



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

HLOUBKOVÉ PROFILOVÁNÍ METODOU SPEKTROMETRIE LASEREM BUZENÉHO MIKROPLAZMATU

DEPTH PROFILING USING LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY METHOD

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lukáš Průcha

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Pořízka, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Lukáš Průcha**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Pořízka, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

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

Hlubkové profilování metodou spektrometrie laserem buzeného mikroplazmatu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Spektrometrie laserem buzeného mikroplazmatu je metoda umožňující provést víceprvkovou analýzu povrchu vzorků s krátkou dobou odezvy a zároveň jemným prostorovým rozlišením. Při analýze po jednotlivých vrstvách je možné získat informaci o rozložení prvků v objemu daného vzorku. Tato metoda tedy umožňuje zobrazení chemického složení ve 3D.

Cíle diplomové práce:

- 1) Literární rešerše.
- 2) Optimalizovat prostorové rozlišení pro mapování.
- 3) Testovat a optimalizovat jednotlivé přístupy k hlubkovému profilování.
- 4) Provést měření pomocí potenciálních komplementárních a referenčních metod.

Seznam literatury:

A. W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter, Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Fundamentals and Applications. Cambridge University Press, Cambridge, MA, 2006.

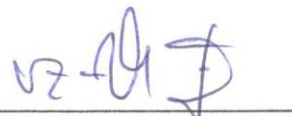
R. Noll, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Fundamentals and Application. Springer Berlin Heidelberg 2012.

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

V Brně, dne 18. 11. 2015



prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu



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

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá použitím spektroskopie laserem buzeného mikroplazmatu (LIBS) pro hloubkové profilování a 3D mapování pozinkované oceli, používané v automobilovém průmyslu. Před vytvořením výsledných hloubkových map a hloubkových profilů byla provedena důkladná optimalizace experimentu. V této práci bylo ukázáno, že metoda LIBS se hodí na vytvoření hloubkových profilů, tak i hloubkových map.

Teoretická část práce se zabývá popisem instrumentace metody LIBS, vlastností laserem buzeného mikroplazmatu a rešerší vědeckých prací, které se v minulosti zabývaly hloubkovým profilováním nebo mapováním metodou LIBS. Experimentální část popisuje provedenou optimalizaci experimentu. Optimalizovalo se časové zpoždění, hloubka a průměr kráterů pomocí profilometru, poloha ohniskové roviny vzhledem k povrchu vzorku a výběr čáry s co nejmenším zbytkovým signálem a malým rozptylem dat. Dále byly vytvořené hloubkové profily zinku, železa, manganu a chromu, hloubková mapa zinku a železa, a také spočtené hloubkové rozlišení pro oba prvky.

Summary

The diploma thesis deals with the use of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for depth profiling and 3D mapping of the zinc-coated steel used in the automotive industry. Before creating depth maps and depth profiles, optimization of the experiment was performed. It was shown that the LIBS technique is suited for making depth profiles and depth maps.

The theoretical part deals with the description of the LIBS instrumentation, characteristics of plasma, and assembling of scientific papers which reflect the up to date knowledge about depth profiling and mapping with the use of the LIBS technique. The experimental part describes the optimization of the experiment. Gate delay, the depth and the diameter of craters using the profilometer, the position of the focal plane relative to the sample surface, and selection of spectral lines with the smallest residual signal and small scattering of data were optimized. Depth profiles of zinc, iron, chromium and manganese with the depth map of zinc and iron were made, and also the depth resolution for both elements was calculated.

Klíčová slova

LIBS, spektroskopie laserem buzeného mikroplazmatu, hloubkový profil, mapování, 3D mapování, optimalizace, hloubkové rozlišení, AAR, profilometrie

Keywords

LIBS, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, depth profile, mapping, 3D mapping, optimization, depth resolution, AAR, profilometry

PRŮCHA, L. *Hloubkové profilování metodou spektrometrie laserem buzeného mikroplazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 77 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Pořízka, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem svojí diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Pavla Pořízky, Ph.D. s využitím informačních zdrojů, které jsou v práci citované.

Bc. Lukáš Průcha

Poděkování

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce Ing. Pavlu Pořízkovi, Ph.D. za trpělivé vedení, cenné rady a připomínky. Dále děkuji Ing. Lucii Sládkové za pomoc při práci s profilometrem a užitečné rady. Děkuji také i všem pracovníkům laboratoře laserové spektroskopie na Ústavu fyzikálního inženýrství za pomoc a ochotu. A v neposlední řadě děkuji své rodině za celkovou podporu během mého studia.

Bc. Lukáš Průcha

Obsah

1	ÚVOD	1
2	TEORETICKÁ ČÁST	2
2.1	ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROSKOPIE	2
2.1.1	<i>Fyzikální princip vzniku spektrálních čar</i>	2
2.2	LIBS INSTRUMENTACE	6
2.2.1	<i>Laser</i>	7
2.2.2	<i>Spektrometr</i>	9
2.2.3	<i>Detektor</i>	11
2.2.4	<i>Další vybavení</i>	13
2.3	LASEREM BUZENÉ PLAZMA	14
2.3.1	<i>Parametry ovlivňující ablační proces</i>	15
	<i>Atmosféra</i>	15
	<i>Vlnová délka laseru</i>	15
	<i>Délka a počet laserových pulzů</i>	16
	<i>Energie laseru a hustota zářivého výkonu záření</i>	16
	<i>Energiový profil laserového paprsku</i>	17
2.4	APLIKACE	18
2.4.1	<i>Hlubkové profilování</i>	19
	<i>Teorie</i>	19
	<i>Aplikace</i>	22
2.4.2	<i>Mapování a 3D mapování</i>	28
3	PŘÍPRAVA EXPERIMENTU	32
3.1	INSTRUMENTACE	32
3.2	VZORKY	34
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
4.1	OPTIMALIZACE EXPERIMENTU	35
4.1.1	<i>Gate Delay</i>	35
4.1.2	<i>Morfologie kráterů</i>	39
	<i>Hloubka kráterů</i>	39
	<i>Průměr kráterů</i>	42
	<i>Morfologie kráterů</i>	43
4.1.3	<i>Hlubkové profily</i>	46
	<i>Hlubkové rozlišení a tloušťka vrstvy</i>	54
4.2	3D MAPOVÁNÍ	57
5	ZÁVĚR	61
6	CITOVANÁ LITERATURA	63

1 Úvod

Spektroskopie laserem buzeného mikroplazmatu (LIBS, z angl. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) patří mezi metody atomové emisní spektroskopie. V této metodě je laserový pulz fokusován do úzkého bodu na povrch vzorku, kde dochází k přenosu vysokého výkonu a následně vzniká zářící mikroplazma. Charakteristické záření tohoto laserem buzeného mikroplazmatu (LIP, z angl. *Laser-Induced Plasma*) je sběrnou optickou soustavou přenášeno do spektrometru, kde je spektrálně rozloženo a následně zaznamenáno detektorem.

LIBS je jedinou technologií, která poskytuje odlišné spektrální charakteristiky všech chemických prvků ve všech prostředích. Velkou výhodou je možnost analýzy ve vzduchu při atmosférickém tlaku. Další výhodou je i možnost analýzy látky jakéhokoli skupenství. Díky svým jedinečným přednostem, velmi širokému využití od medicíny po průmysl a současně při zdokonalení používané instrumentace (lasery, spektrometry, detektory) je metoda LIBS na vzestupu. Díky všem těmto výhodám, kterými metoda LIBS oplývá, v roce 2004 známý vědec Dr. James Winefordner označil LIBS za „budoucí superstar“ mezi konkurenčními analytickými metodami.

Metoda LIBS je v dnešní době hojně používaná díky svým výhodám, jako jsou jednoduchá realizace aparatury, možnost analýzy všech skupenství a možnost detekce prvků s nízkým atomovým číslem. LIBS v posledních letech nachází využití i pro povrchovou analýzu a hloubkové profilování, kterým se zabývá i tato práce, jelikož výhodou jednoduché realizace aparatury a levný provoz jsou podstatné pro aplikaci v komerční sféře. Vzhledem k tomu, že metoda LIBS je schopná i mapování povrchu, je v této práci zkombinováno hloubkové profilování s mapováním.

Cílem této práce je provedení literární rešerše na dané téma, optimalizace parametrů pro mapování a hloubkové profilování a výsledky porovnat s výsledky z jiné referenční metody. K realizaci této práce byl použit přístroj Sci-Trace v laboratoři Laserové spektroskopie na CEITEC VUT a optický profilometr Contour GT na Ústavu konstruování VUT.

2 Teoretická část

2.1 Atomová emisní spektroskopie

Mezi různé metody atomové spektroskopie patří atomová emisní spektroskopie (AES), atomová absorpční spektroskopie (AAS), atomová hmotnostní spektroskopie (AMS) a atomová fluorescenční spektroskopie (AFS). Atomová emisní spektroskopie je nejstarší instrumentální metoda prvkové analýzy [1]. Vznik se datuje až do poloviny 19. století k pracím od Bunsena a Kirchhoffa. Jejich práce ukázala, že optické záření emitované z plamenů je charakteristické pro různé prvky přítomné v plynech plamene.

Atomová emisní spektroskopie funguje na principu destrukce chemických vazeb a rozkladem sledovaného materiálu na atomy a ionty. Rozdělují se různé budící zdroje na tři základní druhy: 1) plamenné zdroje, 2) elektrické zdroje a 3) plazmové zdroje. Nejstarší používané zdroje jsou zdroje plamenné. U elektrických zdrojů figuruje plazma elektrického výboje a patří sem např. obloukový výboj. Plazmové zdroje jsou nejideálnější pro použití v AES. Jako plazmové budící zdroje můžeme např. považovat indukčně vázanou plazmu, doutnavý výboj a laserem buzené plazma, které využívá metoda LIBS.

2.1.1 Fyzikální princip vzniku spektrálních čar

Po vybuzení materiálu pomocí jedné z výše uvedených metod dochází k ionizaci a excitaci atomů do vyšších energetických stavů [2]. Detektor poté změří záření emitovaných atomů, což je důsledek právě přechodů elektronů v atomovém obalu. Každý prvek má své charakteristické spektrum a jeho intenzita závisí na počtu atomů prvku v analyzovaném plazmatu a tím pádem i koncentrací prvku ve zkoumaném vzorku.

Elektron můžeme popsat nejen jako částici, ale i jako vlnu pomocí de Broglieho teorie:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (1)$$

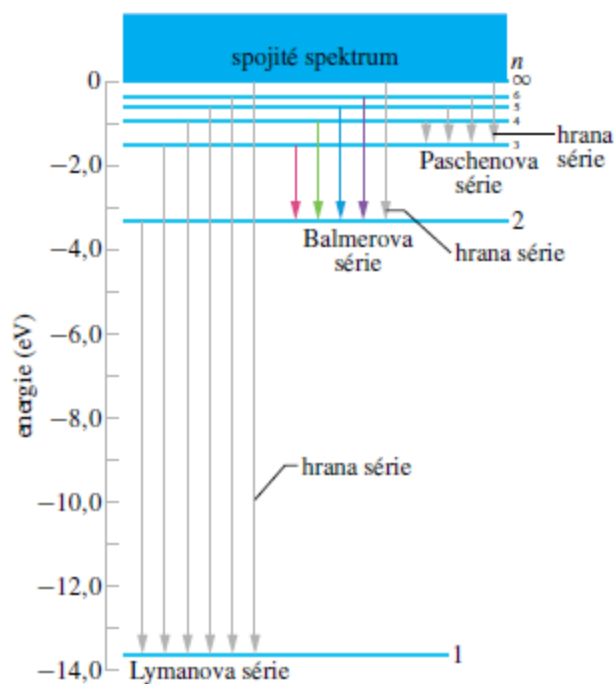
kde p je hybnost částice a λ jeho vlnová délka [3]. Energie kvantových stavů elektronu jsou dány vztahem:

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad (2)$$

kde n je hlavní kvantové číslo, m je hmotnost elektronu, ε_0 je permitivita vakua a e je náboj elektronu. Hlavní kvantové číslo nabývá pouze hodnoty $n = 1, 2, 3, \dots$,

tato rovnice tedy ukazuje, že energie je v této části disktrétní. Diskrétní energiové stavy, v nichž se mohou elektrony nacházet, se nazývají kvantovými stavy a jsou popsány sérií kvantových čísel.

Hlavní kvantové číslo n souvisí s energií kvantového stavu a určuje efektivní poloměr elektronového orbitalu. Orbitální kvantové číslo l (dříve též nazývané jako vedlejší) určuje velikost momentu hybnosti příslušného kvantového stavu a určuje tvar orbitalu. Nabývá hodnot $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ a značí se písmeny s, p, d, f , atd. Magnetické kvantové číslo m_l souvisí s orientací vektoru momentu hybnosti v prostoru a nabývá hodnot $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Spinové kvantové číslo s udává směr rotace elektronu a nabývá hodnot $s = \pm 1/2$. Pauliho vylučovací princip říká, že dva elektrony (nebo fermiony obecně) nemohou obsazovat stejný kvantový stav a nemohou tedy mít všechna kvantová čísla identická.



Obr. 1: Energiové hladiny atomu vodíku a přechody z vyšších do nižších energiových hladin, při kterých atom emituje světlo. Přechody jsou sdruženy do sérií, které mají jméno po vědci, který se studiem příslušné série zabýval [3].

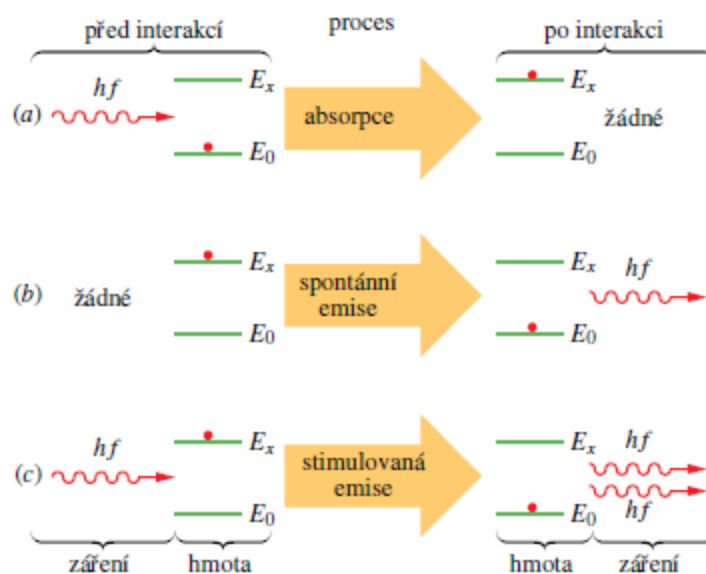
Pokud elektron přechází mezi energiovými hladinami, přijímá nebo vydává určité kvantum energie. Pro emisní spektroskopii jsou nejdůležitější zářivé přechody, kde dochází k interakci elektronu s elektromagnetickým polem, což znamená, že energie je předávána pomocí fotonů. Existují tři základní zářivé přechody, jak je vidět na obrázku 2: absorpce, spontánní emise a stimulovaná emise. U absorpce fotonu elektron přijme kvantum energie $h\nu$, a přejde z nižší energiové hladiny do vyšší:

$$E_2 - E_1 = h\nu, \quad (3)$$

kde h je Planckova konstanta a ν je frekvence.

Spontánní emise nastává při přechodu elektronu z vyšší energetické hladiny do nižší a přitom se vyzáří foton s energií $h\nu$. Střední doba života atomu v excitovaném stavu je obvykle kolem 10^{-8} s. Pro některé stavy může však být tato doba až 10^5 krát delší. Tyto stavy se nazývají metastabilní a jsou důležité pro činnost laseru.

Stimulovaná emise fotonu znamená přechod elektronu z vyšší energetické hladiny do nižší. Tento elektron byl stimulován dopadajícím fotonem s energií $E_2 - E_1 = h\nu$. Původní foton se přitom nepohlí a spolu s emitovaným fotonem se pohybují stejným směrem. Vlna spojená s tímto fotonem má stejnou fázi, polarizaci a směr šíření. Za vhodných podmínek lze spustit řetězovou reakci podobných stimulujících procesů jediným počátečním fotonem o správné frekvenci. Stimulovaná emise je právě základem vzniku laserového záření. U laseru je nutné, aby se dosáhlo inverze populace, což znamená, že musí excitovat více atomů ve stavu s vyšší energií než ve stavu s energií nižší.



Obr. 2: Interakce záření s hmotou v procesu a) absorpce, b) spontánní emise, c) stimulované emise [3].

Jednotlivé čáry ve výsledném spektru mají svojí intenzitu, která souvisí s pravděpodobností uskutečnění příslušného zářivého přechodu. V praxi je důležitějším parametrem poměr intenzit spektrálních čar. Poměr intenzit lze popsat pomocí Einsteinových koeficientů:

$$\frac{I_{31}}{I_{21}} = \frac{A_{31}g_3}{A_{21}g_2} \exp\left(-\frac{E_3 - E_2}{kT}\right), \quad (4)$$

kde I je intenzita jednotlivých čar, E_2 a E_3 jsou jednotlivé energetické hladiny, T je termodynamická teplota, k je Boltzmannova konstanta, g_3 a g_2 jsou stupně degenerace jednotlivých stavů a A_{31} a A_{21} jsou Einsteinovy koeficienty. Koeficient A_{21} je roven pravděpodobnosti spontánní emise fotonu, tedy přeskočení elektronu ze stavu 2 do stavu 1, respektive ze stavu 3 do stavu 1 pro A_{31} . Výsledná intenzita čáry bývá snížena tzv. samoabsorbpcí. Při ní je záření emitované ve střední části zdroje absorbováno chladnějšími atomy na okrajích. Největší míru samoabsorpce vykazují rezonanční čáry, které vznikají přechodem elektronu z nejnižší energetické hladiny do základní hladiny. [2, 4]

Důležitý faktor je také šířka spektrální čáry. Podle Bohrovovy teorie by měl profil spektrální čáry odpovídat Diracově δ funkci. V praxi však bývají čáry rozšířeny v důsledku mnoha jevů. Profil čáry je charakterizován její pološířkou $\Delta\lambda_{1/2}$ podle vztahu:

$$\Delta\lambda_{1/2} = \lambda - \frac{c}{\nu + \nu_{1/2}}, \quad (5)$$

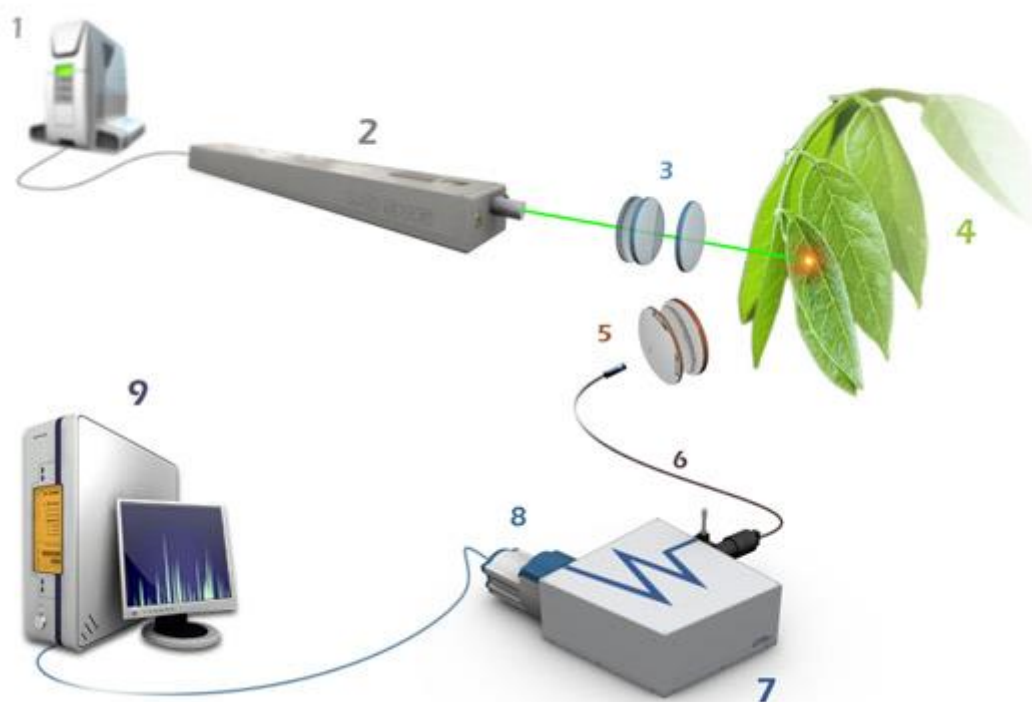
kde λ a ν jsou centrální hodnoty vlnové délky a frekvence a c je rychlost světla. U vlnových délek ve viditelné oblasti se $\Delta\lambda_{1/2}$ pohybuje v řádu 10^{-2} pm a spektrální čára má Lorentzovský profil.

Dvě základní rozšíření čar jsou tzv. Dopplerovské a tlakové. Dopplerovské je důsledkem chaotického tepelného pohybu emitujících atomů a je úměrné teplotě T systému a frekvenci emitovaného záření. Výsledný tvar spektrální čáry je Gaussovský, jelikož vycházíme z rozložení rychlostí molekul plynu, které je také Gaussovské. Patrnější je u lehčích atomů, neboť se pohybují rychleji. Šířka čáry roste s teplotou a klesá s hmotností pohybujících se částic. Často se s ním lze setkat u spekter hvězd. [2, 4]

Tlakové rozšíření (nebo kolizní, případně Lorentzovské rozšíření) je důsledkem vzájemné interakce částic a je tedy úměrné počtu srážek za jednotku času. Dá se dále rozdělit podle toho, s jakou částicí interakce probíhá. Van der Waalovo rozšíření pro neutrální částice, Haltsmarkovo rozšíření pro atomy stejného druhu a Starkovo rozšíření pokud se jedná o nabitě částice. U Starkova rozšíření se energetické hladiny rozštěpí a posunou důsledkem elektrického pole rychle se pohybujících elektronů a relativně pomalých iontů. Pokud je přítomno štěpení a rozšíření čar magnetickým polem, jedná se o Zeemanův jev. Výsledný tvar spektrální čáry je dán složením všech těchto faktorů a z toho důvodu jsou spektrální části nejlépe popsány Voightovým profilem, což je konvoluce Gaussovské a Lorentzovské funkce. [2, 4]

2.2 LIBS Instrumentace

První práce týkající se analytického využití laseru pro spektrochemické analýzy povrchů pocházejí již z 60. let., po vzniku prvních laserů [5]. První rubínový laser byl zkonstruován Theodorem Maimanem v roce 1960 a právě v této době byl objeven jeho potenciál v oboru atomové emisní spektroskopie. V roce 1964 bylo dosaženo vzniku plazmatu v plynu.



Obr. 3: Schéma aparatury pro spektroskopii LIBS. 1) zdroj laseru, 2) hlavice laseru, 3) fokusační optika, 4) vzorek, 5,6) sběrná soustava, 7) spektrometr, 8) detektor, 9) PC se softwarem pro vyhodnocení spekter [6]

V dalších letech byly sice vyvinuty první LIBS instrumentace, ale nevyrovnaly se konvenčním jiskrovým přístrojům, které poskytovaly přesnější výsledky [4]. Právě díky tomu byl v dalších letech výzkum v tomto směru jen okrajovou záležitostí. Oživení se tato metoda dočkala až v 80. letech, kdy již byly rozšířeny vysoce výkonné pulzní lasery. Poprvé byl akronym LIBS použit průkopníky v tomto oboru D. A. Cremere a L. J. Radziemskim z Los Alamos National Laboratories (USA).

Ve starší literatuře byla metoda LIBS označována i jako LIPS (*Laser Induced Plasma Spectrometry*) nebo LAS (*Laser Ablation Spectrometry*) případně LSS (*Laser Spark Spectrometry*).

2.2.1 Laser

Laser je excitační zdroj, který je schopen prostřednictvím koherentního elektromagnetického záření vytvořit na povrchu vzorku intenzitu v řádech $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pro LIBS analýzu se používají opticky čerpané pevnolátkové pulzní lasery. Nejčastěji se používá neodymový laser s aktivním prostředím v podobě izotropního $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (yttrium aluminium granát) dopovaným ionty neodymu Nd^{3+} a označuje se zkratkou Nd:YAG. Atomy neodymu pracují na čtyřhladinovém systému a excitace atomů je dosaženo optickým čerpáním světlem xenonové výbojky. Jakmile je dosaženo populační inverze, spustí se lavinový proces stimulované emise za vzniku laserového záření. Aktivní prostředí je umístěno v optickém Fabryho-Perotově rezonátoru, na jehož jedné straně je zrcátko s vysokou odrazivostí a na straně druhé je částečně propustné zrcátko. Tento rezonátor vrací emitované záření zpět do aktivního prostředí ke stimulaci dalších emisí. Současně s tím se zbavuje záření parazitních frekvencí a záření, které se šíří jinak než podél optické osy. [4]

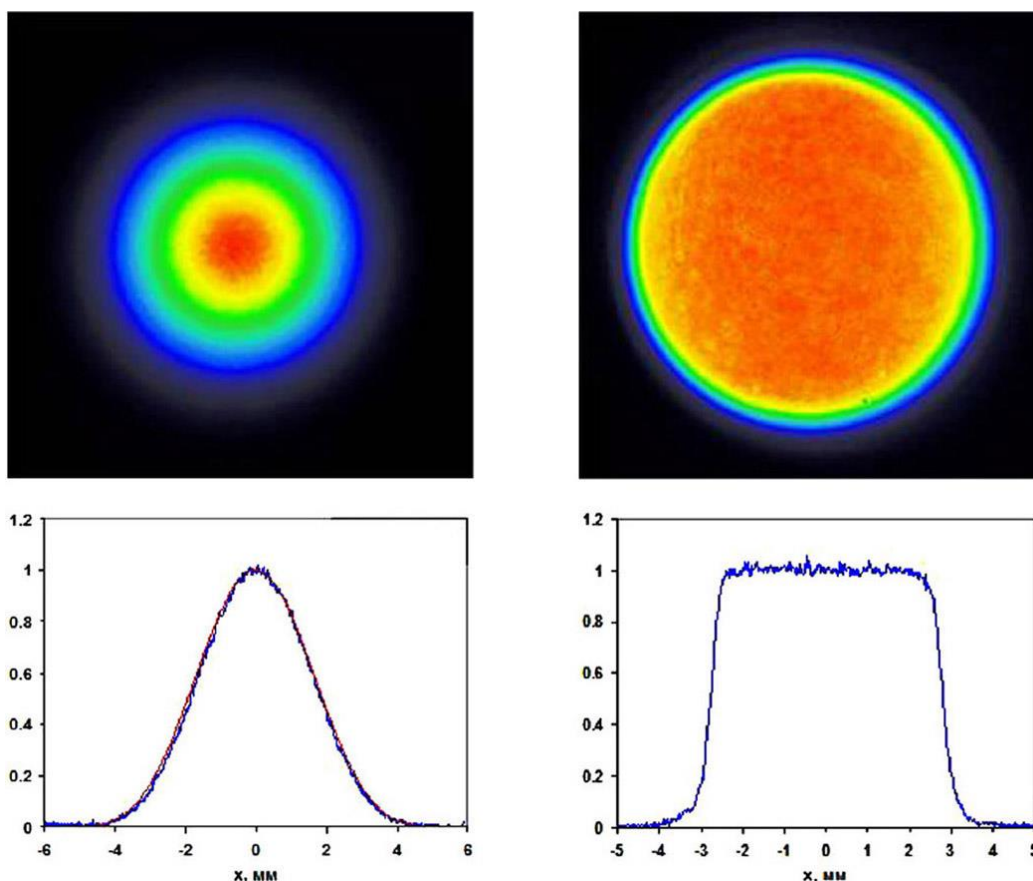
Laser pracuje v LIBS instrumentaci následovně: Laserový paprsek je zaostřen pomocí čočky na malou plochu povrchu vzorku a při dosažení určité hodnoty plošné hustoty výkonu dochází k laserové ablaci a vzniká ablační kráter, jehož průměr se pohybuje v řádech desítek mikrometrů až jednotek milimetrů. Nezávisle na typu či skupenství vzorku dochází k rozpadu chemických vazeb a vzorek je atomizován. Nastává multifotonová excitace a ionizace. Volné elektrony získávají další energii srážkami s ostatními částicemi a inverzní brzdnou absorpcí. Ionizace se lavinovitě šíří a vzniká plazma, která má teplotu v řádech $10^3 - 10^4$ K. [7]

Z hlediska LIBS aplikací jsou klíčovými parametry pulzních laserů zejména vlnová délka, délka pulzu, energie laserového pulzu a plošné rozložení energie svazku [7]. Dnešní Nd:YAG lasery generují záření na základní vlnové délce 1064 nm. Průměr svazku na výstupu laserové hlavice se pohybuje v jednotkách mm, energie laserového pulzu až v jednotkách J, kolísání energie bývá pod 5% a rozbíhavost svazku bývá nižší než 0,5 mrad. Časová délka pulzu může být až v řádech fs (femtosekund). Právě femtosekundové, neboli ultrarychlé, lasery jsou v poslední době zkoumány kvůli jejich specifickým vlastnostem [4]. Jelikož ozáření povrchu laserem je dokončeno, než plazma dosáhne určité velikosti, kde již vzniká stínící efekt, nenachází se zde žádný tento efekt, jako se nachází u normálních pulzů [7].

