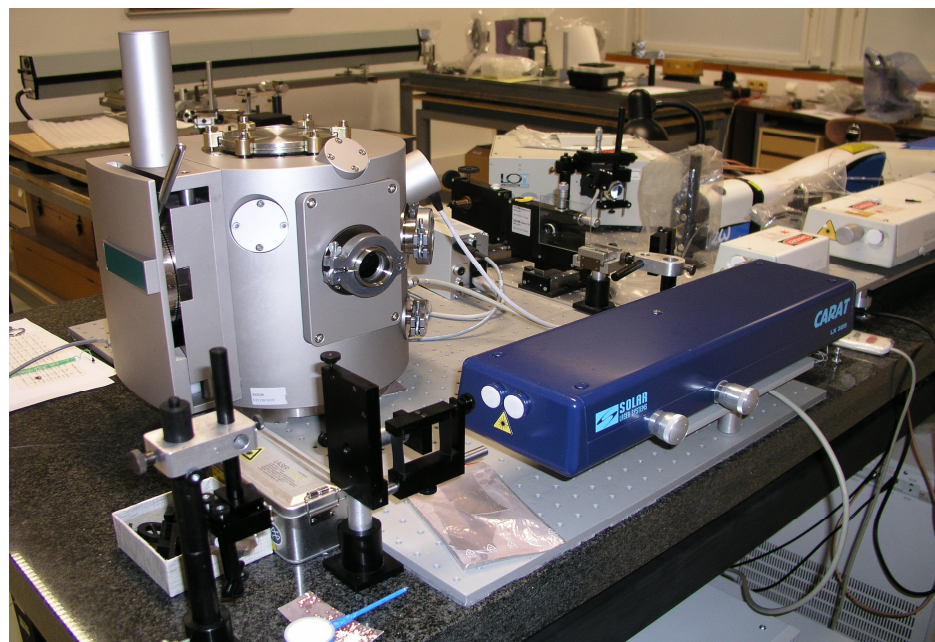


Fakulta strojního inženýrství
VUT v Brně

Metodika spektrometrie laserem indukovaného mikroplazmatu LIBS a laserem indukované fluorescence LIFS

Doc. Ing. Jozef Kaiser, Ph.D.



Obsah

- Úvod

První část

- Popis LIBS a vznik plazmatu

Ohřev a tavení materiálu

Odpařování

Plazma po dopadu laserového pulzu

Časový rozvoj plazmatu

Nejrozšířenější metody pro výpočet teploty a elektronové hustoty v LIBS plazmatu

Druhá část

- LIBS experimenty

LIBS aparatura

Určení parametru plazmatu u kapalných a pevných látek

- Popis LIFS

- LIBS + LIF

Úvod

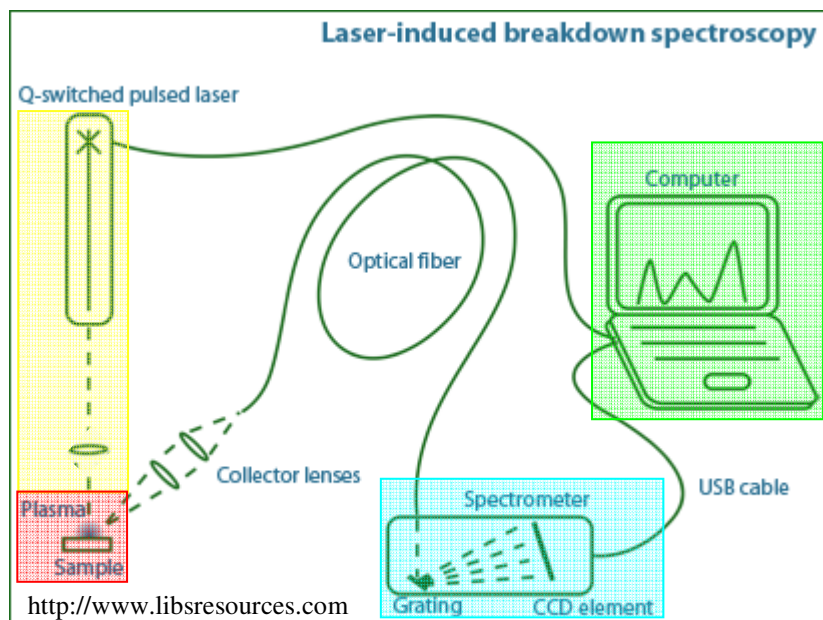
Laser Induced Breakdown Spectroscopy – LIBS

(Laser Induced Plasma Spectroscopy – LIPS)

(Laser-assisted Plasma Spectrometry)

- Rychlá a jednoduchá základní analýza materiálu.
- Vyhodnocení dat v reálném čase.
- Detekce prvků v pevných látkách, kapalinách a plynech.
- Žádná nebo velmi malá příprava materiálu.
- Možnost mobilní spektroskopické analýzy.
- Uplatnění v prostředích těžko přístupných nebo nebezpečných.

Úvod – princip LIBS



- Laserový svazek (o stálé frekvenci pulzů) fokusovaný na daný vzorek.
- Intenzita až GW/cm^2 , jedním pulzem odpařeno nepatrné množství materiálu.
- Záření vzniklého plazmatu se vyšetřuje pomocí spektroskopu.
- V získaném spektru lze nalézt spektrální čáry daných prvků.
- Následné určení elementárního složení.

PRVNÍ ČÁST

Popis LIBS a vznik plazmatu

Ohřev a tavení materiálu

Odpařování

Plazma po dopadu laserového pulzu

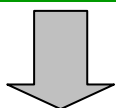
Časový rozvoj plazmatu

Nejrozšířenější metody pro výpočet teploty a elektronové hustoty
v LIBS plazmatu

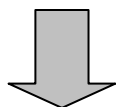
Popis LIBS a vzniku plazmatu

Působení laserového svazku na vzorek lze rozdělit do následujících fází:

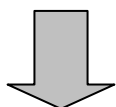
LASEROVÝ PULZ



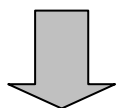
VZOREK



ZAHŘÍVÁNÍ, TAVENÍ



ODPAŘOVÁNÍ,
ATOMIZACE



EXCITACE/IONIZACE

Kvantitativní analýza: $S_x = f(c_x)$

(závislost intenzity signálu pro danou vlnovou délku na koncentraci zkoumaného prvku X).

$$c_x \rightarrow N_x \rightarrow N_x^* \rightarrow J \rightarrow Q \rightarrow I_x \rightarrow S_x$$

c_x - koncentrace zkoumaného prvku X ve vzorku

N_x - počet atomů prvku X v plazmatu

N_x^* - počet atomů prvku X v excitovaném stavu

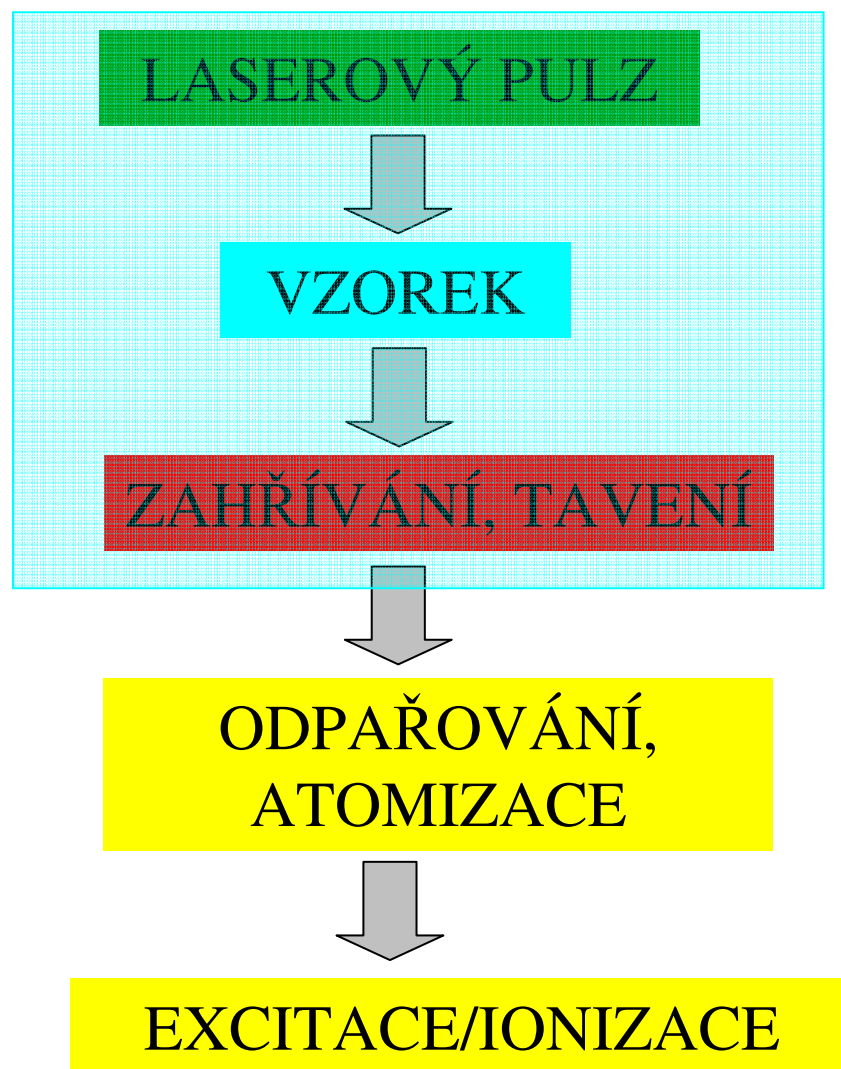
J - celková intenzita od těchto spektrálních čar

Q - část této intenzity vstupující do spektroskopu

I_x - intenzita spektrální čáry prvku X na určité vlnové délce

S_x - intenzita signálu registrovaného na detektoru. 6

Ohřev a tavení materiálu



Ohřev a tavení materiálu

- Po dopadu laserového pulzu na povrch vzorku jsou dopadající fotony „absorbovány“ atomy daného materiálu.
- Způsobují mnoho kolizí (v časových intervalech srovnatelných s délkou laserového pulzu).
- Vznikají jevy závislé na délce trvání pulzu, vlnové délce laserového záření a na fyzikálních a chemických vlastnostech vzorku.
- K intenzivnímu ohřevu dochází na velmi malé plošce → rychlý vzestup teploty materiálu ($\sim 10^5 \text{ Ks}^{-1}$).
- Teplo je vedeno směrem do materiálu a vytváří se tenká roztavená vrstva.

Ohřev a tavení materiálu



Odpařování

- Po vytvoření roztavené vrstvy tepelná energie na povrchu dále narůstá → dochází k odpařování.
- Dávka ozáření H_e při intenzitě ozařování I je It_1 , kde t_1 je délka trvání laserového pulzu. **Střední zářivá energie** na jednotku hmotnosti jež je třeba k vytvoření tenké roztavené vrstvy je

$$E_s = \frac{It_1}{\rho\sqrt{Dt_1}}, \quad \rho - \text{hustota látky, } D - \text{koeficient termomodifúze.}$$

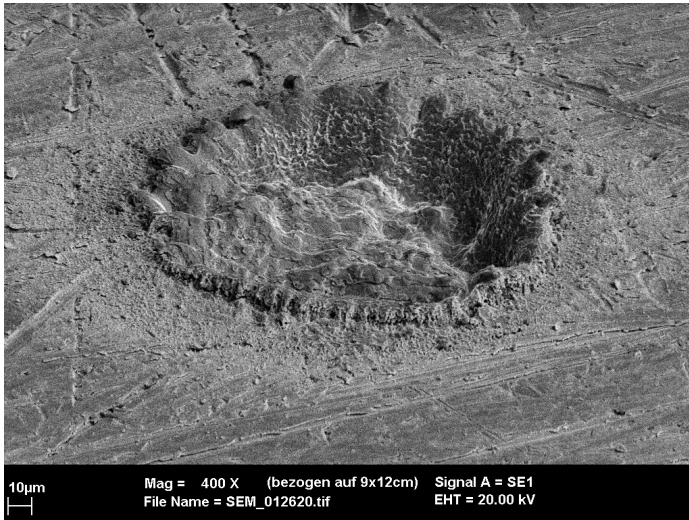
- Aby došlo k odpařování, **dodané teplo musí dosáhnout skupenského tepla varu daného vzorku.**

Odpařování

- **Minimální intenzita** potřebná na odpaření vzorku:

$$I_{\min} = \rho l_v \sqrt{\frac{D}{t_1}}, \quad l_v - \text{měrné skupenské teplo varu.}$$

- I_{\min} je závislá na **délce laserového pulzu** (výhoda využití pulzních laserů).



