniže, A. Srećković, *Astron. Astrophys.* 508 (2009) 491
- [104] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (2015) <http://physics.nist.gov/asd>.

- [105] T. Fujimoto, Clarendon Press, Oxford (2004)
- [106] I.B. Gornushkin, C.L. Stevenson, B.W. Smith, N. Omenetto, J.D. Winefordner
Spectrochim. Acta B, 56 (2001) 1769
- [107] A.E. Pichahchy, D.A. Cremers, M.J. Ferris, Spectrochim. Acta B, 52 (1997) 25
- [108] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, D. Hong, J. Appl. Phys. 83 (1998) 691
- [109] T. Sakka, T. Nakajima, Y.H. Ogata, J. Appl. Phys. 92 (2002) 2296
- [110] J.A. Aguilera, J. Bengoechea, C. Aragon, Spectrochim. Acta B, 58 (2003) 221
- [111] J. Ahmed, J. Cowpe, Appl. Opt. 49 (2010) 3607
- [112] A. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, Cambridge University Press, New York (2006)
- [113] Y. W. Kim, Marcel Dekker, New York (1989)
- [114] M. Kuzuya, O. Mikami, J. Anal. At. Spectrom. 7 (1992) 493
- [115] C.Y. Diao, C.S. Chen, B.Y. Man, C. Wang, H.B. Fu, Eur. Phys. J. D, 63 (2011) 123
- [116] J.B. Simeonsson, A. Miziolek, Appl. Opt. 32 (1993) 939
- [117] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, Appl. Spectrosc. 39 (1985) 57
- [118] M. Sasabi, P. Cielo, Appl. Spectrosc. 49 (1995) 499
- [119] U. Panne, C. Haisch, M. Clara, R. Niessner, Spectrochim. Acta B, 53 (1998) 1957
- [120] H. Moon, K. Herrera, N. Omenetto, B. Smith, J. Winefordner, Spectrochim. Acta B 64 (2009) 702
- [121] M. Cvejić, M.R. Gavrilović, S. Jovićević, N. Konjević, Spectrochim. Acta B 85 (2013) 20
- [122] E. Gudimenko, V. Milosavljević, S. Daniels, Opt. Express 20 (2012) 12699

- [123] M. Burger, M. Skočić, S. Bukvić, *Spectrochim. Acta B*, 101 (2014) 51
- [124] R.N. Bracewell, McGraw-Hill, New York (1978)
- [125] G. Arfken, Hans J. Weber, Frank E. Harris, Academic Press, Waltham (2012)
- [126] J.A.M. van der Mullen, *Spectrochim. Acta B* 44 (1989) 1067
- [127] J.D. Hey, C.C. Chu, J.P.S. Rash, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 62 (1999) 371
- [128] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, N. Omenetto, *Spectrochim. Acta B* 65 (2010) 86
- [129] R.W.P. McWhirter, (ed. R.H. Huddleston, S.L. Leonard) Academic Press, New York (1965) 201
- [130] H. van Regenmorter, *Astrophys. J.* 136 (1962) 906
- [131] J.D. Hey, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 16 (1976) 69
- [132] G. Cristoforetti, E. Tognoni, L.A. Gizzi, *Spectrochim. Acta B*, 90 (2013) 1
- [133] H.R. Griem, *Phys. Rev.* 131 (1963) 1170
- [134] H.W. Drawin, *Z. Phys.* 228 (1969) 99
- [135] M.C. Quintero, A. Rodero, M.C. García, A. Sola, *Appl. Spectrosc.* 51 (1997) 778
- [136] S. Merk, S. Shabanov, I.B. Gornushkin, U. Panne, *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 2483
- [137] I.B. Gornushkin, S. Merk, A. Demidov, U. Panne, S. Shabanov, B.W. Smith, *Spectrochim. Acta B*, 76 (2012) 203
- [138] J.A. Aguilera, C. Aragón, J. Bengoechea, *Appl. Opt.* 42 (2003) 5938
- [139] S. Merk, A. Demidov, D. Shelby, I.B. Gornushkin, U. Panne, B.W. Smith, N. Omenetto, *Appl. Spectrosc.* 67 (2013) 851

