

Tartu Ülikool  
Füüsika Instituut

Martin Kortspärn

Spektrijoonte omaneeldumine volframi laserindutseeritud plasmas

Bakalaureusetöö (12EAP)

Füüsika eriala

Juhendaja: MSc Kaarel Piip  
doktorant

Tartu  
2016

## Sisukord

Sissejuhatus.....	3
1 Laserindutseritud plasm-spektroskoopia (LIBS) .....	5
1.1 LIBSi põhimõte.....	5
1.2 LIBSi rakendamine ITERis.....	6
2 Omaneeldumine .....	7
2.1 Omaneeldumise olemus .....	7
2.2 Omaneeldumine ja LIBS.....	8
2.3 Meetodid omaneeldumise parandi leidmiseks .....	9
Ühe peegli meetod.....	9
Joone laiuse meetod .....	12
3 Eksperiment .....	13
3.1 Katseskeem .....	13
3.2 Omaneeldumise sõltuvus spektrijoontest.....	16
Andmetöötlus ja katseparameetrid .....	16
Tulemused ja analüüs .....	17
3.3 Spektrijoonte omaneeldumise ajaline käik .....	21
Andmetöötlus ja katseparameetrid .....	21
Tulemused ja analüüs .....	21
Kokkuvõte.....	24
Kasutatud kirjandus .....	25
Self-absorption of spectral lines in tungsten laser-induced plasma.....	27

## Sissejuhatus

Laserindutseeritud plasma spektroskoopia (LIBS) on kiire diagnostikameetod, mille puhul piisab, kui uuritavale proovile on optiline ligipääs. Seetõttu on LIBS sobivaks kandidaadiks Prantsusmaale Cadarache'i ehitatava eksperimentaalse tuumasünteesireaktori ITERi seinte seisukorra seiramiseks. Peamiselt väga kõrge sulamistemperatuuri (3695 K) tõttu on valitud üheks peamiseks ITERi materjaliks volfram (W). Seetõttu on ITERiga võrreldavate plasmavoogude mõju volframile viimastel aastatel põhjalikult uuritud. Hoopis vähem on aga uuritud LIBSi rakendamist W sisaldavate proovide analüüsimiseks.

Koostöös EUROfusion konsortsiumiga uuritakse W laserindutseeritud plasmat ka TÜ FI Gaaslahenduslaboris. Varem läbiviidud mõõtmistest selgus, et mõnede W spektrijoonte intensiivsused laserindutseeritud plasmas ei käitu ootuspäraselt. Täidetud pole eeldus, et spektrijoone intensiivsus on võrdeline vastava energiaseisundi hõivega. See eeldus on aga spektroskoopiliste analüüsimeetodite aluseks. Tõenäoliseks põhjuseks peeti omaneeldumist - protsessi, mille käigus plasmas tekkinud kiirgus uuesti samas plasmas neeldub. Omaneeldunud spektrijoonte kasutamiseks W diagnostikas on tarvis leida parandustegurid, väga tugeva omaneeldumisega spektrijooni ei ole võimalik analüüsis rakendada.

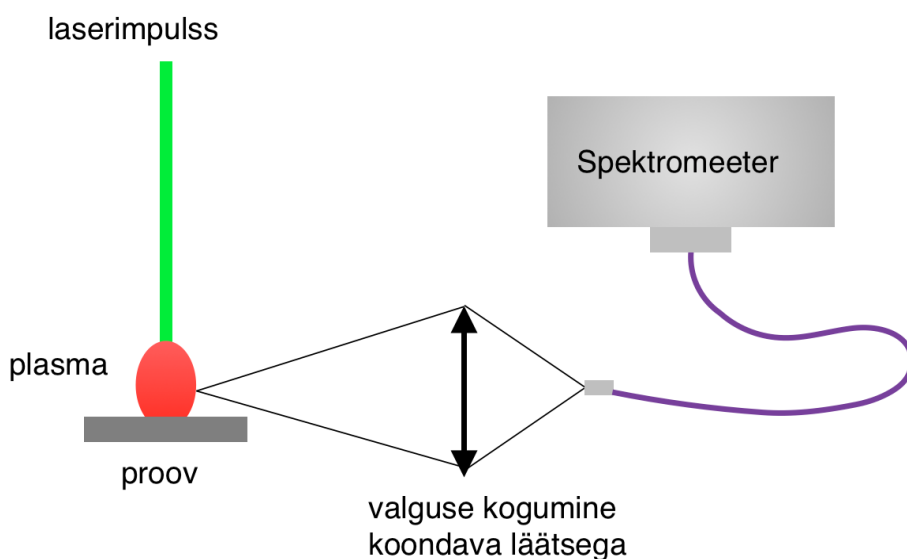
Selles töös mõõdetaksegi otsese meetodiga omaneeldumist W laserindutseeritud plasmas ning arvutatakse parandustegurid. Kontrollitakse oletust, et eelnevates mõõtmistes oli spektrijoonte intensiivsus vähenenud omaneeldumise tõttu. Tulemusi võrreldakse teoreetiliste arvutustega ning hinnatakse valitud metoodika rakendatavust. Eesmärgiks on välja selgitada W spektrijooned ning LIBS mõõtmiste parameetrid, mille puhul omaneeldumise mõju on väike või kõrvaldatav. Need spektrijooned ning parameetrid on kasutatavad W sisaldavate objektide analüüsiks.

Töö koosneb kolmest osast. Esimeses osas tutvustatakse LIBSi ning selle kasutamisest ITERi reaktori seinte diagnostikas. Teises osas antakse ülevaade omaneeldumisest, selgitatakse omaneeldumise probleemi LIBS mõõtmistel ning kirjeldatakse meetodeid omaneeldumise määramiseks. Kolmandas osas kirjeldatakse eksperimendi ülesehitust, esitatakse saadud tulemused ning analüüsitakse neid. Esmalt uuritakse omaneeldumist erinevate spektrijoonte korral. Tuuakse välja jooned, millel on kõige tugevam omaneeldumine ning antakse soovitus joonte valikuks. Seejärel vaadatakse omaneeldumise ajalist käitumist. Tulemuste analüüsimisel leitakse viiteajad, mis on omaneeldumise seisukohast LIBS mõõtmisteks sobivad. Tulemusi võrreldakse ka teiste autorite sarnaste töödega. Lõpuks võetakse tulemused kokku.

# 1 Laserindutseritud plasm-spektroskoopia (LIBS)

## 1.1 LIBSi põhimõte

LIBS on aatomispektroskoopia haru, milles laseriga tekitatud plasma kiirgust kasutatakse katseobjekti analüüsiks. Tüüpiline LIBS mõõteseadme koosneb impulsslaserist, spektraalseadmest, vajalikust optikast ning arvutist andmete töötlemiseks. LIBSi abil on võimalik määrata proovi aatomkoostis: proovis sisalduvad keemilised elemendid ja nende suhtelised kontsentratsioonid.[1]



Joonis 1.1 LIBSi skeem

Võimas laserimpulss tekitab katseobjekti pinnale plasma. Näiteks on vaakumis W plasma läbimõõt sentimeetri suurusjärgus ning temperatuur 10 000 K. Oluline on rõhutada, et plasma parameetrid muutuvad ajas kiiresti. Plasma tüüpiline eluiga jääb mikrosekundite skaalasse [2]. Plasma kiirgus koosneb nii pidevast kui ka joonspektrist. Plasma algstaadiumis mõnesaja nanosekundi jooksul on domineerivaks pidev kiirgus, mis tekib vabade elektronide pidurdumisel ning rekombinatsioonil ionidega. Hiljem pideva kiirguse osakaal väheneb ning hästi jälgitavaks muutub ergastatud neutraalsete aatomite joonspekter. Koostise määramiseks mõõdetakse proovi spekter, millest hilisem andmetöötlus lubab määrata objekti koostise.[1]

## 1.2 LIBSi rakendamine ITERis

ITER (ingl k *International Thermonuclear Experimental Reactor*) on rahvusvaheline teadusprojekt, mille eesmärgiks on luua tuumasünteesi reaktor. Ehitatava reaktori divertori üheks materjaliks on volfram (W). Divertor on reaktori alaosa, kus osakeste ning soojusvood seintele on kõige intensiivsemad. Reaktoris sulustatakse ülikuumat plasmat magnetväljaga, kuid mingil määral toimub siiski ioonide kokkupuude reaktori seintega. Tulemusena saavad reaktori seinad kahjustada ning vajalik on nende seisukorra seiramine.[3]