Plazma po dopadu laserového pulzu

- Odhad teploty povrchu, hloubky kráteru, a času potřebného k dosažení teploty varu.
- Jednoduchý případ, konstantní intenzita a vzorek s velkým koeficientem absorpce (kov).

Teplota na povrchu vzorku:
$$T_s = \frac{2I}{K} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}},$$

kde K je tepelná vodivost.

- Pokud I je větší než I_{\min} , dochází k odpařování povrchu roztavené vrstvičky, a rychlost se kterou je látka odebírána

je:
$$v_{ss} = \frac{1}{\rho \left[l_v + C(T_v - T_A)^2 \right]},$$

kde C je měrné teplo; T_v teplota varu a T_A teplota okolí.

Plazma po dopadu laserového pulzu

- Hĺoubka kráteru je za čas t

$$x_t = v_{ss} (t - t_v),$$

kde t_v je čas potřebný k dosažení T_v z okolní teploty T_A :

$$t_v = \frac{\pi K \rho C}{4I^2} (T_v - T_A)^2.$$

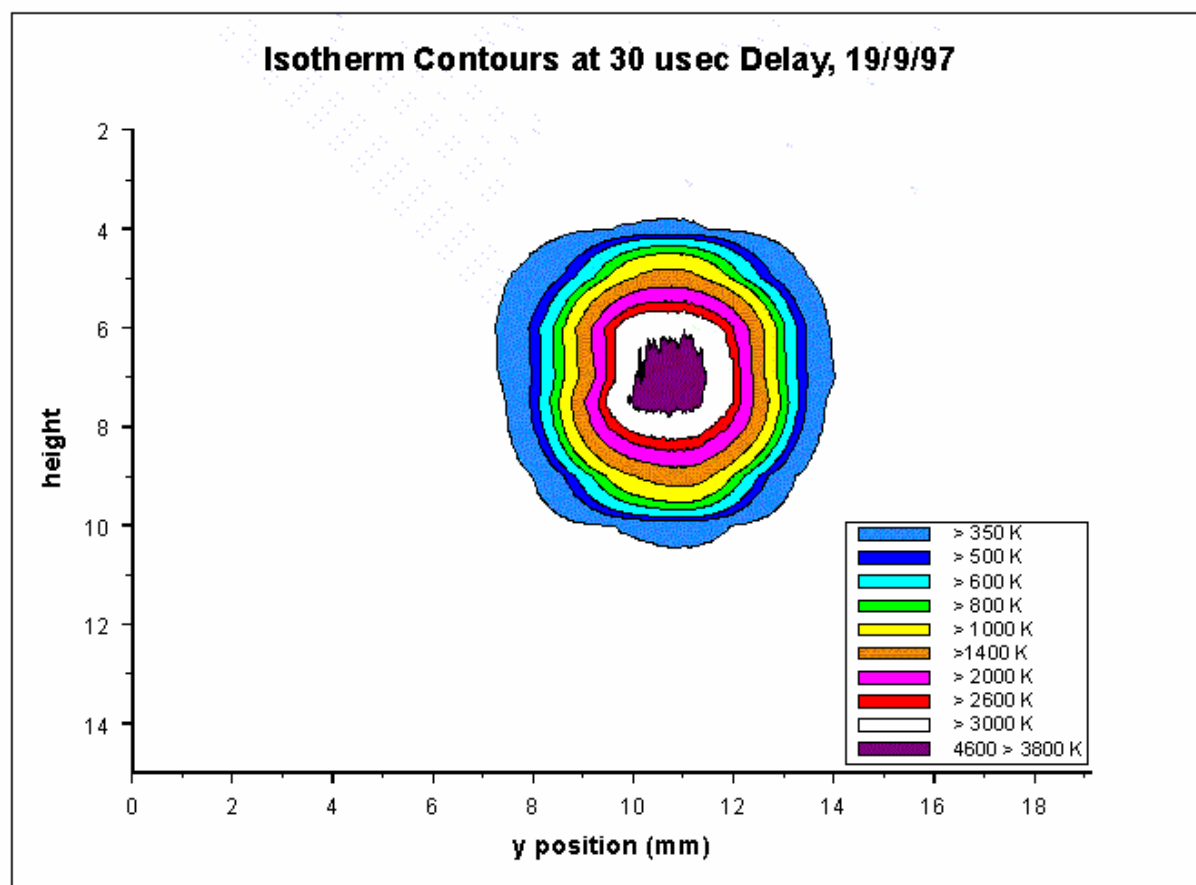
Příklad - vzorek železa:

- $I = 20 \text{ GW/m}^2$, $t_1 = 200 \text{ } \mu\text{s}$, teplota varu (3000 K) je dosažena za $\approx 4 \text{ } \mu\text{s}$, $v_{ss} \approx 0,3 \text{ ms}^{-1}$ a hĺoubka kráteru $\approx 60 \text{ } \mu\text{m}$.
- $t_1 = 50 \text{ ns}$, $I = 1 \text{ TW/m}^2$, teplota varu (3000 K) je dosažena za $\approx 2 \text{ ns}$, $v_{ss} \approx 17 \text{ ms}^{-1}$ a hĺoubka kráteru $\approx 0,8 \text{ } \mu\text{m}$.

Plazma pro LIBS

- Pokud je dopadající intenzita *právě nad prahovou hodnotou* → páry o nízké hustotě, prakticky transparentní pro dopadající laserový pulz.
- Teplota a rozpínání plazmatu závisí jen na vlastnostech vzorku a na intenzitě I .
- Dá se poměrně snadno modelovat, expanzní rychlosti kolem 900 ms^{-1} a teploty asi 3500 K .
- Pokud je dopadající intenzita *velmi vysoká* (PW m^{-2}) → vzniklá plazma je příliš hustá a má vysokou teplotu (plazma pro termojadernou fúzi).
- Pro LIBS spektroskopii je použitelná plazma mezi zmíněnými krajními hodnotami.

Časový rozvoj plazmatu



L. Hüwel:

<http://www.wesleyan.edu/physics/labs/mol2.html>

LIBS plazma – fenomenologický popis

- Pro intenzity / použitelné při generaci LIBS plazmatu (GW/cm^2) může být tlak par příliš vysoký, takže dochází k **absorpci dopadajícího laserového záření** v tenké, částečně ionizované vrstvě, která existuje mezi pevnou látkou a oblakem páry.
- Hustota elektronů N_e v této vrstvě dosahuje kritické elektronové hustoty $N_C (= 1,09 \cdot 10^{15} \lambda^{-2})$ což způsobí **zamezení dopadu záření na vzorek**. Laserový pulz je odrážen od plazmatu, dokud jeho hustota neklesne pod kritickou hodnotu.
- Záření Nd:YAG laseru je absorbováno v parách mechanismem inverzního brzdného záření, což má za důsledek **ohřev a expanzi plazmatu a tím i snížení jeho hustoty**. Laserové světlo může nyní opět dopadnout na povrch vzorku a odpařit další malé množství materiálu, které opět zvýší hustotu plazmatu.
- Tento proces se **opakuje** a dochází k rozpínání plazmatu rychlostí až 10 kms^{-1} po dobu trvání laserového pulzu.

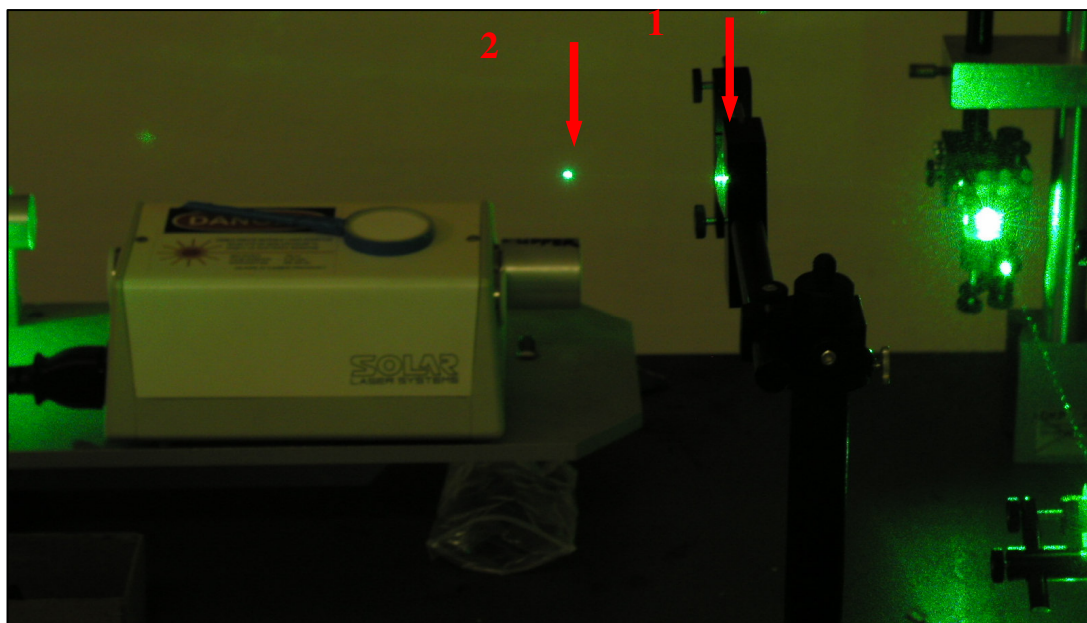
LIBS plazma – fenomenologický popis

- Tyto velké expanzní rychlosti spojené s intenzitou kolem GW/cm^2 (Q-switched laser) působí na povrchu vzorku značné tlaky až 10 GPa. K odpařování dochází za teplot hodně převyšujících normální bod varu materiálu. Dochází k tvorbě **mělkého kráteru o hloubce několika mikrometrů**.
- Po skončení pulzu plazma chladne a slábne. Procesu **ochlazování plazmatu** se využívá pro **spektroskopická měření**.

Zkoumaný vzorek	Odstraněná hmotnost (ng)
Hliník	170
Měď	84
Ocel	30
Boraxové sklo ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	3
Keramika (Al_2O_3)	4
Mosaz (Cu 65,5%, Zn 34,1%)	90

Množství odstraněného materiálu jedním laserovým pulsem. Nd:YAG laser, $\lambda = 1064$ nm, délka trvání pulzu $t_1 = 8$ ns, energie pulzu $E = 13$ mJ. Nárazníkový plyn: Ar při tlaku $2 \cdot 10^7$ Pa.