Pro maximalizaci výkonu je používán režim s řízením kvality optického rezonátoru, tzv. Q-spínání (z ang. *Q-switch*) [8]. Tato technika se používá hlavně pro generování nanosekundových pulzů s vysokou energií. Q-spínání se dá rozdělit na aktivní a pasivní. U aktivního máme možnost zasahovat do procesu

rezonátoru jak elektricky (Pockelsova cela), tak akusticky, či mechanicky (rotujícím zrcadlem).

Světlo v rezonátoru je po určitou dobu utlumováno pomocí modulátoru (akusticko-optického, elektrooptického, atd.) s nelineárním krystalem, který moduluje polarizaci záření. Různě polarizovanému záření je potom pomocí polarizační destičky bráněno v návratu do aktivní oblasti. S úbytkem intenzity v rezonátoru se postupně snižuje stimulovaná emise, ale díky neustálému buzení výbojkou dochází ke vzniku inverzní populace a k akumulaci energie. Jakmile naakumulovaná energie dosáhne kritické hodnoty, Q-spínač vypne tlumení v rezonátoru a dojde k uvolnění jednoho intenzivního laserového pulzu. Energie pulzu je závislá na čase, který uběhne od záblesku xenonové výbojky po sepnutí Q-spínače [4]. Zpoždění se nastavuje v rozmezí 80-500 μs .



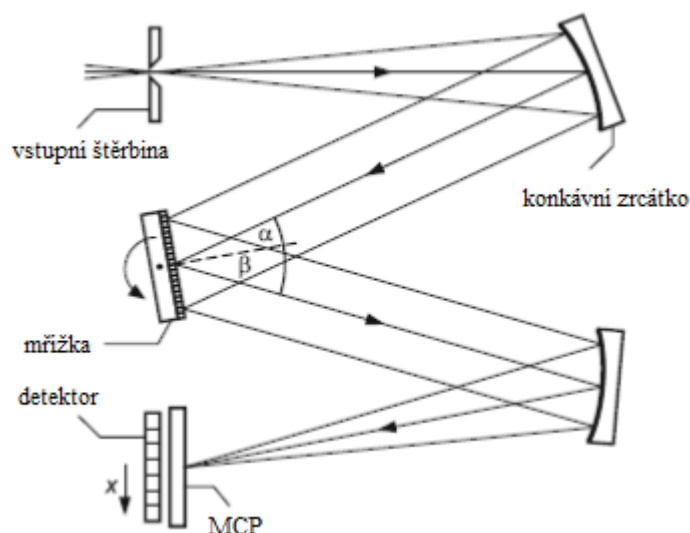
Obr. 4: Základní energiové profily laserových svazků. Vlevo: Gaussovský paprsek, vpravo: *Flat-top* paprsek [9].

Aby laserový pulz vybudil na povrchu vzorku plazma, musí být překonána určitá prahová hodnota intenzity. Z tohoto důvodu se musí pulz na povrch fokusovat. Velikost stopy je závislá na energiovém profilu laserového svazku a ten je utvářen mezi zrcátky optického rezonátoru, kde vzniká stojaté elektromagnetické vlnění. Existují dva nejpoužívanější profily: Gaussovský a *flat-*

top profil. Pokud je přítomen pouze základní příčný mód TEM_{00} , je rozložení energie dáno Gaussovou funkcí. Jak přibývají módy vyšších řádů, rozložení energie se posouvá směrem dál od optické osy rezonátoru. Gaussovský svazek může mít průměr i několik μm . *Flat-top* profil má v ideálním případě konstantní intenzitu od středu až po okraj a profil se na rozdíl od Gaussovského svazku během šíření světla prostorem mění. Porovnání profilů je vidět na obrázku 4. *Flat-top* profil lze získat z Gaussovského profilu pomocí určitého optického elementu, jako například asférické čočky, která je pro transformaci profilu nejvhodnější. [8]

2.2.2 Spektrometr

Základním prvkem k získání emisního spektra a jeho analýze slouží spektrometr. Spektrometr rozptyluje emitované záření z laserem indukované plasmy, abychom dostali spektrum, kde je intenzita funkce vlnové délky. Dvě nejdůležitější vlastnosti spektrometru jsou: 1) rozlišení, což je minimální vzdálenost mezi dvěma sousedními vlnovými délkami, které je spektrometr schopen rozeznat od sebe, a 2) šířka spektra, kterou je možno spektrometrem pozorovat. Tři nejpoužívanější typy spektrometrů pro LIBS jsou 1) Czerny-Turner, 2) echelle spektrometr a 3) Paschen-Runge. [7,10]



Obr. 5: Schéma Czernyho-Turnerova spektrometru [10]

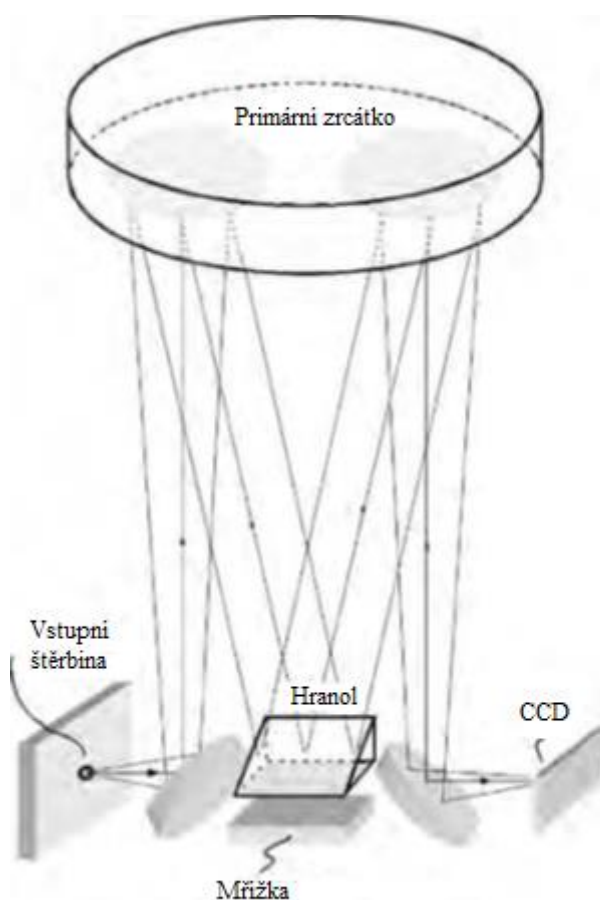
Obrázek 5 ukazuje schéma Czernyho-Turnerova spektrometru [10]. Přicházející světlo jde skrze vstupní štěrbinu a je kolimováno prvním konkávním zrcadlem a nasměrováno na rovinnou mřížku. Rozptýlené záření je zobrazeno pomocí druhého konkávního zrcadla na rovinu detektoru. Výsledný rozptyl je popsán pomocí rovnice:

$$d_g(\sin \alpha + \sin \beta) = n\lambda, \quad (6)$$

kde d_g je mřížková perioda, α je úhel dopadu, β je úhel difrakce, n je difrakční řád a λ je vlnová délka. Rozlišovací schopnost spektrometru je dána vztahem:

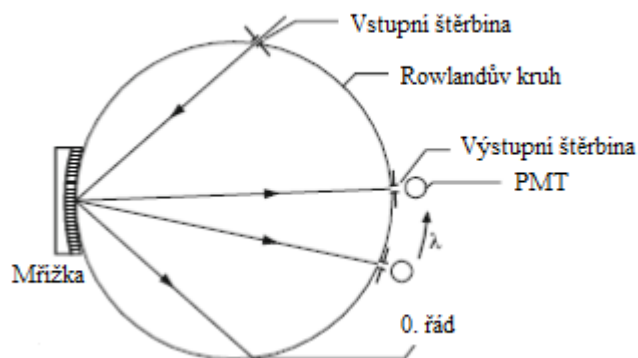
$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN, \quad (7)$$

kde $\Delta\lambda$ je rozdíl mezi dvěma sousedními rozlišitelnými vlnovými délkami a N je celkový počet osvětlených vrypů v mřížce. Spektrometr Czerny-Turner je nejpoužívanější typ pro metodu LIBS díky svému vysokému rozlišení a malým rozměrům.



Obr. 6: Schéma echelle spektrometru [7]

U spektrometru typu echelle (obr. 6) je za vstupní štěrbinou světlo kolimováno pomocí prvního zrcadla a nasměrováno na hranol. Odražené světlo osvětluje mřížku pod úhlem 180° . Tato mřížka má malou hustotu vrypů, kolem 80 vrypů/mm. Difrakované světlo znovu projde skrze hranol a je zobrazeno kamerovým zrcátkem na rovinu detektoru. Nevýhoda tohoto spektrometru spočívá ve velkém nahuštění čar v rovině detektoru, jelikož hrozí, že silné spektrální čáry pohltí do své intenzity okolní slabší spektrální čáry. Tomuto jevu se bohužel u tohoto typu spektrometru nedá zabránit.



Obr. 7: Schéma Pashenova-Rungeho spektrometru [10]

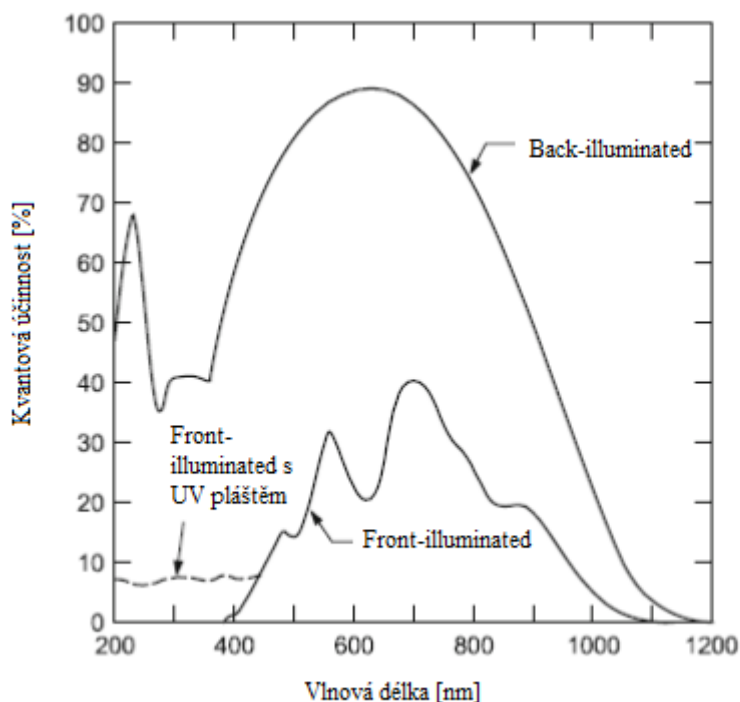
Pashen-Rungeho spektrometr je kombinací jak širokého spektrálního rozsahu, vysokého rozlišení, tak i možného individuálního nastavení citlivosti detekce pro jednotlivé spektrální čáry. Zde je vstupní štěrbiná, mřížka a série výstupních štěrbin nasazena do tzv. Rowlandova kruhu. Mřížka je sféricky zakřivena s poloměrem rovným poloměru Rowlandově kruhu. Za výstupními štěrbinami se nachází fotonásobiče (PMT), které detekují světlo, které přichází z výstupní štěrbin. V závislosti na tom, jaké spektrální čáry zrovna měříme, jsou vybrány různé PMT s optimalizovanou citlivostí katody, speciálně u měření v ultrafialovém a blízkém infračerveném regionu.

2.2.3 Detektor

Typ detektoru používaný pro LIBS analýzu je určen metodou spektrální selekce [7]. Nejjednodušší fotodetektory zahrnují fotonásobiče a fotodiody. Ty se skládají z fotosenzitivního materiálu, který generuje signál úměrný dopadajícímu světlu. Tyto přístroje jsou používány spolu s metodami spektrální selekce, jako třeba fixními filtry nebo monochromátory. Pokud dáme malý fotosenzitivní element (pixel) do lineární nebo 2D řady, řadový detektor získá prostorové informace o dopadajícím světle. Typické řadové detektory jsou fotodiodové řady (PDA), CCD kamera a CID kamera (z ang. *charge-injection device*). Tyto detektory jsou používány spolu se spektrometry k nahrání kontinuálních spekter.

Je zde podstatný rozdíl mezi jednoduchými fotonásobiči a CCD kamerami. Fotonásobiče jsou vysokorychlostní detektory, které poskytují jen přechodnou informaci o dopadajícím světle v sub-nanosekundovém rozlišení. Můžou být použity k monitorování změny ve světle z plasmy nebo vývoje prvkového emisního signálu. CCD zařízení jsou časově spojitá, tedy sbírají dopadající světlo po určitou dobu, nejčastěji mikrosekundy, a poté je nasbíraný náboj poslán do A/D převodníku a přečten. Typické velikosti pixelů jsou

v rozmezí 9 x 9 μm až do 24 x 24 μm s formátem i více, než 3072 x 2048 pixelů na CCD čipu.



Obr. 8: Kvantová účinnost CCD čipu v závislosti na vlnových délkách. [10]

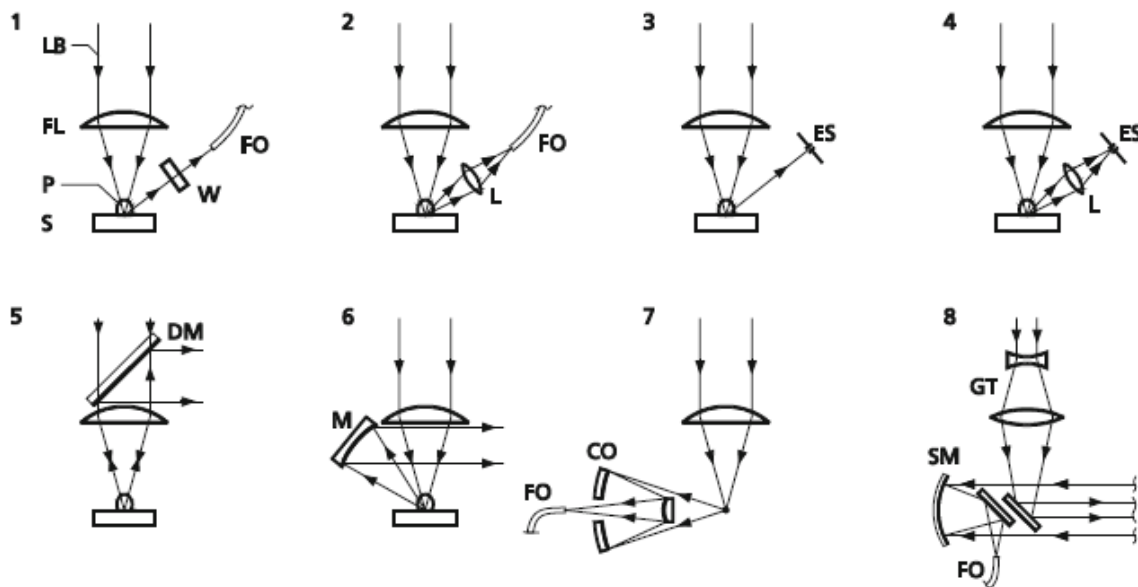
Pro LIBS analýzu jsou nejčastěji používány CCD detektory. U nich je nejdůležitější vyfiltrovat spektrálně široké bílé světlo, které vzniká brzy po zformování plasmu (0-1 μs). Toho se dá docílit pomocí mikrokanálové destičky (MCP, z ang. *microchannel plate*) před detektorem. Tato součást se chová jako světelný uzávěr, který brání v pronikání světla k detektoru, pokud se aktivuje. MCP zesiluje dopadající světlo tak, že ho převede na elektrony, zvýší počet elektronů a zpět přemění na zesílené světlo, které poté dopadne na detektor. Detektory s MCP jsou designované jako detektory zesilující signál (ICCD).

Pro nejlepší poměr signál/šum se CCD detektory chladí. Obrázek 8 ukazuje kvantovou účinnost (míru využití dopadajícího světla) v závislosti na vlnové délce. Spektrální citlivost může být zvýšena až do UV oblasti pomocí povlaku na fotosenzitivním povrchu. [10]

Při měření hrají roli dvě zásadní proměnné, které můžeme nastavit a tím ovlivnit výsledné spektrum a to je tzv. *Gate delay* a *Gate width* [11]. *Gate delay*, neboli časové zpoždění, je doba mezi pulzem laseru a zapnutím detektoru na spektrometru a *Gate width* je doba, po kterou detektor měří data (akumuluje fotony).

2.2.4 Další vybavení

Optika pro vedení světelného paprsku obsahuje komponenty pro vedení laserového paprsku k měřeným objektům a k sesbírání a vedení záření ke spektrometru [10]. Existuje mnoho různých konfigurací k vedení světla v LIBS experimentu.



Obr. 9: Různé konfigurace vedení záření v LIBS experimentu, LB – laserový paprsek, FL – zaostřovací čočka, P – plasma, S – vzorek, W – sklíčko, FO – optická vlákna, L – čočka, ES – vstupní štěrbinu, DM – dichronické zrcátko, M – zrcátko, CO – Cassegrainova optika, GT – Galileův teleskop, SM – sférické zrcadlo [10]

Na obrázku 9 jsou vidět různé používané konfigurace pro vedení záření u metody LIBS. První konfigurace ukazuje laserový paprsek fokusovaný čočkou na povrch vzorku a záření emitované plasmou projde skrze okno a je sesbíráno optickými vlákny, která vedou informaci do spektrometru. Sklíčko chrání konec vlákna před kontaminacemi z kondenzace par odpařených ze vzorku během experimentu. Tato konfigurace je nejjednodušší a velmi stabilní pokud se změní pozice plasmy. Pro typické vlákno je numerická apertura 0,22. V druhé konfiguraci je čočka použita ke sběru světla emitovaného plasmou do optického vlákna. Problém u této čočky bývá její chromatická aberace, proto se musí pečlivě vybírat podmínky zobrazení a pozice plasmy, čočky a vlákna musí být pečlivě srovnána. V dalších konfiguracích může být záření z plasmy vedeno přímo na štěrbinu spektrometru, jako v třetí konfiguraci, nebo může být zfokusováno čočkou a odraženo dichronickým zrcátkem do spektrometru. Pokud se chceme vyhnout chromatickým aberacím, používá se sférické zrcátko jako je vidět v konfiguraci 6.

2.3 Laserem buzené plazma

Plazma je ionizovaný plyn s volnými nosiči nábojů vykazující kvazineutralitu a kolektivní chování, což znamená, že plazma je schopná jakožto celek reagovat na externí elektrické nebo magnetické pole a taky je generovat. To znamená, že v makroskopickém měřítku se plazma jeví jako neutrální medium [7]. U metody LIBS hned po interakci laseru se vzorkem v rámci velmi krátkého časového okamžiku vzniklá mikroplazma expandující nadzvukovou rychlostí, které se postupně ochlazuje a tak dochází k emisi záření nesoucího informace o kvalitativním a kvantitativním složení vzorku. Dále také mikroplazma emituje kontinuální záření, které však neobsahuje žádné informace o prvkovém zastoupení.

Tvorba mikroplazmatu a vývoj signálu jsou závislé na složení a vlastnostech vzorku (skupenství), okolním prostředí a použitém laseru [12]. K tvorbě mikroplazmatu dochází, jestliže hustota volných elektronů, které jsou příčinou silné absorpce v mikroplazmatu, dosáhne přibližně 10^{18} cm^{-3} . Mechanismus tvorby těchto elektronů silně závisí na celkovém stavu a typu materiálu. Zásadní vliv na měření má také skupenství vzorku.

Pokud měříme plyn, tak při interakci laserového záření s částicemi plynu jsou elektrony mikroplazmatu tvořeny kaskádovou nebo již zmiňovanou multifotonovou ionizací. Následkem kaskádové ionizace je exponenciální vzrůst počtu elektronů. Multifotonová ionizace nastává v důsledku simultánní absorpce několika fotonů, jejichž celková energie je vyšší než ionizační potenciál atomu.

U kapalin je posloupnost procesů vedoucích k tvorbě mikroplazmatu při interakci s laserovým paprskem teoreticky prostudována méně než v případě plynů a pevných látek. Při experimentálních měřeních byly u kapalin nalezeny podobné vlastnosti jako u pevných látek. Proto jsou kapaliny často považovány za amorfní pevné látky s účinnou vodivostí a valenčními pásy. Avšak energie laseru pro vznik mikroplazmatu musí být vyšší než u měření plynů a pevných látek. K tvorbě elektronů dochází kaskádovou a multifotonovou ionizací stejně jako u plynů a pevných látek. Vysoká teplota vzniklého mikroplazmatu má za následek prudkou nukleaci a tvorbu dutin vyplněných parami vzorku. Po skončení laserového pulzu dochází k prudkému vypuzení oblaku páry a deformaci povrchu kapaliny v důsledku odrazu a šíření tlakové vlny. Až 50 % vložené energie se transformuje do vzniku páry, zbytek se spotřebuje na vystřelení kapiček. Tato ztráta energie na vypuzení kapiček degraduje výsledný LIBS signál.

V případě kovů absorbují fotony volné elektrony vodivostního pásu přímým zahříváním elektronového plynu. Elektrony způsobují stínění iontů mřížky a

zabraňují tak přímé interakci iontů se zářením. Laserem indukovaná excitace se dále šíří prostřednictvím kolizí mezi excitovanými elektrony a mřížkou.

U polovodičů a izolantů přispívají k excitaci jak elektrony, tak i ionty. U izolantů není vodivostní pás obsazen elektrony a u polovodičů je zaplněn jen částečně a absorpce tak vede spíše k tvorbě páru elektron – díra. Výskytu významného počtu elektronů ve vodivostním pásu a generace volných elektronů je dosaženo pouze při vysokých hodnotách hustoty zářivého výkonu ($\sim 10^9$ W/cm²).

2.3.1 Parametry ovlivňující ablační proces

Celkový ablační proces závisí na mnoha parametrech, jako jsou vlastnosti použitého laseru (vlnová délka, výkon, délka pulzu, počet pulzů, profil paprsku atd.), na vlastnostech vzorku a jeho složení a na atmosféře, ve které měříme.

Atmosféra

Měření pomocí LIBS metody může probíhat při atmosféře vzduchu a za atmosférického tlaku. Pokud ale chceme vylepšit výsledný signál a zbavit se nechtěných efektů, jako třeba tailingu, což je nechtěný zbytkový signál, tak se k LIBS konfiguraci přidává komora, která je vyplněna plynem, obvykle heliem nebo argonem, kde se nachází vzorek. Pro nejlepší poměr signál/šum a zbavení se atmosférických čar ve spektru se používá heliová atmosféra, která je schopná nejlépe eliminovat nechtěný signál ve spektru, jelikož je tento parametr závislý na hmotnosti částic v atmosféře. Pokud například vzniká kráter po ablaci na zinku, zinek se v kráteru akumuluje na dně kráteru a vzniká tak nechtěný signál, neboli tailing, což heliová atmosféra umí eliminovat. [4, 10, 14]

Samozřejmě můžeme simulovat i mimozemské atmosféry, jako tomu bylo v práci [15], kde se simulovala atmosféra Marsu, tedy CO₂. Výsledky ukázaly, že tato atmosféra není vhodná pro metodu LIBS a je nutné ji zkombinovat s jinými metodami pro přesnější výsledky, jako třeba Ramanova spektroskopie. Kromě složení atmosféry můžeme měnit i tlak atmosféry a simulovat tím atmosféru jiných planet. Bylo ukázáno, že pokud použijeme nanosekundové pulzy a snížíme tlak, tak intenzita neutrálních čar se nejdříve zvyšuje a posléze snižuje. U femtosekundových pulzů byl výsledek podobný s tím rozdílem, že intenzita byla silně závislá na počátku měření po vystřelení laseru, neboli časovém zpoždění. [14]

Vlnová délka laseru

Ablaci ovlivňuje vlnová délka laseru [16]. Čím kratší je vlnová délka, tím větší je ablační koeficient a tím nižší je frakcionace, což je rozdílné složení vypařeného materiálu v porovnání se složením analyzovaného vzorku. Pro Nd:YAG lasery je základní vlnová délka v blízké infračervené oblasti na 1064 nm. Bylo dosaženo i

zmnohonásobení frekvence (vlnové délky laseru na 532, 355, 266 a 213 nm) a použito na analýzu. U nižších vlnových délek platí vyšší energie fotonů pro rozbíjení vazeb a ionizaci pevného vzorku. Změnou vlnové délky se podstatně mění i absorpce energie laseru materiálem.

Ablace může zahrnovat termické a netermické mechanismy v závislosti na vlnové délce. Pro termické procesy, elektrony přímo absorbují laserové světlo a přeměňují tuto energii do atomové mřížky a tím vzniká tavení a odpařování materiálu. Nežádoucím jevem při termickém mechanismu je frakcionace. Pokud je energie fotonů větší než vazebná energie mezi sousedními atomy, laserové záření poruší atomovou mřížku bez obvyklého termického jevu a nastává ablace.

Další proces, který je závislý na vlnové délce laseru, je stínění plazmatu. Laserový paprsek může interagovat s expandujícím mikroplazmatickým oblakem, který vznikl při počátečním stupni ablace. Velikost stínění mikroplazmatem závisí na délce laserového pulzu. Energie laserového paprsku může být mikroplazmatem silně absorbována nebo odražena. Při vysoké energii fotonu a kratších vlnových délkách proniká záření mikroplazmatem mnohem účinněji a způsobuje přetrhávání vazeb ve vzorku. Toto vede k účinnější ablaci a menší frakcionaci.

Délka a počet laserových pulzů

Použití pikosekundového laseru zvyšuje přesnost a účinnost měření než použití nanosekundového laseru. O poznání více hmoty za jednotku energie je vyvrženo ze vzorku u pikosekundového laseru. Také se snižuje stínění mikroplazmatu a je také menší oblast poškození u vzorku. Femtosekundové lasery díky minimálnímu termickému efektu snižují frakcionaci.

Noll [17] ve své práci zkoumal využití dvojpulzní a trojpulzní techniky a jejich vliv na přesnost měření a tvar mikroplazmatu. Jak už název metody napovídá, používá se dvou nebo tří pulzů laseru s malými časovými odstupy od sebe. První pulz interaguje se vzorkem a vzniká mikroplazma, druhý pulz je vstřelen do již vzniklého, ale již trochu chladnějšího, mikroplazmatu a tím ho opět zahřeje. Práce ukázala, že při vícepulzních technikách vzniká mnohem lépe tvarované mikroplazma, což má vliv na výslednou přesnost měření.

Energie laseru a hustota zářivého výkonu záření

Záření můžeme charakterizovat pomocí zářivé expozice (J/cm^2) a hustotou zářivého výkonu (W/cm^2). Aby vznikla laserová ablace materiálu, musí být vystřelen pulz s jistou minimální hodnotou hustoty zářivého výkonu. Tato hodnota se mění spolu se složením materiálu a atmosférickými podmínkami. Velikost hustoty zářivého výkonu je možné zvýšit vhodnou volbou zaostření nebo

energie laserového pulzu. S touto rostoucí hodnotou vzrůstá množství ablatovaného materiálu, ablační rychlost a teplota mikroplazmatu. Po dosažení určité hodnoty hustoty zářivého výkonu dochází k saturaci ablatovaného množství materiálu v důsledku stínění mikroplazmatem. [13,18]

Energie laserového pulzu ovlivňuje ablaci a tím i výsledné spektrum. Obvyklá energie laseru se pohybuje od 1 do 1000 mJ. Pro LIBS měření se používají energie do 50 mJ, jelikož se používá malá ohnisková vzdálenost u fokusační optiky (menší než 100 mm) a jelikož nad touto hodnotou se začínají saturovat některé spektrální čáry. [10]

Díky tomu, že při větších energiích je ablatováno větší množství materiálu, je výsledný signál mnohem silnější, ale s ním i pozadí spektra. Obecně platí, že u menších použitých energiích je větší rozptyl výsledků měření a menší poměr signál/šum, ale více se hodí na hloubkové profilování materiálů. [7,19]

Energiový profil laserového paprsku

Další parametr, který ovlivňuje laserovou ablaci, je energetický profil laserového paprsku [16]. Nejpoužívanější je Gaussovský profil paprsku, který může být fokusovaný na velmi malou plochu. Šířka paprsku v ohniskové rovině je funkcí počáteční velikosti paprsku a ohniskové vzdálenosti čočky. Pro Gaussovský paprsek s poloměrem w_0 a ve vzdálenosti δ od osy ohniska, platí vzorec:

$$w(\delta) = w_0 \left[1 + \left(\frac{\delta}{z_r} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (8)$$

kde

$$z_r = \pi w_0^2 / \lambda, \quad (9)$$

a

$$w_0 = \lambda f / \pi w_i. \quad (10)$$

V těchto vzorcích je w_i poloměr laserového paprsku na čočce, λ je vlnová délka laseru a f je ohnisková vzdálenost čočky. z_R zde reprezentuje Raileghovu délku definovanou jako vzdálenost, při které se průměr laserového paprsku zvyšuje o faktor $\sqrt{2}$ od jeho osy a w_0 je poloměr laserového paprsku s intenzitou $1/e$ jeho maxima. Při použití Gaussovského profilu laserového paprsku má ablační kráter tvar kuželu. Naproti tomu *flat-top* profil laserového paprsku je schopný vytvořit kráter s kolmými stěnami. Tvar kráteru ovlivňuje hloubkové rozlišení a frakcionace se zde může zvýšit, ale není závislá na profilu paprsku.