- [140] M. Burger, M. Skočić, Z. Nikolić, S. Bukvić, S. Djeniže, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 133 (2014) 589
- [141] J.A. Aguilera, C. Aragón, *Spectrochim. Acta B*, 12 (2004) 1861
- [143] C. Fleurier, J. Chapelle, *J. Comput. Commun.* 7 (1974) 200
- [144] A. Sainz, A. Diaz, D. Casas, M. Pineda, F. Cubillo, M.D. Calzada, *Appl. Spectrosc.* 60 (2006) 229
- [145] O.H. Nestor, H.N. Olsen, *Siam Review*, 2 (1960) 200
- [146] S. Djurović, *J. Res. Phys.* 28 (1999) 155
- [147] G. Szegő, Providence, Amer. Math. Soc. (1975)
- [148] M. Ćirišan, M. Cvejić, M.R. Gavrilović, S. Jovićević, N. Konjević, J. Hermann, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 133 (2014) 652
- [149] M. Cvejić, E. Stambulchik, M.R. Gavrilović, S. Jovićević, N. Konjević, *Spectrochim. Acta B*, 100 (2014) 86
- [150] L.M. Smith, D.R. Keefer, S.I. Sudharsanan, *J. Quant. Spectrosc. Radial. Transf.* 39 (1988) 367
- [151] Lj.M. Ignjatović, A.A. Mihajlov, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 72 (2002) 677
- [152] N. Konjević, M. Ivković, S. Jovićević, *Spectrochim. Acta B*, 65 (2010) 593
- [153] L. Pardini, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, V. Palleschi, R. Gaudiuso, A. De Giacomo, D.M. Diaz Pace, F. Garcia, G. Cavalcanti, C. Parigger, *Spectrochim. Acta B*, 88 (2013) 98
- [154] J. Ashkenazy, R. Kipper, M. Caner, *Phys. Rev. A*, 43 (1991) 5568
- [155] M.A. Gigosos, M.A. Gonzalez, V. Cardenoso, *Spectrochim. Acta B*, 58 (2003) 1489
- [156] N. Konjević, M. Ivković, N. Sakan, *Spectrochim. Acta B*, 76 (2012) 16
- [157] D.E. Kelleher, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 25 (1981) 191

- [158] L.D. Swafford, C.G. Parigger, *Appl. Spectrosc.* 68 (2014) 1016
- [159] W.L. Wiese, D.E. Kelleher, D.R. Paquette, *Phys. Rev. A*, 6 (1972) 1132
- [160] M. Burger, M. Skočić, Z. Nikolić, S. Bukvić, S. Djeniže, 8th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Beijing, China (2014)
- [161] M. Ivković, N. Konjević, Z. Pavlović, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 154 (2015) 1
- [162] J. Purić, J. Labat, Lj. Ćirković, N. Konjević, *Fizika 2* (1970) 67
- [163] R. Kobilarov, N. Konjević, M.V. Popović, *Phys. Rev. A*, 40 (1989) 3871
- [164] H.R. Griem, Cambridge, UK (1997)
- [165] T.L. Pitman, C. Fleurier, *Phys. Rev. A*, 33 (1986) 1291
- [166] U. Ackermann, K.H. Finken, J. Musielok, *Phys. Rev. A*, 31 (1985) 2597
- [167] S. Djeniže, *Spectrochim. Acta B*, 64 (2009) 242
- [168] S. Bukvić, S. Djeniže, Z. Nikolić, A. Srećković, *Astron. Astrophys.* 529 (2011) A83
- [169] E.J. Iglesias, J. Ghosh, R.C. Elton, H.R. Griem, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 98 (2006) 101
- [170] A. Czernichowski, J. Chapelle, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 33 (1985) 427
- [171] V. Milosavljević, S. Djeniže, *Eur. Phys. J. D*, 15 (2001) 99
- [172] M.A. Gonzalez, M. Ivković, M.A. Gigosos, S. Jovičević, N. Lara, N. Konjević, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 194010
- [173] H.R. Griem, *Astrophys. J.* 154 (1968) 1111
- [174] A.J. Barnard, J. Cooper, L.J. Shamey, *Astron. Astrophys.* 1 (1969) 28
- [175] A. Sola, M.D. Calzada, A. Gamero, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28 (1995) 1099