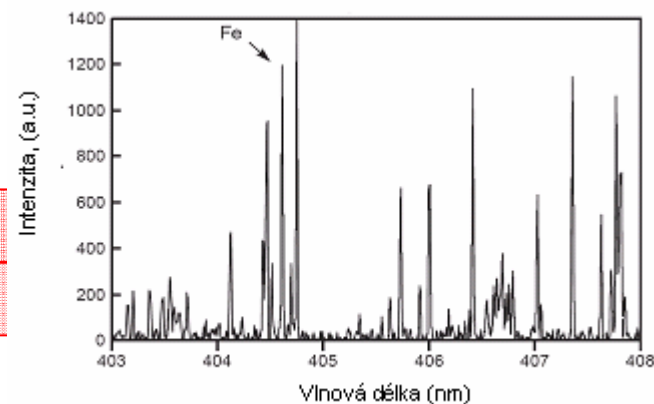
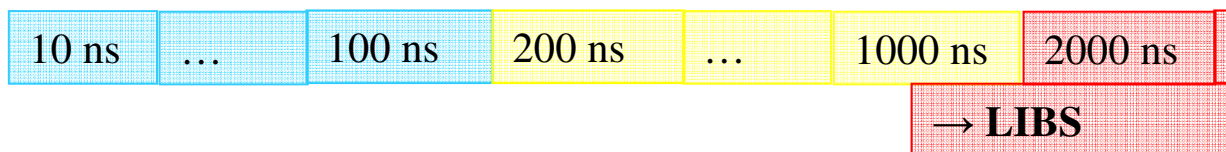
LIBS plazma – nejen na pevných látkách



*Fotografie svítící
mikroplazmy.
1 – fokusující čočka,
2 – mikroplasma ve
vzduchu.*

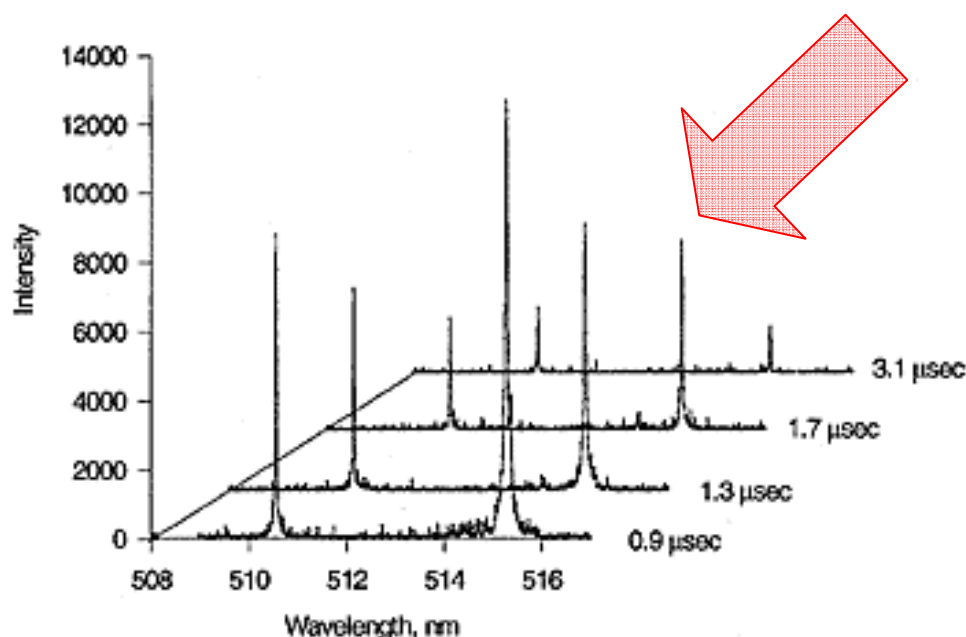
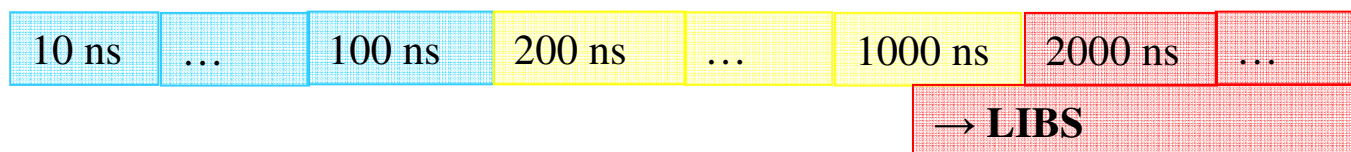
Časový rozvoj plazmatu

- V **prvních desítkách nanosekund** je v plazmatu emitováno kontinuální brzdné záření jako výsledek interakcí elektron-iont a iont-iont → z počátku nelze provádět spektroskopické měření.
- V **několika prvních stovkách nanosekund** se plazma ochlazuje, kontinuální pozadí se zmenšuje a začínají být patrné ostré spektrální čáry. Tyto čáry jsou způsobeny přechody ionizovaných atomů.
- Po čase **řádově tisíců nanosekund** většinou zůstávají viditelné pouze ostré emisní čáry jedinou ionizovaných atomů, které jsou využívány metodou **LIBS**.



Časový rozvoj plazmatu

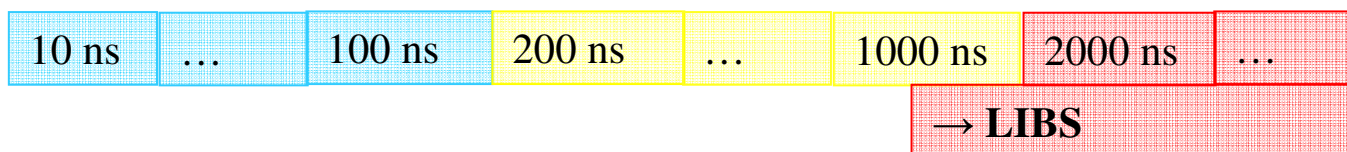
- Po čase **řádově tisíců nanosekund** většinou zůstávají viditelné pouze ostré emisní čáry jednou ionizovaných atomů, které jsou využívány metodou **LIBS**.



Time-resolved copper plasma emission generated by the Nd:YAG laser (1024 nm) measured at 0.9, 1.3, 1.7, and 3.1 s after the laser pulse for gating off the continuum emission. Atomic lines 510.554 and 515.324 nm are characteristic "fingerprints" for Cu atomic fluorescence.

Časový rozvoj plazmatu - rozšíření spektrálních čar

- Protože počáteční hustota volných elektronů a iontů je vysoká, je na počátku časového rozvoje plazmatu rozšíření spektrálních čar do velké míry ovlivněno **Starkovým jevem**.
- Po určitém čase (řádově 100 ns) po dopadu pulzu dochází k rekombinaci a klesá elektronová hustota. **Starkův jev** je opět hlavní příčinou rozšíření čar.
- Vliv **Dopplerova rozšíření** spektrální čáry je třeba zkoumat pro dané plazma individuálně a **ve většině případů je zanedbatelný**. Proto v části věnované výpočtům elektronové hustoty budeme uvažovat pouze Starkův jev.



Výpočet teploty a elektronové hustoty LIBS plazmatu – Metody výpočtu teplot

Boltzmannova metoda

- Boltzmannův vztah pro poměr populací dvou energetických hladin E_1 a E_2 v termodynamické rovnováze při teplotě T má

tvar:
$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-(E_2-E_1)/kT}.$$

- Je obvyklé vztáhnout populaci libovolného stavu N_j k celkové populaci N , takže

$$N_j = \frac{N}{Z} g_j e^{-E_j/kT},$$

- kde Z je partiční funkce, g je statistická váha a E_j je energie příslušného stavu.

Výpočet teploty a elektronové hustoty LIBS plazmatu – Metody výpočtu teplot

Boltzmannova metoda

- V případě, že **dvě spektrální čáry jsou ze stejného ionizačního stavu**, jsou obě partiční funkce totožné. Stejně tak jsou si rovny populace v základních stavech. Z Boltzmannova vztahu dostaneme nejstarší metodu k měření excitační teploty

$$kT = (E_2 - E_1) \ln \left(\frac{I_1 \lambda_1^3 g_2 f_2}{I_2 \lambda_2^3 g_1 f_1} \right),$$

kde f je intenzita oscilátoru. Ze vztahu je zřejmé, že přesnost měření teploty závisí na rozdílu energií stavů. Je proto žádoucí, aby tento rozdíl byl nejméně 1 eV.

Výpočet teploty a elektronové hustoty LIBS plazmatu – Metody výpočtu teplot

Boltzmannova závislost

Pro intenzitu spektrální čáry platí:

$$I = \frac{hc g A N}{4\pi \lambda Z} e^{\left(-\frac{E_j}{kT_e}\right)}, \text{ po zlogaritmování } \ln\left(\frac{I \lambda}{A g}\right) = \frac{-E}{kT_e} + \ln\left(\frac{hc N}{4\pi Z}\right)$$

Pro daný prvek je poslední člen předchozího vztahu konstantní. Pokud máme k dispozici **více než dvě spektrální čáry stejného prvku**, dostáváme rovnici přímky. Z její směrnice je možné určit excitační teplotu (tzv. Boltzmannova závislost).

ADRIAN, R.S. WATSON, J.: J. Phys D:Applied Phys. **17**, 1984, 1915-1917.

Výpočet teploty a elektronové hustoty LIBS plazmatu – Metody výpočtu teplot

Sahova rovnice

Pro konkrétní výpočty iontové teploty dosazením Boltzmannova vztahu do Sahovy rovnice dostáváme Sahovu-Boltzmannovu rovnici:

$$\frac{I_{ion}}{I_{atom}} = \frac{4,83 \cdot 10^{15}}{N_e} \left(\frac{gA}{\lambda} \right)_{ion} \left(\frac{\lambda}{gA} \right)_{atom} T_{ion}^{\frac{3}{2}} \exp \left[\frac{-(V^+ + E_{ion} - E_{atom})}{kT_{ion}} \right].$$

K výpočtu iontové teploty podle tohoto vztahu je zapotřebí znalost intenzit **dvou spektrálních čar v různém stavu ionizace** a **elektronové hustoty**.

THORNE, A.P.: *Spectrophysics*. Chapman and Hall. London 1988.

Výpočet teploty LIBS plazmatu

- Dvě spektrální čáry ze stejného ionizačního stavu → Boltzmanův vztah.
- Více než dvě spektrální čáry stejného prvku → Boltzmannova závislost (směrnice přímky).
- Výpočet iontové teploty → Sahova-Boltzmannova rovnice (dvě spektrální čáry v různém stavu ionizace a elektronová hustota).

Výpočet elektronové hustoty N_e LIBS plazmatu

Lineární / Kvadratický Starkův jev

- Pro spektrální čáry rozšířené lineárním Starkovým jevem platí:

$$N_e = C(N_e, T) \Delta\lambda_{Stark}^{\frac{3}{2}},$$

kde hodnoty C jsou tabelovány. Přesnost výpočtu elektronové hustoty je pro H(beta) čáru 5%. **Pološířka** $\Delta\lambda$ dané H čáry se určuje výpočtem ze získaných spekter. Je určena konvolucí rozšíření spektrální čáry aparaturou (lze nahradit Lorentzovým průběhem) a rozšíření vzniklého lineárním Starkovým jevem.

VODÍK !

Výpočet elektronové hustoty N_e LIBS plazmatu

- Pro spektrální čáry rozšířené kvadratickým Starkovým jevem platí pro pološířku spektrální čáry vztah :

$$\Delta\lambda_{1/2} \approx 2 \left[1 + 1,75 \cdot 10^{-4} N_e^{\frac{1}{4}} \alpha \left(1 - 0,68 N_e^{\frac{1}{6}} T^{-\frac{1}{2}} \right) \right] \cdot 10^{-16} w N_e,$$

ze kterého lze spočítat elektronovou hustotu. Druhý člen v hranaté závorce (příspěvek od rozšíření ionty) je velmi malý. Jeho hodnota je menší než 2%, a proto se většinou při výpočtech neuvažuje. Závislost na teplotě je zanedbatelná. Parametry w a α jsou tabelované pro řadu prvků.

$$\Delta\lambda_{FWHM} \approx 2 \times 10^{-17} w N_e$$

GRIEM, H.R.: *Plasma Spectroscopy*. McGraw-Hill, New York, 1964.

LTE

- Metoda LIBS využívá platnosti lokální termodynamické rovnováhy - LTE (Local Thermal Equilibrium), což je postačující k popisu lokalizované oblasti plazmatu v daném pozorovacím čase. Stav LTE je v literatuře popsán takto: stav, ve kterém všechny distribuční funkce jsou dány Boltzmannovým rozdělením – T v Maxwellově-Boltzmannově vztahu pro rychlost je rovné T v Boltzmannově vztahu a to je rovné T v Sahaově rovnici. Jednoduché kritérium pro platnost LTE:

$$N_e > 1,6 \cdot 10^{12} \sqrt{T} (\delta E)^3$$

- kde δE je rozdíl energií mezi dvěma možnými stavy. Toto kritérium předpokládá znalost teploty plazmatu a elektronové hustoty.