2.4 Aplikace

V dnešní době je metoda LIBS využívána jak v komerční sféře, tak i vědecké. Je to právě díky technologickému pokroku ve vývoji laserů, spektrometrů a detekčních jednotek v posledních 20 letech. S úspěchem se metoda LIBS používá například v archeologii, medicíně nebo při analýze chemického složení výrobků ve slévárenství [7].

LIBS je v dnešní době hojně používán především kvůli svým výhodám [10]. Největší z nich je, že ač je fyzikální pozadí dějů složité, je realizace aparatury relativně jednoduchá. Další výhodou je možnost analyzovat všechna skupenství. Ačkoli je LIBS destruktivní metoda, laserová ablace odpaří jen minimální množství materiálu (v řádech nanogramů). Výsledky z této metody jsou dostupné v reálném čase a navíc můžeme detekovat i prvky s nízkým atomovým číslem, například lithium.

Nesporná výhoda tkví i v analýze pomocí laserového paprsku, který umožňuje analyzovat předměty ve vzdálenostech i několik desítek metrů. Se vzrůstající vzdáleností se ale snižuje detekovaný signál a zvyšuje se pozadí ve výsledném spektru. Na druhou stranu můžeme analyzovat předměty v nedostupném nebo rizikovém prostředí. V poslední době se LIBS začíná používat ve vojenství na analýzu výbušnin a nášlapných min [20]. Toto přináší mnohem větší bezpečnost při hledání min nebo nebezpečných skladů, jelikož není třeba, aby osoby při detekci byly blízko výbušnin.

Bohužel jako každá metoda i LIBS má své nevýhody a nedostatky, které většinou plynou z velkého množství faktorů ovlivňujících výsledný analyzovaný signál [7]. Právě proto je opakovatelnost měření, udávaná v hodnotách relativní směrodatné odchylky, pouze v rozsahu 5-20 %. Navíc nejde o absolutní metodu měření, ale o relativní, jelikož hodnoty intenzit vycházejí z podmínek měření. Proto je vždy nutné provést kalibraci. Detekční limity (z ang. *limit of detection*, LOD) jsou závislé na analyzovaném prvku, zvolené analytické čáře tohoto prvku, matici, v níž se vyskytuje, a použitém experimentálním uspořádání. Obvyklé detekční limity se pohybují v desítkách ppm. V některých případech je možné dosáhnout hodnot sub-ppm.

V potaz se musí brát také to, že ne všechny prvky jsou svým emisním spektrem pro LIBS analýzu vhodné. Další nevýhody jsou nedostatečné detekční limity nedosahující úrovně konvenčních analytických metod a komplikace způsobené samoabsorpcí, rozšířením čar a jiné.

K metodě LIBS je často používána referenční metoda LA-ICP-MS (z ang. *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Porovnáváním výsledků získaných pomocí metody LIBS, LA-ICP-MS a XPS

se zabývala práce [21]. Byla určována povrchová hustota ultratenké vrstvy titanu. Srovnávalo se zde použití jednopulzní a dvojpulzní techniky. Ukázalo se, že výsledky jsou lepší pro dvojpulzní metodu, která měla srovnatelné výsledky s porovnávacími metodami, akorát příprava vzorku a samotné měření nepotřebovalo speciální podmínky a tím pádem probíhalo mnohem rychleji.

Ač má metoda LIBS jako každá jiná metoda své nevýhody, převaha výhod je zde značná, a proto se LIBS využívá i při hloubkové analýze materiálů.

2.4.1 Hloubkové profilování

Teorie

LIBS můžeme použít k hloubkové analýze materiálů [7]. Tato metoda spočívá v interakci laserového paprsku se stále stejným místem na povrchu vzorku, kde každý laserový pulz interaguje se vzorkem a ablatuje vrstvu materiálu za vzniku kráteru, který se s každým dalším laserovým pulzem prohlubuje. Získání přesných hloubkových profilů je velmi podstatné v mnoha technologických odvětvích, např. pokovování, výroba mikroelektronických obvodů nebo u tenkých vrstev. Pro určení morfologie kráteru (hloubka, průměr) se může použít jak optická mikroskopie, tak optický profilometr, který je pro tuto analýzu mnohem vhodnější. Morfologické parametry kráteru definují tři hlavní vlastnosti: laterální rozlišení, povrchová citlivost a hloubkové rozlišení.

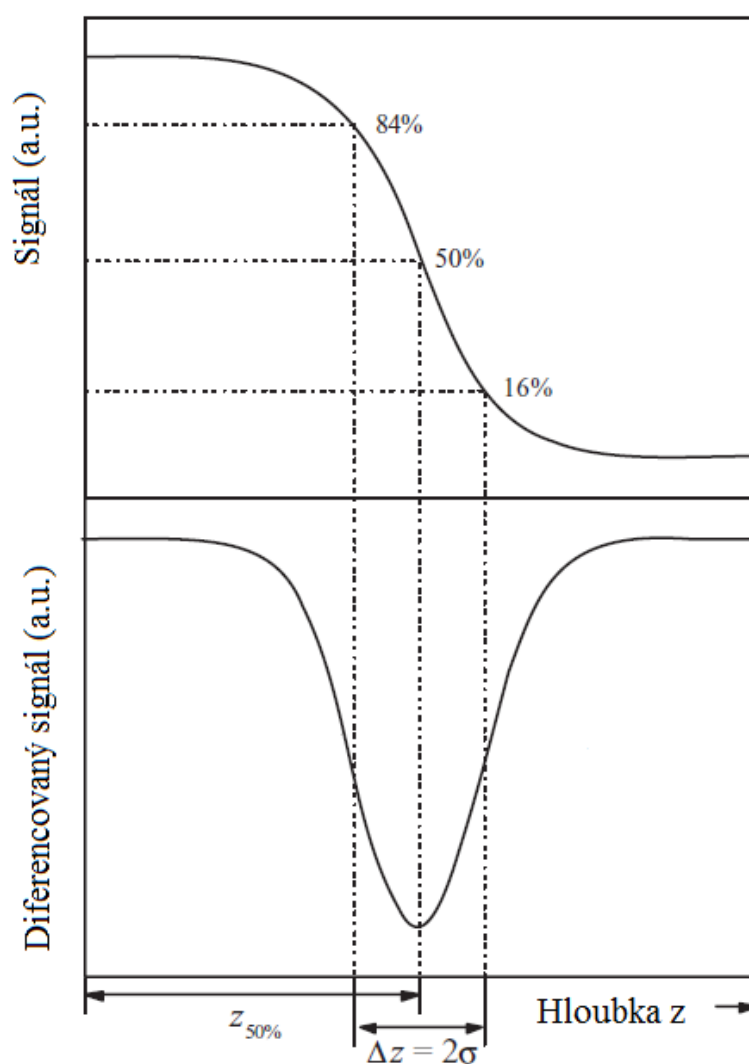
Laterální rozlišení je schopnost rozlišit změnu složení materiálu na povrchu. Hlavní parametr, který ovlivňuje laterální rozlišení, je schopnost fokusovat laserový paprsek do malého bodu. Minimální průměr Gaussovského paprsku je dán vztahem

$$d = k\lambda fD^{-1}, \quad (11)$$

kde k je konstanta, λ je vlnová délka laseru, f je ohnisková vzdálenost fokusační čočky a D je průměr vstupního paprsku. Mnoho faktorů (např. nedokonalost fokusační optiky) přispívá k degradaci fokusovaného spotu laseru a díky tomu vznikají průměry kráterů větší, než je šířka paprsku v ohniskové rovině. Avšak za ideálních podmínek je možno získat krátery, které nejsou o mnoho větší než šířka paprsku v ohniskové rovině. Bylo zjištěno, že nejlepší laterální rozlišení vzniká při nízké energii pulzu. Praktický limit laterálního rozlišení byl zjištěn mezi 2 a 5 μm .

Povrchová citlivost popisuje schopnost techniky poskytnout data z povrchu vzorku. Závisí na hloubce, z jaké je signál ve vzorku detekován, v případě metody LIBS na hloubce kráteru. Hloubka kráteru po jednom

laserovém pulzu je silně závislá na složení měřeného vzorku (a samozřejmě i na energii laserového pulzu a tvaru laserového paprsku), a je v rozmezí několika nanometrů až mikrometrů. Nejdůležitější parametry ovlivňující povrchovou citlivost jsou energie laserového pulzu, úhel dopadu paprsku na povrch a přesnost fokusace paprsku. Pokud zvýšíme iradianci (výkon laserového paprsku na plochu), snížíme povrchovou citlivost, protože je ablatováno větší množství materiálu. Nejsilnější signál vzniká při kolmém dopadu paprsku, jelikož se zvyšujícím se úhlem dopadu se zvětšuje i plocha na povrchu ozářená laserovým paprskem, a tím se snižuje intenzita záření na povrchu. Bylo dokázáno, že se zvyšujícím se úhlem dopadu se povrchová citlivost se zvyší.



Obr. 10: Graf hloubkového profilu aproximován Gaussovskou distribucí [7].

Hloubkové rozlišení, Δz , je parametr definovaný jako schopnost určovat ostré rozhraní mezi dvěma prostředím (vrstvami na povrchu). Neboli je to

rozsah hloubek, mezi kterými se signál měřeného prvku snižuje nebo zvyšuje o určitou hodnotu, vzhledem k dokonale ostrému rozhraní mezi dvěma prostředími. Tvar rozhraní dvou materiálů můžeme aproximovat pomocí chybové funkce. První derivace této chybové funkce odpovídá Gaussovské distribuci charakterizované standardní odchylkou σ . Rozsah měřeného signálu analytu bývá konvenčně používán v rozsahu změny mezi 16 a 84% jeho nejsilnější měřené intenzity. V tomto případě hodnoty 16 a 84 hloubkového profilu můžou být zaměněny za hodnoty $\pm\sigma$ Gaussovské distribuce. Z toho plyne, že hloubkové rozlišení se rovná dvojnásobné hodnotě standardní odchylky v Gaussovské distribuci, $\Delta z = 2\sigma$.

Interakcí laseru se stejným místem na vzorku se získává signál závislý na hloubce. Hodnoty intenzity jedné vybrané čáry spektra dávají křivku hloubkového profilu, viz obrázek 10, kde na ose x je místo hloubky počet pulzů.

K přepočítání x-ové osy z počtu pulzů na hloubku je nutné spočítat průměrnou ablační hodnotu (AAR, z angl. *Average Ablation Rate*, nm/pulz). Hodnota AAR odpovídá počtu pulzů, které potřebujeme k dosáhnutí rozhraní $p_{0,5}$ pod vrstvou tloušťky d .

$$AAR = d \cdot (p_{0,5})^{-1}. \quad (12)$$

Hloubkové rozlišení je poté možné spočítat ze vztahu

$$\Delta z = \Delta p \cdot AAR = \Delta p \cdot \frac{d}{p_{0,5}}, \quad (13)$$

kde Δp je počet pulzů v rozmezí 84 a 16% signálu. Ze vzorce (13) můžeme také vyčíst, že hloubkové rozlišení klesá se snižujícím se AAR a se snižujícím se počtem pulzů. Dosažené hloubkové rozlišení je limitováno nerovností rozhraní. Hloubkové rozlišení je limitováno drsností povrchu vzorku a novými formacemi vzniklými na dně kráteru. Na základě nerovností tak vzniká špatně ohraničený a špatně definovatelný kráter.

Velmi podstatná limitace plyne z tzv. *tailingu*, tedy zbytkového signálu získaného z kónických tvarů ablačních kráterů vytvořených díky použitím standardní sférické fokusační optiky. Díky tomu neinteraguje paprsek pouze s centrem kráteru, ale i s jeho okrajem. Tento efekt se dá popsat jako signál z horních vrstev vzorku přidaný do signálu z větších hloubek kráteru, což vede ke zkreslení výsledného signálu. Zmenšit tento nechtěný signál můžeme prostřednictvím laterálně homogenizovaného laserového paprsku nebo je možnost použít zacloněný laserový paprsek se střídáním clon, kdy je nejdříve použita větší clona a na povrchu je ablatovaný kráter s většími

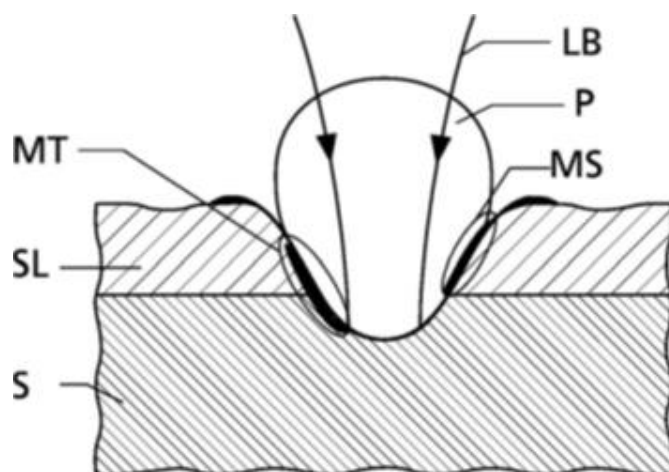
rozměry a poté je použita menší clona, která zajišťuje menší průměr paprsku. [22, 23]

Možnosti hloubkového profilování u LIBS má svá omezení a charakteristiky dány podle vzorku (tepelná vodivost, hustota) a profilu laserového paprsku (vlnová délka, délka pulzu atd.), což ve výsledku způsobuje rozdílné hloubkové rozlišení a rozdílnou průměrnou ablační hodnotou. Bylo dokázáno, že vliv má i úhel dopadu laseru na vzorek. Při úhlu 45° byl ablační koeficient nižší a bylo zapotřebí více pulzů, aby se dosáhlo rozhraní než u kolmého úhlu. Účinná metoda k vyčištění a pozorování emisního signálu u hloubkového profilování se ukázalo být použitím dvojitého laserového pulzu [22].

Aplikace

Cílem této kapitoly je najít a porovnat, co nejvíce prací, které se zabývají hloubkovým profilováním a jeho vylepšováním, aby ze získaných znalostí šel vytvořit co nejpřínosnější experiment.

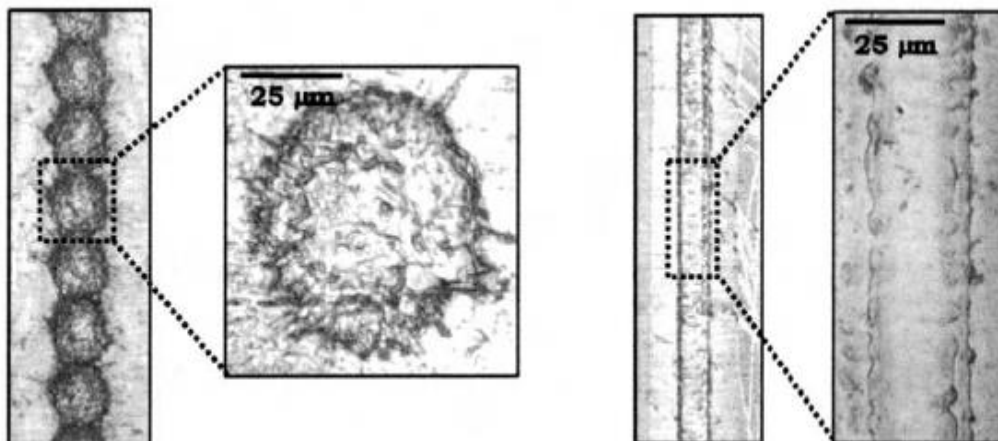
Hloubkové profilování pomocí metody LIBS se již dnes uplatňuje v mnoha odvětvích. Prozatím zde ale není žádná dostatečně vyvinutá metoda k postupu pro kvantifikaci u LIBS hloubkového profilování, ale na zdokonalení se stále pracuje a je nutné celkové pochopení erozních procesů, které při hloubkovém profilování probíhají. Navzdory tomuto problému už existuje několik prací, které se zabývají hloubkovým profilováním a ukazují, že je tato metoda dost přesná k praktickému využití již dnes. Například využití v mnohavrstvých vzorcích v práci [24] ukázalo, že LIBS analýza profilu vzorků souhlasila se známou hloubkovou strukturou vzorku u měděných, chromových, niklových a zinkových vzorků a má velký potenciál v hloubkovém profilování. Zajímavé využití je třeba v rychlém hloubkovém určení fosforu ve fotonicky kvalitním křemíku, což do té doby příslušelo pouze metodě SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) [25]. V nedávné době byla demonstrována kvantitativní analýza na starověkých mramorových dílech, konkrétně kalibrace uhličitanu vápenatého [22].



Obr. 11: Geometrie kráteru a plasmu pro vzorek pokrytý povrchovou vrstvou rozdílného složení. LB- laserový paprsek, S – podkladová vrstva, SL – povrchová vrstva, MT – roztavená část přechodové vrstvy, P – plasma [17].

V práci [23] se zabývají hloubkovou analýzou galvanizovaných povlaků na oceli pomocí LIBS. V tomto případě zinkové povlaky s různou koncentrací železa a hliníku. Toto rozdílné složení a tím i rozdílné teploty tání a vypařování zapříčinily rozdílné AAR jednotlivých pulzů (58 nm/pulz proti 17 nm/pulz). Byla správně identifikována slabá vrstva oxidu hliníku na povrchu a i celková hloubková koncentrace hliníku souhlasila s měřením pomocí chemické analýzy na mokré cestě (převedení vzorku do roztoku a následná analýza). I profil železa se shodoval s hodnotami získanými pomocí transmisní elektronové mikroskopie, což ukázalo, že LIBS je stejně přesná metoda jako jiné zde použité.

V práci [26] byl LIBS opět použit k hloubkovému profilování povlakovaných a vrstvených materiálů. Byly zkoumány dvě metody fokusace laseru: do bodu pomocí sférické čočky a do řady (tzv. *microline sampling*) pomocí cylindrické čočky s použitím energií pulzu 3,2 mJ a 45 mJ respektive. Signál byl sbírán a zobrazován pomocí plankonvexní čočky na vstupní štěrbině spektrometru typu Czerny-Turner. Pokud je celá délka ablatované řady zobrazena do spektrometru a následně do CCD detektoru, je síla signálu zachována, zatímco hustota výkonu je snížena o velkou hodnotu. Průměr kráteru u fokusovaného paprsku do bodu byl 100 μm , zatímco parametry kráteru u fokusace do řady byly 48 μm x 14400 μm . Pro hloubkové profilování bylo použito 500 pulzů laseru. Výsledek ukázal, že použití fokusace laseru do řady je mnohem vhodnější pro hloubkové profilování než fokus do bodu. Ve fokusu do řady byla dokázána vyšší hodnota signálu a poměr signálu k šumu. Naopak byla ukázána nižší AAR a díky tomu i vyšší povrchová citlivost.

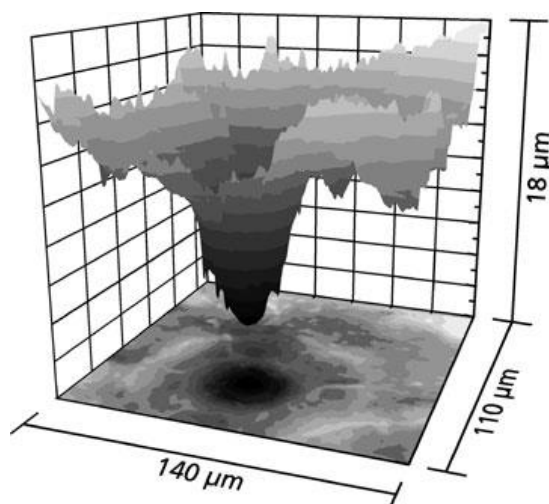


Obr. 12: Dvě metody fokusace laseru. Do bodu (vlevo) a do řady (vpravo) [7]

Miziolek [7] zmiňuje další velkou výhodou LIBSu a tou je rychlost jeho analýzy. AAR v tomto případě bylo 8nm/pulz a zkoumala se vrstva zinku s celkovou hloubkou 12 μm . Celková doba měření trvala málo přes 3 minuty, což je v porovnání s technikami s pomalým odprašováním velká výhoda.

V práci [27] se hloubkově analyzuje nerezová ocel zahřátá v peci na teploty 600°C a 1200°C. Toto ukazuje flexibilitu metody LIBS a dokazuje, že metoda LIBS se dá použít i při vysokých teplotách vzorku.

Noll [10] se ve své publikaci zabývá použitím LIBS ke kontrole v průmyslové výrobě, konkrétně na 3 km dlouhém plátu oceli navinuté na cívce. Analyzována byla antikorozní vrstva zinku a její hloubkové rozložení na podkladovém materiálu, v tomto případě oceli. Za normálních podmínek se vzorek pohybuje a laser stojí na místě. V tomto případě by ale nešla dělat hloubková analýza, která vyžaduje statický vzorek. Pokud se ale použije jeden pulz silný natolik, aby se dostal až na rozhraní vrstvy a podkladového materiálu, může se vzorek i při měření pohybovat. Energie laserového pulzu je zde nastavena, aby hloubka kráteru souhlasila s hloubkou antikorozní vrstvy, zde tedy 10 μm . Byla použita dvojpulzní metoda s časovým rozdílem mezi pulzy 4 μs a energií $E_1 : E_2 = 1:1$, tedy $E_c = E_1 + E_2 = 0,2 - 3 \text{ mJ}$. Délka expozice CCD čipu byla zvolena 10 μs .



Obr. 13: Kráter vytvořený pomocí LIBS a změřený pomocí světelné interferometrie. Kráter byl vygenerovaný 2 mJ laserovým pulzem na elektrolyticky galvanizovaném plátu oceli [7]

Noll také popisuje novější metodu pro pohybující se vzorek. Hloubková informace se zde získává pomocí malých změn energie, čímž se mění i hloubka kráteru. Vzorek je umístěn na translačním stolku, který se pohybuje v osách x a y . Pohyb vzorku po ose x neměnil energií laseru a tím se neměnila ani hloubka kráteru. Pohyb vzorku po ose y způsoboval malé změny v energii (0,05 mJ) a tím i v hloubce kráteru. Energie pulzu byla použita v rozmezí 0,2 - 2,6 mJ. Z rozdílných hloubek kráterů v ose y se poté v každém sloupci sestavil hloubkový profil. Vzdálenost mezi jednotlivými krátery byla 0,5 mm. Počet kráterů v řadě se pohyboval mezi 20-30 v závislosti na experimentu.

Na obrázku 13 je vidět topografie kráteru a povrchu vzorku. Bohužel díky povrchovým nerovnostem není jednoduché určit přesnou hloubku kráteru, což vede k velkým nejistotám. Výhoda metody LIBS v tomto případě je v tom, že je schopná měřit lehké prvky jako hliník, hořčík nebo lithium, které jsou pro jiné metody těžko analyzovatelné.

Další práce věnovaná použití LIBS metody v průmyslu na pohybující se vzorek je práce [28]. Zde bylo použito dvou laserů o vlnové délce 1064 nm. První laser má *flat-top* profil o energii 50 mJ a druhý o rozdílné délce pulzu 8 ns (oproti 13 ns). Jeden laserový paprsek je odražen zrcátkem a oba laserové paprsky jsou zkombinovány pomocí děliče paprsků a poté zkombinované zfokusovány na vzorek za pomoci čočky s ohniskem o velikosti 150 mm. Hledala se nejlepší energie pulzu pro použití u hořčíkové a zinkové vrstvy. U hořčíku se ukázalo plasmové stínění na energii pulzu 14 mJ u druhého laseru. Nejoptimálnější se ukázalo použití energií 5 mJ a 5,6 mJ pro hořčík a 5 mJ a 9,6 mJ pro zinek pro pohybující se vzorek, abychom

se dostali až na hranici vrstev. Navíc krátery vytvořené po měření nebyly okem viditelné.

Práce [29] se zabývala korelací akustického a optického emisního signálu u 1064 a 532 nm laseru na vzorku skleněné dlaždice. Energie pulzů byly 50 mJ respektive 40 mJ s délkou pulzu 6 ns. Byl proveden hloubkový profil skrze glazuru až k podkladovému materiálu. Analyzovány byly čáry křemíku, hliníku, chromu a titanu. AAR bylo 2,83 $\mu\text{m}/\text{pulz}$ pro 1064 nm laser a 1,1 $\mu\text{m}/\text{pulz}$ pro 532 nm. I přes rozdílné AAR pro jednotlivé vlnové délky jsou spektra téměř totožná a liší se jen intenzitou. Optická emise klesala během ablace a byla úspěšně kompenzována čtvercem výkonu akustického signálu. Vlnová délka laserů neměla vliv na výsledky. Získané profily souhlasily s těmi získanými pomocí metody XRF.

V práci [30] se zabývali hloubkovým profilováním vrstvy mědi na hliníkovém a na ocelovém podkladu s pomocí laseru s vlnovými délkami 266 nm pro hliníkový podklad a 1064 nm pro ocelový podklad o velikosti pulzu 7 mJ a délkou pulzu 5 ns. Zde se ukázalo, že hodnoty AAR se snižují se zvyšující se hloubkou. Byla zde použita normalizovaná intenzita.

Práce [31] ukázala, že použití větší energie pulzu (70 mJ) zlepšuje výsledný signál pro hloubkové profilování, než použití 40 mJ pulzu. Analyzováno bylo pokovení zinku a cínu na ocelovém podkladu. Na druhou stranu nižší použitá energie vytvářela lépe tvarovaný kráter, než silnější pulz (sledováno pro 200 pulzů).

V práci [32] bylo využito dvoj a trojpulzní techniky pro hloubkové profilování s poměry energií pulzů 1:1(:0,7) o energiích do 2 mJ. Studovány byly čáry hliníku (396,15 nm), zinku (472,22 nm) a železa (438,35 nm) u galvanizovaných vrstev na oceli. Ve výsledcích byla vyzdvižena rychlost LIBS metody pro online analýzu.

Práce [33] analyzovala hloubkový profil u galvanizovaných vrstev používaných v automobilovém průmyslu. Bylo použito čočky s vyšším ohniskem vzdálenosti, 150 mm, a průměr kráteru se měnil podle změny pozice fokusační čočky. Zkoumaly se změny různých parametrů (energie pulzu, tloušťka krycí vrstvy) a jejich vliv na poměr signál/šum, AAR a průměr kráteru. Počet pulzů se pohyboval v rozmezí 150-990, kde bylo vidět postupné snižování intenzity se zvyšující se hloubkou kráteru. Rozhodující roli pro hloubkovou analýzu hraje tedy právě tloušťka galvanizované vrstvy.

Práce [34] ukázala, že užití štěrbin mezi dichronickým zrcátkem a kolektorovou čočkou snižuje příspěvek emisního světla z hranic plazmy u

hran kráteru u hloubkového profilování, což vede k minimalizaci tailingu. Optimální průměr štěrbin byl stanoven na 1,5 mm.

V práci [35] se zabývali tím, jak nejlépe snížit ablační koeficient při hloubkovém profilování. Úhel dopadu laseru na vzorek se měnil od 0° do 60°, a plazma byla sbírána vždy pod úhlem 45°. Energie pulzu se měnila od 100 do 420 mJ. První vzorek obsahoval vrstvu chromu na niklovém podkladu a druhý vzorek obsahoval cínovou vrstvu na oceli. Bylo docíleno nižších ablačních koeficientů než 2 nm/pulz. Hloubkové rozlišení se lineárně zlepšovalo až do úhlu dopadu 45°. Poté se již téměř nezlepšovalo.

Práce [36] ukázala možnost analýzy povlaků z titanu dopovaným europiem. Další podobná práce [37] zase analyzovala povlak z různých barev bohaté na různé prvky, konkrétně epoxidy, uretany a alkydy v laboratoři a analyzovala barvu na traktoru. Výsledky ukázali, že LIBS metoda je pro tento účel vhodná s dobrými a rychlými výsledky.