- [176] R.L. Kurucz, Atomic spectral line database from CD-ROM 23 (1995)
- [177] S. Yalcin, D.R. Crosley, G.P. Smith, G.W. Faris, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 68 (1999) 121
- [178] J.A. Aguilera, C. Aragón, *Spectrochim. Acta B*, 62 (2007) 378
- [179] T. Stehrer, B. Praher, R. Viskup, J. Jasik, H. Wolfmeir, E. Arenholz, J. Heitz, J.D. Pedarnig, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 973
- [180] K. Song, H. Cha, J. Lee, Y. Lee, *Microchem. Journal* 63 (1999) 53
- [181] B.Y. Man, Q.L. Dong, A.H. Liu, X.Q. Wei, Q.G. Zhang, J.L. He, X.T. Wang, *J. Opt. A: Pure and Appl. Opt.* 6 (2004) 17
- [182] N. Farid, S. Bashir, K. Mahmood, *Phys. Scr.* 85 (2012) 015702
- [183] N.A. Grishina, G.G. Il'in, M.Kh. Salakhov, E.V. Sarandaev, *Proceedings of the the 19th Symposium on Physics of Ionized Gases* (1998) 361
- [184] E.M. Babina, G.G. Il'in, O.A. Konovalova, M.Kh. Salakhov, E.V. Sarandaev, *Publications of the Astronomical Observatory of Belgrade*, 76 (2003) 163.
- [185] B. Zmerli, N. BenNessib, M.S. Dimitrijević, S. Sahal-Bréchet, *Phys. Scr.* 82 (2010) 1
- [186] Lj. Skuljan, S. Bukvić, S. Djeniže, *Publications of the Astronomical Observatory of Belgrade*, 50 (1995) 127
- [187] P. Bonifacio, E. Caffau, H.G. Ludwig, *Astron. Astrophys.* 524 (2010) A96
- [188] S. Wagner, *Zeitschrift für Physik*, 141 (1955) 122
- [189] P. Hannaford, D.C. McDonald, *J. Phys. B*, 11 (1978) 1177
- [190] S.Q. Song, G.F. Wang, A.P. Ye, G. Jiang, *J. Phys. B*, 40 (2007) 475
- [191] C.R. Proffitt, P. Jönsson, U. Litzén, J.C. Pickering, G.M. Wahlgren. *Astrophys. J.* 516 (1999) 342

- [192] H.E. White, A.Y. Eliason, *Phys. Rev.* 44 (1933) 753
- [193] J. Cooper, G. Oertel, *Phys. Rev.* 180 (1969) 286
- [194] S. Djenžić, privatna komunikacija (2013)
- [195] D.R. Ludwig, T. Gruhn, C. Felse, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 025702
- [196] W.B. Ingler, A. Naseem, *J. Mater. Res.* 25 (2010) 25
- [197] H.K. Lin, C.H. Li, S.H. Liu, *Opt. Lasers Eng.* 48 (2010) 1008
- [198] S.L. Lou, J.S. Yu, W.M. Ma, Y. Jiang, Q. Zhang, *Eur. Phys. J. D*, 50 (2008) 21
- [199] A.C. Popescu, S. Beldjilali, G. Socol, V. Craciun, I.N. Mihailescu, J. Hermann, J. *Appl. Phys.* 110 (2011) 083116
- [200] J.F. Zhou, Z. Chen, L.B. He, C.H. Xu, L. Yang, M. Han, G.H. Wang, *Eur. Phys. J. D*, 43 (2007) 283
- [201] Royal Swedish Academy of Sciences, *Scientific Background on the Nobel Prize in Physics*, Stockholm (2014)
- [202] M.S. Rabasović, D. Šević, V. Pejčev, B.P. Marinković, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 279 (2012) 58
- [203] S. Briefi, Ph.D. thesis, Universitat Augsburg, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Germany (2012)
- [204] G. Duffy, P. Dunne, *J. Phys. B*, 34 (2001) 173
- [205] A.K. Shuaibov, A.I. Dashchenko, I.V. Shevera, *High Temp.* 39, 333 (2001)
- [206] C.R. Cowley, M.R. Hartoog, A.P. Cowley, *Astrophys. J.* 194 (1974) 343
- [207] N. Vitas, I. Vince, M. Lugaro, O. Andriyenko, M. Gošić, R.J. Rutten, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 384 (2008) 370