Seinte seisukorra jälgimiseks sobib LIBS, millel on mitmeid eeliseid. Esiteks ei vaja LIBS füüsilist ligipääsu reaktori seintele. Piisab reaktori seinas olevast diagnostikaaknast, mille kaudu on võimalik suunata kambrisse laserkiir ning mõõta spektrit. Lisaks sellele ei vaja LIBS proovide spetsiaalset ettevalmistust ning mõõtmised on kiired.[1]

LIBSi kasutamise eesmärgiks on saada teavet divertori W komponentide hetkeolukorra kohta. Töötavas reaktoris mõjutavad seina tugevad osakeste- ja energiavood. Seina seisukorra ning sadestunud elementide kontsentratsioonide määramiseks on vaja teada, millised kiirgusspektri jooned sobivad analüüsiks. Kuna reaktori seintel võivad erosiooni ning sadestumise käigus tekkida väga erineva koostisega kihid, siis ei ole võimalik nende kõikide jaoks mõõta eelnevalt kalibratsioonispektreid. Seetõttu on perspektiivseks lähenemiseks kalibratsioonivaba LIBS [3], mille puhul arvutatakse elementide kontsentratsioonid proovides üldistest füüsikalistest kaalutlustest lähtuvalt, eelnevaid kalibratsioonispektreid ei ole vaja. Eeldatakse, et energetilised seisundid on hõivatud vastavalt Boltzmanni jaotusele ning spektrijoonte intensiivsus on võrdeline vastavas seisundis aatomite kontsentratsiooniga.

## 2 Omaneeldumine

### 2.1 Omaneeldumise olemus

Omaneeldumine kõige üldisemalt tähendab, et kiirgav keskkond neelab iseenda kiirgust. Kvantteooria kirjeldab kiirgusprotsesse kui elektroni üleminekut aatomis ühelt energiaseisundilt teisele. Kui elektron langeb aatomis madalama energiaga tasemele, kiiratakse foton. Footoni neeldumisel läheb elektron madalamalt energiatasemelt üle kõrgemale. Erinevalt kiirgamisest ei ole neeldumine spontaanne protsess. Neeldumine leiab aset vaid juhul, kui neelduv footoni energia vastab kõrgema ja madalama energiaseisundi vahele. [5]

Plasmas kiiratud foton võib märkimisväärse tõenäosusega neelduda, kuna ümbritsevas plasmakeskkonnas on hulgaliselt teisi sarnaseid kiirgusallikaid. Footoneid kiirgavad aatomid langevad madalamale energiatasemele ning võivad seejärel uuesti neelata footoneid. Loomulikult on tegu tõenäosusliku protsessiga. Üleminekute tõenäosusi saab kirjeldada Einsteini koefitsientidega.[5]

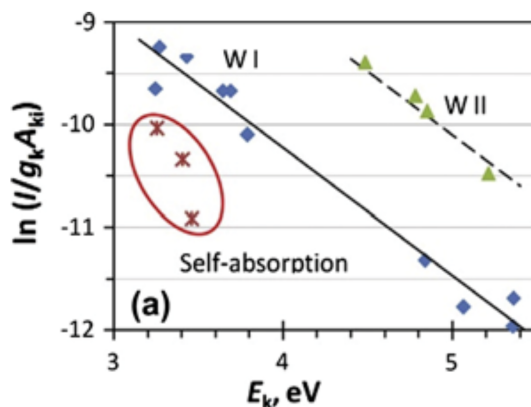
Lisaks ülemineku Einsteini koefitsiendile sõltub omaneeldumine plasmas ka teistest teguritest nagu näiteks plasma temperatuur, ülemineku energiatasemed ja plasma tihedus. Neeldumiskoefitsiendi  $\kappa$  plasmas toimuvatele üleminekutele, millele vastab lainepikkus  $\lambda_0$ , saab arvutada valemiga

$$\kappa = \frac{\lambda_0^4}{8\pi c} N_0 \frac{A_{ki} g_k}{U(T)} \left( e^{-\frac{E_i}{k_B T}} - e^{-\frac{E_k}{k_B T}} \right) \frac{1}{\Delta\lambda}, \quad (2.1)$$

kus  $c$  on valguse kiirus,  $N_0$  kiirgavate osakeste arv ruumalaühikus,  $A_{ki}$  üleminekutõenäosus ülemise energiataseme  $E_k$  ja alumise energiataseme  $E_i$  vahel,  $g_k$  ülemise energiataseme kordumise kordsus,  $U(T)$  jaotusfunktsiooni statistiline summa temperatuuril  $T$ ,  $k_B$  Boltzmanni konstant ning  $\Delta\lambda$  spektrihoone poollaius. [6]

## 2.2 Omaneeldumine ja LIBS

LIBSi puhul võib tihti ette tulla, et mõõdetud spektrijooned on tugevalt omaneeldunud. Plasma temperatuur ning aine suhteline koostis määratakse Boltzmanni diagrammi meetodiga [7]. Eeldades, et seisundid on hõivatud vastavalt Boltzmanni jaotusele, kantakse spektrijooned intensiivsuste ning vastavate üleminekute parameetrite järgi graafikule. Kui tegu on Boltzmanni jaotusega, peaksid spektrijoonte vastavad punktid asuma ühel sirgel. Regressioonisirge tõusu järgi on võimalik arvutada plasma temperatuur. Igale elemendile vastab üldjuhul erineva algoordinaadiga sirge. Elementide suhtelised kontsentratsioonid arvutatakse regressioonisirgete algoordinaatide vahel. Boltzmanni diagrammi kasutamisel eeldatakse, et plasma on lokaalses termodünaamilises tasakaalus [8] ning optiliselt õhuke. Optiliselt õhukeses plasmas omaneeldumist ei ole: suvalises plasma punktis tekkinud kiirgus jõuab kadudeta plasmast välja. Reaalne plasma aga ei ole optiliselt õhuke ning erinevad spektrijooned on vähem või rohkem omaneeldunud. Omaneeldunud spektrijoonte kasutamine Boltzmanni diagrammil annab reeglina tegelikkusest kõrgema plasma temperatuuri ning madalama vastava elemendi suhtelise kontsentratsiooni. Seetõttu on oluline teada, millised spektrijooned on omaneeldunud ning ei sobi plasma parameetrite määramiseks.



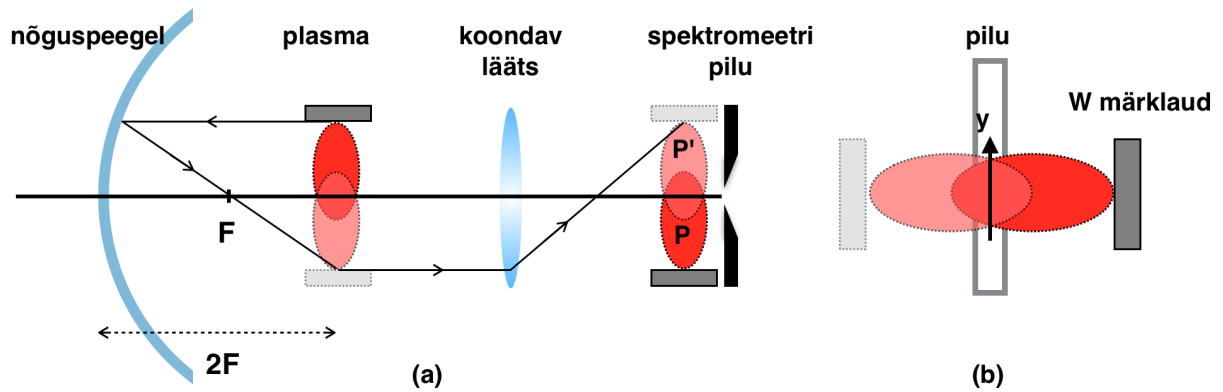
Joonis 2.1 Volframi spektrijoonte Boltzmanni diagramm [4]

TÜ FI Gaaslahenduslaboris viidi läbi eksperiment, milles uuriti W laserindutseeritud plasma spektrit. Mõõdeti tingimustes, mis on sobilikud ITERis rakendamiseks. Selgus, et mõnede tugevate spektrijoonte intensiivsus oli Boltzmanni diagrammide põhjal [7] eeldatust väiksem (joonis 2.1), põhjuseks on tõenäoliselt omaneeldumine [4]. Selle töö eesmärgiks on oletust kontrollida ning kerkinud probleemi põhjalikumalt uurida. Omaneeldunud joonte korral ei ole rakendatav kalibratsioonivaba LIBSi lähenemine, kuna spektrijoonte intensiivsus ei ole enam võrdeline vastavas energeetilises seisundis aatomite kontsentratsiooniga. Probleemi ületamiseks tuleb leida parandustegurid, mida selles töös ka teha püütakse. Väga tugevalt omaneeldunud jooned tuleb analüüsist välja jätta.