Práce [38] použila speciální mikrosekundový pulzní výbojový laser s metodou LIBS tzv. GD-LIBS. Tento laser je stále ve vývoji. Díky tomuto laseru se může snížit energie pulzu pod excitační a ionizační práh, jelikož je excitace materiálu vytvořena pomocí vysokonapěťového výboje. K instrumentaci patří výbojová komora, ve které je cylindrická vakuová komůrka z hliníku se třemi křemíkovými sklíčky, kam může být napuštěn libovolný plyn. Analyzoval se hloubkový profil železa, zinku, niklu a chromu. Hloubkové rozlišení a přesnost měření se rapidně zlepšilo oproti obyčejné metodě LIBS. Snížení energie pulzu také pomohlo zlepšit celkové výsledky.

V práci [39] bylo ukázáno, že femtosekundový pulzní LIBS se nehodí pro hloubkovou analýzu materiálů, protože velký tepelný vliv může způsobit proházení vrstev tepelnou difúzí. Hloubkového profilování se dá také využít v analýze starých fotek [40] tzv. daguerrotypů. Studováno bylo složení povrchu a tloušťka vrstvy.

Tabulka 1 shrnuje některé důležité parametry použité ve vybraných pracích. I přes zavedení veličin AAR a hloubkového rozlišení v publikaci [7], není většinou využívána ve člancích, což zhoršuje možnost srovnání napříč těmito publikacemi. Je také vidět, že některé práce neuvádí časové zpoždění, jelikož není cílem jejich studia. Je zde také vidět, že se analyzovaly především kovy. Použité energie laserového pulzu jsou v rozsahu od jednotek po stovky mJ. Jelikož použitá energie laserového pulzu vytváří ve vzorcích s rozdílným složením i rozdílně hluboké krátery, není možné vyhodnotit jednu konkrétní energii jako univerzální pro použití u hloubkového profilování. Proto je nutná optimalizace energie laserového paprsku a tím pádem i časového zpoždění.

Tabulka 1: Shrnutí základních parametrů vybraných prací

E [mJ]	Gate Delay [ns]	Prvek	Práce
80	500	Cr, Zn, Ni, Cu, Fe	[24]
4,5	1200	P	[25]
3,2, 45	-	Cu, Ni, Mn	[26]
20	500	Cr, Fe, Ni, Mn	[27]
50, 40	-	Al, Ag	[29]
0,1 - 2,1	300 - 500	Al, Fe	[32]
14 - 38	-	Fe, Zn	[33]
100 - 420	-	Sn, Cr, Ni	[35]
190	1000	Ti, Eu	[36]
50	-	Al, Mg, Al, Cu, Cr	[37]

2.4.2 Mapování a 3D mapování

Jednou z mnoha použití LIBS je mapování povrchů [7]. Články z posledních let ukazují, že mapování pomocí LIBS je srovnatelné s jinými metodami analyzující plochu vzorku. V posledních letech je vyvíjeno 3D mapování, což je kombinace hloubkového profilování a mapování, kde je výsledkem analýzy 3D obraz prvkového složení vzorku. Toto má mnoho využití a výsledné zpracování pomocí softwaru umožňuje velmi přehledný náhled na složení vzorku a tím i na jeho studium.

Instrumentace LIBS umožňuje mapování povrchu v μm měřítku a umožňuje i spojení s jinými analytickými metodami. Úplně první článek z roku 1995, který se zabýval mapováním pomocí LIBS, zkoumal makroskopické povrchy s plochou kolem 1 cm^2 s laterálním rozlišením lepším než $250\ \mu\text{m}$ [42]. Největší přínos článku bylo porovnání LIBS s laserem-indukovanou fluorescencí, kde se ukázalo, že obě metody, jak metoda s LIBS tak starší fluorescenční, mají srovnatelnou přesnost měření a jsou schopny srovnatelného rozlišení.

V článku [43] byla metoda LIBS spojena s mikroskopem skenujícím pomocí sondy SPM (*Scanning Potentiometric Microscope*) s možností topografické a chemické mikroanalýzy povrchu za pomoci jen jednoho přístroje. Díky tomu je možné zjistit prvkové složení povrchu a zároveň získávat i obrazová data, čehož by mohlo být využito v materiálové chemii. V této práci se analyzoval meteorit se známým složením. Energie laserového pulzu byla $250\ \mu\text{J}$ s délkou 3 ns. Ve spektrech byly pozorovány čáry železa, hořčíku, vápníku a sodíku.

V práci [44] bylo provedeno 2D mapování solárních článků a analyzovalo se rozložení uhlíku v článku. Mapovaná oblast byla obdélníková s odstupem jednotlivých laserových pulzů 50 μm na ose Y, jelikož při 40 μm se krátery překrývaly a nebyla možná správná analýza, a 200 μm na ose X. Energie laserového pulzu byla 1 mJ. Zde se mapovalo rozložení uhlíku v blízkosti stříbrných kolektorů.

V práci [45] se zabývají 3D mapováním křemíkových solárních článků. Byla získána hloubková mapa prvků stříbra, titanu a uhlíku z prvního pulzu (z první vrstvy) na ploše 4x3 mm². Dále byla sledována hloubková distribuce uhlíku pomocí 5 dalších laserových pulzů. Rozložení uhlíku se až do hloubky 39 nm pravidelně snižovalo, ale v hloubce 52 nm nastal v koncentraci silný výkyv. V této hloubce byla totiž kompletně ablatována vrstva TiO₂ a bylo dosaženo vrstvy křemíku.

Práce [46] se nezabývala analýzou povrchu, ale analýzou kvality křemíkového waferu a přítomností nečistot ve vnitřních vrstvách vzorku. Analyzována byla distribuce mědi, hliníku a vápníku. Mapována byla plocha o velikosti 20x20 mm². Laterální rozlišení bylo 750 μm a hloubkové rozlišení bylo 0,8 μm . Energie laseru byla od 1 do 10 mJ. Výsledky byly více reprezentativní, než ty, získané pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.

Solárním článkům se věnuje i práce [47], která zkoumala 3D rozložení hliníku, který se dnes používá jako povrch odvrácené strany solárních článků, aby se zamezilo ztrátám fotonů. Zde se konkrétně zkoumala nevýhoda hliníku, což je jeho difúze do křemíkového waferu. Zde se vytvořila mapa pomocí 51 laserových pulzů v jedné rovině a 20 pulzů v každém bodu do hloubky. Mapován byl povrch o rozměru 3x2,5 mm² s laterálním rozlišením 50 μm . Výsledkem bylo přes 28 tisíc spekter. Energie jednotlivého laserového pulzu byla 2,5 mJ. Zjištěno zde bylo, že laterální a hloubkové rozlišení závisí silně na velikosti laserového paprsku. Pokud se tedy zmenší ablační plocha, například pomocí lepší fokusace laserového svazku, zvýší se tím i rozlišení bez zvýšení signálových ztrát.

Existují i práce zabývající se mapováním toxických prvků pro lidský organismus, jako olovo, hliník a stroncium v kostech a zubech. Toto poukazuje na možnou spolupráci metody LIBS s biochemií a medicínou, kde se LIBS používal na analýzu léků, konkrétně složení tablet. [7]

Mapováním biologických vzorků se zabývala i práce [48]. Zde se analyzovaly metalické prvky jako vápník, křemík, železo a gadolinium v ledvině myši 24 hodin po injekci těchto nanočástic do jejího těla. Laterální rozlišení bylo 100 μm a energie laserového pulzu byla 5 mJ. Výsledek byl

shodný i s jinou použitou metodou – LA-ICP-MS a tím bylo ukázáno, že LIBS se v mapování dokáže vyrovnat i této metodě.

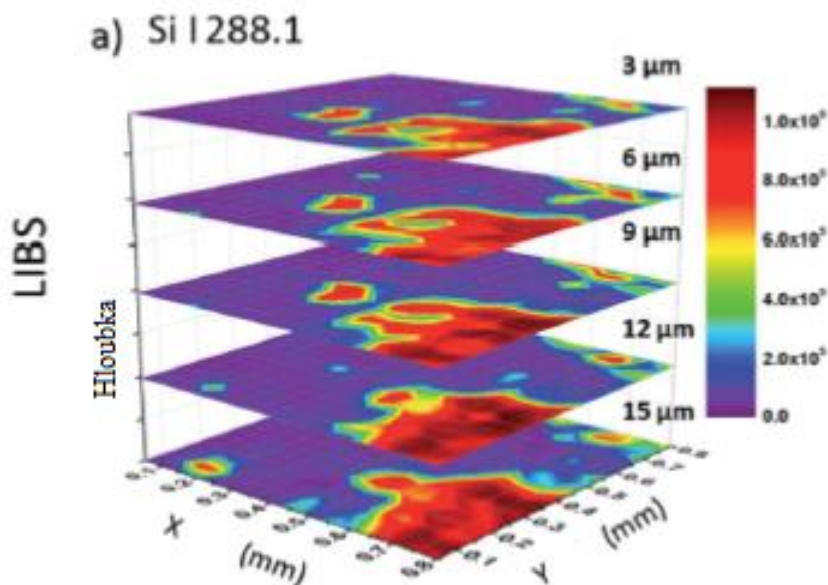
Spojením LIBS s AFM analýzou kráterů se v práci [49] zabývali mapováním skelné keramiky bohaté na molybden a analyzovali zde vzácné prvky jako Eu, Nd, Pr nebo La. Použitý byl systém μ LIBS, který se skládá z pulzního laseru a mikroskopu s posuvným stolcem v osách x a y. Laterální rozlišení bylo 10 μ m a energie laserového pulzu byla 400 μ J. AFM ukázalo hloubku kráterů 1,2 μ m a jeho průměr 7 μ m. Byl zde pozorován rozdíl v průměrech kráterů u skelné a krystalové části, kde v krystalové části vzorku byl jeho průměr 5 μ m. Pro kontrolu výsledků byla použita i metoda LA-ICP-MS.

Mapování bylo použito v práci [50] k analýze speleotémů, neboli strukturám vzniklých v jeskyních depozicích minerálů z vody jako stalaktity a stalagmity. Díky této analýze se můžeme více dozvědět o paleoklimatu, jelikož jednotlivé vrstvy speleotémů byla tvořena dlouhá časová období. Bylo použito standardní LIBS nastavení s energií pulzu 18 mJ a jeho délkou 5 ns. Použita byla ICCD kamera jako detektor. Ve spektrech byly dominantní čáry vápníku a také kyslíku a uhlíku.

V práci [51] byl analyzován kámen neznámého složení pomocí 3D mapování 3D. Zde byl ukázán velký potenciál LIBS v analýze v mimozemské atmosféře geologického materiálu. Simuluje se zde atmosféra Marsu (100% CO₂). Energie laserového pulzu byla 16 mJ s délkou 8 ns. Mapovány byly 4 od sebe oddělené části kamene s plochou 10x10 mm. Výsledkem bylo, že v těchto atmosférách je nutno k LIBS dodat ještě další měřicí metody, aby hodnoty byly interpretovatelné, jako například Ramanovská spektroskopie.

Speciálním povlakem a mapováním koncentrace prvků wolframu a uhlíku se zabývala práce [52], a to konkrétně povlakem NiCrBSi-WC. Použit byl laser o vlnové délce 532 nm a energii pulzu 200 mJ a fokusační plankonvexní čočka o ohniskové vzdálenosti 50 mm. Ukázalo se, že LIBS je vhodný i pro analýzu povlaků s velkým množstvím různých prvků.

V nové práci z roku 2016 [53] byly mapovány biologické vzorky pomocí kombinace LIBS a LA-ICP-MS. Obě metody se zde doplňují, jelikož LA-ICP-MS není schopná detekovat vodík a kyslík a některé další prvky jsou těžko detekovatelné (F, N, Cl, atd.). Analyzován byl lidský nádor z člověka léčeného protirakovinnými léky. Analyzovala se platina a dále přirozeně se vyskytující prvky (Fe, Ni, C, H, O atd.). Použitý byl laser s vlnovou délkou 266 nm, energiové pulzy byly 21,5 mJ a hloubka kráterů byla 40 μ m.



Obr. 14: Hloubkové mapování křemíku a jeho koncentrace ve vzorku [5].

Specializací na 3D mapování s podporou metody LA-ICP-MS se zabývá práce [41]. Zde byl analyzován vzorek Bastnasitu, což je ruda vzácných prvků. Byla měřena čtvercová plocha o velikosti $0,785 \times 0,785 \text{ mm}^2$. Průměr jednotlivých kráterů byl $35 \text{ }\mu\text{m}$ s průměrnou hloubkou kráteru $3 \text{ }\mu\text{m}$ /pulz. Zajímavostí bylo, že vzdálenost mezi jednotlivými středy kráterů byla $50 \text{ }\mu\text{m}$, aby se zamezilo, že se jednotlivé krátery budou překrývat. Energie jednotlivých pulzů byla 6 mJ a jejich délka trvala 5 ns . K větší přesnosti bylo vybráno spektrální okno o velikosti 50 nm ($284 - 333 \text{ nm}$). Výsledek ukázal, že obě metody se navzájem doplňují.

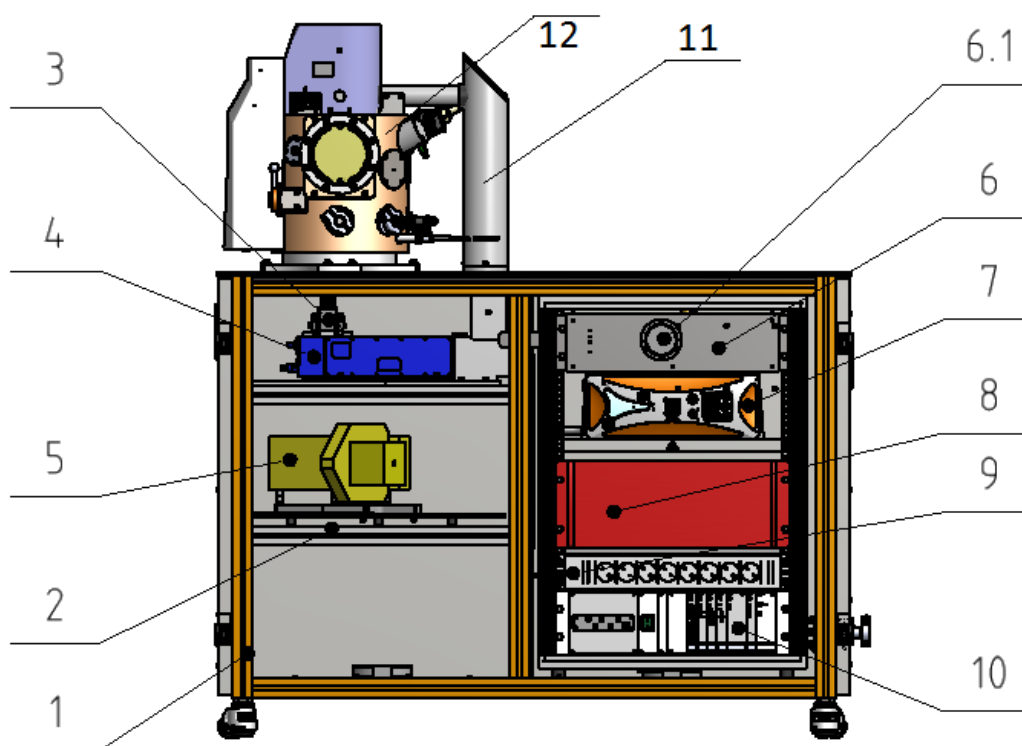
Na základě této rešerše je vidět, že je pro mapování je možné použít velké rozpětí energií od setin mJ, až po stovky mJ. Zvolená energie závisí na složení vzorku, který analyzujeme. Ve většině prací byla mapa zvolena tak, aby se jednotlivé krátery nepřekrývaly a zároveň aby byly co nejbliž u sebe, aby výsledné rozlišení bylo co nejvyšší. Velikost vytvořené mapy byla tvořen náhodně a většinou měla čtvercový tvar. Jen málo prací zatím zkoušelo zkombinovat hloubkové profilování a mapování a ty které se o to pokoušely, jsou z poslední doby, a proto zatím neexistuje žádná jednotná optimalizace tohoto experimentu. Mým úkolem v praktické části je tedy optimalizovat experiment, aby vyšla 3D mapa analyzovaného vzorku.

3 Příprava experimentu

3.1 Instrumentace

LIBS

Při měření byl použit přístroj Sci-Trace od firmy AtomTrace, s.r.o. (CZ) využívající pulzní Nd:YAG laser Quantel CFR400 s délkou pulzu 8 ns, vlnovou délkou 532 nm pro ablaci materiálu. Laserový paprsek byl veden periskopem do ablační komory a zaostřen skleněnou čočkou s ohniskovou vzdáleností 25 mm. Optika byla umístěna tak, aby laserový paprsek dopadal kolmo na vzorek. Vzorek byl umístěn v ablační komoře na pohyblivé podložce s úchytem, která se může pohybovat v osách x a y. V ablační komoře byl vzduch o atmosférickém tlaku. Celá ablační komora je umístěna na optickém stole. Výsledná naměřená spektra jdou poté do PC, kde je zpracovává program AtomAnalyzer.



Obr. 3.1: Schéma komponentů uvnitř přístroje Sci-Trace: 1) rámová konstrukce, 2) nastavitelný nosič, 3) tlakový regulátor, 4) laserová hlavice, 5) spektrometr, 6) tlakový systém, 6.1) manometr, 7) laserový zdroj, 8) kontrolní počítač, 9) zásuvky, 10) kontrolní elektronika, 11) periskop, 12) ablační komora

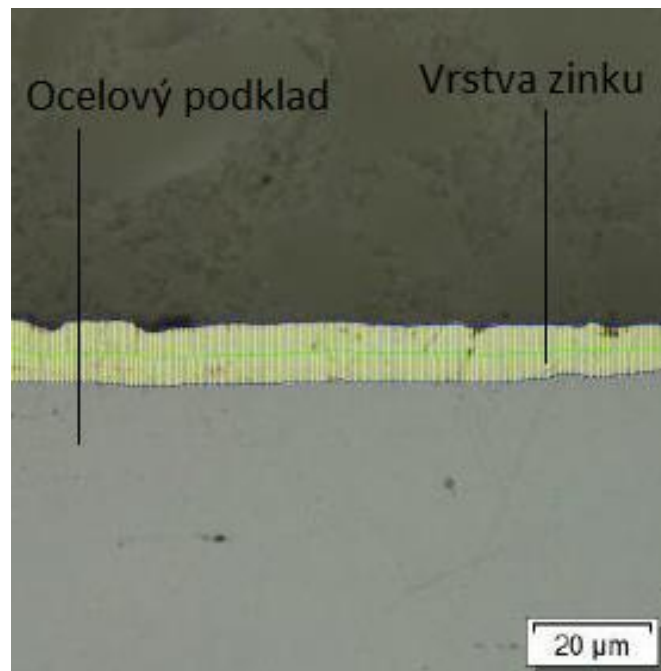
Emitované záření bylo vedeno optickým kabelem typu SMA na vstupní štěrbinu echelle spektrometru Catalina Scientific EMU-65 s rozsahem vlnových délek 190 – 1100 nm, ohniskovou vzdáleností kolimační čočky 120 mm a ohniskovou vzdáleností optiky zaměřující detektor 65 mm. K detekci záření byl použit EMCCD detektor Raptor Photonics FA285-CL s kvantovou účinností 65 % a rozlišením 1004 x 1002 pixelů. Sestava byla časována pulzním generátorem Quantum Composers 9200 Sapphire.

Optický profilometr

Pro získání hloubky kráterů a jejich 3D profilu byl použit profilometr Contour GT od NETME Center využívající interferometrii s řízenou změnou fáze. Měřicí sestava se skládá z mikroskopu (Nikon Optiphot 150), na který je namontován Miraův interferenční objektiv s piezoelektrickým posuvem. Ten je ovládán řídicí jednotkou piezoelektrického posuvu, která je propojena s počítačem. Zdrojem monochromatického světla je halogenová žárovka a úzkopásmový filtr. Interferenční obraz je snímán CCD kamerou. Data jsou zpracována v PC v programu Vision 64. Vzorek je umístěn na naklápěcím stolku, který umožňuje pohyb v osách x, y a z. Celá měřicí sestava je upevněna na stole se vzduchovým tlumením, který zamezuje přenos vibrací z okolí.

3.2 Vzorky

Pro měření byly získány vzorky pozinkovaných plíšků s neznámým složením, používaných v automobilovém průmyslu. Vzorky byly malé čtvercové plíšky se stejným složením. Po provedení metalografického řezu a pomocí metody SEM (z ang. *Scanning Electron Microscopy*) byla zjištěna tloušťka vrstvy zinku na plíšku, která se pohybovala od 5,5 do 13,5 μm .



Obr. 3.2: Průřez vzorku pozinkovaného plíšku pomocí metody EDX-SEM

Metodou EDX-SEM (z ang. *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy with Scanning Electron Microscopy*) bylo zjištěno, že v povrchové vrstvě zinku se nachází kolem 3 hmotnostních % železa. Použitá ocel u plíšku je nelegovaná, neboli eventuální legury byly výrazně pod 0,5 hmotnostních %, které touto metodou již nelze detekovat.

4 Experimentální část

4.1 Optimalizace experimentu

Aby bylo možné vytvořit 3D mapu vzorku, musí se u experimentu nejdříve optimalizovat jeho podmínky. V této práci je konkrétně optimalizována energie laserového pulzu a časové zpoždění neboli *gate delay*, což je zpoždění otevření štěrbinu měřícího detektoru po vystřelení laserového pulzu. Tato optimalizace byla provedena vůči vybrané spektrální čáře, na které se poté zkoumal hloubkový profil a byl zjištěn i poměr signálu k pozadí. Optimalizována byla také hloubka kráteru a vývoj jeho struktury s počtem pulzů. Toto bylo optimalizováno pro různé energie laserového pulzu a posunutí fokusu laserového paprsku. Pro vyhodnocení výsledků bylo použito programů *Vision 64*, *AtomAnalyzer*, *Excel 2010* a *R studio*.

4.1.1 Gate Delay

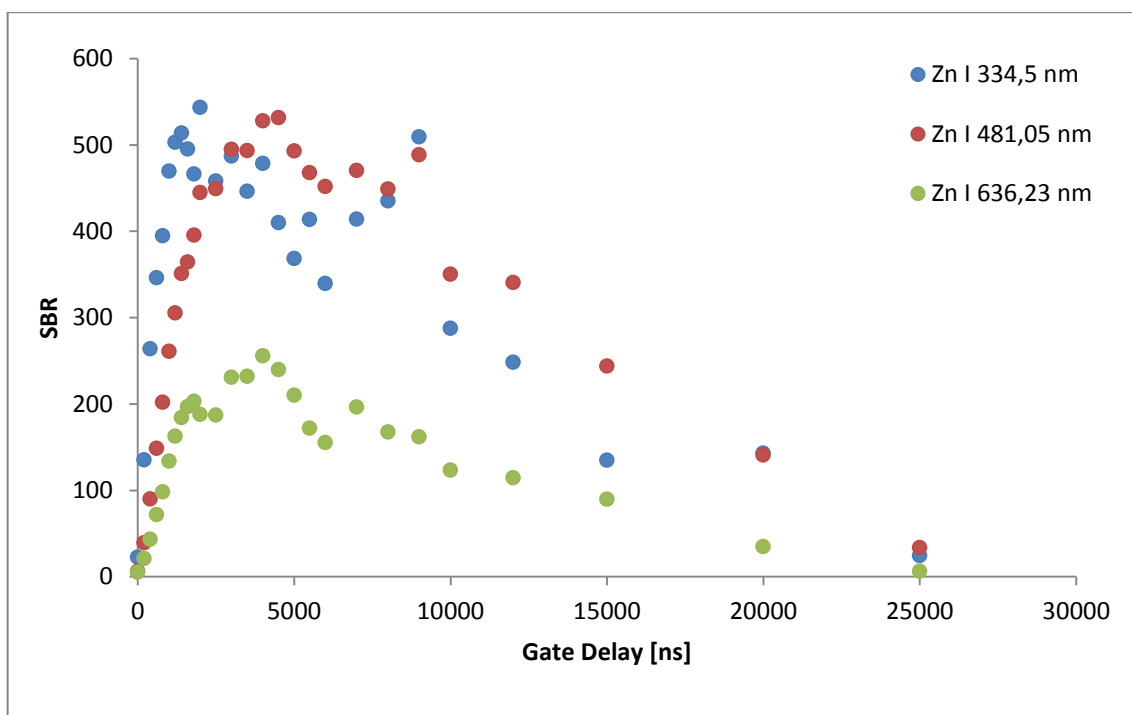
Intenzita emisního signálu čar byla měřena v maximech analytických čar. Pro každou čáru bylo vybráno odpovídající pozadí. Aby byl experiment dobře optimalizován, je vhodné určit nejideálnější časové zpoždění, jelikož doba, po kterou signál z mikroplazmatu vzniká, je závislá na energii laserového pulzu. Důležitý parametr, který ukazuje kvalitu signálu k pozadí je tzv. *signal-to-background ratio* (SNB). Tento poměr se spočítá ze vzorce:

$$\text{SBR} = \frac{I}{\mu},$$

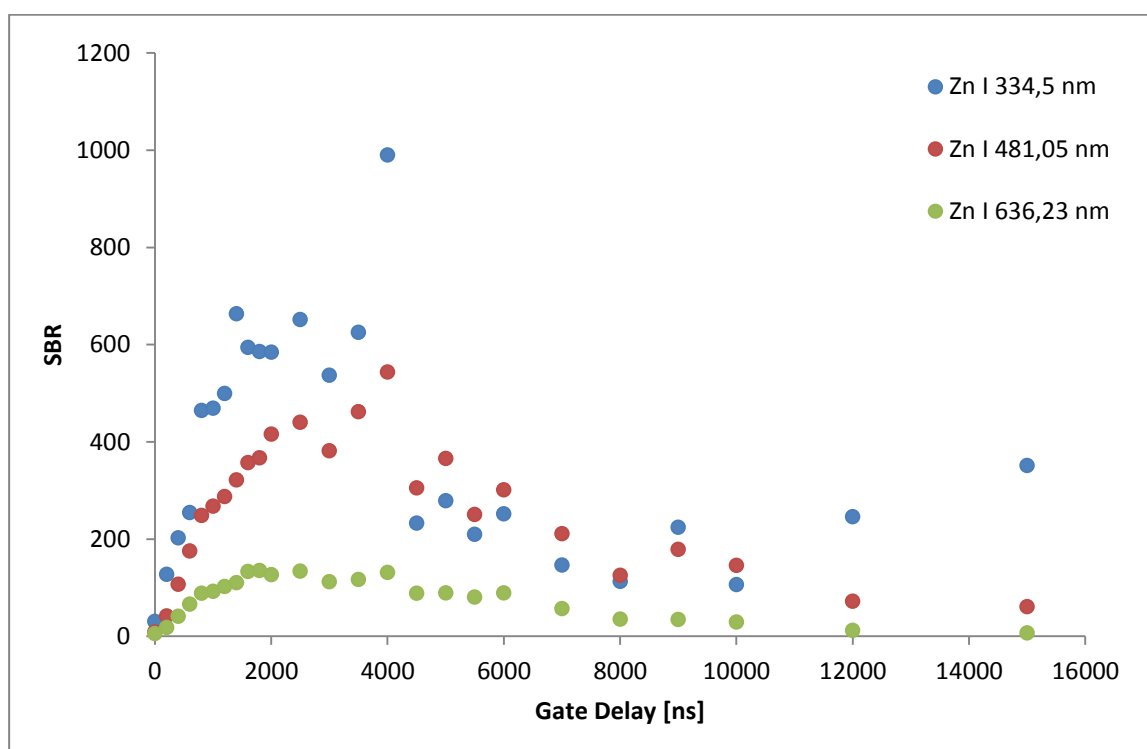
kde I je intenzita spektrální čáry a μ je aritmetický průměr zvoleného pozadí.

Pro měření SBR jsou vybrány čáry zinku ze spektrální internetové databáze NIST [54] a Applied Photonics [55], která zobrazuje primárně čáry, které je možné nalézt ve spektrech naměřených metodou LIBS, a jejich přílehlé pozadí a to konkrétně čáry Zn I 334,5 nm s pozadím 338 – 341 nm, Zn I 481,05 nm s pozadím 484 – 487 nm a čára Zn I 636,23 nm s pozadím 639 – 642 nm. Bylo naměřeno vždy 10 spekter a provedena korekce pozadí. Hodnota intenzity jednotlivých čar se poté získala aritmetickým průměrem všech 10 čar.