- [208] Y.H. Wang, R. Dumke, J. Zhang, T. Liu, A. Stejskal, Y.N. Zhao, Z.H. Lu, L.J. Wang, Th. Becker, H. Walther, *Eur. Phys. J. D*, 44 (2007) 307
- [209] M. N'Dollo, M. Fabry, *J. Phys.* 48 (1987) 703
- [210] E.V. Kondrat'eva, L.I. Fomichenko, *Opt. Spectrosk. (USSR)* 29 (1970) 434
- [211] M.S. Dimitrijević, A. Kovačević, Z. Simić, S. Sahal-Bréchet, *Balt. Astron.* 20 (2011) 576
- [212] G.V. Deverall, K.W. Meissner, G.J. Zissis, *Phys. Rev.* 91(1953) 297
- [213] U.I. Safronova, M.S. Safronova, M.G. Kozlov, *Phys. Rev. A*, 76 (2007) 022501
- [214] J. Munoz, M.S. Dimitrijevic, C. Yubero, M.D. Calzada, *Spectrochim. Acta B*, 64 (2009) 167
- [215] R. Singh, J. Narayan, *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 8843
- [216] A. Panchenko, M. Shulepov, A. Telminov, L.A. Zakharov, A.A. Paletsky, N.M. Bulgakova, *J. Phys. D Appl. Phys.* 44 (2011) 385201
- [217] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, E. Tognoni, P.A. Benedetti, *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 1518
- [218] C. Chaléard, P. Mauchien, N. Andre, J. Uebbing, J.L. Lacour, C. Geertsen, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 183
- [219] X.L. Mao, W.T. Chan, M.A. Shannon, R.E. Russo, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 4915
- [220] X. Mao, S. Wen, R.E. Russo, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 6316
- [221] N.M. Bulgakova, A.V. Bulgakov, *Appl. Phys. A* 73 (2001) 199
- [222] N.M. Bulgakova, A.B. Evtushenko, Y.G. Shukhov, S.I. Kudryashov, A.V. Bulgakov, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 1087610882.
- [223] O. Benavides, O. Lebedeva, V. Golikov, *Opt. Express*, 22 (2011) 21843

- [224] P.W. Chan, Y.W. Chan, H.S. Ng, *Phys. Lett. A* 61 (1977) 151
- [225] W.T. Walter, Final technical report, Polytechnic Institute of New York (1981)
- [226] G. Cristoforetti, G. Lorenzetti, P. Benedetti, E. Tognoni, S. Legnaioli, V. Palleschi, J. *Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 225207
- [227] D.H. Menzel, C.L. Pekeris, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 96 (1935) 77
- [228] P.J. Brussaard, H.C. van de Hulst, *Rev. Mod. Phys.* 34 (1962) 507
- [229] L.M. Biberman, G.E. Norman, *Opt. Spectrosc.* 8 (1960) 230
- [230] L.M. Biberman, G.E. Norman, K.N. Ul'yanov, *Opt. Spectrosc.* 10 (1961) 297
- [231] S.L. Chin, P. Lambropoulos, Academic Press, Ontario (1984)
- [232] V.S. Popov, *Phys.-Usp.* 47 (2004) 855
- [233] L.V. Keldysh, *Soviet Physics JETP* (1965) 1307
- [234] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Athensum Press, Gateshead (1962)
- [235] S.B. Wen, X.L. Mao, R. Greif, R.E. Russo, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 053104
- [236] Y.B. Zel'dovich, Y.P. Raizer, Academic Press, New York (1966)
- [237] J. Hermann, T. Le Floch, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 3084
- [238] M. Boueri, M. Baudelet, J. Yu, X. L. Mao, S. S. Mao, R.E. Russo, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9566
- [239] S.S. Harilal, G.V. Miloshevsky, P.K. Diwakar, N.L. LaHaye, A. Hassanein, *Phys. Plasmas*, 19 (2012) 083504
- [240] L.J. Radziemski, D.A. Cremers (Ed.), Dekker, New York (1989)
- [241] G. Callies, H. Schittenhelm, P. Berger, H. Hugel, *Appl. Surf. Sci.* 127–129 (1998) 134