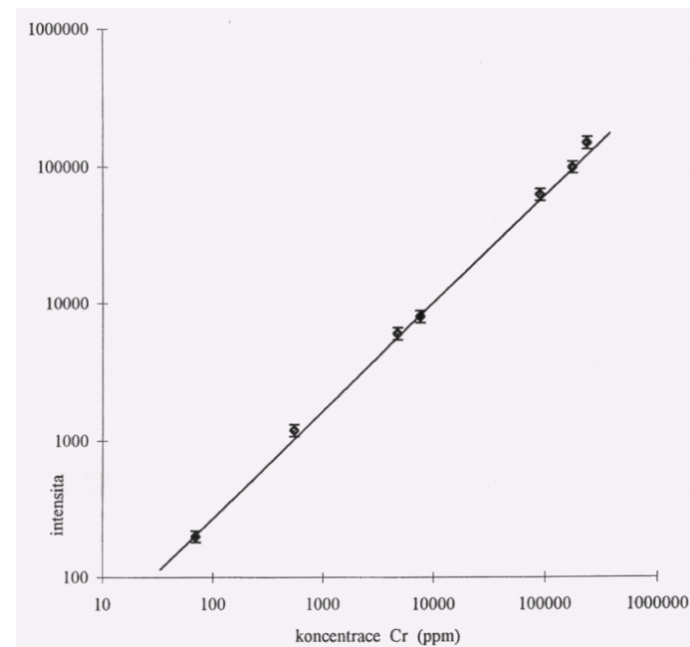
Kalibrace

- LIBS **není absolutní metoda**. Vyžaduje **standardní vzorky** o známém složení pro srovnání a pozdější analýzu "neznámého" vzorku. Emisní čáry z těchto standardů jsou použity k sestrojení kalibračních křivek.
- K sestrojení těchto křivek se zpravidla využívá intenzity pečlivě vybrané spektrální čáry prvku o největším procentuálním zastoupení (**referenční čára**) a jejího poměru k intenzitě spektrální čáry prvku (**kalibrační čára**) o menším procentuálním zastoupení.
- Pro poměr intenzit spektrálních čar (který je prakticky nezávislý na teplotě) kalibrovaného prvku (index 1) a referenčního prvku (index 2) dostáváme:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{N_1 g_1 A_1 Z_2 \lambda_2}{N_2 g_2 A_2 Z_1 \lambda_1} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT_e}\right)$$

Kalibrace

- Pokud je na vertikální osu vynesena **poměr spektrálních čar** a na osu horizontální **koncentrace kalibrovaného prvku**, dostáváme kalibrační křivku. (Je nutné provést i vnitřní standardizaci, podle které je proveden výběr referenčního prvku k sestrojení kalibračních křivek.)
- Podle kalibračních křivek je možné nalézt obsah prvku v neznámém vzorku.
- Celý proces vyhodnocování je extrémně rychlý a automatizuje se počítačem. Z těchto důvodů metodu LIBS můžeme považovat za **metodu reálného času**. Známe-li kalibrační křivky i pro jiné prvky, pak může být provedena **kompletní materiálová analýza** vzorku.



Kalibrační křivka Cr v oceli

DRUHÁ ČÁST

LIBS experimenty

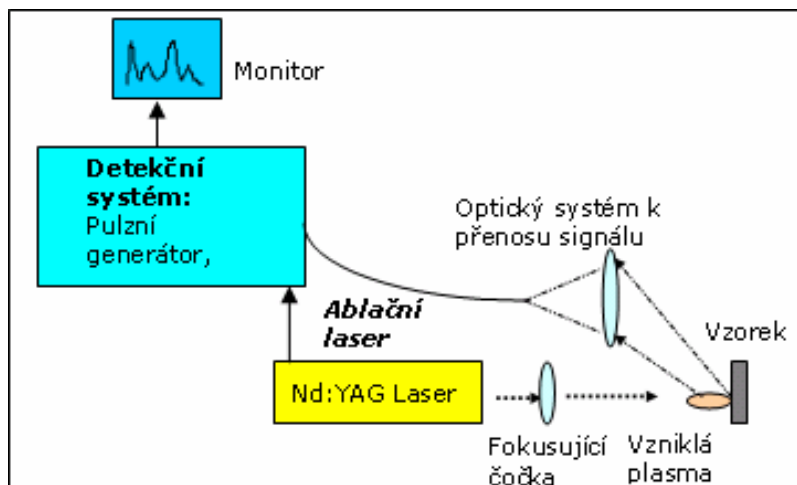
LIBS aparatura

Určení parametru plazmatu u kapalných a pevných látek

Popis LIFS

LIBS + LIF

LIBS aparatura

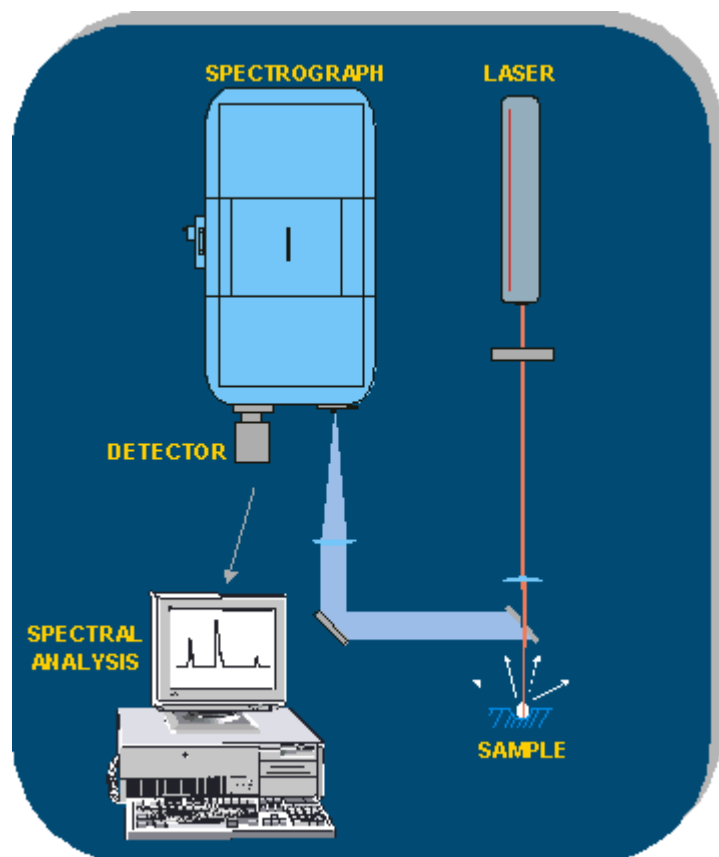


Existují tři hlavní části:

- laser (Q-switched Nd: YAG);
- systém optických vláken;
- sestava pro spektrální analýzu.

- po rozkladu světla na mřížce spektroskopu je světlo detekováno fotodiodami.
- Otevírání a zavírání závěrky vstupu signálu na fotodiody (pozorovací okno) je řízeno detekční aparaturou spojenou s počítačem. Otevření závěrky je zpožděno o předem zvolený čas (zpoždění) od dopadu laserového pulzu na vzorek.

LIBS aparatura

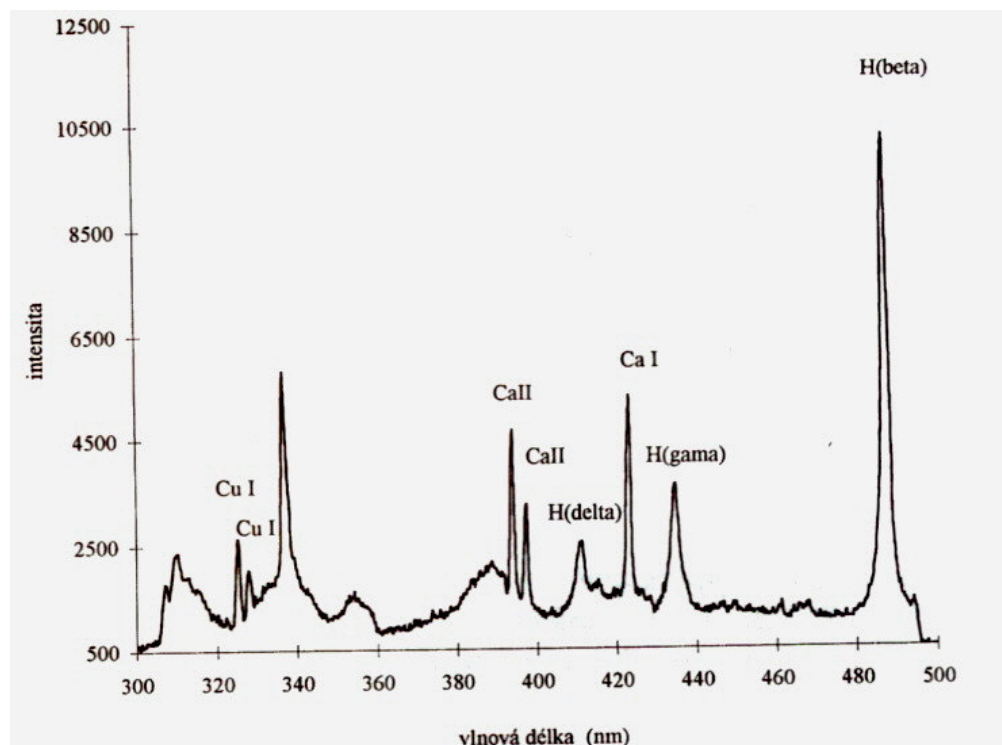
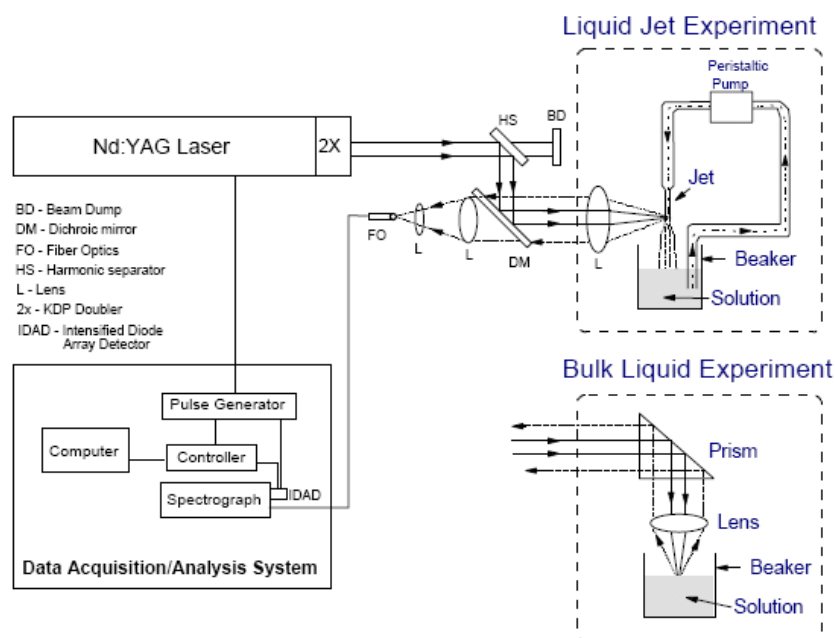


<http://www.imi.cnrc-nrc.gc.ca/>

- Pro získání vhodného poměru signál/šum se zaznamenávají emise řádově od desítek do stovek pulzů (z jednoho místa na povrchu vzorku).
- Takový záznam spektra obvykle trvá řádově jednotky až desítky sekund. Okamžitě poté je možné určit zastoupení jednotlivých prvků ve vzorku nebo pomocí kalibračních křivek jejich procentuální zastoupení.

- laser (Q-switched Nd: YAG);
- (systém optických vláken);
- sestava pro spektrální analýzu.

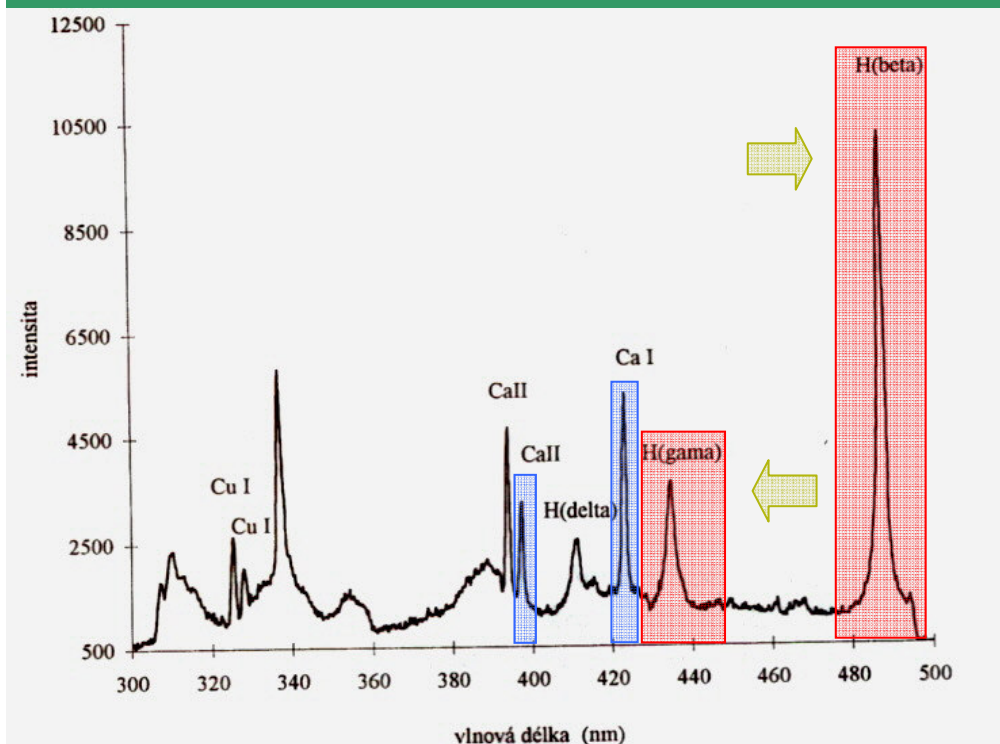
Určení parametrů plazmatu u kapalných a pevných látek – experimenty s kapalnou fází



<http://sti.srs.gov/fulltext/ms2000592/ms2000592.pdf>

- Na obrázku je spektrum získané z kapalně fáze v čase 1,5 μ s po dopadu laserového pulsu. Spektrum bylo podrobena dalšímu zkoumání a to se zřetelem na výpočet hustoty elektronů N_e , iontové teploty T_{ion} a excitační teploty T_{exc} .