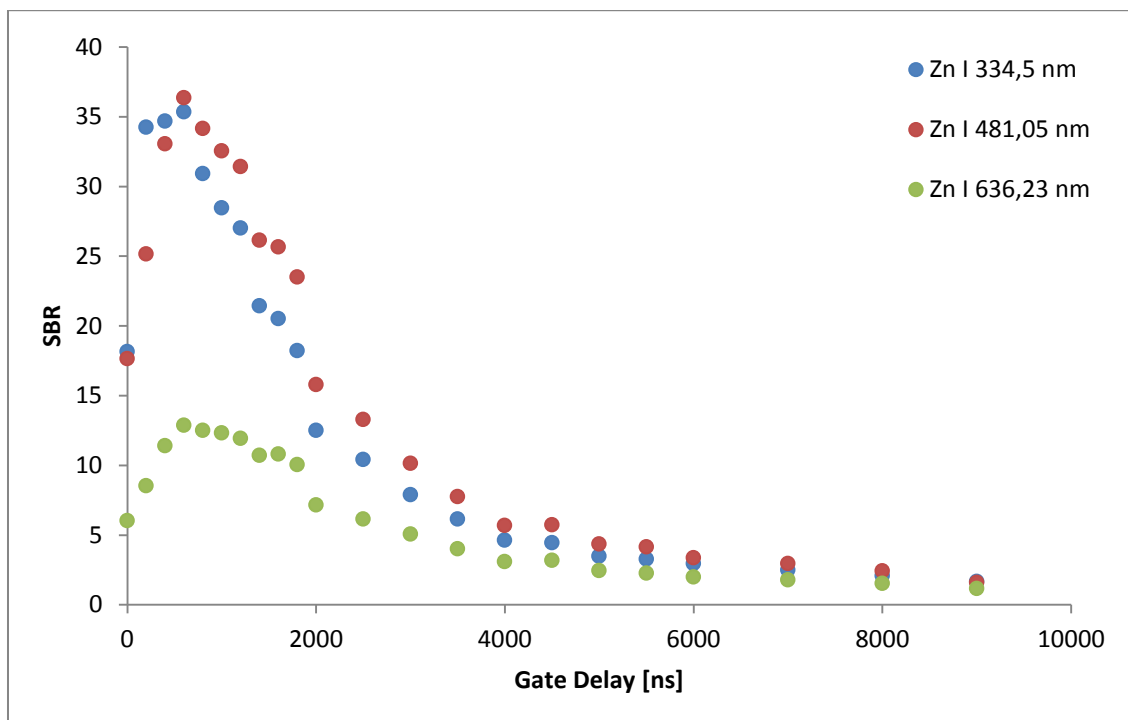
Intenzita čar byla měřena v jednotkách counts, což je bezrozměrná relativní veličina vztahující se ke konkrétním měřícím podmínkám. Spektrometr byl schopný rozlišit od sebe vlnové délky o velikosti 0,02 nm. Čára Zn I 334,5 nm nebyla ve spektrometru posunuta, čára Zn I 481,05 měla maximum intenzity v datech na 481,04 nm a čára Zn I 636,23 nm měla svůj peak na 636,24 nm. Signál byl sbírán od časového zpoždění 0 ns dokud nezmizel.



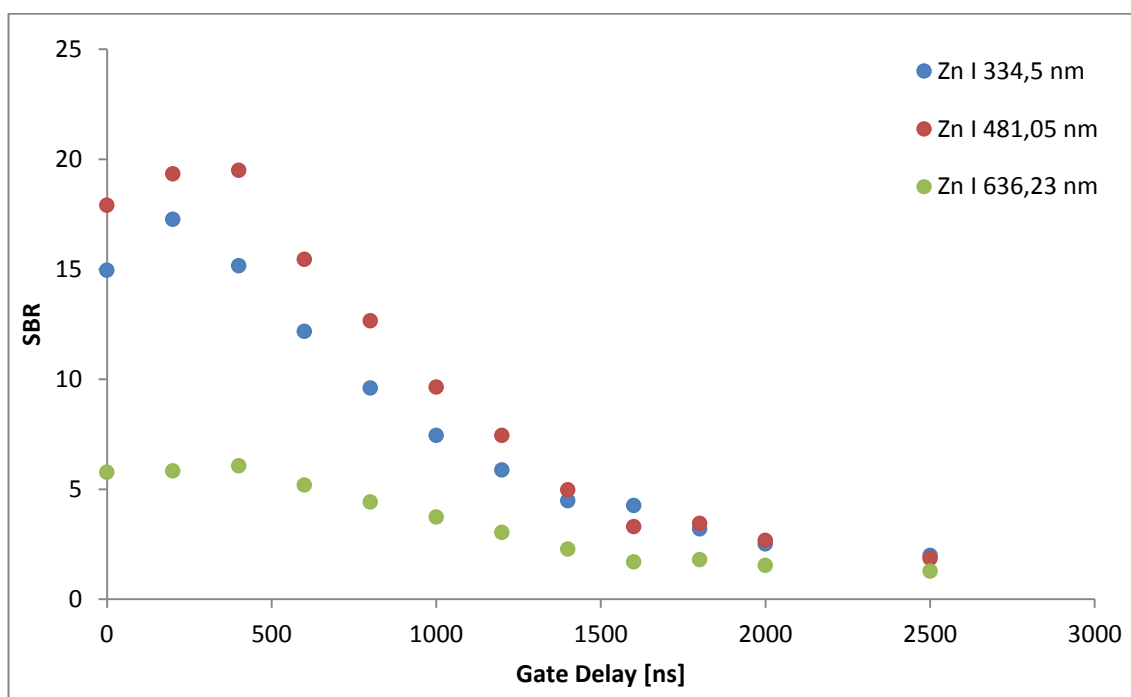
Graf 1: Závislost SBR na časovém zpoždění při energii pulzu 50 mJ



Graf 2: Závislost SBR na časovém zpoždění při energii pulzu 20 mJ



Graf 3: Závislost SBR na časovém zpoždění při energii pulzu 10 mJ



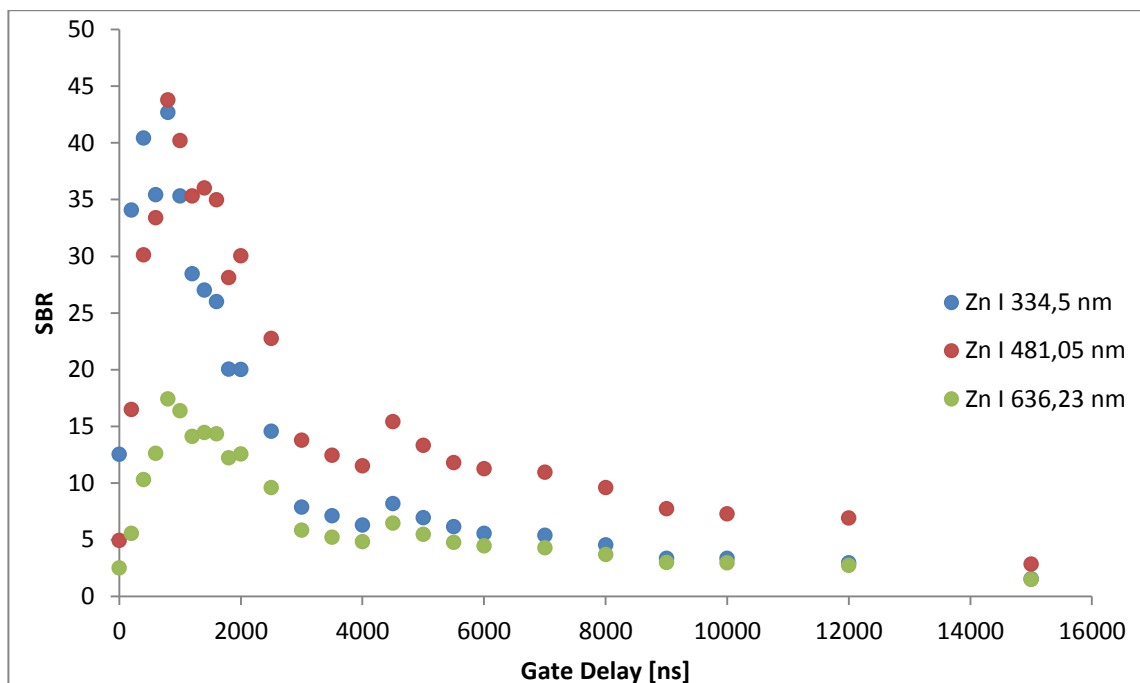
Graf 4: Závislost SBR na časovém zpoždění při energii pulzu 5 mJ

Na grafech 1-4 můžeme vidět, že nejvyšší hodnoty SBR se liší v závislosti na použité energii pulzu a na vybrané spektrální čáře. Pro energii pulzu 50 mJ je

nejideálnější časové zpoždění 4000 ns, pro 20 mJ je to 2500 ns, pro 10 mJ je to 600 ns a pro 5 mJ je to 400 ns. Tato závislost je dána především vlastnostmi vzniklého mikroplazmatu a jeho dobou přetrvání, která klesá s klesající energií. U čáry Zn I 636,23 nm dochází k menšímu rozptylu dat, což je dáno tím, že každá čára vzniká jiným energiovým přechodem. U energie pulzu 5 mJ je vidět velmi slabý poměr SBR, který je u čáry Zn I 636,23 nm pod hodnotou 5 a ve spektru tedy analytické čáry splývají s pozadím. Proto můžeme energii 5 mJ pro další měření vynechat, jelikož je zde poměr SBR oproti vyšším energiím nízký, a pro data je lepší mít tento poměr co nejvyšší.

Směrodatné odchylky nebyly do grafů dány, vzhledem k tomu, že by grafy ztratily svou přehlednost. Vývoj relativní směrodatné odchylky byl u všech 4 grafů stejný. Časové zpoždění 0 ns mělo relativní směrodatnou odchylku velmi vysokou, dosahující stovek procent. Poté se odchylka postupně vyvíjela lineárně, kde nejmenší odchylka byla do 1000 ns časového zpoždění, pohybující se v rozmezí 30-40 %. Od časového zpoždění 1000 ns odchylka lineárně stoupala, až dosáhla bodu, kde signál spektrální čáry mizel a zde dosahovala až stovek procent.

Poté byl změřen SBR pro vybraný defokus, (což je fokus laserového paprsku jinam, než na povrch vzorku) a energii získanou z nadcházejících kapitol, kterou se bude tvořit 3D mapa, což je energie 20 mJ s fokusací laserového paprsku 0,318 mm pod povrch vzorku.



Graf 5: Závislost SBR na časovém zpoždění při energii pulzu 20 mJ a fokusu laserového paprsku 0,318 mm pod povrch vzorku.

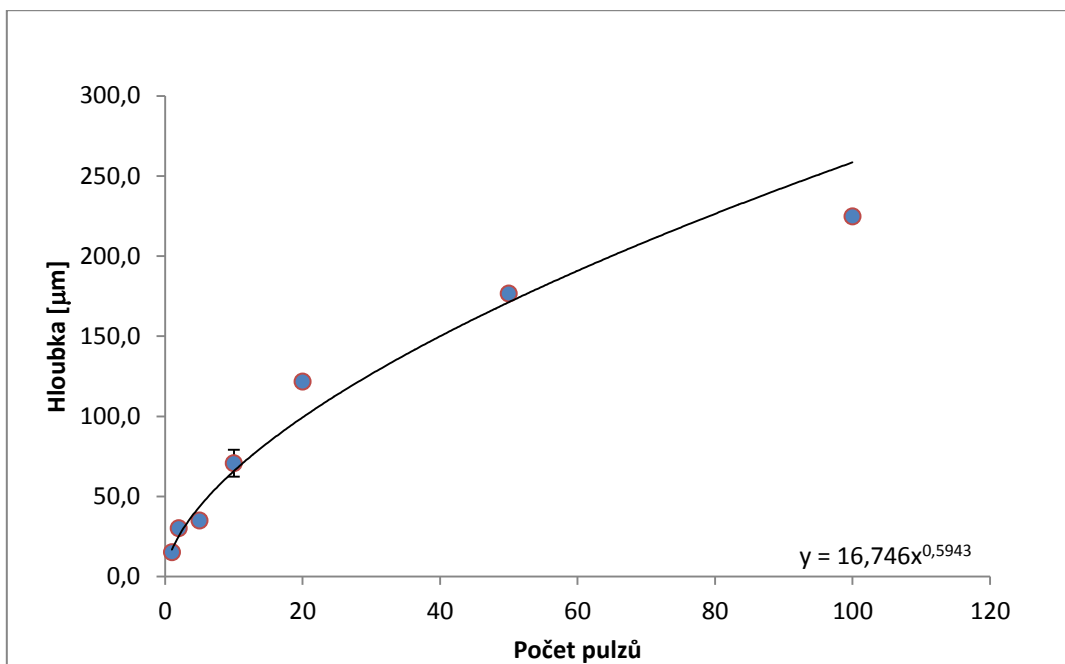
V grafu 5 je vidět, že nejlepší poměr SBR pro energii laserového pulzu 20 mJ s defokusem 0,318 mm pod povrch vzorku vzniká při časovém zpoždění 800 ns. Oproti fokusovanému svazku je zde posun, jelikož u fokusovaného svazku byl ideální poměr na časovém zpoždění 2500 ns. Relativní směrodatná odchylka v tomto bodě dosahovala 37 % pro čáry Zn I 334,5 nm a Zn I 481,04 nm, a 43 % pro čáru Zn I 636,23 nm. Je zde také vidět, že defokus nemá vliv na dobu života vzniklého mikroplazmatu, jelikož se signál vytrácí u obou kolem času 15000 ns. Hodnota časového zpoždění 800 ns tedy bude použita pro finální měření 3D mapy.

4.1.2 Morfologie kráterů

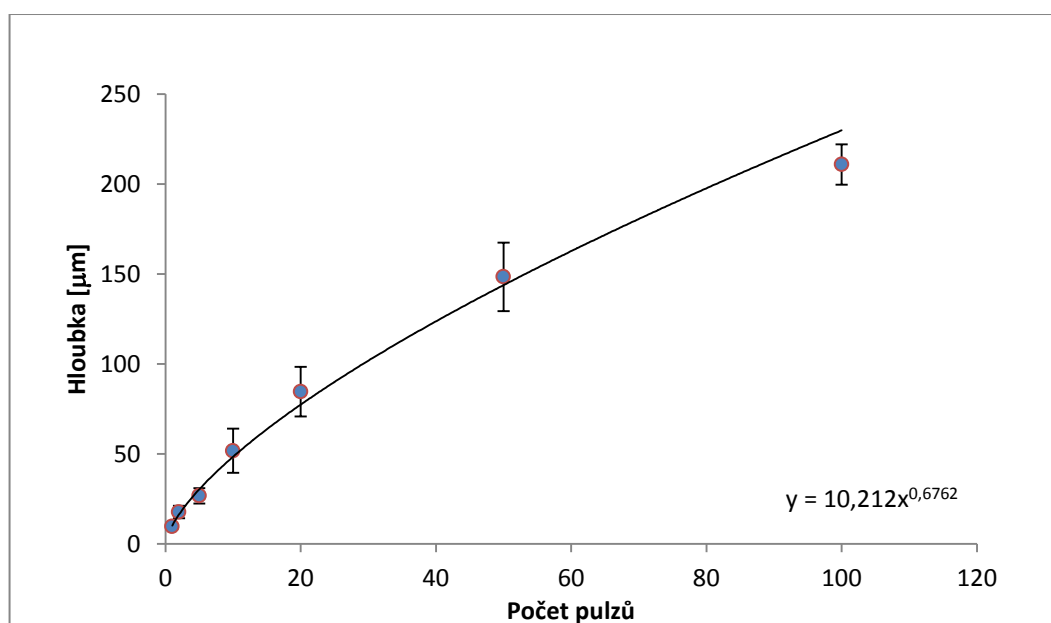
Hloubka kráterů

Hloubka a průměr kráterů byly zjištěny pomocí profilometru. Nejdůležitějším parametrem u morfologie kráterů je pro další měření jejich hloubka a její vývoj s počtem pulzů. Aby bylo možné udělat dostatečně kvalitní 3D mapu přechodu vrstvy zinku na ocel, musí být vybráno dostatečné množství vrstev v blízkosti přechodu těchto rozhraní. Aby této podmínky bylo docíleno, musí být hodnota AAR co nejmenší. Nejdříve byly měřeny hloubky kráterů pro energie 50, 20 a 10 mJ, kdy byl laserový paprsek fokusován přímo na vzorek. Hloubka jednotlivých kráterů byla měřena po 1, 2, 5, 10, 20, 50 a 100 pulzech pro energie 20 a 10 mJ a pro energii 50 mJ byla vynechána hloubka kráteru u 50 pulzů. Každá hloubka byla získána aritmetickým průměrem ze 3 různých kráterů vytvořených stejným počtem pulzů.

Jak je vidět na grafech 6 a 7, vývoj hloubky kráteru v závislosti na počtu pulzů lze proložit mocninnou funkcí. Se snižující se energií pulzu se zmenšuje hloubka vzniklého kráteru, nicméně i při energii 10 mJ se první pulz dostává do hloubky 10 μm , což by pro mapování vrstvy rozhraní nebylo možné použít. Proto se pro další měření změnil fokus laserového paprsku, aby docházelo k ablaci menších vrstev. Energie 50 mJ byla z dalších měření vyjmuta, jelikož už první výstřel se dostal do hloubky 18 μm a po stech výstřelů byla hloubka kráteru 275 μm , z čehož vyplývá, že tato energie je pro vytvoření hloubkové mapy moc vysoká.



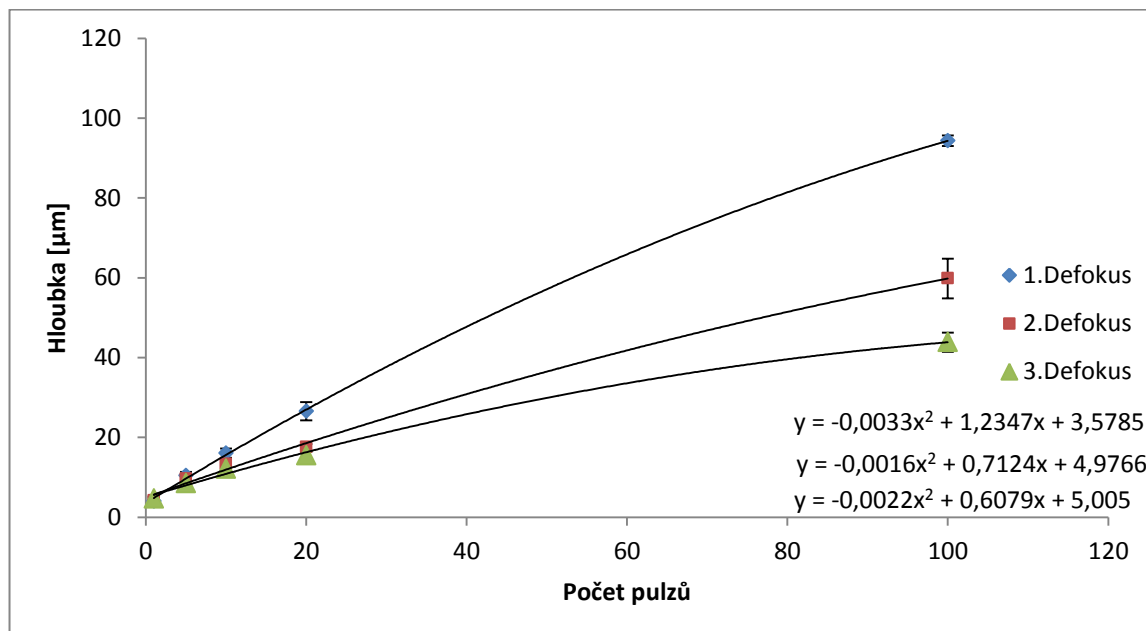
Graf 6: Závislost hloubky krátera na počtu vystřelených pulzů při energii pulzu 20 mJ



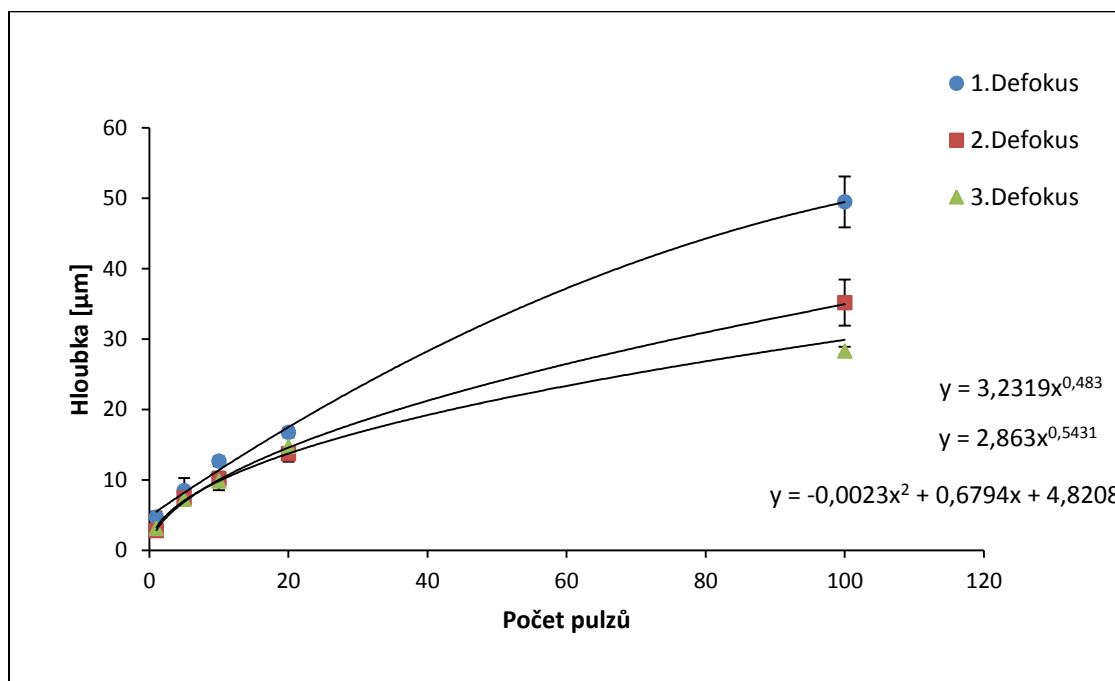
Graf 7: Závislost hloubky krátera na počtu vystřelených pulzů při energii pulzu 10 mJ

Pro energie 20 a 10 mJ byly použity další 3 defokusy. 1. defokus byl zaměřený do vzdálenosti 0,318 mm pod svrchní plochu vzorku, 2. defokus do vzdálenosti 0,635 mm pod plochu, 3. defokus 0,952 mm pod svrchní plochu vzorku. Tentokrát byla z měření vypuštěna hloubka krátera pro 2 a 50 výstřelů.

Opět byl vypočten aritmetický průměr z 3 různých kráterů vytvořených stejným počtem pulzů.



Graf 8: Závislost hloubky kráteru na počtu vystřelených pulzů při energii pulzu 20 mJ pro jednotlivé defokusy



Graf 9: Závislost hloubky kráteru na počtu vystřelených pulzů při energii pulzu 10 mJ pro jednotlivé defokusy

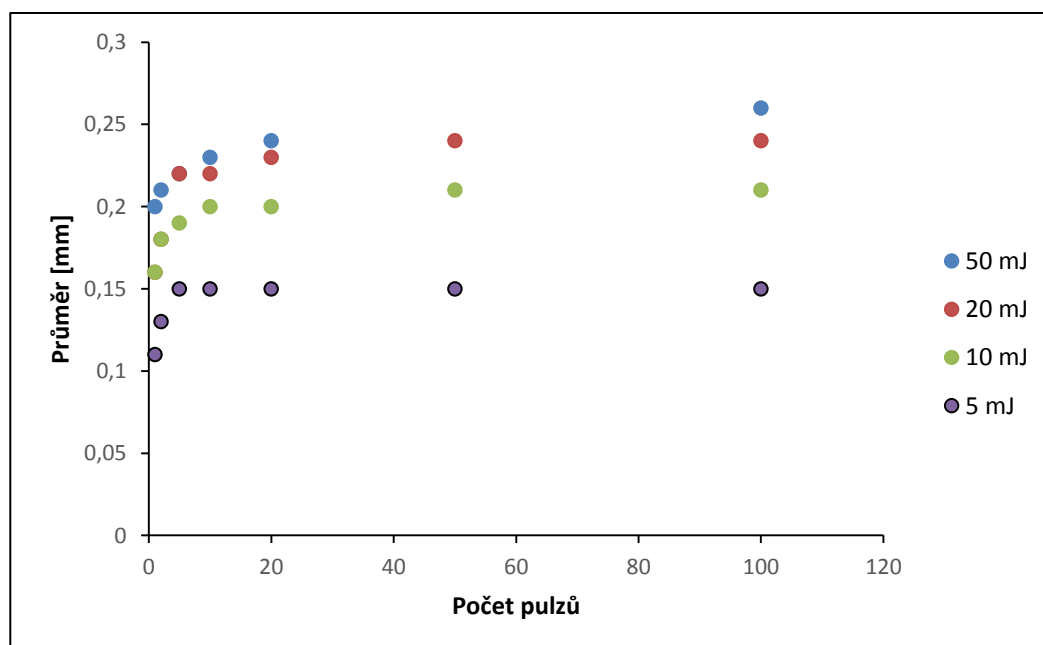
V grafu 8 a 9 je vidět, že čím větší defokus zvolíme, tím menší mají krátery hloubku. Spojnice trendu je zde mocninná druhého řádu, kromě 2. a 3. defokusu u 10 mJ, kde je opět mocninná. Je zde vidět, jak se sklon spojnice postupně s defokusem mění. To je dáno především tím, že k tomu abychom se dostali k rozhraní zinku s ocelí, potřebujeme více pulzů. Zde už se dostáváme prvním pulzem do hloubky pouze ~ 3 μm , což už je pro další účely 3D mapování mnohem vhodnější, než hodnoty u svazku fokusovaného na povrch vzorku.

Průměr kráterů

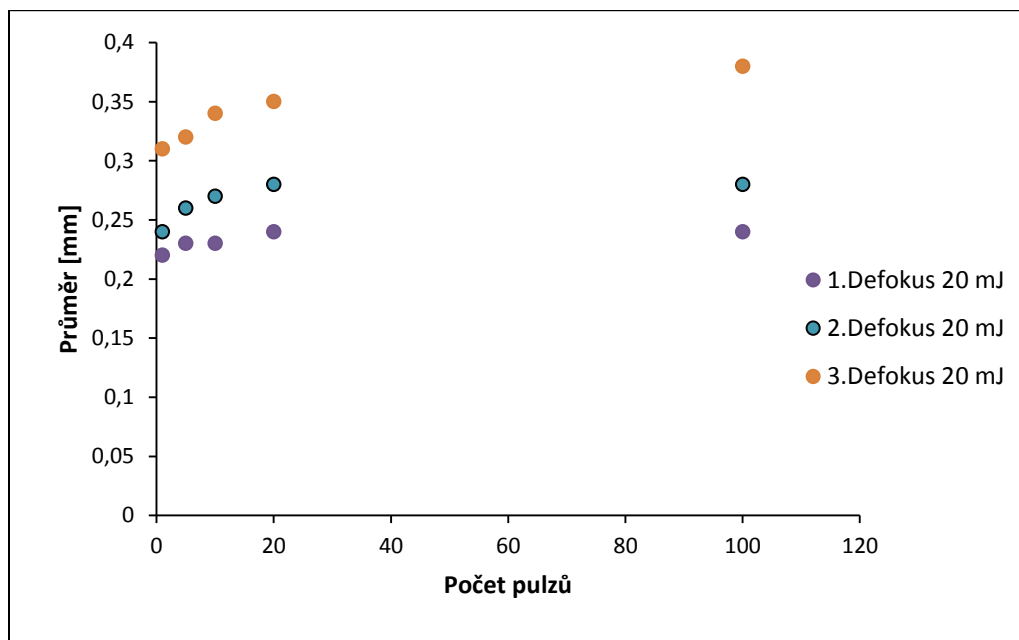
Další důležitý parametr pro mapování je průměr kráterů. Díky němu lze experiment uspořádat tak, aby krátery při mapování měly vedle sebe co nejméně místa a tím se zvýšilo rozlišení mapy. Opět byly průměry měřeny pro 1, 5, 10, 20 a 100 výstřelů.

V grafech 10-12 můžeme vidět vývoj průměru kráterů v závislosti na počtu pulzů. Oproti fokusovanému paprsku je zde vidět, že průměry se podstatně zvětšily pro defokusované svazky. Vývoj je ale téměř totožný pro všechny energie i defokusy. Od 20. pulzu se už šířka kráterů nemění, pouze u energie 50 mJ začal vznikat druhý vnější prstenec kráteru, díky jeho vysoké energii, kde ablatovaný materiál interagoval s větší plochou okolo středu kráteru.