- [242] H.C. van de Hulst, Dover Publications, New York (1981)
- [243] C.F. Bohren, D.R. Huffman, John Wiley & Sons, New York (1998)
- [244] R. Rozman, I. Grabec, E. Govekar, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3295
- [245] OIML D 28, International Organization Of Legal Metrology (2004)
- [246] OIML R 111 (Parts 1 and 2), International Organization Of Legal Metrology (2004)
- [247] JCGM 100:2008, JCGM (2008)
- [248] M. Hashida, A.F. Semerok, O. Gobert, G. Petite, Y. Izawa, J.F. Wagner, *Appl. Surf. Sci.* 197–198 (2002) 862
- [249] J. Hermann, C. Gerhard, E. Axente, C. Dutouquet, *Spectrochim. Acta B*, 100 (2014) 189
- [250] G. Galbács, N. Jedlinszki, K. Herrera, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 161
- [251] S. Augst, D. Strickland, D.D. Meyerhofer, S.L. Chin, J.H. Eberly, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 2212
- [252] F. Yergeau, S.L. Chin, P. Lavigne, *J. Phys. B*, 20 (1987) 723
- [253] G. Gibson, T.S. Luk, C.K. Rhodes, *Phys. Rev. A*, 41 (1990) 5049
- [254] J. Diaci, J. Možina, (ed. I. Fuerstner), InTech (2010)
- [255] S. Palanco, J. Laserna, *Appl. Opt. A*, 42 (2003) 6078
- [256] S. Conesa, S. Palanco, J. Laserna, *Spectrochim. Acta B*, 59 (2004) 1395
- [257] G. Chen, E. Yeung, *Anal. Chem.* 60 (1988) 2258
- [258] V. Kanický, V. Otruba, J.-M. Mermet, *Appl. Spectrosc.* 52 (1998) 638
- [259] A. Hrdlicka, L. Zaorálková, M. Galiová, T. Ctvrtnícková, V. Kanický, V. Otruba, K.

- Novotný, P. Krásenský, J. Kaiser, R. Malina, K. Páleníková, *Spectrochim. Acta B*, 64 (2009) 74
- [260] V. Kanický, V. Otruba, J.-M. Mermet, *Spectrochim. Acta B*, 55 (2000) 1601
- [261] S.H. Lee, D.A. Dornfeld, *J. Manuf. Sci. Eng.* 123 (2001) 356
- [262] G. Liu, D.J. Toncich, E.C. Harvey, F. Yuan, *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 45 (2005) 583
- [263] L. Grad, J. Mozina, *Appl. Surf. Sci.* 63 (1993) 370
- [264] Y. Iida, *Spectrochim. Acta B*, 45 (1990) 1353
- [265] G. Cristoforetti, G. Lorenzetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, *Spectrochim. Acta B*, 65 (2010) 787
- [266] J.P. Chen, X.W. Ni, J. Lu, B.M. Bian, *Opt. Commun.* 176 (2000) 437
- [267] Z. Zhang, G. Gogos, *Phys. Rev. B*, 69 (2004) 235403
- [268] P.M. Morse, K.U. Ingart, McGraw-Hill, New York (1968)
- [269] L.L. Beranek, Acoustical Society of America, New York (1986)
- [270] M. Burger, Z. Nikolić, *Spectrochim. Acta B*, 110 (2015) 70
- [271] C. Torrence, G.P. Compo, *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 79 (1998) 61
- [272] B. Li, X. Chen, *Finite Elem. Anal. Des.* 81 (2014) 14