Určení parametrů plazmatu u kapalných a pevných látek – experimenty s kapalnou fází

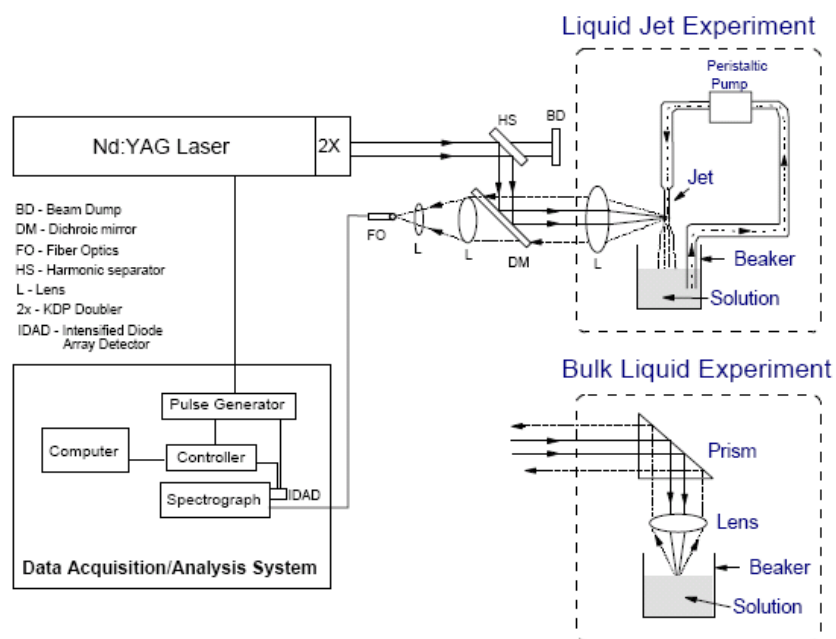


- K určení N_e byly použity spektrální čáry H (beta, gama). Tyto spektrální čáry podléhají lineárnímu Starkovu jevu, proto lze jejich tvar nahradit Lorentzovým průběhem a z něj, po provedené dekonvoluci, určit pološířku spektrální čáry pro určení N_e . ($N_e = 1,12 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$).

- Iontovou teplotu plazmatu je možné určit z poměru intenzit ionizované a neutrální čáry pro stejný prvek (Ca II - 393,4nm, Ca I - 422,7nm) a ze znalosti N_e . Je nutné použít Sahova-Boltzmannova vztahu.
- Excitační teplota byla stanovena podle Boltzmannovy metody. Použity byly intenzity spektrálních čar H (beta) a H (gama). ($T_{\text{exc}} \approx T_{\text{ion}} \approx 6700 \text{ K}$)

Určení parametrů plazmatu u kapalných a pevných látek – experimenty s kapalnou fází

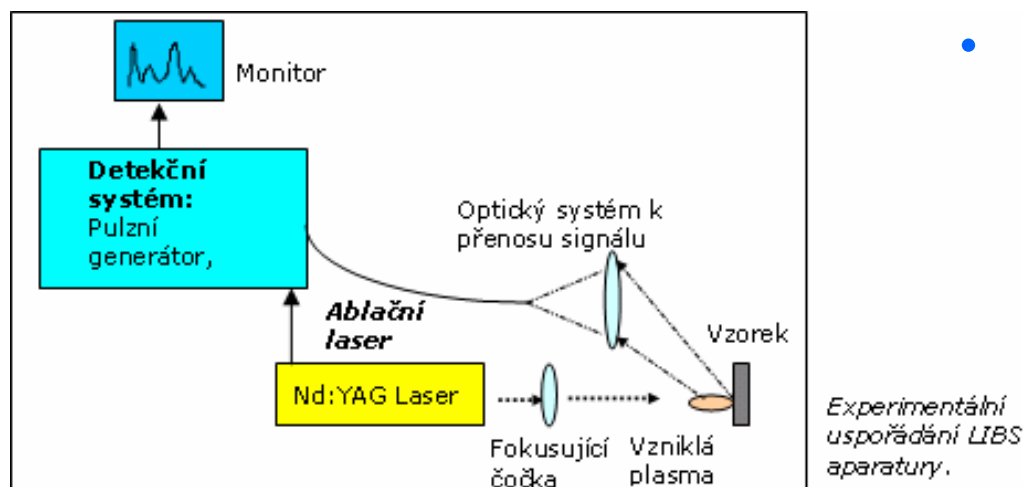
Typické detekční limity



<http://sti.srs.gov/fulltext/ms2000592/ms2000592.pdf>

Element	Wavelength (nm)	LOD ($\mu\text{g/ml}$)
Cr	425.4	0.4
Mg	279.55	0.1
Mn	403.076	0.7

Určení parametrů plazmatu u kapalných a pevných látek – experimenty s pevnou fází



- Elektronovou hustotu plazmatu ze vzorku pevné fáze můžeme určit použitím standardních vzorků Al.

- Starkovo rozšíření čar pro Al již není lineární, ale **kvadratické**. Pro výpočty elektronové hustoty je nutné použít rovnici pro **kvadratický Starkův jev**.
- Při zpoždění 1,5 ms byla elektronová hustota určena na $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (pro spektrální čáru Al na 281,6 nm).

Určení parametrů plazmatu u kapalných a pevných látek – experimenty s pevnou fází

- Excitační teploty byly vypočítány pro vzorky pevné fáze obsahující Al a Cu s použitím následujících přechodů - Al II (281,61 nm a 466,30 nm, $\Delta E = 1,44$ eV) a Cu I (470,46 nm a 510,55 nm, $\Delta E = 3.92$ eV), kde ΔE je rozdíl horních energiových stavů pro dané spektrální čáry.
- Výpočty byly provedeny podle Boltzmannovy metody pro dvě spektrální čáry a pro přechody, které nejsou ze základního stavu (nerezonanční). Pro vzorek obsahující Al byla určena teplota 13 860 K a pro vzorek obsahující Cu 11 994 K.
- Pokud provedeme srovnání s hodnotami pro elektronovou hustotu a teplotu s experimenty prováděnými s kapalnou fází (kde pro stejné zpoždění jsou hodnoty $N_e = 1,12 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a $T_{\text{exe}} \approx T_{\text{ion}} \approx 6700 \text{ K}$), je patrné, že hodnoty získané z pevné fáze jsou vyšší.

LTE v plazmatu

- Pro dané plazma bylo kritérium pro platnost LTE splněno (při experimentech s kapalnou i pevnou fází) – prověřena **podmínka pro LTE**.

$$N_e > 1,6 \cdot 10^{12} \sqrt{T} (\delta E)^3$$

- Společně s tímto závěrem a se znalostí průběhu excitačních a iontových teplot (**které jsou shodné**), byla shledána platnost LTE v daném experimentu pro **časy delší než 1 μs**.
- Požadavek na platnost LTE je kladen z hlediska přesného určení kalibračních křivek společně s důkladnou znalostí časového rozvoje kalibrovaných prvků (tzv. internal standardization).

LIFS

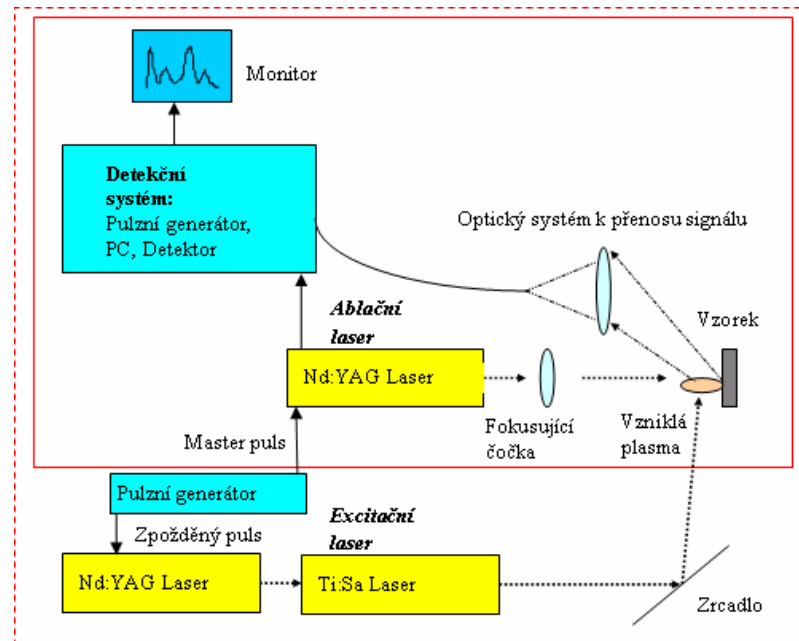
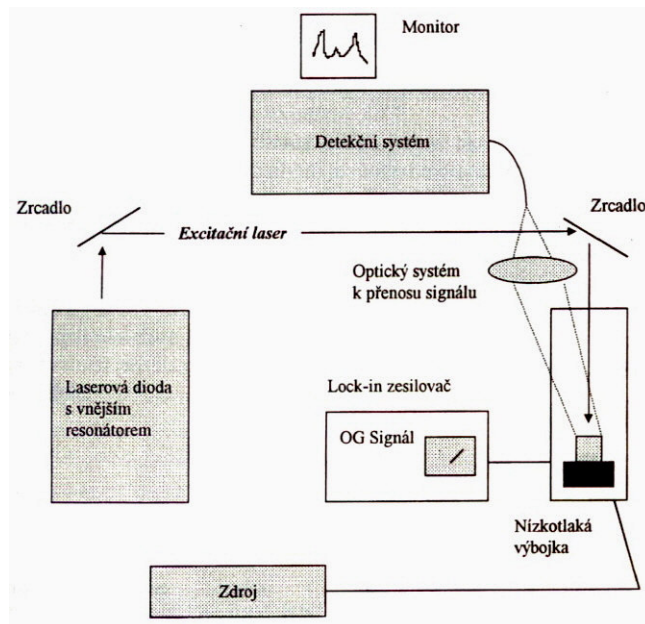
Laser Induced Fluorescence Spectroscopy – LIFS (Laser Induced Fluorescence – LIF)

Základní myšlenka

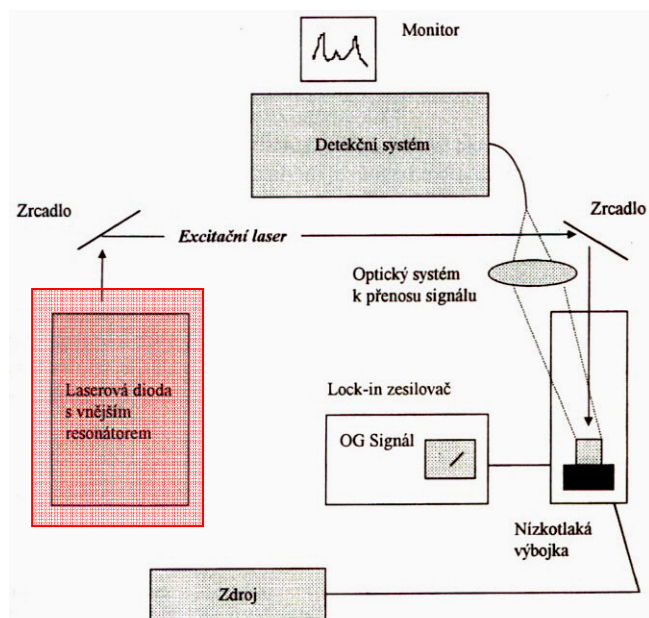
- Velmi **nízkých detekčních limitů** můžeme dosáhnout, pokud jsou atomy daného prvku v již vytvořeném plazmatu excitovány kontinuálním či pulzním laserem.
- Předpokládáme-li saturaci rezonanční hladiny, pak počet fotonů emitovaných jedním atomem závisí na poměru ozařovacího času Δt_R a doby trvání přechodu rezonanční hladiny τ_R . Jeden atom (např. Na), procházející rychlostí asi $3 \cdot 10^4 \text{ cm s}^{-1}$ svazkem kontinuálního laseru o průměru 0,3 cm naladěného na D čáru, vykoná kolem 300 excitačně-fluorescenčních cyklů.
- Tento hrubý odhad ukazuje schopnost detekovat i jednotlivé atomy - samozřejmě **pouze v ideálních podmínkách** - aparatura je umístěná ve vakuu, tedy bez příměsových prvků, a je použit kontinuální laser.