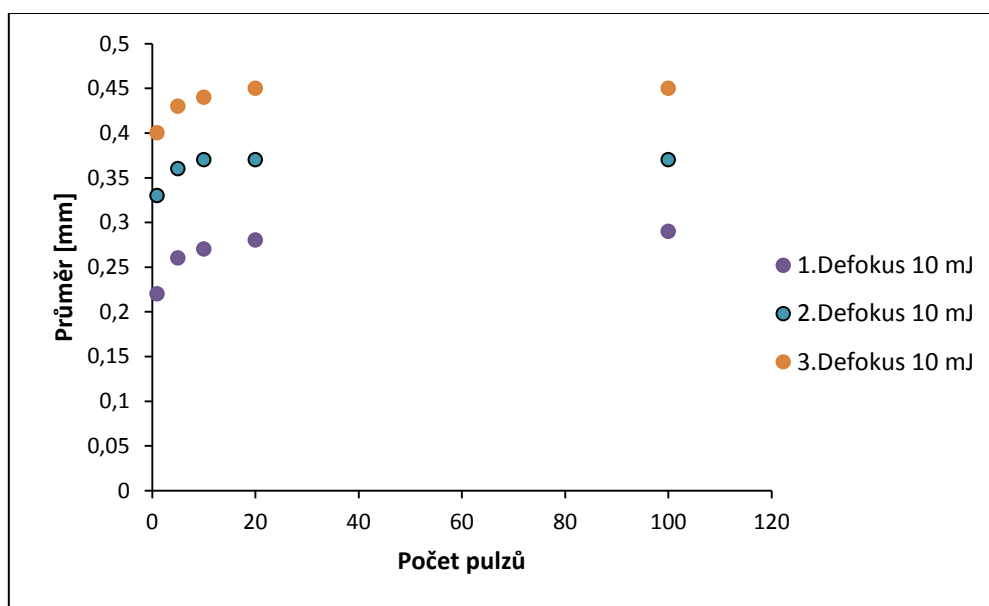
Pro lepší rozlišení mapy na povrchu vzorku by proto bylo lepší použití co nejméně defokusovaného svazku, aby byl průměr kráteru co nejmenší. Tedy první dva defokusy energie 20 mJ nebo první defokus energie pulzu 10 mJ.



Graf 10: Vývoj průměru kráteru v závislosti na počtu pulzů pro jednotlivé energie



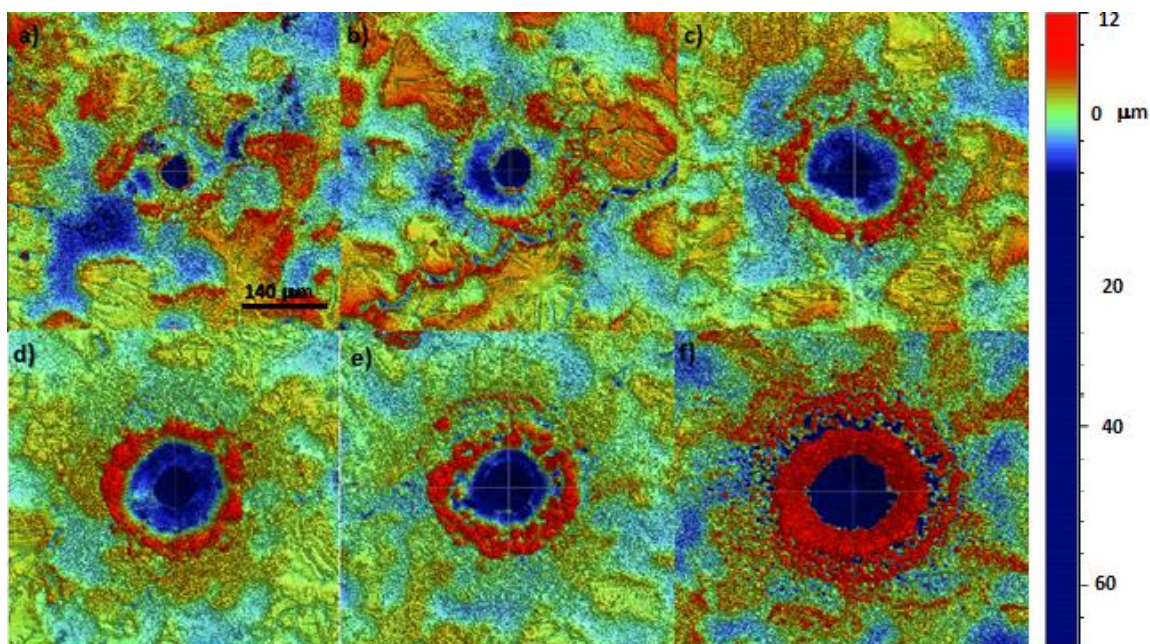
Graf 11: Vývoj průměru krátera v závislosti na počtu pulzů pro energii 20 mJ a jednotlivé defokusy



Graf 12: Vývoj průměru krátera v závislosti na počtu pulzů pro energii 10 mJ a jednotlivé defokusy

Morfologie kráterů

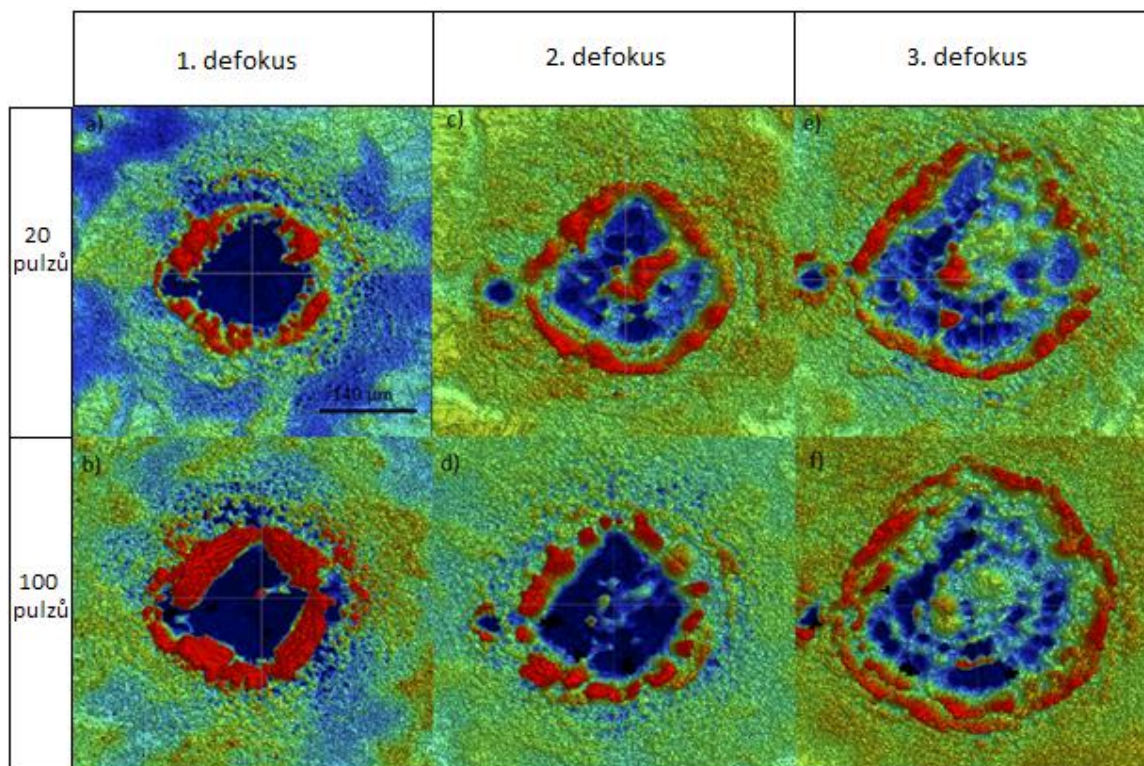
Morfologie krátera je pro 3D mapu důležitá z důvodu studia ablace a vzniku kráterů, tedy k vizualizaci ostroty hrany kráter/povrch vzorku, případné poškození okolí krátera.



Obr. 4.1: Vývoj morfologie kráteru po a) 1 b) 2 c) 5 d) 10 e) 20 f) 100 pulzech pro energii pulzu 20 mJ a fokus svazku na povrch vzorku

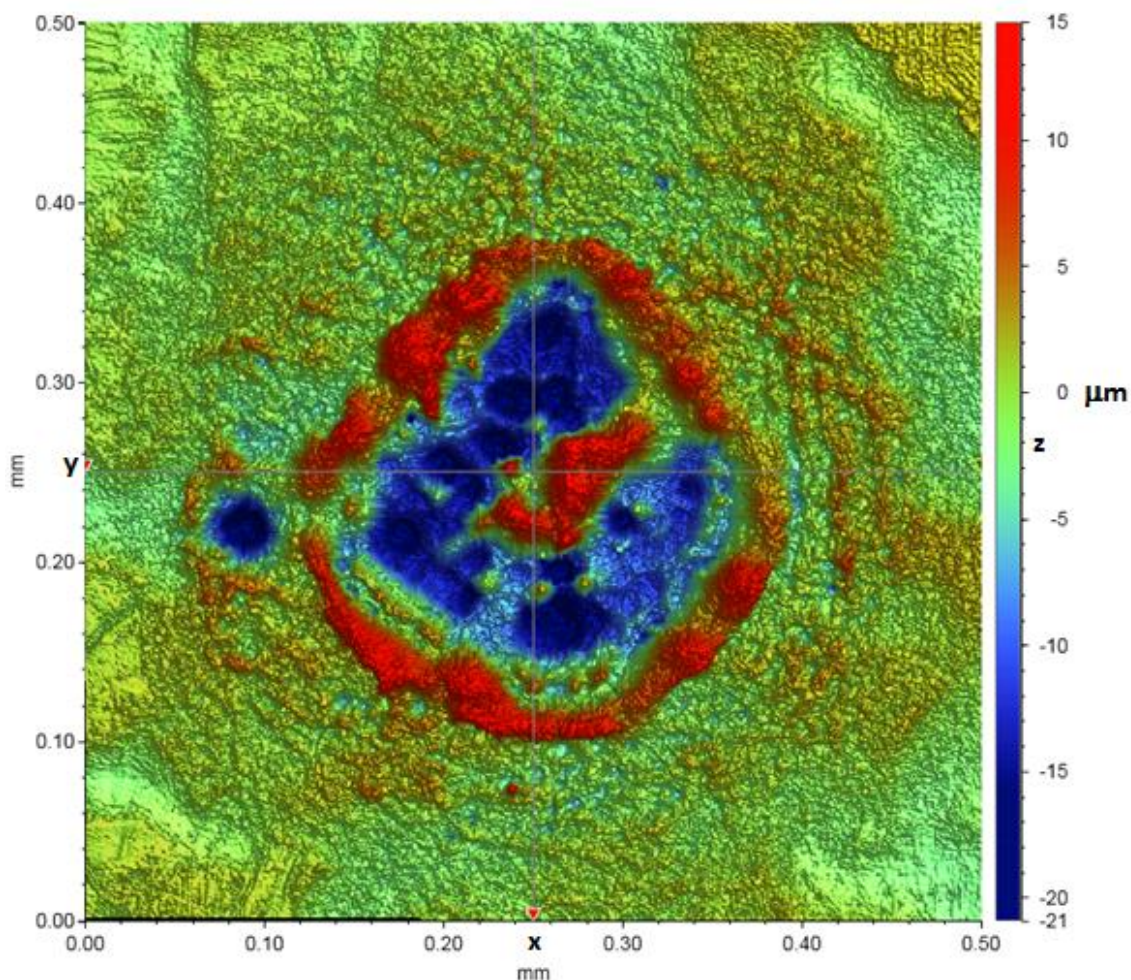
Na obrázku 4.1 je vidět vývoj morfologie kráteru se vzrůstajícím počtem pulzů. Je vidět, že u fokusovaného paprsku je ohraničení kráteru velmi zřetelné a okraj kráteru je vyšší, než je rovina vzorku. Toto je dáno tím, že ablatovaný materiál po přeměně na plazma zpět z kondenzuje právě na okrajích kráteru. U kráteru vytvořeného 20 a 100 pulzy je vidět, že zde vzniká sekundární prstenec, jak se ablatovaný materiál dostává do větší vzdálenosti od středu kráteru.

Obrázek 4.2 ukazuje vývoj morfologie kráteru pro 20 a 100 pulzů pro jednotlivé defokusy u energie 20 mJ. Je zde vidět, že se zvětšujícím se defokusem roste průměr kráteru a snižuje se jeho hloubka. Zároveň ale s defokusem vznikají ostrůvky zinku uprostřed kráteru, které se zvětšujícím se počtem pulzů mizí, ale zcela nezmizí u 2. a 3. defokusu. Tyto ostrůvky jsou, spolu se signálem z okrajů kráterů, zdrojem zbytkového signálu, jelikož akumulovaný zinek na dně kráteru by správně neměl být a mohou být vyšší než původní povrchová vrstva (Obrázek 4.3). Zinek se na dno kráteru dostává poté, co roztavený steče na dno a zde ztuhne [7]. Vznik těchto ostrůvků je dán především tím, že svazek již není fokusován přesně na povrch vzorku, ale pod povrch, a proto nemůžou vznikat kvalitně profilované krátery jako u fokusovaného svazku. Zároveň u těchto dvou defokusů vzniká malý satelitní kráter vedle hlavního kráteru, který je nejspíše způsoben vadou ve vnitřní optice laseru.



Obr. 4.2: Vývoj morfologie kráteru po a), c), e) 20 pulzech a b), d), f) 100 pulzech pro energii pulzu 20 mJ a a), b) 1. defokus, c), d) 2. defokus, e), f) 3. defokus. Na obrázcích c), d), e), f) je vidět satelitní kráter vlevo od hlavního kráteru.

Morfologie pro krátery u energie 10 mJ jsou téměř totožné, s rozdílem, že se zinek akumuluje na dně kráteru již při prvním defokusu. Proto by bylo vhodné použít pro mapování první nebo druhý defokus, kvůli možnému vzniku zbytkového signálu.

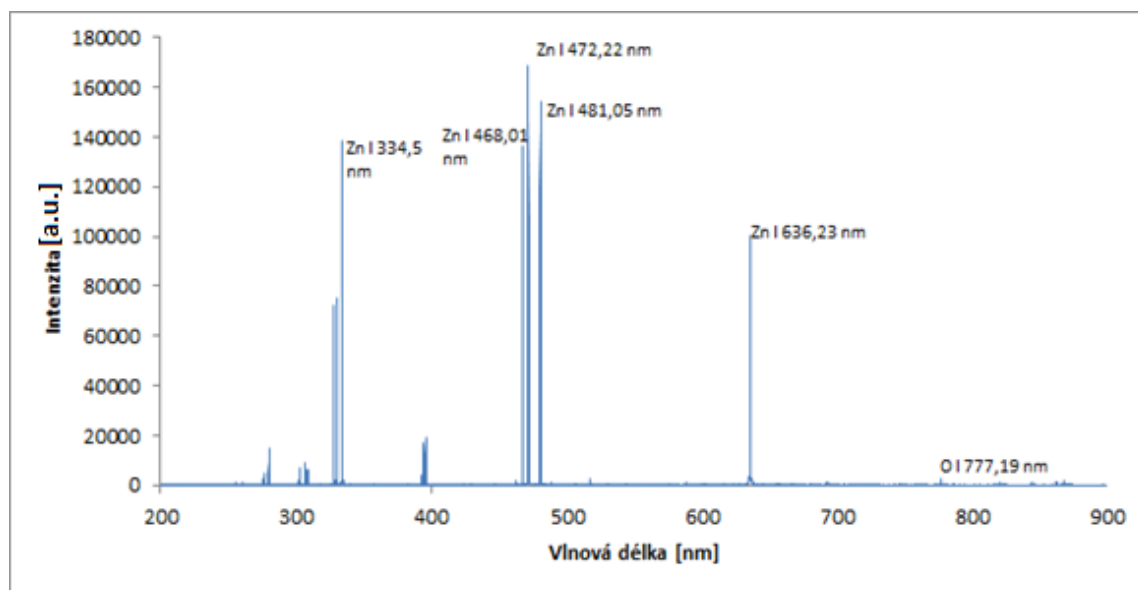


Obr. 4.3: Morfologie kráteru po 20 pulzech u 2. defokusu a energie 20 mJ.
Akumulovaný zinek na dně kráteru je zde vyšší než povrch vzorku.

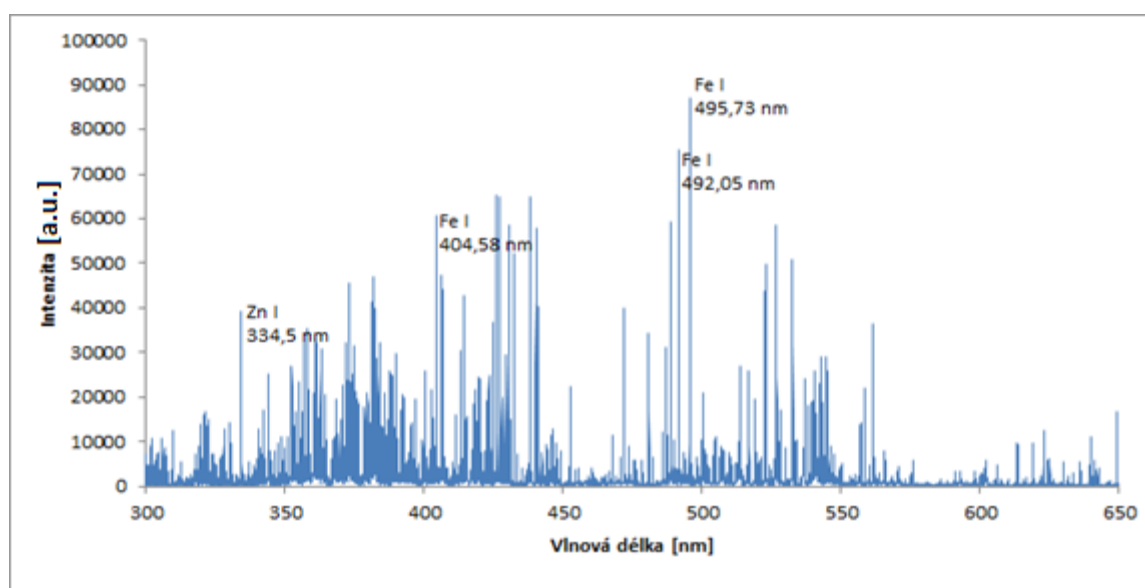
4.1.3 Hloubkové profily

Sestrojením hloubkových profilů jsme schopni určit tloušťku vrstvy zinku a ukázat vývoj koncentrace jednotlivých prvků v závislosti na hloubce. Pro toto určení je důležité zvolit správnou spektrální čáru. Zkoumána byla intenzita signálu pro každý pulz od 1 do 100. Pro zinek byly zvoleny čáry Zn I 334,5 nm, Zn I 481,05 nm a Zn I 636,23 nm. Pro železo byly zvoleny čáry Fe I 344,06 nm, Fe I 404,58 nm a Fe I 430,79 nm. Pro mangan byly zvoleny čáry Mn II 293,30 nm, Mn I 482,35 nm a pro chrom Cr I 425,44. Tyto čáry byly zvoleny speciálně, aby nebyly v blízkosti jiné železné čáry, která by mohla její intenzitu ovlivnit. Výsledné intenzity čar v jednotlivých bodech měření byly znormovány k maximu. Každý hloubkový profil byl naměřen 3krát a výsledný profil je dán aritmetickým průměrem intenzit jednotlivých čar.

Na obrázku 4.4 můžeme vidět spektrum vzorku získaného z plazmatu ze 3 pulzů. Jsou zde vidět velmi výrazné čáry zinku, čáry železa nejdou rozpoznat. Čáry atmosférických prvků jako je vodík a kyslík jsou téměř neznatelné.



Obr. 4.4: Emisní spektrum v hloubce 3 laserových pulzů pod povrchem. Použitá energie 20 mJ, gate delay 0,8 μ s, fokus paprsku 0,318 mm pod povrch vzorku.

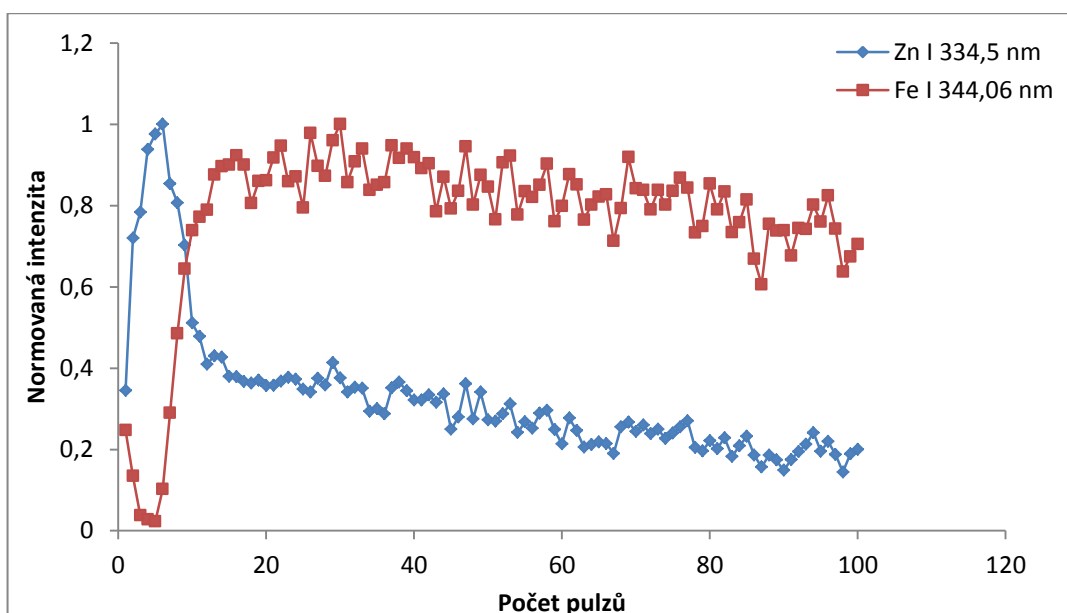


Obr. 4.5: Emisní spektrum v hloubce 100 pulzů pod povrchem. Použitá energie 20 mJ, gate delay 0,8 μ s, fokus paprsku 0,318 mm pod povrch vzorku.

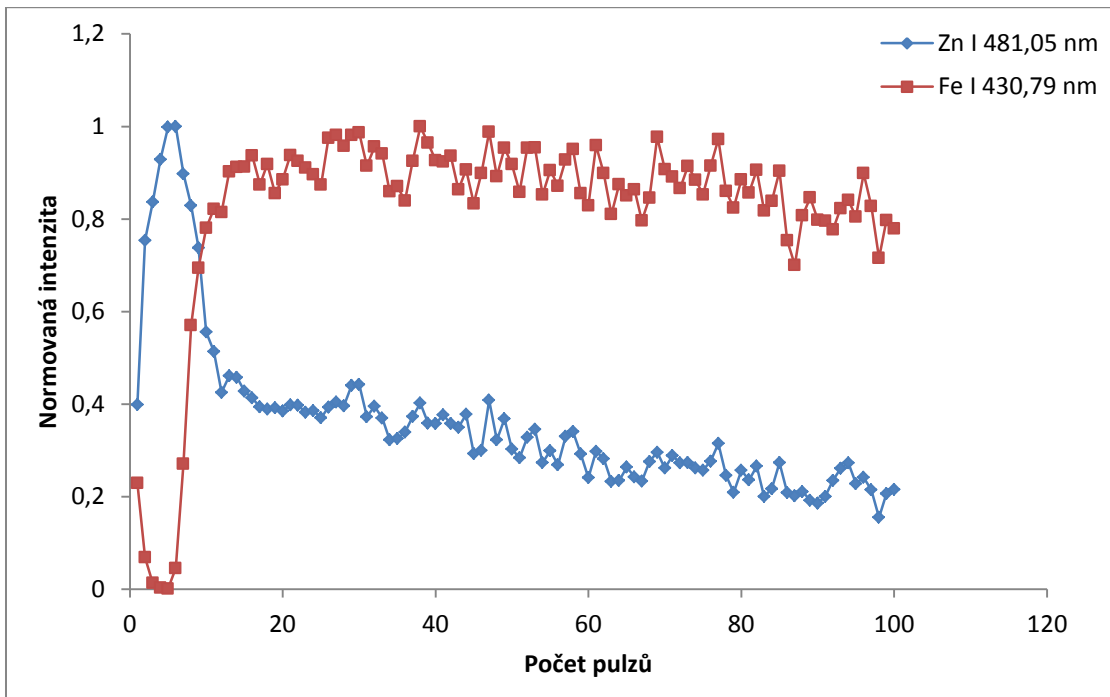
Obrázek 4.5 ukazuje spektrum v hloubce 100 laserových pulzů pod povrchem. Vzhledem k tomu, že hloubka je zde větší, než je hloubka povrchové vrstvy zinku, jsou zde čáry zinku téměř neznatelné, kromě čáry Zn I 334,5 nm, u

kteře převládá zbytkový signál. Celému spektru dominují velmi výrazné a početné čáry železa.

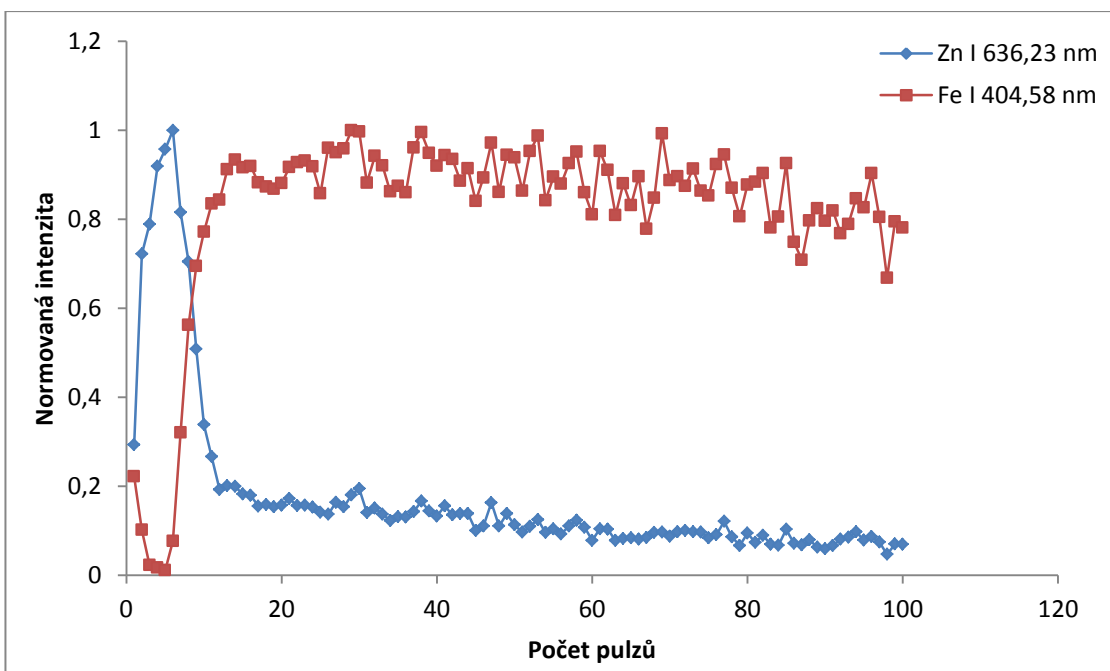
Grafy 13-15 ukazují hloubkové profily železa a zinku, vždy pro jinou čáru. Je zde vidět, že všechny čáry železa mají téměř identický vývoj. Takže pro hloubkový profil se může použít kterákoli z nich. Čáry zinku nemají identický vývoj a čáry Zn I 334,5 nm a Zn I 481,05 nm jsou ovlivněny zbytkovým signálem mnohem více, než čára Zn I 636,23 nm. Toto se dá vysvětlit tak, že tato čára vzniká přechodem z jiných podslupek, konkrétně mezi podslupkou d a p, kdežto druhé dvě čáry zinku vznikají přechodem mezi podslupkami s a p. Vzhledem k nízkému zbytkovému signálu bude pro 3D mapování použita čára Zn I 636,23 nm a u železa byla vybrána nerezonanční čára Fe I 404,58 nm.