BIOGRAFIJA

Miloš Burger je rođen 30.10.1985. godine u Beogradu. Osnovno obrazovanje je završio kao dobitnik Vukove diplome. Završio je Elektrotehničku školu „Nikola Tesla“ u Beogradu 2004. godine. Diplomirao je na Fizičkom fakultetu 2010. godine na smeru Primenjena fizika i informatika sa prosečnom ocenom 9,00. Student je doktorskih studija na smeru Fizika jonizovanih gasova i plazme. Ispite na doktorskim studijama je položio sa prosečnom ocenom 10,00. Oblasti naučnog interesovanja vezuju se za proučavanje procesa u plazmi i dijagnostiku plazme nastale kako u lučnom pražnjenju, tako i laserskom pobudom.

Zaposlen je na Fizičkom fakultetu od septembra 2010. godine. Još u prošlom projektnom ciklusu (2006-2010) bio je uključen na projekat 141010, finansiran od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj. Trenutno je angažovan na projektu 171008, koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. U zvanje istraživač saradnik izabran je 2012. godine. Ima osam publikovanih radova u međunarodnim časopisima (sa impakt faktorom od 1,4 do 3,2), a rezultati istraživanja su prezentovani na nekoliko međunarodnih i domaćih konferencija i štampani u izvodu ili celini. Aktuelnost tematike istraživanja kandidata je potvrđena dodeljenim prvim mestom od strane naučnog žirija, na poster sekciji, najznačajnije svetske konferencije posvećene spektroskopiji laserski-indukovanih plazmi pod nazivom: "*8th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*", održanoj u Pekingu (Kina) 2014. godine. Recenzent je časopisa *Plasma Science and Technology* (IOP Publishing) i *Journal of Hazardous Materials* (Elsevier).

SPISAK PUBLIKACIJA

Radovi u međunarodnim časopisima:

- A[1] M. Burger, Z. Nikolić, *Frequency domain and wavelet analysis of the laser-induced plasma shock waves*, Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy, **110** (2015, IF = 3.18) 70
- A[2] M. Burger, M. Skočić, S. Bukvić, *Study of self-absorption in laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy, **101** (2014, IF = 3.14) 51
- A[3] M. Burger, M. Skočić, M. Ljubisavljević, Z. Nikolić and S. Djeniže, *Spectroscopic study of laser-induced indium plasma*, Eur. Phys. J. D, **68** (2014, IF = 1.40) 223
- A[4] M. Burger, M. Skočić, Z. Nikolić, S. Bukvić and S. Djeniže, *Broadening of the resonance Cu I lines in the laser-induced copper spectrum*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **133** (2014, IF = 2.29) 589
- A[5] M. Skočić, M. Burger, Z. Nikolić, S. Bukvić and S. Djeniže, *Stark broadening in the laser-induced Cu I and Cu II spectra*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **46** (2013, IF = 1.92) 185701
- A[6] M. Skočić, M. Burger, S. Bukvić and S. Djeniže, *Line intensity and broadening in the In III spectrum*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **45** (2012, IF = 2.03) 225701
- A[7] M. Burger, M. Skočić, M. Gavrilov, S. Bukvić and S. Djeniže, *Experimental transition probabilities in the Ar III and Ar IV UV spectra*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **113** (2012, IF = 2.39) 1662
- A[8] M. Gavrilov, M. Skočić, M. Burger, S. Bukvić, S. Djeniže, *Line broadening in the neutral and ionized mercury spectra*, New Astronomy **17** (2012, IF = 1.86) 624

Radovi predstavljeni i štampani u celini ili izvodu u zbornicima međunarodnih konferencija:

- 1) M. Burger, M. Skočić, Z. Nikolić and S. Djeniže, *Resonance indium spectral lines behavior in a laser-induced plasma*, 8th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Beijing, China (2014)