LIFS

- V **praxi** jsou však detekční limity mnohem větší. Jedním z důvodů je použití pulzních laserů pro excitaci vybraného přechodu. Pokud vezmeme v úvahu hodnoty pro Na a typickou délku pulzu Nd:YAG laseru 10 ns, tak jednou excitovaný Na atom může emitovat pouze jeden foton. Dalším faktorem snižujícím detekční limity je nízká frekvence pulzů Nd:YAG laseru, která je typicky rovna 10-20 Hz. To znamená, že je excitován pouze malý počet atomů.



LIFS – Příklad Experimentu s kontinuálním laserem



Příklad sestavy pro experimenty s kontinuálními lasery

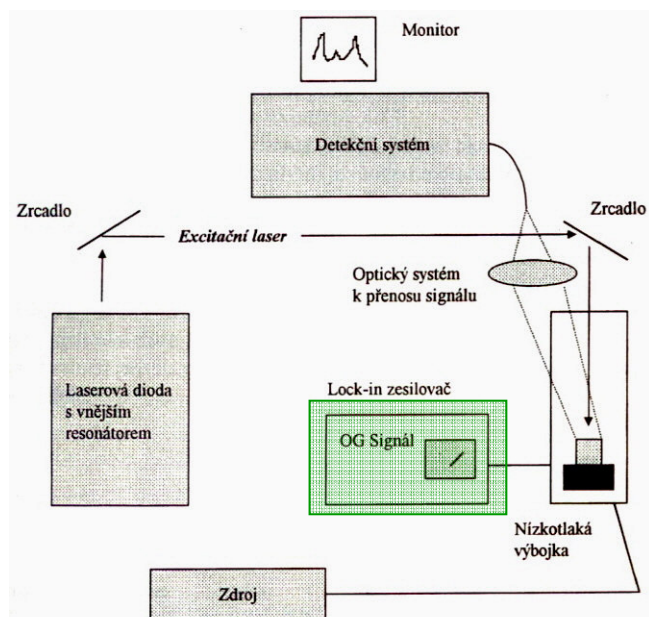
- Zdroj: **Laserová dioda** s vnějším rezonátorem ECU 200 I s vlnovou délkou 685 nm. Laditelnost laseru je možná v rozmezí **± 8 nm**.
- Laserový systém umožňuje naladění vlnových délek vhodných k pozorování LIF signálu v nízkotlaké výbojce obsahující Sr.

- Pro experimenty byl použit tripletový přechod z hladiny 6^3S_1 na hladiny $5^3P_{0,1,2}$ (679,1 nm; 687,8 nm a 707,0 nm).
- V experimentech je nezbytné naladit laser **přesně do resonance s předem vybranou spektrální čarou** - excitační čára.
- Účinkem laserového záření je vyvolán přechod ze základního stavu s energií E_1 do stavu s energií E_2 .

LIFS – Příklad Experimentu s kontinuálním laserem

- Přejchod do základního stavu je **rezonančním přechodem**. Avšak tento transfer energie z hlediska spektroskopických měření je **velmi obtížné pozorovat**. Dochází k **značnému rozptylu laserového záření** (*u nízkotlaké výbojky na vnějším skleněném obalu a u vzorků pevné fáze na jejich povrchu*), což velmi znesnadňuje měření intenzity přechodu na rezonanční čáře.
- Je vždy žádoucí nalézt takové stavy, ze kterých atom přechází nezářivě do nižších stavů, z nichž je další přechod doprovázen zářením. To znamená, že **zářivý přechod je pozorován na spektrálních čarách s jinými vlnovými délkami než je excitační čára**. Jejich intenzitu, neovlivněnou rozptýleným zářením laseru, lze velmi pohodlně měřit a vyhodnocovat.
- *Příklad:* Pro experimenty s nízkotlakou výbojkou, obsahující Sr, byla **excitována** spektrální čára na vlnové délce **679,1 nm** a zářivý LIF **přechod** byl **pozorován na vlnové délce 687,8 nm**.

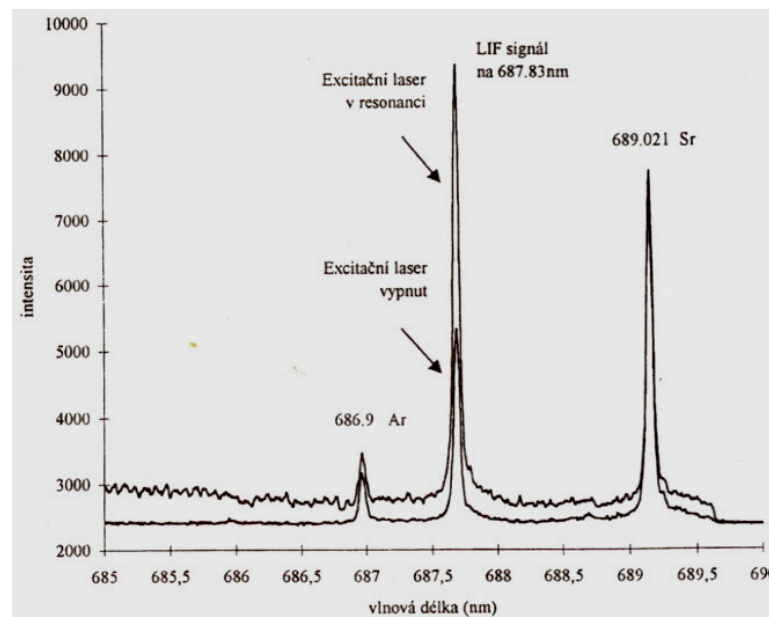
LIFS – Příklad Experimentu s kontinuálním laserem, detekce signálu



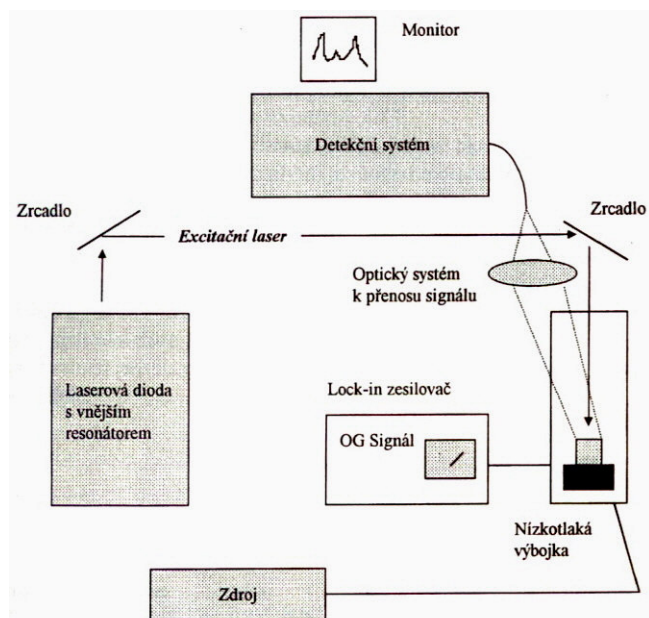
Příklad sestavy pro experimenty s kontinuálními lasery

- LIF odezva na spektrální čáře 687,8 nm na laserový svazek naladěný na 679,1 nm.

- K naladění laseru přesně na excitační čáru může být použito pozorování **OG** (Opto-galvanic) **signálu**. Pomocí speciálního zesilovače pozorujeme pro laserový svazek, který je v resonanci s excitační čarou, maximální opto-galvanický signál.



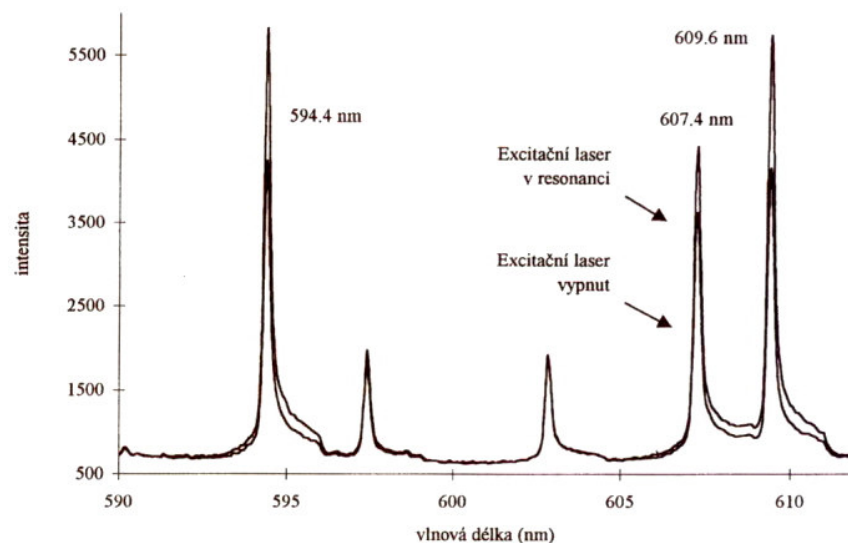
LIFS – Příklad Experimentu s kontinuálním laserem – neon



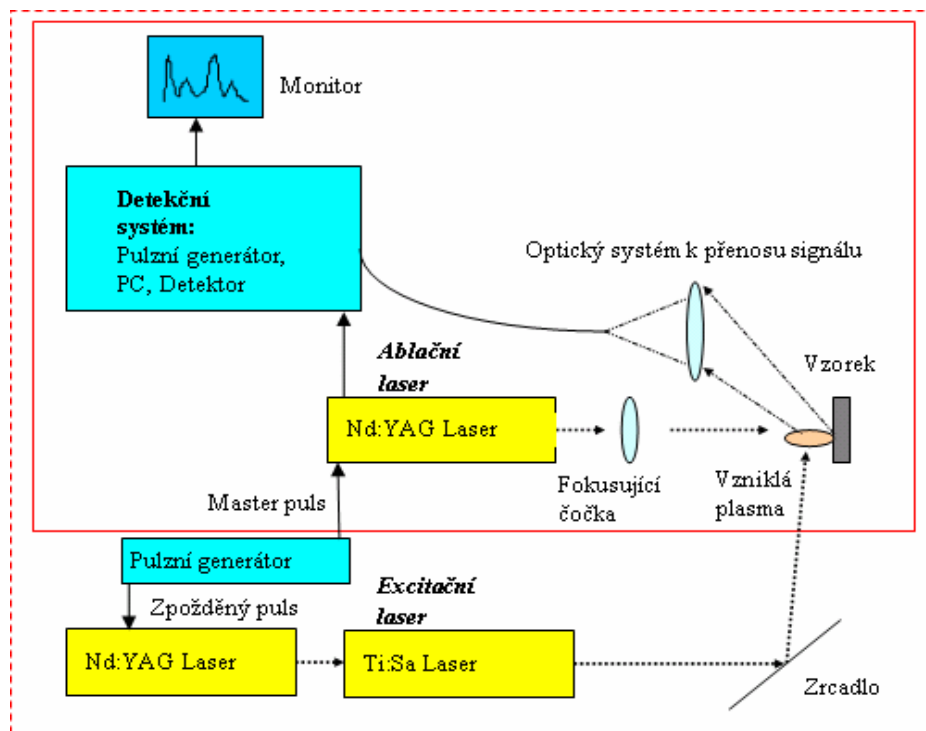
Příklad sestavy pro experimenty s kontinuálními lasery

- Silná LIF odezva spektrálních čar na 594,4 nm; 607,4 nm a 609,6 nm ($3p^3P^0 - 3s^3D$).