### **2.3 Meetodid omaneeldumise parandi leidmiseks**

#### **Ühe peegli meetod**

Küllaltki lihtne viis omaneeldumise määramiseks on niinimetatud ühe peegli meetod. Nõguspeegli abil tekitatakse algsest plasmast kujutis ning peegeldunud valgus suunatakse uuesti läbi plasma. Kui plasma on optiliselt õhuke ning peegelduskadusid ei ole, siis spektromeetri pilule langeva kiirguse intensiivsus kahekordistuks. Nõguspeegel on asetatud plasmapiilvest kõverusraadiuse kaugusele, seega plasma tasandisse tekkinud kujutis on tõeline, samade mõõtmetega ning ümberpööratud. Läätsega tekitatakse plasmast ning peegli tekitatud kujutisest omakorda kujutised spektromeetri sisendpilule. Algse plasma ning nõguspeegli tekitatud kujutiste identsed lõiked läbivad teineteist vaid ühel ribal. Omaneeldumist mõõdetaksegi vaid selles plasma lõikes.



Joonis 2.2 (a) Ühe peegli meetodi optiline skeem, plasma kujutis on tähistatud  $P$  ning nõguspeegliga tekitatud kujutis  $P'$ . (b) Plasma kujutiste külgsuuna koos spektromeetri pilu asukohaga.

Sõltuvalt katiku (joonis 3.1 komponent 6) asendist salvestatakse kaks kujutist  $F_1$  ja  $F_2$ , esimene neist kinnikaetud ning teine katmata nõguspeegliga. Kujutise all on mõeldud ICCD kaameraga salvestatud pilti, mille vertikaalteljel on ruumiline lahutus joonisel 2.2 (b) näidatud  $y$ -telje sihis ning horisontaalteljel spektraalne lahutus valitud spektri piirkonnas. Katmata peegliga salvestatud kujutise korral läbib peegeldunud valgus uuesti algset plasmapiilve, mistõttu omaneeldumise mõju on tugevam. Võrreldes neid kahte salvestatud kujutist saab iseloomustada omaneeldumist ning arvutada parandusteguri.

Matemaatiline mudel omaneeldumise iseloomustamiseks on valitud artikli [9] eeskujul. Valemi (2.2) põhjalik tuletuskäik on toodud artiklis [9] ning siinkohal kirjeldan vaid mudeli kasutamise eeldusi ning saadud tulemuste tõlgendamist. Valemi kasutamiseks peab uuritav plasma olema silindersümmeetriline märklauaga ristuva telje sihis ning omaneeldumine ei tohi olla liiga tugev. Samuti tuleb kujutistest  $F_1$  ja  $F_2$  maha lahutada pimekujutis. Parandatud kujutis  $F_0$ , mis võtab arvesse omaneeldumist avaldub

$$F_0(\lambda, y) = \frac{2F_1(\lambda, y)}{1 + \frac{F_2(\lambda, y) - F_1(\lambda, y)}{GF_1(\lambda, y)}}, \quad (2.2)$$

kus  $F_1$  on peeglita mõõdetud kujutise intensiivsus,  $F_2$  peegli mõõdetud kujutise intensiivsus,  $G$  geomeetiline faktor, mille tähendust selgitatakse allpool, ning  $y$  joonisel 2.2 (b) kujutatud plasma külgvaate koordinaat.

Edaspidi on põhiliseks omaneeldumist iseloomustavaks suuruseks kordaja  $C_f$  ehk parandustegur. Parandusteguriga läbikorrutatud ilma peeglita kujutis  $F_1$  annab sellise kujutise  $F_0$ , mis saadaks kui omaneeldumist ei eksisteeriks. Parandustegur tõstab spektrijoonte intensiivsusi vastavalt nende omaneeldumise määrale. Kui parandustegur omab väärtust 1 on tegemist optiliselt õhukese plasmaga ning omaneeldumist ei ole. Mida suuremaks läheb parandustegur seda tugevam on ka omaneeldumise efekt. Parandusteguri suurim võimalik väärtus on 2, millele vastab optiliselt tihe plasma. Tugevalt omaneeldunud joonte puhul valemi (2.2) tuletamisel tehtud eeldused ei kehti ning arvutatud parandustegur omaneeldumise mõju ei kõrvalda.

$$C_f = \frac{2}{1 + \frac{F_2(\lambda, y) - F_1(\lambda, y)}{GF_1(\lambda, y)}} \quad (2.3)$$

Parandusteguri väärtuse määrab selle nimetajas olev liige  $T$

$$T = \frac{F_2 - F_1}{GF_1}, \quad (2.4)$$

mida nimetatakse läbilaskvuseks. Optiliselt õhukese plasma puhul  $T=1$  ning parandatud kujutis  $F_0$  on võrdne ilma peeglita salvestatud kujutisega  $F_1$ . Kui eksisteerib omaneeldumine ehk  $T<1$  siis parandatud kujutise intensiivsus peab suurenema ning  $F_0>F_1$ .

Geomeetiline faktor  $G<1$ , näitab kui suur osa valgusest peegeldub tagasi, võttes arvesse nõguspeegli peegeldusteguri, valguskaod kambri akendel ning peegli kaetud ruuminurga.  $G$  saab arvutada

$$G = \frac{I_2 - I_1}{I_1}, \quad (2.5)$$

kus  $I_1$  ja  $I_2$  on kiirguse pideva komponendi intensiivsused vastavalt peeglita ja peegliga salvestatud kujutiste korral. Geomeetrilise faktori arvutamine tugineb eeldusel, et kiirguse pidev komponent plasmas ei neeldu, plasma on selle jaoks optiliselt õhuke.

### **Joone laiuse meetod**

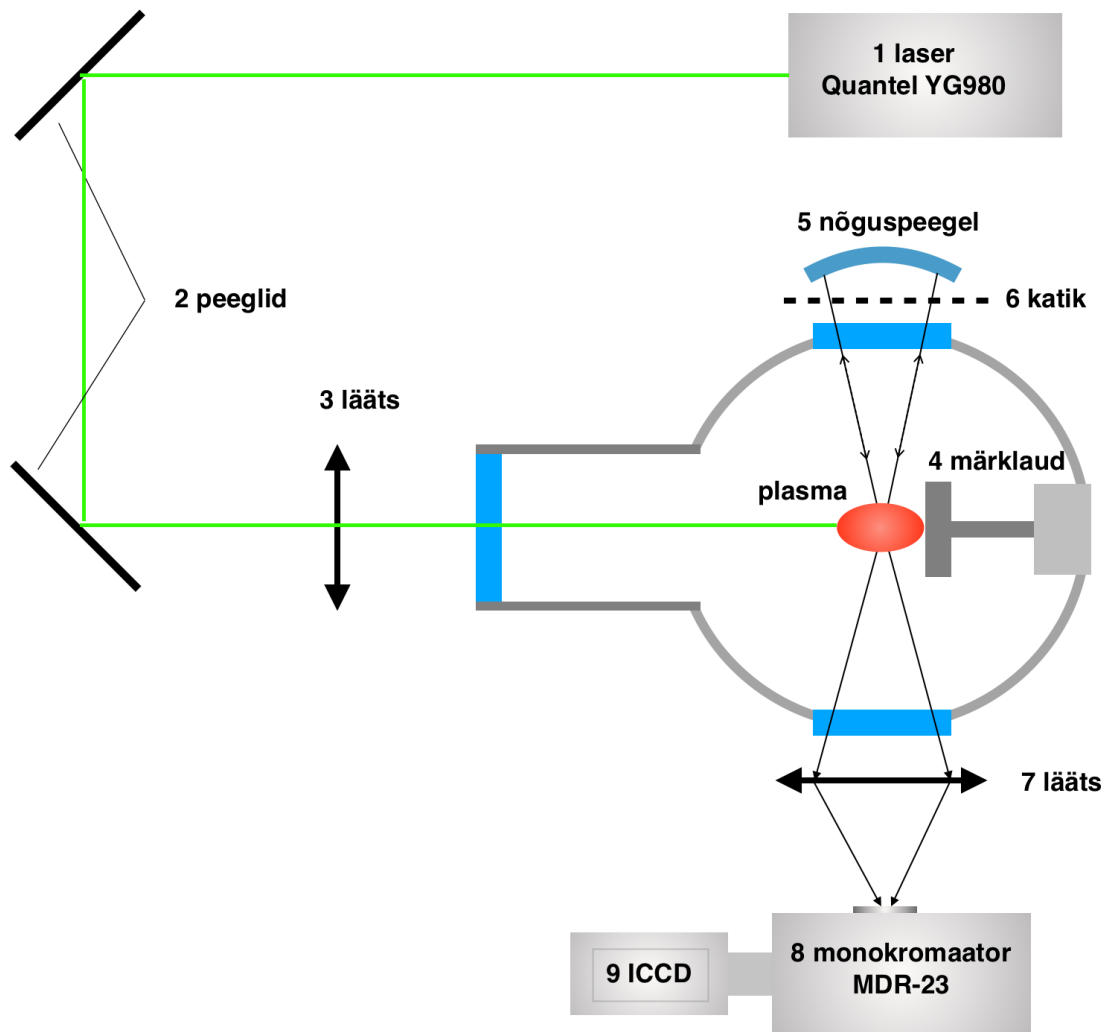
Omaneeldumist saab hinnata ka spektrijoonte profile mõõtes. Meetod eeldab, et on teada tühise omaneeldumisega spektrijoon. Sobiva spektrijoone saab valida teoreetiliste seoste järgi näiteks valemit (2.1) kasutades. Järgmisena mõõdetakse valitud spektrijoone laius, millest omakorda arvutatakse elektronide kontsentratsioon. Enamasti lähendatakse selleks spektrijoont Lorentzi kontuuriga [10]. Teades elektronide kontsentratsiooni ja kasutades Starki laienemise teooriat [11], saab arvutada, kui laiad ning millise kujuga peaksid olema teised spektrijooned omaneeldumiseta. Joonte mõõdetud ja arvutatud laiuste võrdlemisel saab omaneeldumist iseloomustavad parandid. [12]