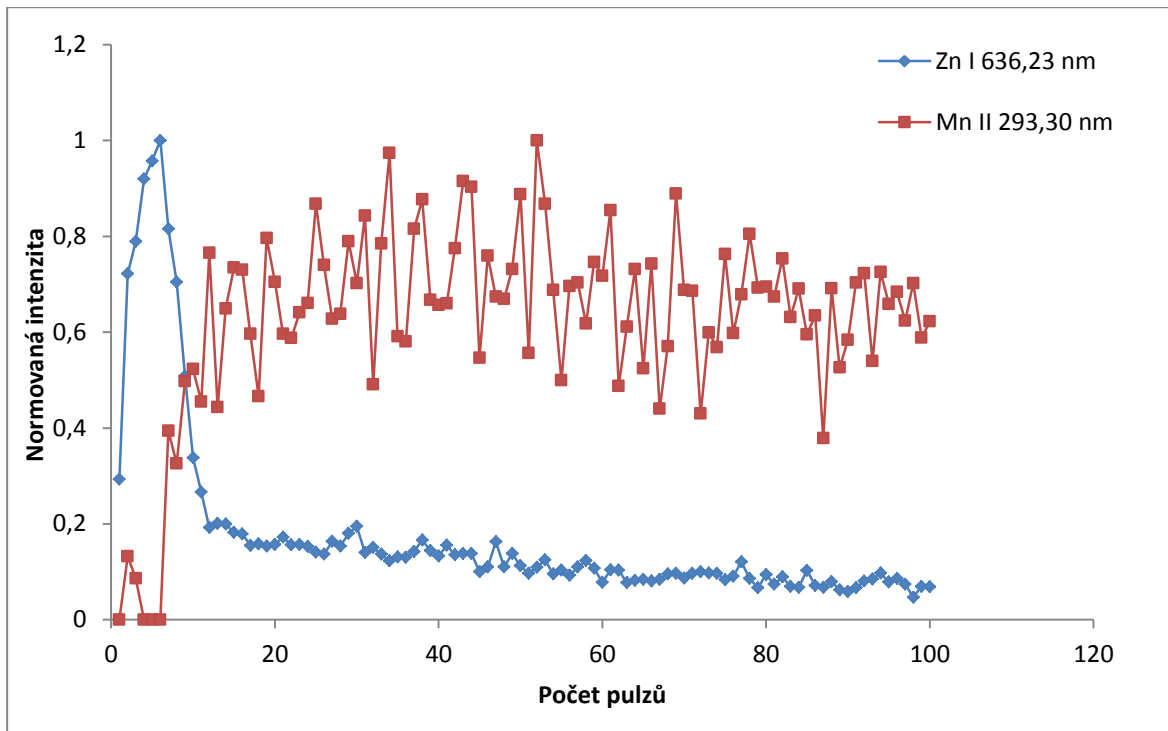
Graf 13: Hloubkový profil pro zinek s čárou Zn I 334,5 nm a železo Fe I 344,06 nm pro energii 10 mJ a fokus na vzorek.



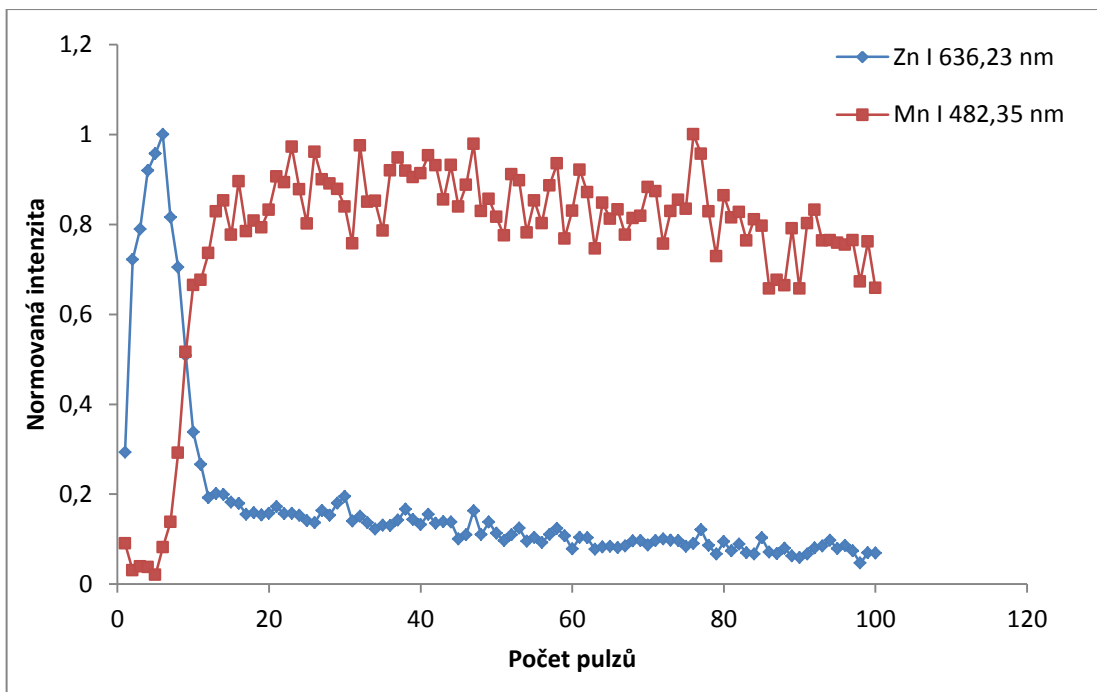
Graf 14: Hloubkový profil pro zinek s čárou Zn I 481,05 nm a železo Fe I 430,79 nm pro energii 10 mJ a fokus na vzorek.



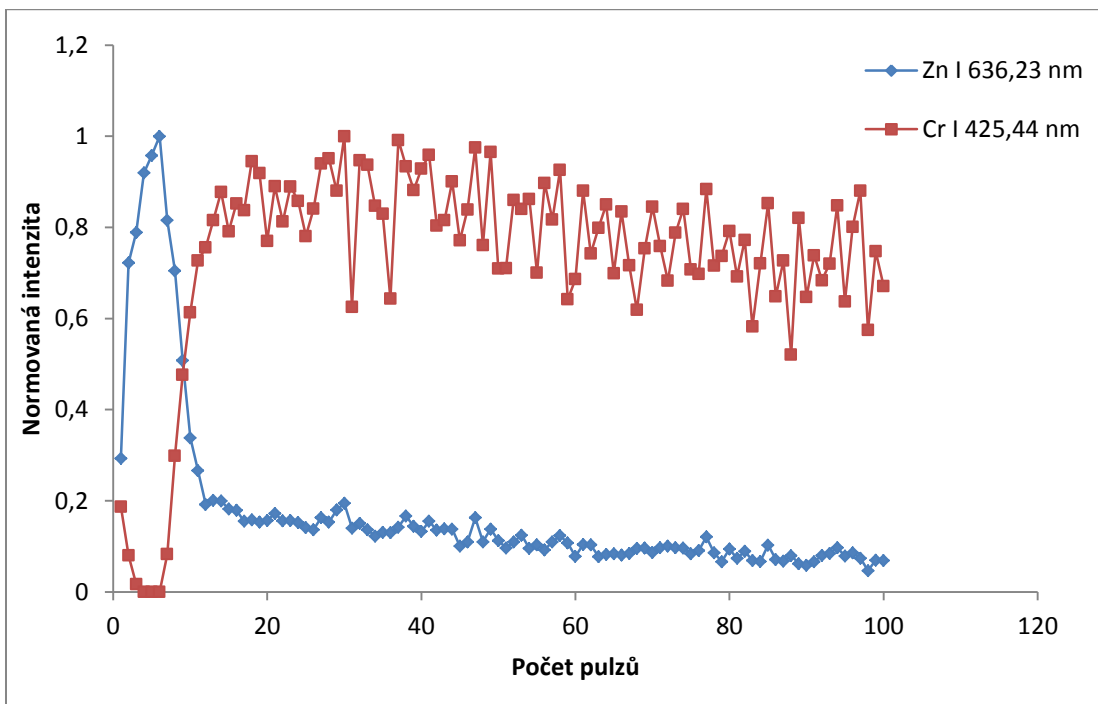
Graf 15: Hloubkový profil pro zinek s čárou Zn I 636,23 nm a železo Fe I 404,58 nm pro energii 10 mJ a fokus na vzorek.



Graf 16: Hloubkový profil pro mangan s čárou Mn II 293,30 nm a zinek 636,23 nm pro energii 10 mJ a fokus na vzorek.



Graf 17: Hloubkový profil pro mangan s čárou Mn I 482,35 nm a zinek 636,23 nm pro energii 10 mJ a fokus na vzorek.



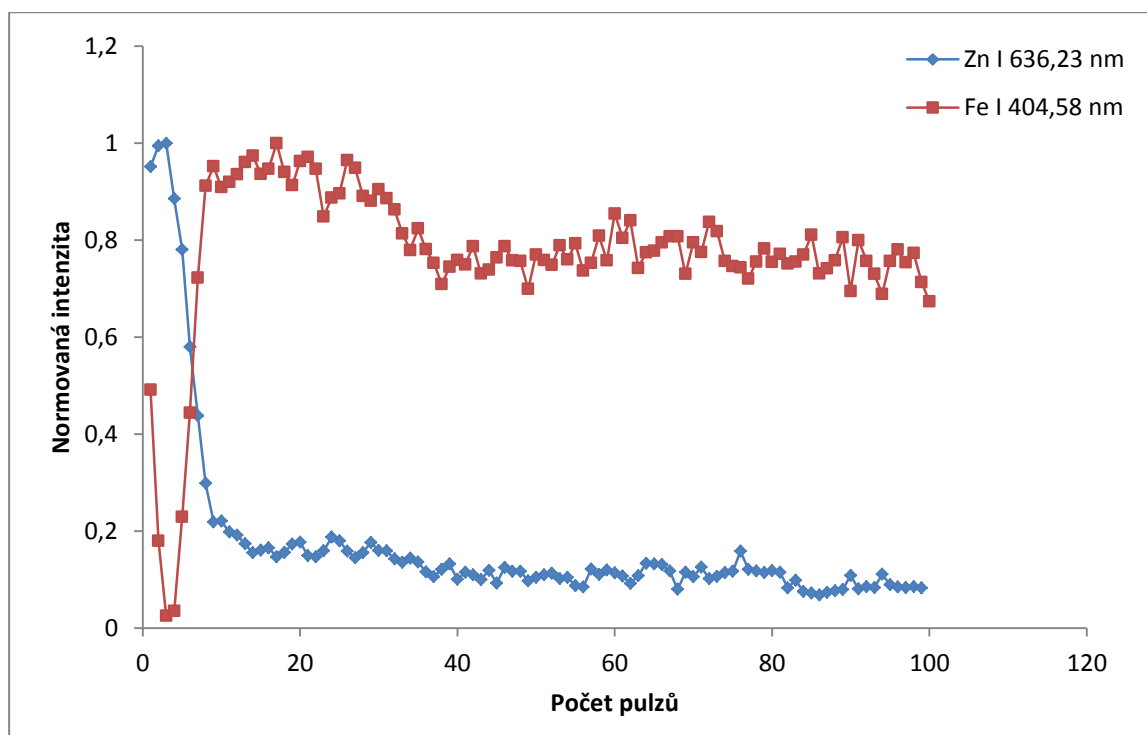
Graf 18: Hloubkový profil pro chrom s čárou Cr I 425,44 nm a zinek 636,23 nm pro energii 10 mJ a fokus na vzorek.

Rozložení zinku a železa ve vzorku podle sestaveného hloubkového profilu ukazuje, že v povrchové vrstvě zinku se skutečně nachází železo a nečistoty, jelikož normovaná intenzita signálu železa je nenulová a intenzita signálu zinku zpočátku není na svém maximu. Hloubkový profil pro mangan (graf 16 a 17) a chrom (graf 18) ukazují, že v povrchové vrstvě zinku se nachází i malé množství manganu a chromu. Rozptýl dat pro čáru Mn II je mnohem větší než pro čáru Mn I, což je nejspíše způsobeno původem čáry Mn II, která je ionizovaná. Hloubkový profil manganu a chromu ukazuje podobný vývoj jako profil železa.

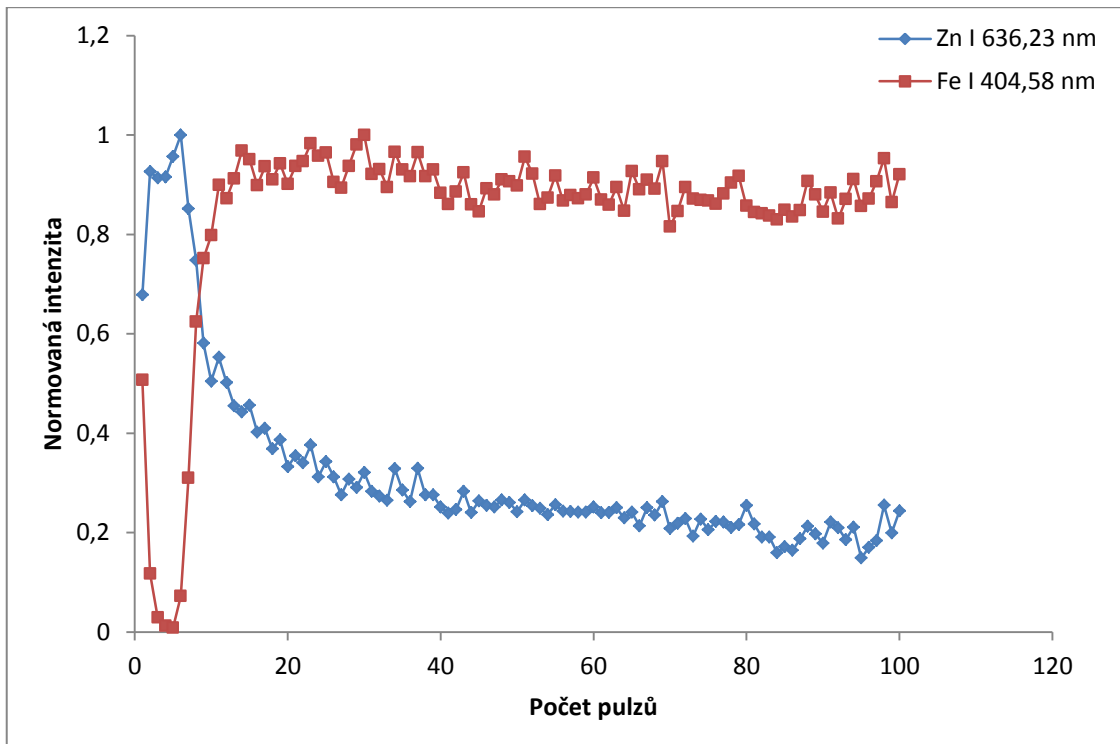
Hloubkové profily ukazují distribuci prvků v jednotlivých vrstvách pod povrchem vzorku. Normalizovaný signál železa není ani ve svrchní vrstvě na nulové hodnotě. S dalšími 2-5 pulzy se teprve dostává na své minimum a poté již stoupá ke svému maximu. Nakonec slabě klesá v důsledku větší hloubky, ze které se hůře sbírá signál. Svrchní vrstva železa se může vysvětlit výrobním procesem, kde se železo dostává do zinkové vrstvy po tepelné úpravě v konečné fázi nanášení zinkové vrstvy. Tento vývoj lze sledovat i u manganu a chromu, které mají ale oproti železu mnohem menší zastoupení, což ukazuje jejich slabý signál ve spektru. Profil zinku se dostává ke svému maximu v průběhu 2-5 pulzů. V následujících vrstvách je u zinku zbytkový signál, jelikož by se správně měl blížit nule. To je způsobeno jak tím, že se signál sbírá i

z okraje kráteru, kde se akumuluje zinek, tak i akumulací zinku na dně kráteru, kde tato zinková kapka může mít i větší výšku, než je původní povrch vzorku, jak je vidět na obrázku 4.3.

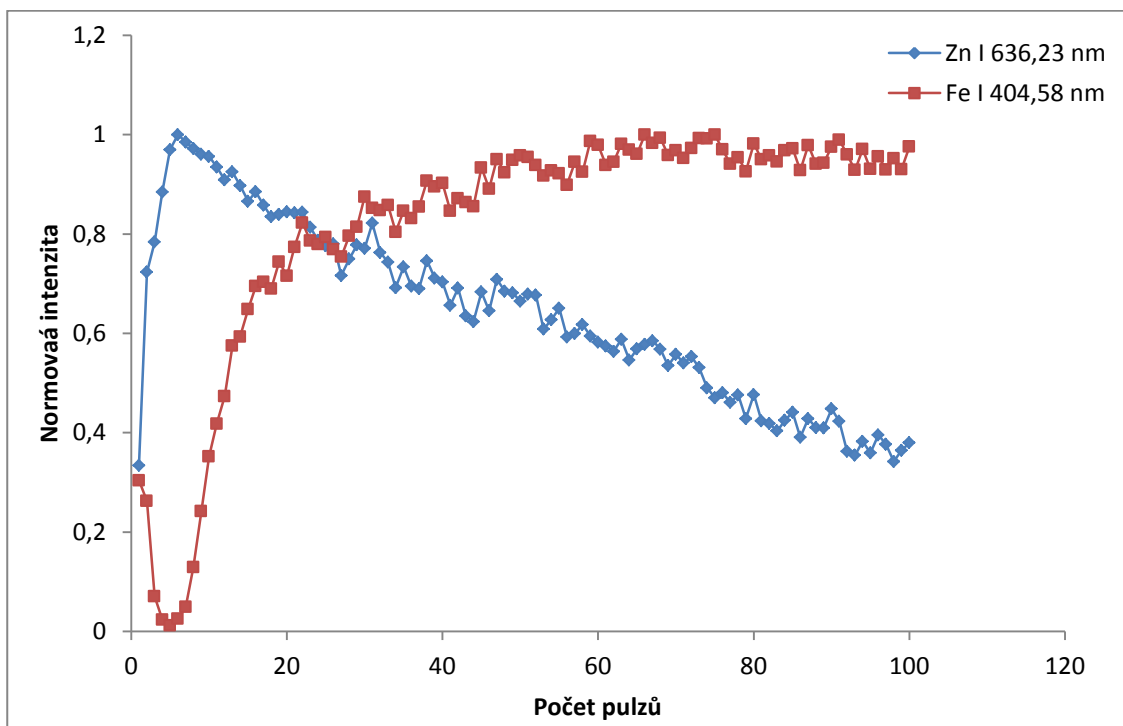
Grafy 19-21 ukazují hloubkové profily pro defokusy u energie 20 mJ, jelikož u energie 10 mJ s defokusy je již velký rozptyl dat, který se zvětšoval s každým dalším defokusem. Navíc u této energie s defokusy byl velmi významný zbytkový signál zinku, a proto byla tato energie vyřazena z dalšího měření. V grafech 19-21 je vidět, že s každým defokusem se posouvá průsečík průběhů obou profilů směrem k více pulzům, jelikož každý výstřel ablatuje menší množství materiálu. Zároveň ale s defokusem roste i zbytkový signál u zinku, jak už bylo možné vidět z morfologie kráteru. Zde se tato domněnka potvrdila. Z toho plyne, že ideální je 1. a 2. defokus pro vytvoření 3D mapy u energie 20 mJ. Který z těchto dvou defokusů se nakonec použije, se rozhodne na základě výpočtů AAR pro jednotlivé defokusy.



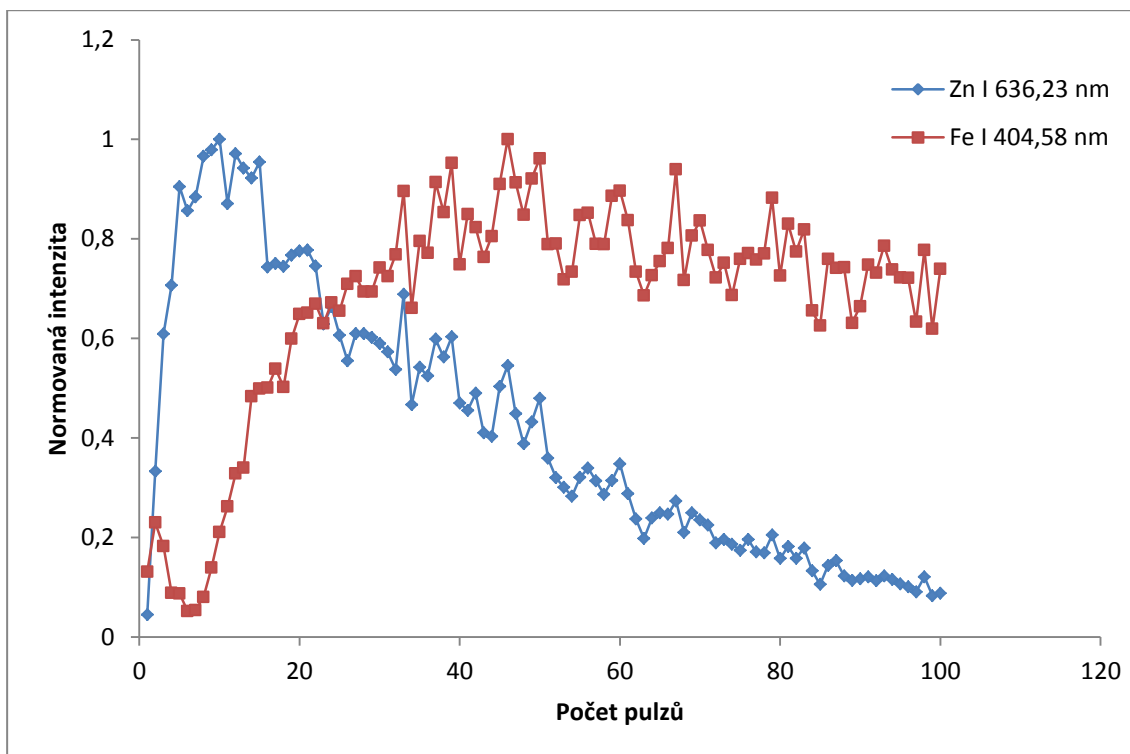
Graf 19: Hloubkový profil pro energii 20 mJ a 1. defokus



Graf 20: Hloubkový profil pro energii 20 mJ a 2. defokus



Graf 21: Hloubkový profil pro energii 20 mJ a 3. defokus

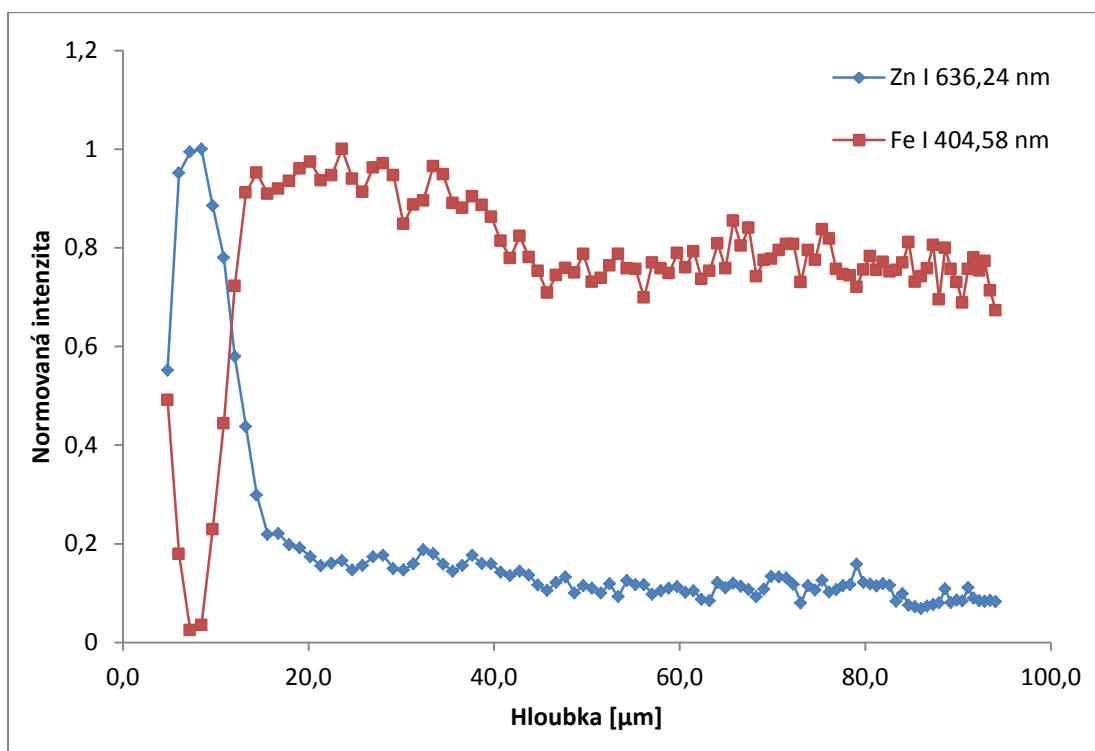


Graf 22: Hloubkový profil pro energii 10 mJ a 2. defokus

Hloubkové rozlišení a tloušťka vrstvy

Pro určení tloušťky vrstvy zinku byly zvoleny jednotlivé spočtené hloubkové profily z výsledných grafů. Tloušťka vrstvy je dána průnikem průběhů hloubkových profilů zinku a železa. Osa x se převede na hloubku pomocí vzorce získaného z grafů 8 a 9.

Aby bylo zjištěno hloubkové rozlišení, musí být nejdříve vypočteno AAR ze vzorce (12), $AAR = d.(p_{0.5})^{-1}$, kde d je hloubka vrstvy zinku a $p_{0.5}$ je počet pulzů potřebných k dosažení rozhraní. Hloubkové rozlišení bylo vypočteno ze vzorce (13), $\Delta z = \Delta p.AAR$, kde Δp je počet pulzů v rozmezí 16 – 84 % maximální intenzity. Tyto veličiny a jejich hodnoty pro energii 20 a 10 mJ a jejich 1. a 2. defokus jsou uvedeny v tabulce 2.



Graf 23: Hloubkový profil pro energii 20 mJ a 1. defokus v závislosti na hloubce kráteru

Tabulka 2: Hloubková rozlišení, AAR a hloubka vrstvy zinku pro jednotlivé energie a defokusy

E [mJ]	Defokus [mm]	Hloubka Zn vrstvy [μm]	AAR [μm/pulz]	Hloubkové rozlišení pro Zn [μm]	Hloubkové rozlišení pro Fe [μm]
20	0,318	12,1	1,7	20,4	5,1
	0,635	10,5	1,2	90	4,8
10	0,318	10,3	0,9	29,0	9,4
	0,635	14,9	0,7	45,4	15,6

Hodnoty pro 3. defokus nemohly být spočteny, jelikož zde již zbytkový signál narušil profily tak, že nebylo možné zjistit hloubku vrstvy a tedy ani ostatní hodnoty. Hloubka vrstvy osciluje v určitém rozmezí hodnot, což odpovídá skutečnosti, jelikož vrstva zinku nemá konstantní hloubku a jednotlivé hloubkové profily se neměřily na stejném místě na vzorku. AAR se se zvětšujícími se defokusy a snižující se energii zmenšuje. Hloubkové rozlišení je pro zinek nejlepší u energie 20 mJ a defokusu laserového svazku 0,318 mm pod povrch vzorku, jelikož je zde profil nejméně ovlivněn tailingem. Ostatní hodnoty jsou vyšší z důvodu právě velkého zbytkového signálu zinku. Jelikož železo není

tailingem ovlivněno, je výsledné hloubkové rozlišení menší právě pro železo. Relativní směrodatné odchyly nepřesáhly 40 %. Větší odchyly byly pozorovány u 2. defokusu než u prvního a podstatně větší odchyly byly u čáry železa, než u čáry zinku, kde relativní směrodatná odchylka dosahovaly hodnot do 15 %.

Z těchto hodnot je tedy pro 3D mapování nejlepší energie 20 mJ s defokusem laserového svazku 0,318 mm pod povrch vzorku.