- V dalších experimentech byla sledována LIF odezva pro přechody Ne v nízkotlaké výbojce, kde hlavním prvkem bylo Fe a Ne jako nárazníkový plyn. V tomto experimentu laserová dioda (Phillips CQL 800) byla, pomocí aparatury Seastar, teplotně naladěna na přechod v Ne (667,7 nm; $3p^3P^0 - 3s^3D$).



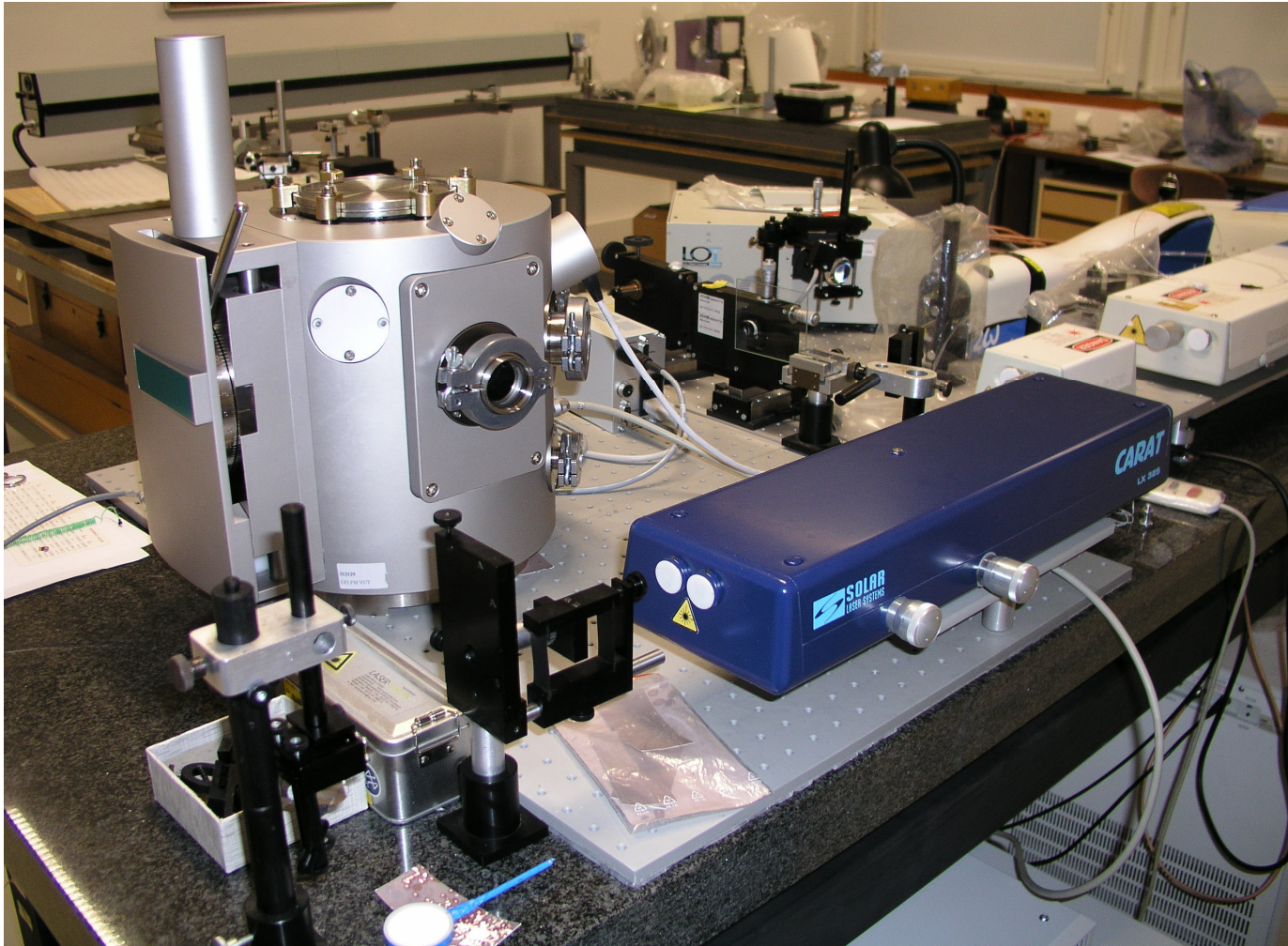
LIBS+LIFS



Sestava LIBS + LIFS

- Spojení metod **LIBS** a **LIFS** zachovává výhodu LIBS, tzn. **mobilní detekci** prvků, a přidává **zvýšenou detekční schopnost** pro spektrální analýzu. Jako excitační laser byl použit Ti:Sapphire laser.

LIBS+LIFS

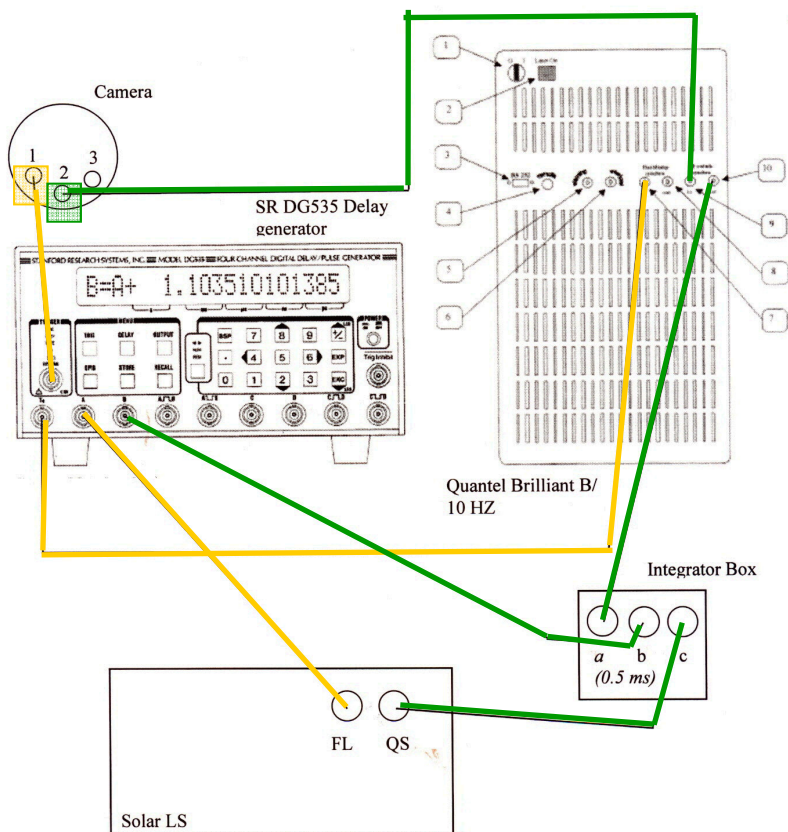


LIBS+LIFS - časování

- Synchronizace dvou laserů – nastavení energií jednotlivých pulzů (FL + QS) a zpoždění mezi jednotlivými laserovými pulzy.
- FL opakovací frekvence 10 (20) Hz.
- Nastavění detekčního okna (zpoždění, délka) – LIBS+LIFS.
 - Dvě možnosti – všechno řídí kamera nebo všechno řídí pulzní generátor.

LIBS+LIFS – časování / příklad

Synchronization of Quantel Brilliant B and Solar LS lasers



Synchronization of Quantel Brilliant B and Solar LS lasers

Flashlamps:

- Signal 1 from the camera starts the SR DG535 (External Trigger) (repetition rate 10 Hz).
- The signal T_0 ($T_0 = 1 + \text{internal delay} < 85 \text{ ns}$) of the SR DG535 starts the Flashlamp of the Quantel Brilliant laser (7) (repetition rate 10 Hz).
- The signal A of the SR DG535 starts the Flashlamp of the Solar LS laser (FL).

Q-switches:

- Signal 2 from the camera starts the Q-switch of the Quantel Brilliant (9). The delay between 1 ($\sim T_0$) and 2 is set by the control program of the camera ($= 240 \mu\text{s}$ for the maximum energy of Quantel and $\sim 480 \mu\text{s}$ for the minimum energy).
- Signal (10) of the Quantel Brilliant is connected to the input a of the integrator box.
- Signal B of the SR DG535 is connected to the input b of the integrator box. The delay between channels A and B of the SR DG535 (delay between FL and QS of Solar LS) is set between $\sim 130 \mu\text{s}$ for maximum energy and $\sim 330 \mu\text{s}$ for minimum energy. The output signal c of the integrator is logical 1 (TTL – 4V) if a AND b are 1 (in order to trigger the Q-switch of the Solar LS only when the Q-switch of Quantel Brilliant is triggered as well). The input signal a on the integrator box is extended to $500 \mu\text{s}$.
- The Q-switch of the Solar LS (QS) is triggered by the output signal of the integrator c.

Example:

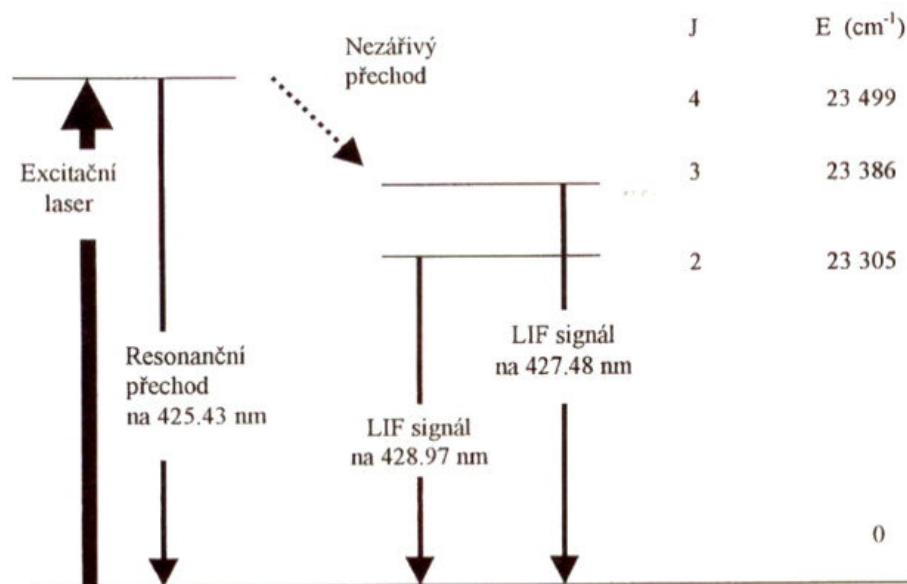
2 laser pulses with a maximum energy with a delay $\sim 10 \mu\text{s}$ between them:

Delay between 1 and 2 (camera): $240 \mu\text{s}$

Delay t_B between outputs A and B of SR DG535: $130 \mu\text{s}$

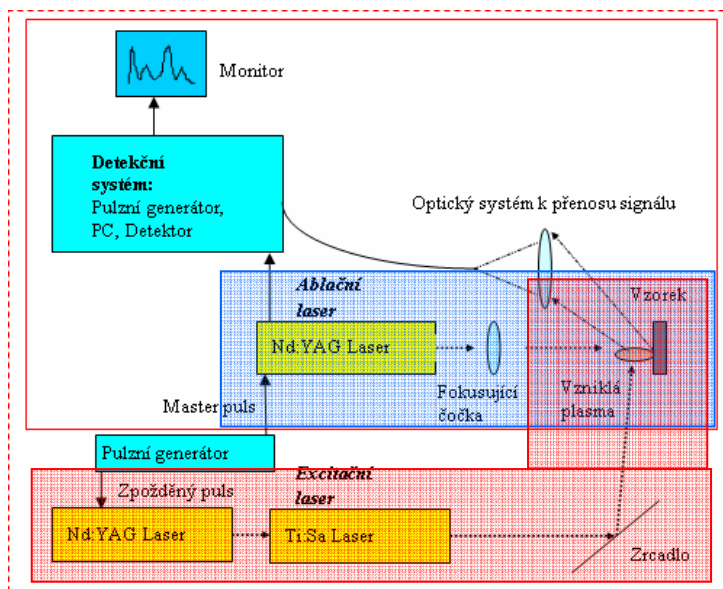
Delay t_A between outputs T_0 and A of SR DG535: $(240 - 130 + 10) \mu\text{s} = 120 \mu\text{s}$

LIBS+LIFS - využití při atmosférických podmínkách – detekce obsahu Cr



- Byly sledovány odezvy a prováděna kalibrace LIF signálu za normálních **atmosferických podmínek**.
- Prvkem pevné fáze, vybraným k experimentům, byl chrom a to z následujících důvodů:
- Má **vhodné rezonanční přechody** na 425,4 nm; 427,4 nm a 428,9 nm.
- Je **důležitým prvkem v řadě průmyslových aplikací**, takže detekce nízkých koncentrací je velmi žádoucí.