Meetod on kiire ja seda saab kasutada tavapärase LIBSi katseseadmega. Meetodi puuduseks on suur ebatäpsus, mis sõltub spektromeetri lahutusvõimest. Kui spektrijoone Starki efektist tingitud laienemine on samas suurusjärgus instrumentaalse laienemisega, kasvab viga hüppeliselt. Seetõttu ei sobi see rakendamiseks LIBS mõõtmistele madalatel rõhkudel, kuna elektrontihedus on madal ja seega on Starki laienemine väike. Samuti eeldab meetod, et huvialuste spektrijoonte Starki parameetrid on teada. [6]

### 3 Eksperiment

#### 3.1 Katseskeem

Katseskeemis kasutatakse punktis 2.3 kirjeldatud ühe peegli meetodit. Joonisel 3.1 on esitatud katseskeemi põhilised osad ning skitseeritud kiirte käik.



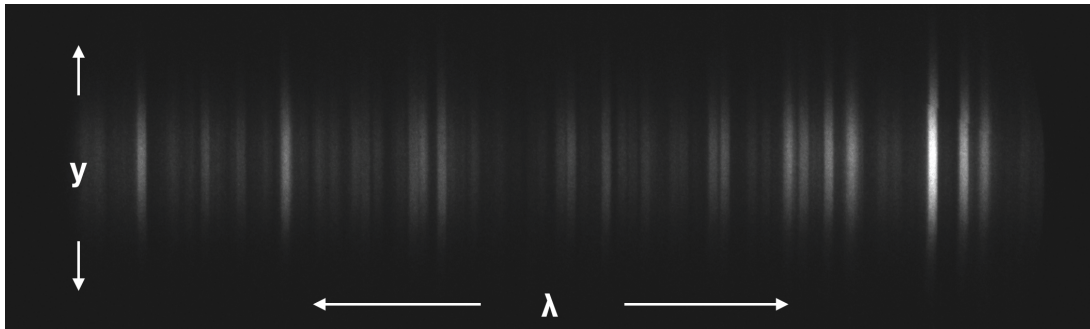
Joonis 3.1 Laser (1), peeglid (2), laserkiirt koondav lääts (3), märklaud (4), nõguspeegel (5), katik (6), koondav lääts (7), spektromeeter MDR-23 (8), ICCD kaamera (9).

Laser Quantel YG980 kiirgas impulsrežiimis lainepikkusel 532 nm. Impulsi pikkuseks oli 7 ns, impulsside sagedus 1 Hz. Laserimpulsside energia oli 150 mJ. Laserkiir suunati dielektriliste katetega peeglite abil vaakumkambrisse. Fokuseeriva lääts fookuskaugus oli 1,5 m. Laserkiire energia registreeriti energiamõõtjaga Ophir Nova II.

Kõik katsed viidi läbi rõhul suurusjärgus  $10^{-3}$  mbar. Rõhu alandamiseks katsekambris kasutati õlirotatsioonpumpa. Rõhku mõõdeti reaalsajas ning kuvati graafikuna arvutis. Katsekambri keskel asus märklaua kinnitusmehhanism volframplaadist märklauaga. Märklaua oli võimalik liigutada laserkiirega risti kui ka laserkiire enda sihis. Ristsihis nihutamise eesmärgiks oli vältida laserkiire pidevat ühte punkti tabamist, mille tulemusena uuristuks märklaua sügav kraater, mis hakkab mõõtmistulemusi mõjutama. Märklaua laserkiire sihis liigutamine võimaldas uurida plasmapiilve lõikeid erinevatel kaugustel märklauast.

Plasmast kujutise tekitamiseks kasutati nõguspeeglit fookuskaugusega  $f_p=16$  cm. Nõguspeegel oli asetatud plasmapiilvest kõverusraadiuse ehk 32 cm kaugusele ning peegli optiline peatelg asetses märklaua tasandiga paralleelses sihis. Peegluga tekitatud kujutis seati algse plasmaga kohakuti peegli reguleerimiskruvide abil. Kvartslääts ( $f=17$  cm) ja kahe peegluga suunati plasma ning selle ümberpööratud kujutis spektromeetri sisendpilule.

Spektromeetriga MDR-23 mõõdeti kahe erineva seeriana lainepikkuste vahemikus vastavalt 395–415 nm ja 420–440 nm, sisendpilu laius oli 40  $\mu\text{m}$ . Spektrite registreerimiseks oli spektromeetriga ühendatud ICCD kaamera (Andor). CCD maatriksi mõõtmed olid 512 x 2048 pikslit, lühem külg andis ruumilise lahutuse ning pikem spektraalse lahutuse. Tüüpiline ICCD kaamera salvestatud pilt on näidatud joonisel 3.1. ICCD kaamera oli omakorda ühendatud arvutiga, mille abil oli võimalik jälgida spektreid ja neid salvestada.



Joonis 3.1 ICCD kaamera salvestatud tüüpiline pilt. Vertikaalteljel mõõtmega 512 pikslit on plasma külgprofili koordinaat. Horisontaalteljel mõõtmega 2048 pikslit on spektraalne lahutus.

## 3.2 Omaneeldumise sõltuvus spektrijoontest

### Andmetöötlus ja katseparameetrid

Mõõdeti spektrid katmata ja kaetud peegliga lainepikkuste vahemikus 395–415 nm. Vaadeldi plasma lõiget, mis asus märklauast 2 mm kaugusel. Laserimpulsi energia oli 150 mJ. Kasutatud viiteaeg laservälke ning salvestamise alguse vahel oli 220 ns ning säriaeg 45,7 ns. Salvestatud kujutised keskmistati üle 40 kogumise. Kahe kujutise järgi arvutati joontele parandustegurid  $C_f$  (valem 2.2) ning uuriti nende sõltuvust spektrijoonte intensiivsustest ja vastavate üleminekute parameetritest.