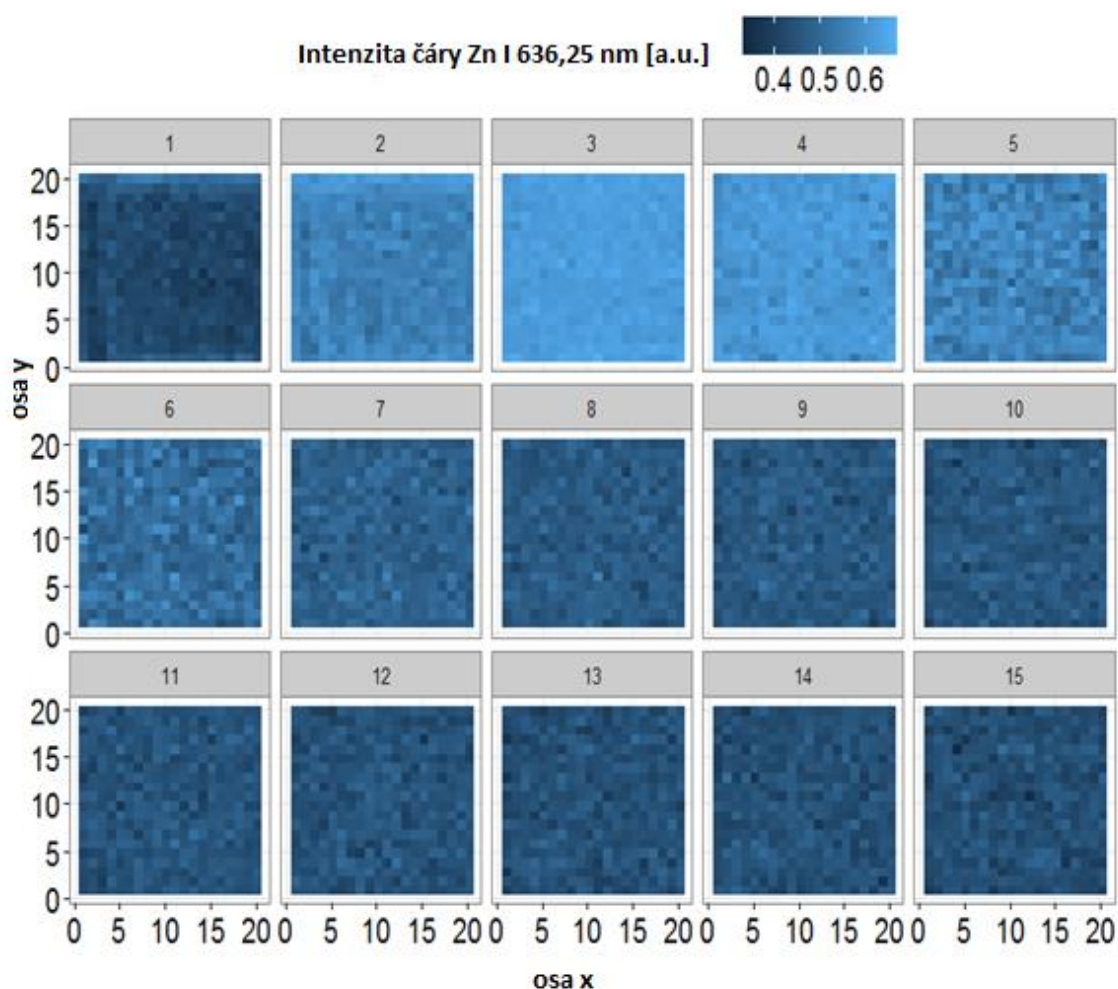
4.2 3D mapování

Z optimalizace vyplynulo následovné nejideálnější nastavení pro vytvoření 3D mapy pozinkované oceli, jmenovitě energie 20 mJ, fokus laserového paprsku 0,318 mm pod povrch a časové zpoždění 800 ns. Analýza byla provedena prostřednictvím spektrální čáry zinku Zn I 636,23 nm a železa Fe I 404,58 nm. Byla vytvořena čtvercová mapa 20x20 s roztečí 0,5 mm, tedy 1x1 cm, jelikož je vzdálenost mezi jednotlivými středy kráterů 0,5 mm. Bylo zvoleno 15 pulzů v každém místě, což dává dohromady 6000 výsledných spekter. Výsledná hloubková mapa se skládá z 15 vrstev a v každé vrstvě se nachází 400 bodů. Mapovaná hloubka je tedy 21,4 μm . Každý bod zobrazuje intenzitu normované čáry k 1. Minimální hodnota je tedy 0 a maximální hodnota intenzity pixelu je 1. Tabulka 3 ukazuje hloubku jednotlivých vrstev v hloubkové mapě. Hloubka vrstev byla získána z grafu 23.

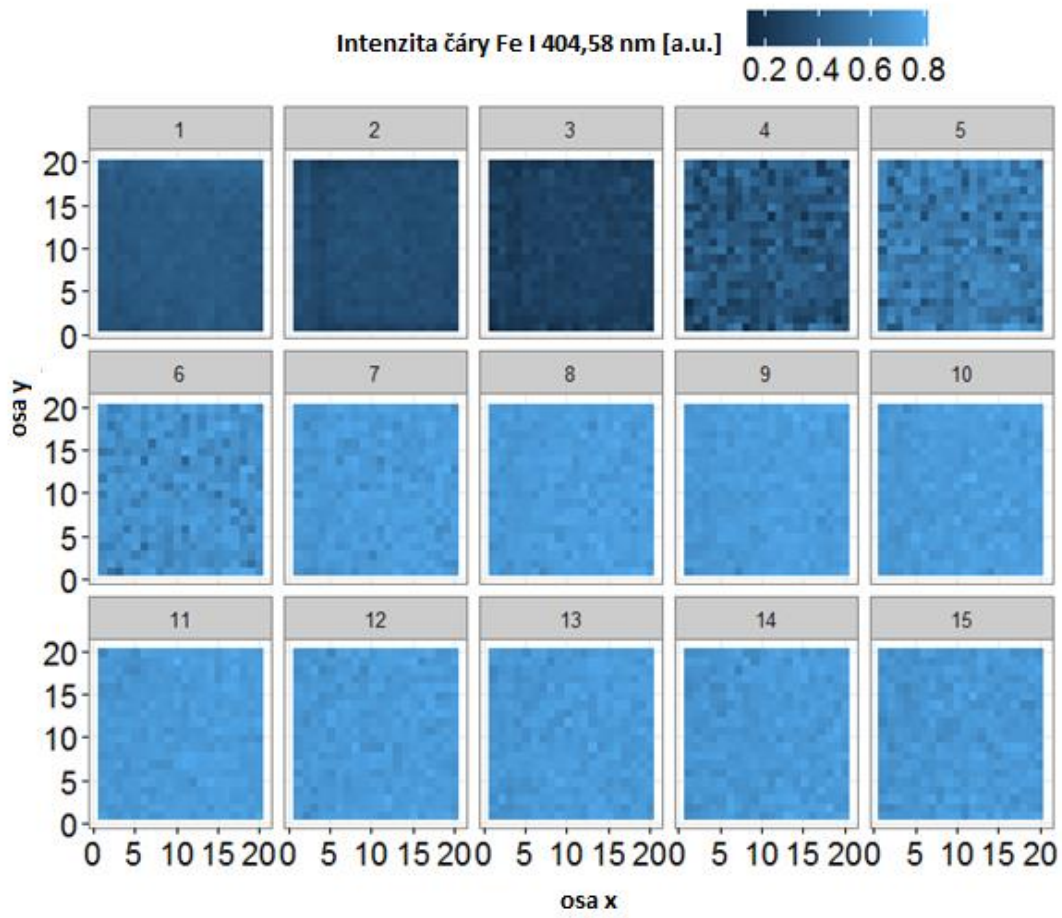
Tabulka 3: Hloubka jednotlivých vrstev mapy získaná z grafu 23

Vrstva	Hloubka [μm]
1	4,8
2	6
3	7,3
4	8,5
5	9,7
6	10,9
7	12,1
8	13,2
9	14,4
10	15,6
11	16,8
12	17,9
13	19,1
14	20,2
15	21,4

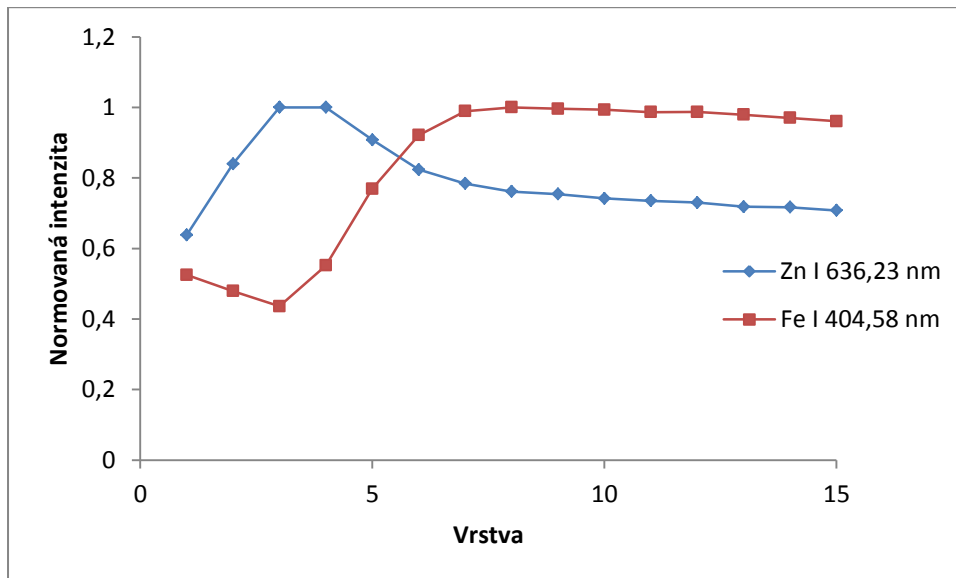
Na obrázku 4.6 a 4.7 se nachází 15 vrstev o velikosti 20x20 pixelů obsahující informaci o distribuci zinku, respektive železa, v jednotlivých vrstvách. Je vidět, že přechodové vrstvy mezi povlakem zinku a ocelovým podkladem jsou vrstvy 4,5 a 6 s hloubkou 8,5, 9,7 a 10,9 μm , jak je popsáno v tabulce 3. V těchto 3 vrstvách je vidět větší rozptyl intenzit, než v jiných vrstvách. To je dáno především morfologií kráterů a tím, že se zde nachází akumulovaný zinek na okrajích kráterů v rozdílném množství. Signál zinku nedosáhne ani v 15. vrstvě nulových hodnot, což je způsobeno zbytkovým signálem. V první vrstvě se nachází jak zinek, tak i železo, což už bylo ukázáno v hloubkových profilech. Rozvrstvení prvků v jednotlivých vrstvách nevykazuje žádné výrazné poruchy, ani neukazuje nerovnost zinkové vrstvy. Maximální koncentrace zinku se nachází ve 3. vrstvě, tedy v hloubce 7,3 μm pod povrchem a železo má maximum své intenzity od 8. vrstvy, tedy od hloubky 13,2 μm pod povrchem.



Obr. 4.6: Hloubková mapa zinku s 15 vrstvami



Obr. 4.7: Hloubková mapa železa s 15 vrstvami



Graf 24: Hloubkový profil získaný z hloubkové mapy

Hodnoty v každé vrstvě byly zprůměrovány, a byly zobrazeny v grafu 24 jako hloubkový profil normovaných intenzit. Z tohoto grafu lze vypočítat hloubku zinkové vrstvy, což je v tomto případě 10,3 μm . Tato hodnota se blíží hodnotám spočtených z hloubkových profilů z tabulky 2. Maximální koncentrace zinku se nachází ve 3. vrstvě, tedy v hloubce 7,3 μm pod povrchem a železo má maximum své intenzity od 8. vrstvy, tedy od hloubky 13,2 μm pod povrchem. Relativní směrodatná odchylka dosahovala u zinku 7 % a u železa 17 %.

5 Závěr

Cílem této práce byly splněny. Proběhla optimalizace experimentu, byly sestaveny hloubkové profily i hloubková mapa. V první fázi optimalizace byl zkoumán vliv časování experimentu, pro zvolené energie 50, 20, 10 a 5 mJ. Toto bylo optimalizováno vzhledem k poměru signálu vybraných spektrálních čar k odpovídajícímu pozadí. Ideální časové zpoždění se mění jak v závislosti na energii laserového pulzu, čím vyšší energie, tím vyšší časová prodleva, tak v závislosti na fokusu laserového paprsku. Pro energie 50, 20, 10 a 5 mJ vyšla ideální časová prodleva 4000, 2500, 600, respektive 200 ns. U energie 5 mJ byl poměr SBR tak slabý, že byla z dalších měření odebrána.

Další fází optimalizace bylo zkoumání morfologie kráterů, tedy jejich hloubka a průměr pomocí interferenčního profilometru. Byla ukázána závislost hloubky kráterů na počtu pulzů pro energie 50, 20 a 10 mJ. Se zvětšující se energií se zvětšovala i hloubka kráteru. Jelikož energie 50 mJ vytvářela příliš hluboké krátery, byla z dalších měření vyřazena.

Ukázány byly závislosti hloubky kráterů na počtu pulzů pro zbylé dvě energie při třech různých fokusech laserového paprsku pod povrch vzorku, tedy fokus 0,318, 0,635 a 0,953 mm pod povrch vzorku. Bylo ukázáno, že čím větší byl defokus paprsku, tím větší byl průměr kráteru a tím menší byla jeho hloubka. Zároveň se ale tvořili ostrůvky zinku na dně kráteru, které už tak přispívaly ke zbytkovému signálu zinku z okrajů kráterů. Průměr kráterů se zvětšoval s počtem pulzů až do zhruba 20. pulzu, pak již průměr zůstal konstantní. Z této části optimalizace tedy vyšlo najevo, že pro mapování je lepší zvolit menší defokus.

V další části byly vytvořeny hloubkové profily zinkových čar Zn I 334,5 nm, Zn I 481,05 nm a Zn I 636,23 nm, železných čar Fe I 344,06 nm, Fe I 404,58 nm a Fe I 430,79 nm, chromové čáry Cr I 425,44 nm a manganových čar Mn II 293,30 nm a Mn I 482,35 nm pro energii 10 mJ a fokus laserového paprsku na povrch vzorku. Intezity čar byly normovány ke svému maximu v průběhu hloubkového profilu. Bylo ukázáno, že u vybraných železných čar je hloubkový profil téměř totožný. Zároveň bylo ukázáno, že se železo nachází i na povrchu vzorku, což je v souladu s SEM-EDX výsledky, a poté jeho koncentrace v zinkové vrstvě klesá k 0. Po průchodu zinkovou vrstvou stoupá ke svému maximu. U zinkových čar byl u čar Zn I 334,5 nm a Zn I 481,05 nm pozorován silný zbytkový signál na rozdíl od čáry Zn I 636,23 nm, kde zbytkový signál nebyl tolik markantní, což je dáno původem vzniku této čáry. Hloubkový profil manganových čar a chromové čáry byl hodně podobný profilu železa, jelikož tyto dva prvky jsou ve vzorku vázané na železo. U čáry Mn II 293,30 nm byl vidět větší rozptyl dat než u druhé manganové čáry Mn I 482,35 nm, což je dáno její povahou vzniku, tedy tím, že je ionizovaná.

Hloubkové profily byly provedeny i pro energii 20 mJ a tři vybrané defokusy pro čáry Zn I 636,23 nm a Fe I 404,58 nm. Zde se ukázalo, že čím větší byl zvolen defokus, tím se zvětšoval zbytkový signál zinku a zároveň bylo nutné většího počtu pulzů k dosažení hranice rozhraní zinku a železa. U energie 10 mJ byl pozorován velký rozptyl dat se zvyšujícím se defokusem, a proto byla vyhodnocena jako nehodící se pro výslednou mapu.

Na základě vývoje hloubky kráterů, získaného z profilometru, byl převeden počet pulzů na hloubku. Ze získaných hloubkových profilů bylo spočítáno hloubkové rozlišení, AAR a hloubka vrstvy zinku. Bylo zjištěno, že v měřených místech se hloubka zinkové vrstvy shoduje s rozmezím vrstvy získaného pomocí metody EDX. Dále bylo ukázáno, že nejlepší hloubkové rozlišení pro zinek nastává u energie 20 mJ s fokusem laserového paprsku 0,318 mm pod povrch vzorku, což je nastavení, které bylo zvoleno pro tvorbu 3D mapy. Posledním krokem optimalizace bylo zjištění ideálního časového zpoždění pro zvolenou energii a defokus, což bylo 800 ns.

Nakonec byla vytvořena hloubková mapa pro zinek a železo z měření malé oblasti vzorku o velikosti 1 x 1 cm, tedy s body 20 x 20 o rozteči 0,5 mm a s 15 vrstvami. Bylo ukázáno, že v hloubce 8,5 – 10,9 μm se nachází přechodová vrstva, kde je velký rozptyl v měřených datech. To má za následek rozdílná akumulace zinku na bocích kráterů. Hloubka vrstvy zinku byla stanovena z vzniklého hloubkového profilu na 10,3 μm . Maximální koncentrace zinku se nachází ve 3. vrstvě, tedy v hloubce 7,3 μm pod povrchem. Signál zinku nedosáhne ani v 15. vrstvě nulových hodnot, což je způsobeno zbytkovým signálem. Železo má maximum své intenzity od 8. vrstvy, tedy od hloubky 13,2 μm pod povrchem.

Cíle této práce byly splněny a bylo zde prokázáno, že metoda LIBS je vhodná k určování hloubkových profilů vzorků i pro tvorbu 3D map vzorku. Proto jí další výzkum v této oblasti může zajistit častější využití pro hloubkovou analýzu a mapování v komerční i vědecké sféře, a nahradit tak některé stávající dražší a složitější metody analýzy povrchů.

6 Citovaná literatura

- [1] BROEKAERT, J. A. C. - *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*. Weinheim (Germany) : John Wiley & Sons, Ltd, 2nd edition, 2005.
- [2] CORNEY, A. - *Atomic and Laser Spectroscopy*. Oxford (UK) : Oxford University Press, 2006.
- [3] HALLIDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J. - *Fyzika: Vysokoškolská učebnice fyziky*. VUTIUM, Brno, 2000.
- [4] NOVOTNÝ, J. - *Dálkově řízená laserová spektroskopie (LIBS)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 97 s. Vedoucí doc. Ing. Jozef Kaiser, Ph.D.
- [5] RADZIEMSKI, L. J. - *From Laser to LIBS, the path of technology development*. Spectrochim. Acta Part B 57, 1109, 2002.
- [6] Vysoké učení technické v Brně. *LIBS Laboratory*, [online]. Brno, 2016. Dostupné z: <http://libs.fme.vutbr.cz/>
- [7] MIZIOLEK, A. W., PALLESCHI, V., SCHECHTER, I. - *Laser induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Cambridge Press, 2006.
- [8] PASCHOTTA, R. - *Encyclopedia of Laser Physics and Technology: an Open Access Resource of In-Depth Information*. [online] Free Articles, Nonlinear and Fiber Optics, 2011-04-29. Dostupné z: <http://www.rp-photonics.com/encyclopedia.html>.
- [9] International society for optics and photonics. *SPIE* [online], USA, 2016. Dostupné z: <http://spie.org/newsroom/technical-articles/5038-beam-shaping-unit-for-micromachining>
- [10] Noll, R.: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – Fundamentals and Applications*, Springer (2012).
- [11] MICHEL, A. P. M., FARR, N. E., CHAVE, A. D. - *Evaluation of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) as a new in situ chemical sensing technique for the deep ocean*. Woods Hole Oceanographic Institution, 2006.
- [12] MUSAZZI, S., PERINI, U. - *Laser induced Breakdown Spectroscopy: Theory and applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.

- [13] GALIOVÁ, M. - *Studium hloubkových profilů pomocí spektrometrie laserem indukovaného mikroplazmatu LIBS*. PŘF MU, Brno, 2006.
- [14] HAHN, D., OMENETTO, N. - *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields*. Applied Spectroscopy, Vol. 66. Department of Chemistry, University of Florida, 2012.
- [15] CATALÁ-ESPÍ, A., LEFEBYRE, C., SOBRÓN, P., LÉVEILLÉ, R., KOUJELEV, A., BLAKE, D. F., AMUNDSEN, H. E. F. - *3D chemical mapping using LIBS: Implications for geochemical investigations on Mars*. 2013.
- [16] RUSSO, R. E., MAO, X., LIU, H., GONZALEZ, J., MAO, S. S. - *Laser ablation in analytical chemistry – a review*. Talanta 57, 425, 2002.
- [17] NOLL, R., STURM, V., AYDIN, Ü., EILERS, D., GEHLEN, Ch., HOHNE, M., LAMOTT, A., MAKOWE, J., VRENEGOR, J. - *Laser-induced breakdown spectroscopy—From research to industry, new frontiers for process control*. Aachen, Germany, 2008.
- [18] HAHN, D., OMENETTO, N. - *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community*. University of Florida, 2010.
- [19] CASTLE, B.C., TALABARDON, K., SMITH, B.W., WINEFORDNER, J.D. - *Variables Influencing the Precision of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Measurements*. University of Florida, 1998.
- [20] GOTTFRIED, J. L., DE LUCIA Jr., F. C., MUNON, C. A., MIZIOLEK, A. W. - *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Detection of Explosives Residues: A Review of Recent Advances, Challenges, and Future Prospects*. A reprint from *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 395, pp. 283–300, 2009.
- [21] KRATOCHVÍL, T., ČERNOHORSKÝ, T., KNOTEK, P., KALINA, L, NÁVESNÍK, J., POUZAR, M., ZVOLSKÁ, M. – *Fast determination of the surface density of titanium in ultra thin layers using LIBS spektrometry*. Pardubice 2014.
- [22] ČTVRTNÍČKOVÁ, T. - *Analysis of solid materials by means of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Doctoral thesis, Masarykova Universita, Brno 2008.
- [23] SABSABI, M., ST-ONGE, L., DETALLE, V., LUCAS, J.M. - *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A New Tool For Process Control*. Canada, 2004.

- [24] VADILLO, J. M., LASERNA, J. J. - *Depth-resolved analysis of multilayered samples by laser-induced breakdown spectrometry*. J. Anal. Atom. Spectrom., 12 1997.
- [25] MILAN, M., LUCERNA, P., CABALIN, L. M., LASERNA, J. J. - *Depth profiling of phosphorus in photonic-grade silicon using laser-induced breakdown spectrometry*. Appl. Spectrosc., 52 1998.
- [26] MATEO, M. P., CABALIN, L. M., LASERNA, J. J. - *Line-focused laser ablation for depth-profiling analysis of coated and layered materials*. Appl. Opt.42, 6057, 2003.
- [27] PALANCO, S., CABALIN, L. M., ROMERO, D., LASERNA, J. J. - *Infrared laser ablation and atomic emission spectrometry of stainless steel at high-temperatures*. J. Anal. Atom. Spectrom., 12 1999.
- [28] RUIZ, J., GONZALEZ, A., CABALIN, L.M., LASERNA, J.J. - *On-Line Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Determination of Magnesium Coating Thickness on Electrolytically Galvanized Steel in Motio*. University of Malaga, Spain, Society for Applied Spectroscopy, Volume 64, Number 12, 2010.
- [29] ROMERO, M. D., LASERNA, J. J. - *A microanalytical study of aluminium diffusion in photovoltaic cells using imaging-mode laser induced breakdown spectrometry*. Spectrochim. Acta, B 55, 1241–1248, 2000.
- [30] ARDAKANI, H., TAVASSOLI, S.H. - *Numerical and experimental depth profile analyses of coated and attached layers by laser-induced breakdown spectrometry*. Shahid Beheshti University, Iran, 2010.
- [31] ANDERSON, D.R., CAMERON, W. M., ENGLISH, T., SMITH, T. - *Depth Profile Studies Using Laser-Induced Plasma Emission Spectrometry*. Sheffield Hallam University, 1995.
- [32] BALZER, H., HOEHNE, M., NOLL, R., STURM, V. - *New approach to online monitoring of the Al depth profile of the hot-dip galvanized sheet steel using LIBS*. Springer-Verlag, 2006.
- [33] CANEL, T., DEMIR, P., KACAR, E., OZTOPRAK, B.G., AKMAN, E., GUMES, M., DEMIR, A. - *Optimization of parameters for depth resolution of galvanized steel by LIBS technique*. Kocaeli University, Turkey, 2013.
- [34] ČTVR TNÍČKOVÁ, T., FORTES, F.J., CABALIN, L.M., LASERNA, J.J. - *Optical Restriction of Plasma Emission Light for Nanometric Sampling Depth and Depth Profiling of Multilayered Metal Samples*. University of Malaga, Spain, 2007.

- [35] GARCIA, C.C., CORRAL, M., VADILLO, J.M., LASERNA, J.J. - *Angle-Resolved Laser-Induced Breakdown Spectrometry for Depth Profiling of Coated Materials*, University of Malaga, Spain, 2000.
- [36] GŁOGOCKA, D., NOCULAK, A., PUCIŃSKA, J., JOPEK, W., PODBIELSKA, H., LANGNER, M., PRZYBYŁO, M. - *Analysis of metal surfaces coated with europium-doped titanium dioxide by laser induced breakdown spectroscopy*, Wroclaw University of Technology, Poland, Acta of Bioengineering and Biomechanic, Vol. 17, No. 3, 2015.
- [37] KIM, T., NGUYEN, B. T., MINASSIAN, V., LIN, C. - *Paints and coatings monitored by laser-induced breakdown spectroscopy*. J. Coat. Technol. Res., 4 (3) 241–253, 2007.
- [38] TERESZCHUK, K.A., VADILLO, J.M., LASERNA, J.J. - *Depth profile analysis of layered samples using glow discharge assisted Laser-Induced Breakdown Spectrometry (GD-LIBS)*. University of Malaga, Spain, 2009.
- [39] MARGETIC, V., BOLSHOV, M., STOCKHAUS, A., NIEMAX, K., HERGENRODER, R. - *Depth profiling of multi-layer samples using femtosecond laser ablation*. J. Anal. Atom. Spectrom., 16(6) , 16–621, 2001.
- [40] ANGLOS, D., MELESANAKI, K., ZAFIROPULOS, V., GRESALFI, M. J., MILLER, J. C. - *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the analysis of 150-year-old daguerreotypes*. Appl. Spectrosc. 56, 423, 2002.
- [41] CHIRINOS, J. R., OROPEZA, D. D., GONZALEZ, J. J., HOU, H., MOREY, M., ZORBA, V., RUSSO, R. E. - *Simultaneous 3-dimensional elemental imaging with LIBS and LA-ICP-MS*. J. Anal. At. Spectrom., 29, 1292, 2014.
- [42] HAKKANEN, H. J., KORPPI-TOMMOLA, J. E. I. - *UV-laser plasma study of elemental distributions of paper coatings*. Appl. Spectrosc., 49, 1721–1728, 1995.
- [43] KOSSAKOVSKI, D., BEAUCHAMP, J. L. - *Topographical and chemical microanalysis of surface with a Scanning Probe Microscope and Laser-Induced Breakdown Spectrometry*. Anal. Chem., 72, 4731, 2000.
- [44] VADILLO, J. M., PALANCO, S., ROMERO, M. D., LASERNA, J. J. - *Applications of laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) in surface analysis*. Fresenius J. Anal. Chem., 355, 909–912, 1996.
- [45] LASERNA, J. J., MARTIN, F., POTS, S., HIDALGO, M. - *Metodo computarizado de analisis mediante espectroscopia de plasmas producidos por laser para el control de calidad de celulas solares*. Spanish patent no. P9702565, 1997.

[46] ROMERO, M. D., FERNANDEZ, J. M., LASERNA, J. J. - *Distribution of metal impurities in silicon wafers using imaging-mode multi-elemental laser-induced breakdown spectrometry*. J. Anal. Atom. Spectrom., 14, 199–204, 1999.

[47] HRDLIČKA, A., ZAORÁLKOVÁ, L., GALIOVÁ, M., ČTVRTNÍČKOVÁ, T., KANICKY, V., OTRUBA, V., NOVOTNÝ, K., KRÁSENSKÝ, P., KAISER, J., MALINA, R., PÁLENÍKOVÁ, K. – *Correlation of acoustic and optical emission signals produced at 1064 and 532 nm laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of glazed wall tiles*. Masarykova Univerzita, 2008.

[48] MOTTO-ROS, V., SANCEY, L., WANG, X.C., MA, Q.L., LUX, F., BAI, X.S., PANCZER, G., TILLEMENT, O., YU, J. – *Mapping nanoparticulates injected into a biological tissue using laser-induced breakdown spectroscopy*. Lyon, 2013.

[49] WANG, X., MATTO-ROS, V., PANCZER, G., DE LIGNY, D., YU, J., BENOIT, J.M., DUSSOSSOY, J.L., PEUGET, S. – *Mapping of rare earth elements in nuclear waste glass-ceramic using micro laser-induced breakdown spectroscopy*. Lyon, 2013.

[50] MA, Q.L., MOTTO-ROS, V., LEI, W.Q., BOUERI, M., ZHENG, L.J., ZENG, H.P., BAR-MATTHEWS, M., AVALON, A., PANCZER, G., YU, J. - *Multi-elemental mapping of a speleothem using laser-induced breakdown spectroscopy*. Lyon, 2010.

[51] CATALÁ-ESPÍ, A., LEFEVRE, C., SOBRÓN, P., LÉVEILLÉ, R., KOUJELEV, A., BLAKE, D. F., AMUNDSEN, H. E. F. - *3D chemical mapping using LIBS: Implications for geochemical investigations on Mars*. 2013

[52] VARELA, J.A., AMADO, J.M., TOBAR, M.J., MATEO, M.P., YANEZ, A., NICOLAS, G. - *Characterization of hard coatings produced by laser cladding using laser-induced breakdown spectroscopy technique*. University of Coruna, Spain, 2014.

[53] BONTA, M., GONZALEZ, J., QUARLES, C. D., RUSSO, R., HEGEDUSDE, B., LIMBECK, A. - *Elemental mapping of biological samples by the combined use of LIBS and LA-ICP-MS*, J. Anal. At. Spectrom., 31, 252, 2006

[54] KRAMIDA, A., RALCHENKO, Y., READER, J. – *NIST Atomic Spectra Database*, [online], U.S. Department of Commerce, USA, 1995 – 2015. Dostupný z: <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>

[55] Applied Photonics Limited. *Applied Photonics Limited*, [online], United Kingdom, 1998 – 2015. Dostupný z: http://www.appliedphotonics.co.uk/Libs/capabilities_libs.htm