- 2) M. Burger, M. Skočić, Z. Nikolić, S. Bukvić and S. Djeniže, *Plasma diagnostics of a hydrogen-containing compounds using laser-induced breakdown spectroscopy*, 8th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Beijing, China (2014)
- 3) M. Burger, Z. Nikolić, *Frequency domain and wavelet analysis of the laser-induced plasma acoustic waves*, 8th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Beijing, China (2014)
- 4) M. Burger, M. Skočić, Z. Nikolić, S. Bukvić and S. Djeniže, *On the population processes in the In III*, 26th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, Zrenjanin, Serbia (2012) 281
- 5) M. Skočić, M. Burger, S. Bukvić and S. Djeniže, *Stark broadening in the In III spectrum*, 26th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, Zrenjanin, Serbia (2012) 285

Radovi štampani u celini u zbornicima domaćih konferencija:

- 1) M. Burger, S. Bukvić, Z. Nikolić, A. Srećković, S. Djeniže, *Stark shift of the 305.2 nm and 322.1 nm Pb IV line*, VIII Serbian Conference on Spectral Line Shapes in Astrophysics (2011) 44
- 2) M. Burger, A. Srećković, Z. Nikolić, S. Djeniže, *On The Energy Transfer Into The Cadmium Energy Diagram*, VIII Serbian Conference on Spectral Line Shapes in Astrophysics (2011) 44
- 3) M. Gavrilov, M. Burger, M. Skočić, S. Bukvić, Z. Nikolić, S. Djeniže, *On the Lead Spectrum in the Laser Generated Plasma*, VIII Serbian Conference on Spectral Line Shapes in Astrophysics (2011) 50
- 4) M. Burger, M. Skočić, M. Gavrilov, S. Bukvić, S. Djeniže, *Spectral Line Characteristics in the Sn IV Spectrum*, XVI National Conference of Astronomers of Serbia (2011) 13
- 5) M. Skočić, M. Burger, M. Ljubisavljević, S. Bukvić, *Profile of the 404.6 nm Hg I Line*, VIII Serbian Conference on Spectral Line Shapes in Astrophysics (2011) 59
- 6) M. Skočić, M. Burger, M. Gavrilov, S. Bukvić, S. Djeniže, *Behavior of the 398.4 nm Hg II Spectral Line in the Helium and Argon Plasmas*, XVI National Conference of Astronomers of Serbia (2011) 14

First Place Poster Award



This award is presented by the LIBS2014 Poster Committee

Milos Burger

In recognition of outstanding science by a student



SIGNATURE _____



DATE _____

2014.9.11

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Миша Бутер
број уписа 10/2011

Изјављујем

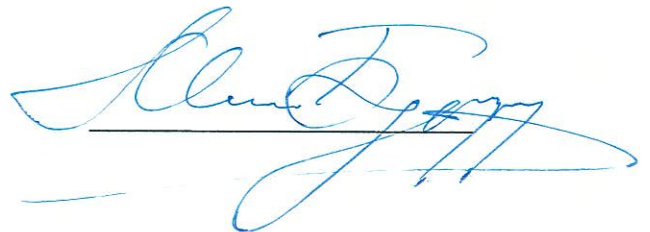
да је докторска дисертација под насловом

"Изајатноситка и ефекти скрачирања
ласерски-индуковане плазме"

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 10. 07. 2015.



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милош Бурџер
Број уписа 10/2011
Студијски програм Физика
Наслов рада Линјалност и ефекти екранирања ласерски-индуковане плазме
Ментор Проф. др Сибран Ђемиџић

Потписани Милош Бурџер

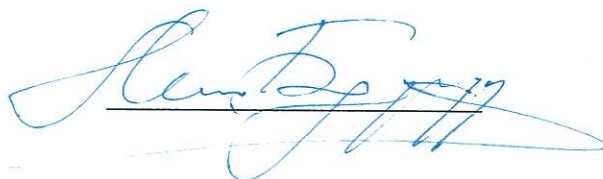
изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 10. 07. 2015.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Дијагностика и ефекти екранирања
ласерски-индуковане плазме“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 10. 07. 2015.