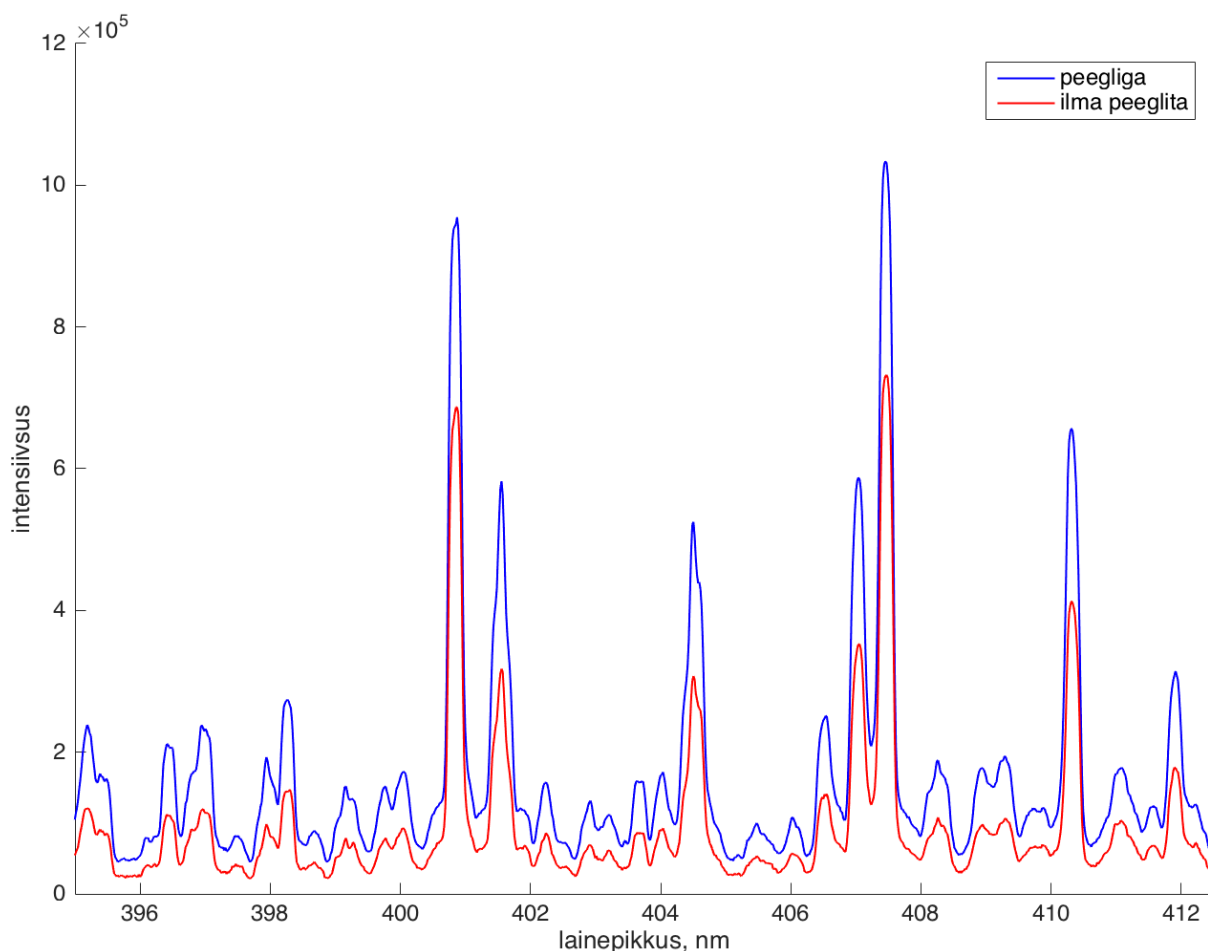
W puhul tuleb hoolikalt valida spketri pideva komponendi lainepikkust, millel mõõdetud intensiivsust kasutatakse geomeetrilise faktori (valem 2.5) arvutamiseks. Kui vaadelda W spektrijooni suhteliselt kitsas vahemikus näiteks 400–410 nm annab NISTI andmebaas joonte arvuks tulemuse suurusjärgus sada [13]. Selline suur spektrijoonte hulk muudab aga sobiva pideva fooni punkti valiku raskeks. Kuna spektromeeter ei suuda kõiki spektrijooni lahutada, võib mõnes piirkonnas jääda ekslik mulje, et tegemist on pideva fooniga. Geomeetrilise faktori arvutamine sellises piirkonnas annaks vale tulemuse ning mõjutaks parandustegurit, mis omakorda muudab hinnangut joone omaneeldumisele.

Korrektse geomeetrilise faktori arvutamiseks valiti umbes kümme oletatava taustkiirguse lainepikkust ning vaadeldi nende intensiivsuste suhet kaetud ja katmata peegliga juhul. Nendest omakorda valiti viis sellist lainepikkust, mille korral muutus intensiivsuste suhe ajas võimalikult vähe, nagu see peaks olema kiirguse pideva komponendi korral, mille jaoks omaneeldumine on tühine. Nende viie lainepikkuse järgi arvutatud geomeetrilised faktorid keskmistati ning saadi lõplik geomeetiline faktor, mida arvutustes kasutati.

Kuna joone keskosas avaldub omaneeldumine kõige tugevamini, valiti parandusteguri arvutamiseks joone maksimumile vastav lainepikkus ning selle äärttest veel kaks kuni kolm pikslirida. Seega vaadeldi ligikaudu 0,1 nm laiust lainepikkuste vahemikku spektrijoone keskel. Terve spektrijoone kasutamist takistas ka asjaolu, et mõningad spektrijooned ei olnud selgelt eristatava profiiliga, vaid langesid teiste nõrgemate joontega kokku.

### Tulemused ja analüüs

Selgus, et mõõdetud intensiivsuste suhted on spektrijoontel erinevad. Näiteks joone 404,56 nm maksimaalne intensiivsus muutub peegli spektri korral ligikaudu 1,8 korda tugevamaks kui ilma peeglit. Kui aga vaadata joont 400,88 nm, kasvab intensiivsus vaid 1,3 korda. Seega on spektrijoonte omaneeldumine erinev.



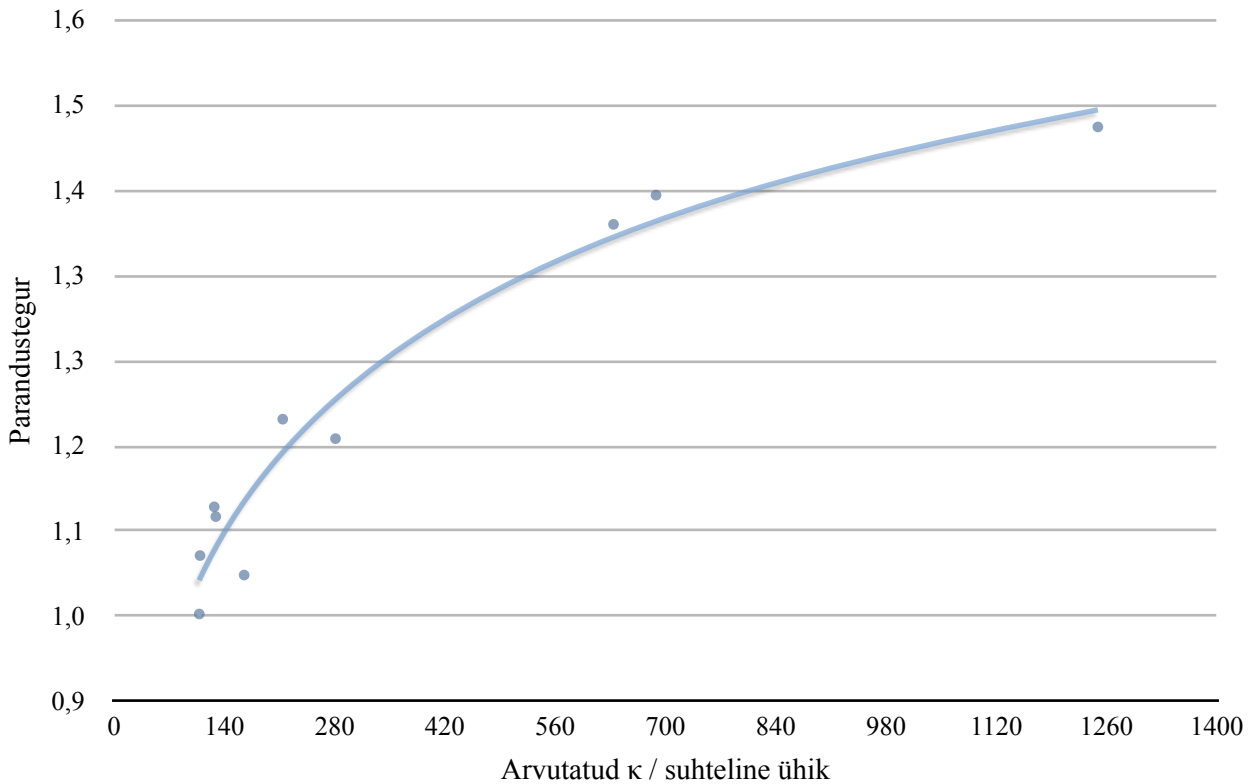
Joonis 3.2 Peegli ja peeglit mõõdetud W spektrid. Vaadeldi plasma lõiget, mis asus märklauast 2 mm kaugusel. Viiteaeg 220 ns, laserimpulsi energia 150 mJ.