LIBS+LIFS - detekce Cr, EXPERIMENT



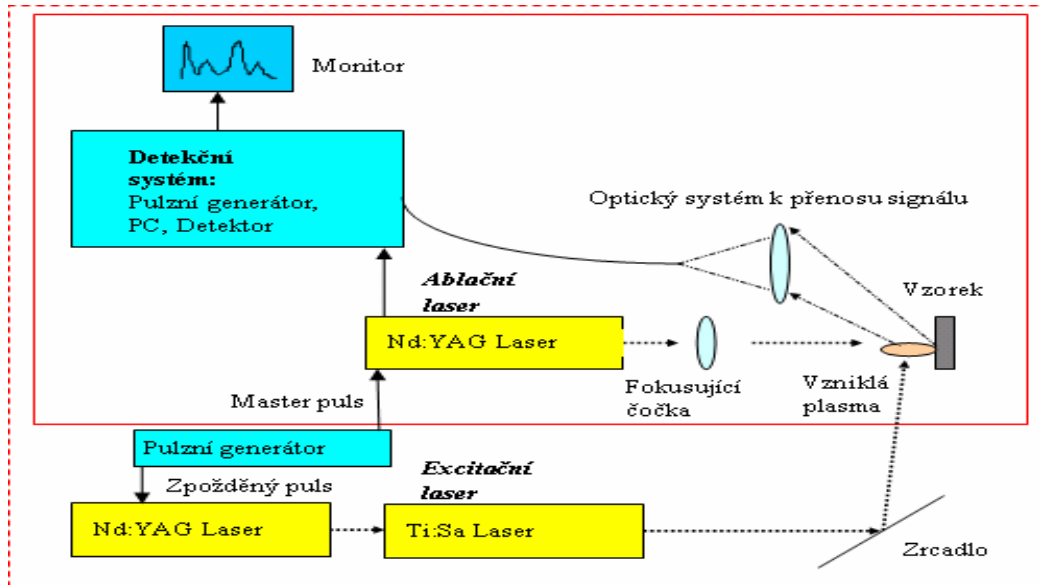
Sestava LIBS + LIFS

V experimentech na rezonančních přechodech v Cr a $^7\text{S}_3$ do stavů $z^7\text{P}_{2,3,4}^0$ (425,4 nm; 427,4 nm a 428,9 nm) byla **fundamentální vlnová** délka excitačního Ti:Sapphire laseru naladěná na rozsah od **849 nm do 852 nm**.

V dalším kroku byl **instalován modul generátoru druhé harmonické** tak, aby bylo možné ladění na přechody v chromu.

- Dopadem pulzu Nd:YAG laseru (Quantel Ltd. - frekvence pulzů 20 Hz, vlnová délka 1064 nm) na vzorek pevné fáze bylo **vytvořeno (LIBS) plazma**.
- Od okamžiku, kdy dopadne pulz z ablačního laseru na vzorek, **synchronizační aparatura "čeká"** předem specifikovanou dobu.
- Po tomto zpoždění je **pulz z excitačního laseru** směřován do rychle expandujícího plazmatu na povrchu vzorku. Synchronizace je zabezpečena pulzním generátorem.

LIBS+LIFS - detekce Cr, EXPERIMENT



Sestava LIBS + LIFS

- Ke kontrole rezonance vlnové délky Ti:Sapphire laseru s rezonančním přechodem v Cr (na 425,43 nm) byl použit následující postup:
- vzorek s vysokým obsahem Cr - 24 %;
- laserový svazek z excitačního laseru byl laděn v extrémě malých krocích kolem rezonančního přechodu chromu na 425,43 nm dokud se na monitoru neobjevil silný LIF signál pro zbývající dva přechody na 427,48 nm a 428,97 nm.

LIBS+LIFS - detekce Cr. Parametrické studie LIF signálu.

Pokud je excitační laser v rezonanci, je nutné provést parametrickou studii faktorů, ovlivňujících intenzitu pozorovaného LIF signálu. Experimentální hodnoty zkoumaných parametrů se měnily v rozmezí:

- Zpoždění mezi ablačním a excitačním laserem (5-35 μs).
- Energie pulzu pro excitační laser (2-4 mJ) a ablační laser (10-20 mJ).
- Vzdálenost svazku vycházejícího z excitačního laseru nad povrchem vzorku (0-15 mm).
- Úhel, pod kterým svazek z excitačního laseru dopadá na vzorek (0-45 stupňů).
- Tvar a rozměry plazmatu závisující na čočkách fokusujících ablační svazek (čočky s ohniskovými vzdálenostmi 10, 13 a 15 cm).

Optimum pro pozorovací okno, které musí být otevřeno ihned po vyslání pulzu z excitačního laseru, bylo experimentálně určeno na 0,4 μs . Při delším otevření by krátce trvající LIF signál zanikl v šumu, protože doba života hladin $z^7\text{P}^0_{2,3,4}$ je velmi krátká ($\approx 32 \text{ ns}$).

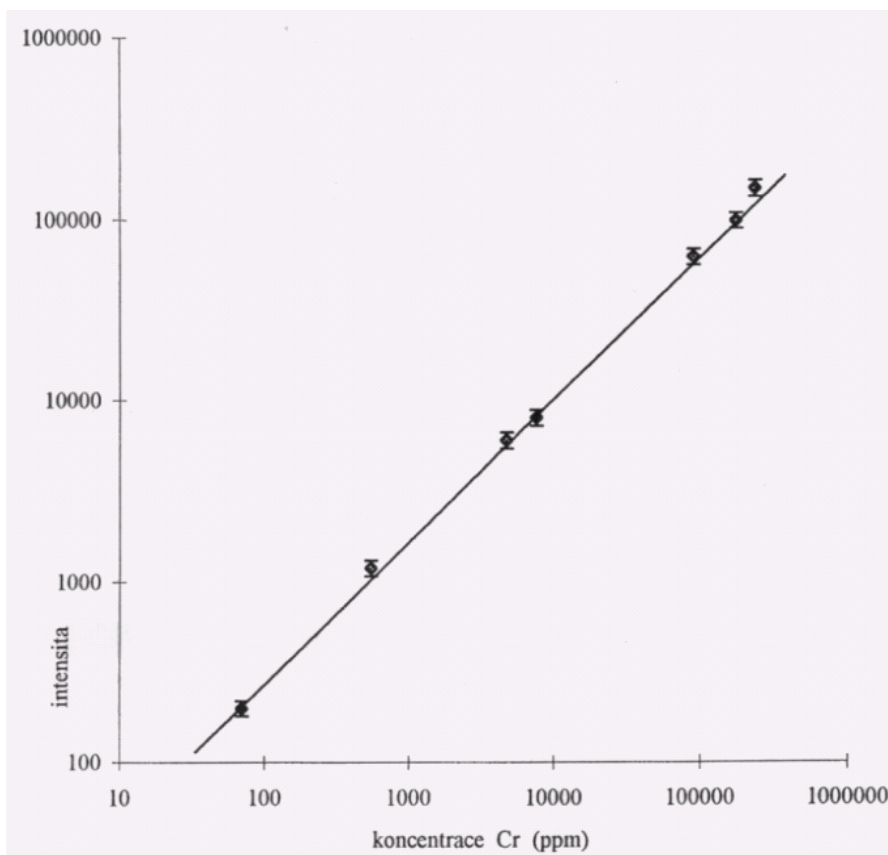
Poznámka: Synchronizace samozřejmě odpadá při použití kontinuálních laserů.

LIBS+LIFS - detekce Cr. Experimentální parametry pro kalibrační křivku .

Po provedené parametrické studie byly nalezeny optimální hodnoty všech parametrů uvedených v předešlém odstavci:

- Zpoždění mezi ablačním a excitačním laserem (28 μ s).
- Energie pulzu pro excitační laser (4 mJ) a ablační laser (15 mJ).
- Vzdálenost svazku vycházejícího z excitačního laseru nad povrchem vzorku (5 mm).
- Úhel, pod kterým svazek z excitačního laseru dopadá na vzorek (rovnoběžně s povrchem).
- Tvar a rozměry plazmatu závisující na čočkách fokusujících ablační svazek (čočky s ohniskovými vzdálenostem 15 cm).

LIBS+LIFS - detekce Cr. Experimentální parametry pro kalibrační křivku .



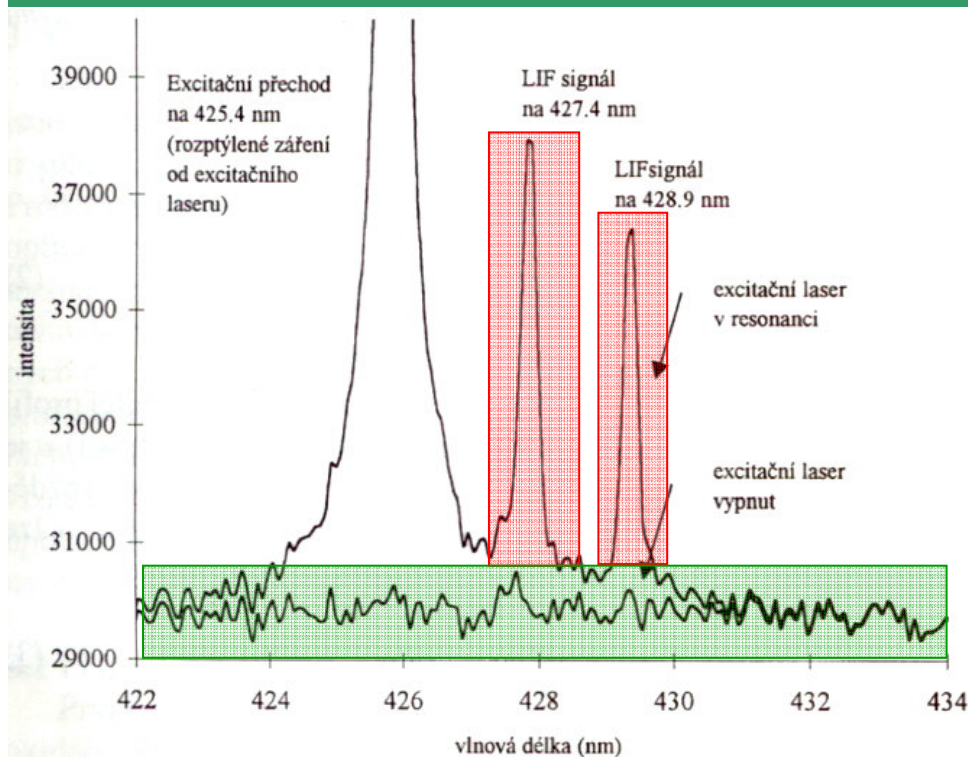
Kalibrační křivka Cr v oceli

Optimální parametry, při nichž je odezva LIF signálu největší, byly v dalších experimentech použity k sestrojení **kalibrační křivky**.

Byly použity vzorky (Bureau of Analysed Samples Ltd., Middlesborough, England) o koncentracích: 23,8 %; 17,6 %; 9,1 %; 0,77 %; 0,48 %; 0,055 % a 0,007 %.

Z grafu je zřejmé, že po pečlivé optimalizaci parametrů, ovlivňujících intenzitu LIF signálu, **je možné sestrojit kalibrační křivku i za normálního tlaku vzduchu a bez nárazníkového plynu**. Z kalibrační křivky byl určen **detekční limit 5 ppm**.

LIBS+LIFS - detekce Cr. LIF signál.



Z dalšího grafu je zřejmé, že **bez použití excitačního laseru** (pouze LIBS signál) **nejsou spektrální čáry chromu viditelné**.

S excitačním laserem naladěným na přechod 425,43 nm je vidět silný LIF signál, který se objevil na přechodech **427,48 nm** a **428,97 nm** (použitý vzorek obsahoval 0,48 % chromu, všechny experimentální parametry byly stejné jako pro kalibrační křivku).