Lainepikkus, nm	Parandustegur	$E_k$ , eV	$E_i$ , eV	$g_k \cdot A_{ki} \cdot 10^6 \text{s}^{-1}$	Suhteline intensiivsus
400,88	1,49	3,46	0,37	146,7	6,86
404,56	1,10	3,43	0,37	14,4	3,07
406,99	1,09	3,64	0,60	18	3,52
407,44	1,39	3,41	0,37	70	7,32
410,27	1,19	3,79	0,77	34,3	4,13
411,81	1,05	5,36	2,35	83,7	1,78
424,43	0,99	3,69	0,77	15,18	2,02
426,94	1,03	3,27	0,37	15,2	3,66
429,46	1,42	3,25	0,37	62	8,28
430,21	1,17	3,25	0,37	25,2	5,04

Tabel 3.1 Mõõdetud spektrijoonte parameetrid

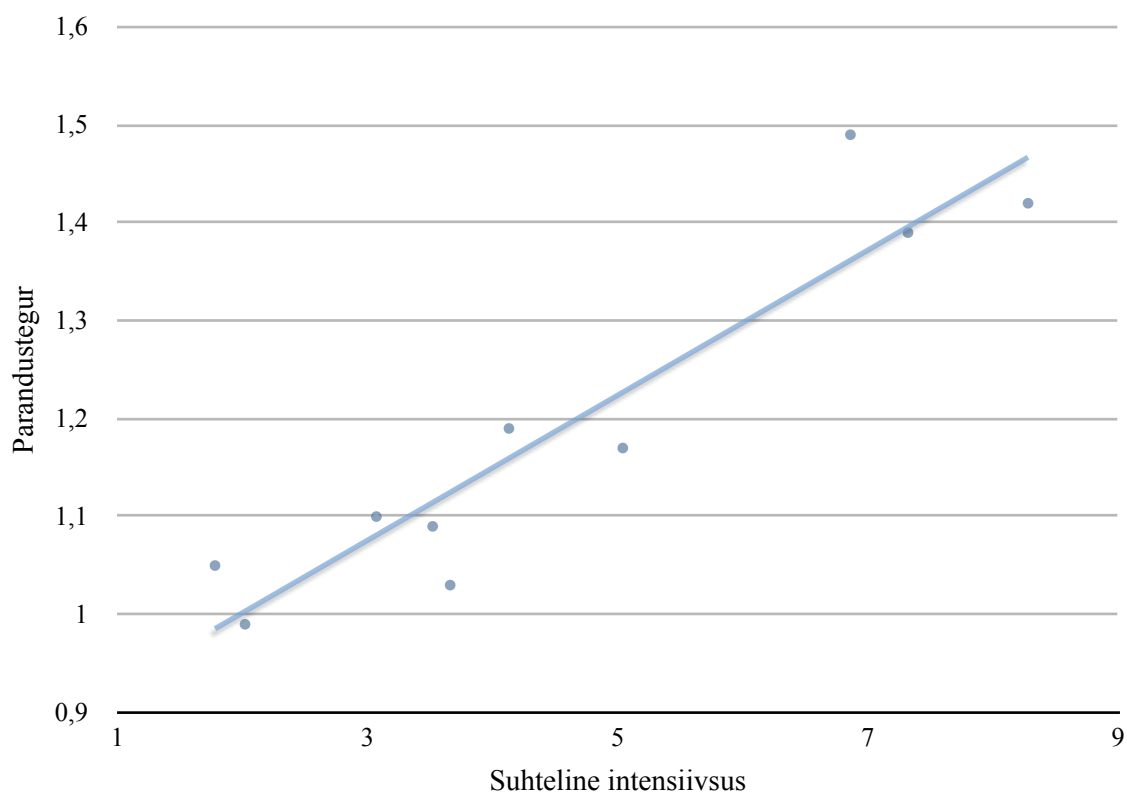
Tabelis 3.1 on toodud mõõdetud spektrijoonte parandustegurid, suhtelised intensiivsused ning spektrijoonele vastava ülemineku parameetrid. Järgnevalt uuriti omaneeldumist iseloomustava parandusteguri ja valemi (3.1) alusel arvutatud neeldumiskoeffitsiendi vahelist seost. Kuigi  $A_{ki}$  kirjeldab spontaanse kiirguse üleminekute tõenäosust ning mitte neeldumise tõenäosust, ei oma see tähtsust, kuna Einsteini koeffitsiendid, sealhulgas neeldumist kirjeldav  $B_{ik}$ , on omavahel seotud konstantide ning vastavate seisundite kõdumise kordsusega [5].

Jooniselt 3.3 on näha, et neeldumiskoeffitsiendi ning parandusteguri vaheline seos on hästi lähendatav logaritmfunksiooniga. Selgelt eristuvad kolm spektrijoont (400,88 nm, 407,44 nm ja 429,46 nm), mille parandustegur on märgatavalt suurem kui teistel. Samad jooned langesid tähelepanu alla ka artiklis [4].



Joonis 3.3 Valemiga 1.1 arvutatud neeldumiskoeffitsiendi  $\kappa$  ning parandusteguri  $C_f$  sõltuvus

Kuigi graafikul 3.3 on kasutatud logaritmilist lähendust, siis pole selle füüsikaline põhjendus esialgu päris selge. Siiski võib üldistest füüsikalistest kaalutlustest lähtuvalt öelda, et tulemused on ootuspärased ja loogiliselt tõlgendatavad. Näeme, et neeldumiskoeffitsiendi  $\kappa$  lähenemisel lõpmatusele, läheneb parandustegur  $C_f$  mingile piirväärtusele. Eelnevast teooriast on teada, et lõpmata suurele neeldumistegurile vastab parandusteguri väärtus 2. Seega võib oletada, et kasutatud meetodika on omaneeldumise mõõtmiseks sobilik. Parandusteguri ja arvutatud neeldumiskoeffitsiendi vahelise täpse matemaatilise seose leidmine nõuab täiendavat uurimist ja väljub selle töö piirest. On näha, et parandustegurite vahemikus 1-1,2 töötaks küllalt hästi ka lineaarne lähendus, eriti arvestades mürast tingitud katsepunktide hajumist.



Joonis 3.3 Parandusteguri sõltuvus joone intensiivsusest

Selgub, et joone intensiivsuse ning parandusteguri vahel on tugev positiivne korrelatsioon. Esmaseks omaneeldunud joonte määramise kriteeriumiks võib võtta intensiivsuse. Selgelt on näha et intensiivsemad jooned on tugevama omaneeldumisega kui nõrgemad jooned. Samas tuleb silmas pidada, et nõrkade joonte puhul muutub üha domineerivamaks müra. Siin kirjeldatud katsetingimustes sobiks analüüsiks spektrijooned, mille parandustegur jääb alla 1,1 ning suhteline intensiivsus eelistatult üle kolme suhtelise ühiku. Intensiivsematel spektrijoontel on kõrgem signaal-müra suhe, mistõttu intensiivsuseid saab täpsemalt mõõta. Sellised spektrijooned on näiteks 426,94 nm, 406,99 nm ja 404,56 nm. Analüüsiks sobimatud on kolm kõige intensiivsemat spektrijoont 400,88 nm, 407,44 nm ja 429,46 nm, mis on tugevalt omaneeldunud.

### 3.3 Spektrijoonte omaneeldumise ajaline käik

#### Andmetöötlus ja katseparameetrid

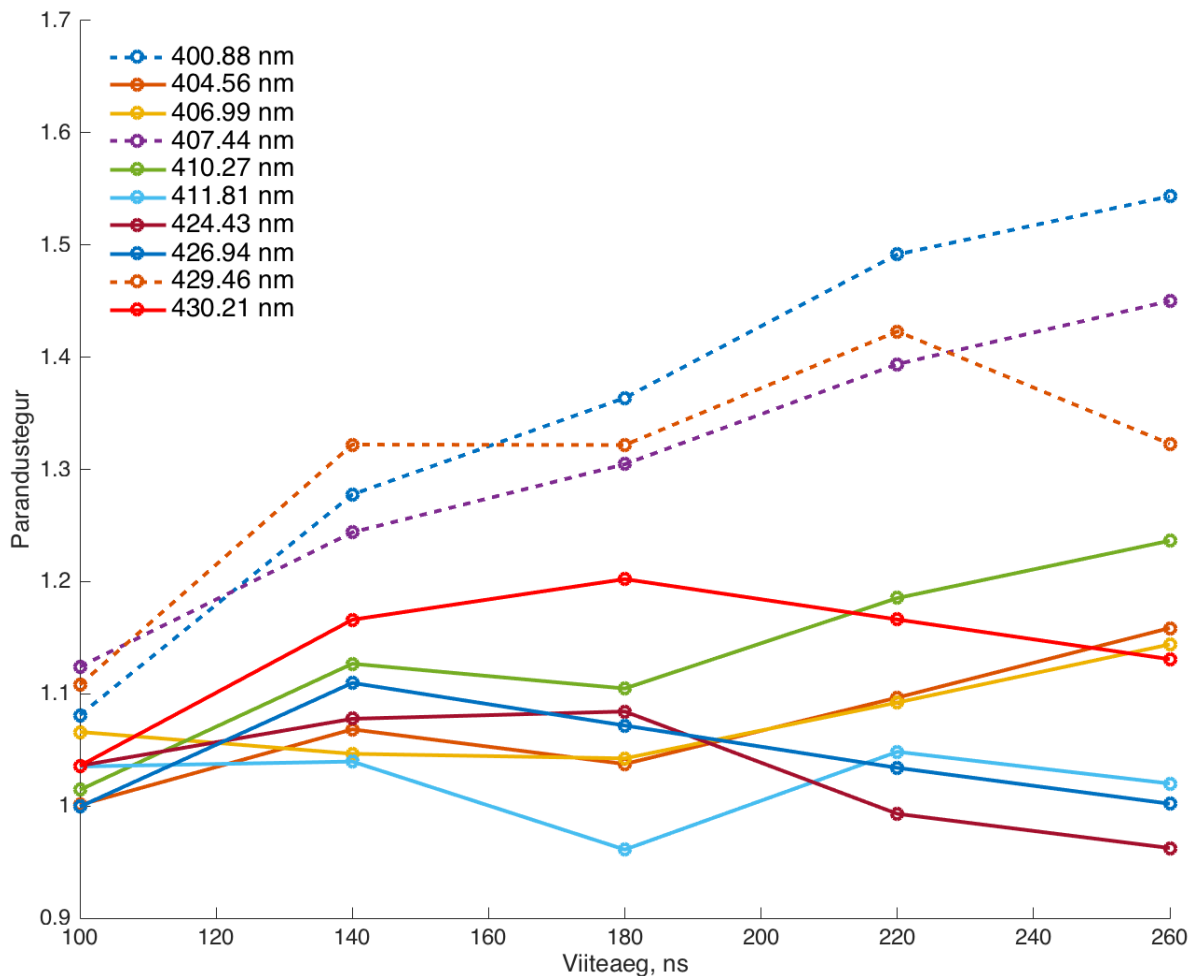
Mõõtmiste tulemusena saadi erinevatel viiteaegadel spektrid peeglita ning peegliga. Seeria koosnes viiest spektrit, mõõtmise algas 100 ns pärast laservälget ning iga uus kaader salvestati 40 ns hiljem. Säriajad olid ligikaudselt võrdsed kaadrite vahelise sammuga nagu toodud tabelis 3.2. Muud katseparameetrid on identsed punktis 3.2 kasutatutega. Laservälke energia oli 150 mJ. Parandustegurid arvutati sarnaselt eelmise punktiga ning uuriti nende ajaliskäiku.

Viiteaeg, ns	100	140	180	220	260
Säriaeg, ns	40	41,6	43,5	45,7	48,4

Tabel 3.2 Omaneeldumise ajalise käigu uurimisel kasutatud viiteajad ning vastavad säriajad.

#### Tulemused ja analüüs

Omaneeldumise ajaline käik  $W$  joonte jaoks on joonisel 3.4. Vertikaalteljel on parandustegur, mille arvutamist kirjeldati punktis 2.2. Mõnede spektrijoonte puhul langeb parandusteguri väärtus alla ühe. See on tingitud madalast signaal-müra suhtest, mis on iseloomulik nõrkadele spektrijoontele ning pikematele viiteaegadele. Jooniselt 3.4 on näha, et spektrijoonte omaneeldumine sõltub viiteajast. 100 ns juures on kõikide joonte parandustegur väike jäädes vahemikku 1–1,1. Pikemate viiteaegade korral suureneb parandustegur, omaneeldumine muutub tugevamaks. Füüsikaliselt saab sellist käitumist seletada plasma jahtumisega. Temperatuuri alanemisel suureneb madalamate energianivoode asustatus, mis võib suurendada ka omaneeldumise tõenäosust. Samuti on valemist (2.1) näha, et omaneeldumise koefitsient on pöördvõrdeline statistilise kaaluga  $U(T)$ , temperatuuri kahanedes väheneb ka  $U(T)$ , mistõttu neeldumiskoeffitsient suureneb. Käsitluse muudab komplitseeritumaks asjaolu, et plasma paisub ning seetõttu väheneb samas valemis sisalduv kiirgusallikate tihedus.



Joonis 3.4 Parandusteguri sõltuvus viiteaegadest

Sarnast omaneeldumise ajalast kasvamist täheldati ka artiklis [14], kus uuriti alumiiniumi spektrijooni. See eksperiment erines siin kirjeldatavast aga selle poolest, et mõõtmised tehti atmosfäärirõhul, mistõttu plasma ajaline areng oli erinev ning sellest tulenevalt kasutatud viiteajad pikemad.

Enamike spektrijoonte parandustegur on vahemikus 1–1,2 millele vastab suhteliselt nõrk omaneeldumine. Teistest joontest eristuvad selgesti kolm spektrijoont lainepikkustega 400,88 nm, 407,44 nm ja 429,46 nm. Mainitud spektrijoonte parandustegur on märgatavalt suurem kui ülejäänutel joontel. Samadest spektrijoontest oli juttu ka punktis 3.2, kus arvutati joonte parandustegurid vaid ühel viiteajal  $t_d = 220$  ns. Siin peatükis saadud tulemused kinnitavad, et need kolm spektrijoont on tugevamalt omaneeldunud ka teistel viiteaegadel.

Saadud tulemuste põhjal võib öelda, et diagnostikaks tuleks võimalusel kasutada lühemaid viiteaegu. Viiteajal 100 ns on kõik jooned suhteliselt nõrga omaneeldumisega kaasaarvatud kolm kõige intensiivsemat joont. Lühikesed viiteajad ei pruugi aga Boltzmanni diagrammide koostamiseks sobida, kuna puudub lokaalne termodünaamiline tasakaal [15]. Kui tahta kasutada pikemaid viiteaegu, tuleb eelpool mainitud kolmest spektrijoonest loobuda, kuna nende parandustegurid kasvavad märgatavalt. Lisaks omaneeldumisele soosib lühemaid viiteaegu ka kõrgem signaal-müra suhe, mistõttu saab spektrijoonte intensiivsuseid täpsemalt mõõta.

## Kokkuvõte

Töös kasutati ühe peegli meetodit spektrijoonte omaneeldumise mõõtmiseks volframi laserindutseeritud plasmas lainepikkuste vahemikus 395–440 nm. Mõõdetud parandustegurid ning arvutatud neeldumiskoeffitsiendid oli võimalik omavahel siduda lihtsa lähendusfunktsiooniga, mis vastab üldistele füüsikalistele kaalutlustele. Seetõttu võib eeldada, et kasutatud meetodika on mõõtmisteks sobiv. Selgitati välja volframi spektrijooned ning mõõtmiste viiteajad, mille puhul omaneeldumise mõju on väike või piisavalt nõrk, võimaldamaks seda parandustegurite abil kõrvaldada. Leiti, et kolmel kõige intensiivsemal spektrijoonel lainepikkustega 400,88 nm, 407,44 nm ja 429,46 nm on omaneeldumine teistest märgatavalt tugevam ning neid spektrijooni diagnostikaks kasutada ei saa. Samade spektrijoonte diagnostikaks mitesobivuses on olnud ilminguid ka Gaaslahenduslaboris tehtud varasemates töödes. Diagnostikaks hästi sobivad spektrijooned on näiteks 404,56 nm, 406,99 nm ja 426,94 nm, mis on nõrgalt omaneeldunud ning piisavalt intensiivsed täpsemate tulemuste saamiseks. Omaneeldumise sõltuvust viiteajast uuriti vahemikus 100–260 ns. Selgus, et pikematel viiteaegadel muutub omaneeldumine tugevaks. Kasutada tuleks lühemaid viiteaegu, kuid mitte lühemaid kui 100 ns.

Edasiste uuringute käigus tuleks kontrollida, kas leitud parandustegurid võimaldavad suurendada temperatuuri ning elementide suhteliste kontsentratsioonide määramise täpsust Boltzmanni diagrammidelt. Samuti tuleks töötada matemaatilise mudeliga, mis seob neeldumiskoeffitsiendi ruumilise jaotuse eksperimentaalselt mõõdetava parandusteguriga.

## Kasutatud kirjandus

- [1] Andrzej W. Miziolek, Vincenzo Palleschi, Israel Schechter, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", Cambridge University Press, lk 3-4; 7, 2006.
- [2] Kaarel Piip, "Laserindutseeritud plasma ruumiliselt lahutatud karakteristikud W märklaua korral", magistritöö, Tartu, 2012.
- [3] S. Almagia, L. Caneve, F. Colao, R. Fantoni, G. Maddaluno, "Remote-LIBS characterization of ITER-like plasma facing materials", *Journal of Nuclear Materials* 421, lk 73-79, 2012.
- [4] A. Lissovski, K. Piip, L. Hämarik, M. Aints, M. Laan, P. Paris, A. Hakola, J. Karhunen, "LIBS for tungsten diagnostics in vacuum: Selection of analytes", *Journal of Nuclear Materials* 463, lk. 923–926, 2015.
- [5] Mark Fox, "Quantum Optics", Oxford University Press, lk 48–51, 2006.
- [6] Fausto O. Bredice, Héctor O. Di Rocco, Hugo M. Sobral, Mayo Villagranmuniz, Vincenzo Palleschi, "A New Method for Determination of Self-Absorption Coefficients of Emission Lines in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Experiments", *Applied Spectroscopy* Volume 64, lk. 320–323, 2010.
- [7] Lin, Xiaomei, Ruixiang Liu, Dejiang Zhang, and Hao Yang. "Research on temperature and electron density of iron alloy plasma induced by double pulse laser." In *Seventh International Symposium on Precision Mechanical Measurements*, pp. 990326-990326. International Society for Optics and Photonics, 2016.
- [8] De Giacomo, A., Dell'Aglio, M., Gaudiuso, R., Santagata, A., Senesi, G.S., Rossi, M., Ghiara, M.R., Capitelli, F. and De Pascale, O., 2012. "A Laser Induced Breakdown Spectroscopy application based on Local Thermodynamic Equilibrium assumption for the elemental analysis of alexandrite gemstone and copper-based alloys". *Chemical Physics*, 398, lk. 233-238.
- [9] M. Burger, M. Skočić, S. Bukvić, "Study of self-absorption in laser induced breakdown spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part B*, lk. 51–56, 2014.

- [10] Mikhail G. Brik, Ilmo Sildos, Valter Kiisk, "Introduction to Spectroscopy of atoms, molecules and crystals", University of Tartu, Institute of Physics, Tartu, lk. 16, 2008.
- [11] Bredice, F., Borges, F.O., Sobral, H., Villagran-Muniz, M., Di Rocco, H.O., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A. and Tognoni, E., 2007. "Measurement of Stark broadening of Mn I and Mn II spectral lines in plasmas used for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy". *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(11), lk.1237-1245.
- [12] A.M. El Sherbini, Th.M. El Sherbini, H. Hegazy, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, "Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements" , *Spectrochimica Acta Part B* 60, lk.1573 – 1579, 2005.
- [13] Kramida, A. Ralchenko, Yu. Reader, and NIST ASD Team (2015). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3), <http://physics.nist.gov/asd>, kasutatud 16.05.2016.
- [14] Heh-Young Moon, Kathleen K. Herrera, Nicolás Omenetto, Benjamin W. Smith, J.D. Winefordner, "On the usefulness of a duplicating mirror to evaluate self-absorption effects in laser induced breakdown spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part B* 64, lk. 702–713, 2009.
- [15] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, N. Omenetto, "Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion", *Spectrochimica Acta Part B* 65, lk. 86–95 , 2010.

## **Self-absorption of spectral lines in tungsten laser-induced plasma**

The aim of this work is to find tungsten (W) lines and suitable Laser-induced plasma spectroscopy (LIBS) measurement parameters in which the effect of self-absorption is negligible. Due to self-absorption the relation between spectral line intensity and energy level population is no longer linear. As a result the determination of relative concentrations with LIBS method will be complicated. Using slightly self-absorbed lines for diagnostics requires correction factors. In the case of very strong self-absorption lines can not be used for diagnostics and must be excluded.

Duplicating mirror method was used to measure the effect of self-absorption on W laser-induced plasma spectral lines in range of 395–440 nm. Relation between correction factors obtained from experimental data and theoretically calculated absorption coefficients followed a simple fitting function which was in accordance with physical considerations. This shows that method used for measurements was suitable. It was found that the lines with highest intensity (400.88 nm, 407.44 nm, 429.46 nm) are strongly self-absorbed and therefore can not be used for diagnostics. Suitable lines for diagnostics were 404.56 nm, 406.99 nm and 426.94 nm which had negligible self-absorption and sufficient intensity values. Effect of delay times to self-absorption was observed in range of 100–260 ns. It was found that self-absorption increases with longer delay times. It was advised to use shorter delay times but not less than 100 ns.

## Infoleht

“Spektrijoonte omaneeldumine volframi laserindutseeritud plasmas”

Töös kasutati ühe peegli meetodit spektrijoonte omaneeldumise mõõtmiseks volframi laserindutseeritud plasmas lainepikkuste vahemikus 395–440 nm. Selgitati välja volframi spektrijooned ning mõõtmiste viiteajad, mille puhul omaneeldumise mõju on väike või piisavalt nõrk selle kõrvaldamiseks. Leiti, et laserindutseeritud plasma spektroskoopia (LIBS) mõõtmisteks sobivad hästi spektrijooned lainepikkustega 400,88 nm, 407,44 nm ning 429,46 nm. Tugeva omaneeldumise tõttu välistati spektrijooned 400,88 nm, 407,44 nm ja 429,46. Viiteaegade mõju omaneeldumisele uuriti vahemikus 100–260 ns. Selgus, et pikemate viiteaegade korral omaneeldumine muutub tugevaks. LIBS mõõtmistel tuleks kasutada võimalikult lühikesi viiteaegu, kuid mitte lühemaid kui 100 ns.

Märksõnad: volfram, LIBS, spektroskoopia  
CERCS kood: P240 Gaasid, vedelike dünaamika, plasma

"Self-absorption of spectral lines in tungsten laser-induced plasma"

Duplicating mirror method was used to measure the effect of self-absorption on tungsten laser-induced plasma spectral lines in range of 395–440 nm. As a result suitable tungsten lines and laser-induced plasma spectroscopy (LIBS) measurement parameters in which the effect of self-absorption is negligible were determined. It was found that the lines with highest intensity (400.88 nm, 407.44 nm, 429.46 nm) are strongly self-absorbed and therefore can not be used for diagnostics. Suitable lines for diagnostics were 404.56 nm, 406.99 nm and 426.94 nm which had negligible self-absorption and sufficient intensity values. Effect of delay times to self-absorption was observed in range of 100–260 ns. It was found that self-absorption increases with longer delay times. It was advised to use shorter delay times but not less than 100 ns.

Keywords: tungsten, LIBS, spectroscopy  
CERCS code: P240 Gases, fluid dynamics, plasmas

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Martin Kortspärn (sünnikuupäev: 22.03.1994),

1. annan Tartu Ülikoolile loa enda loodud teose “Spektrijoonte omaneeldumine volframi laserindutseeritud plasmas”, mille juhendaja on Kaarel Piip,
  - 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
  - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus 26.05.2016