

Tartu Ülikool  
Füüsika Instituut

Jasper Ristkok

**Laserindutseeritud plasma temperatuuri ja  
elektronide tiheduse karakteriseerimine  
ruumis ning ajas**

Magistritöö (30 EAP)

Füüsika eriala

Juhendajad: PhD Indrek Jõgi  
PhD Peeter Paris

Tartu 2021

## **Laserindutseeritud plasma temperatuuri ja elektronide tiheduse karakteriseerimine ruumis ning ajas**

Laserindutseeritud plasma spektroskoopia meetodil registreerisin spektrid vesinikulisandiga molübdeeni plasmast risti plasmatombu levikusuunaga neljal argoonikeskkonna rõhul ja laservälke energial erinevatel kaugustel ja ajahetkedel. Elektronide tiheduse ja temperatuuri arvutasin vesiniku joone laiusel ning Saha-Boltzmanni diagrammilt.

Elektronide tihedus ja temperatuur vähenesid ajas, olid suuremad kõrgemal rõhul ja laservälke energial ning olid maksimaalsed plasmatombu keskel ja märklauapoolses ääres. Katsetes on lokaalse termodünaamilise tasakaalu tagamiseks parim kasutada keskmist rõhku ja kõrget laservälke energiat. Mõõtmisi tuleks läbi viia pikkadel või väga lühikestel viiteaegadel plasmatombu märklauapoolses ääres.

**Märksõnad:** LIBS, spektroskoopia, kütuse ladestumine, ITER kõlbulikud katted, molübdeen, vesinik, temperatuur, elektronide tihedus, lokaalne termodünaamiline tasakaal

**CERCS kood:** P240 - Gaasid, vedelike dünaamika, plasma

## **Spatial and temporal distribution of temperature and electron density in laser-induced plasma**

In this work I registered spectra of plasma gained from molybdenum with minor hydrogen content using laser-induced breakdown spectroscopy. I registered the spectra perpendicular to the movement of the plasma plume with four argon environment pressures and laser pulse energies at different delay times and distances from the target. I calculated electron density and temperature using hydrogen line width and Saha-Boltzmann diagram.

Electron density and temperature decreased with time, lower pressure and smaller laser pulse energy and had maximum values in the center of the plume and on the edge of the plume closest to the target. In order to ensure local thermodynamic equilibrium it's best to use medium pressure and high laser pulse energy. The measurements should be done at long or very short delay times on the edge of the plume closest to the target.

**Keywords:** LIBS, spectroscopy, fuel retention, ITER relevant coatings, molybdenum, hydrogen, temperature, electron density, local thermodynamic equilibrium

**CERCS code:** P240 - Gases, fluid dynamics, plasmas

# Sisukord

<b>Kasutatud lühendid.....</b>	<b>4</b>
<b>Sissejuhatus.....</b>	<b>5</b>
<b>1. Teooria.....</b>	<b>7</b>
1.1. Laserindutseeritud plasma spektroskoopia.....	7
1.2. Lokaalne termodünaamiline tasakaal.....	9
1.3. Vesiniku joone laienemine ja elektronide tihedus.....	11
1.4. Temperatuur.....	12
1.4.1. Boltzmanni diagramm.....	12
1.4.2. Saha-Boltzmanni diagramm.....	14
<b>2. Eksperiment.....</b>	<b>18</b>
<b>3. Andmetöötlus.....</b>	<b>21</b>
3.1. Andmetöötluse 1. etapp – joonte eraldamine spektrist.....	21
3.2. Andmetöötluse 2. etapp – elektronide tihedus ja temperatuur.....	24
3.2.1. Joonte identifitseerimine.....	24
3.2.2. Pythoni programm temperatuuri ja elektronide tiheduse leidmiseks.....	25
<b>4. Tulemused.....</b>	<b>30</b>
4.1. Elektronide tihedus.....	31
4.2. Temperatuur.....	34
4.3. Lokaalne termodünaamiline tasakaal.....	36
<b>Kokkuvõte.....</b>	<b>38</b>
<b>Kasutatud kirjandus.....</b>	<b>40</b>
<b>Lisa 1. ICCD kaamera tööpõhimõte ja intensiivsuse teisendamine.....</b>	<b>44</b>
<b>Lisa 2. Foto katsekambrist ja uurimisobjektist peale katseid.....</b>	<b>46</b>
<b>Lisa 3. Fityku skript.....</b>	<b>47</b>
<b>Lisa 4. Intensiivsuste, temperatuuri ja elektronide tiheduse jaotus.....</b>	<b>53</b>
<b>Summary.....</b>	<b>54</b>

# Kasutatud lühendid

AES – Aatomemissioonspektroskoopia

CF-LIBS – Kalibratsioonivaba LIBS (*Calibration-Free LIBS*)

DAC – Digitaal-analoog signaali muundur (*Digital to Analog Converter*)

H – Vesinik

ICCD – *Intensified Charge-Coupled Device*

ITER – *International Thermonuclear Experimental Reactor*

LIBS – Laserindutseeritud plasma spektroskoopia (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*)

LTT – Lokaalne termodünaamiline tasakaal

MCP – *Micro Channel Plate*

Mo – Molübdeen

$n_e$  – Elektronide tihedus

QE – Kvantefektiivsus (*Quantum Efficiency*)

$T$  – Temperatuur

TTT – Täielik termodünaamiline tasakaal

## Sissejuhatus

Inimkond on kaua unistanud energiaallikast, mis oleks odav, puhas, ja suure energiatihedusega. Selleks sobib tähtede energiaallikaks olev tuumasüntees, mille käigus ühinevad kergete elementide tuumad kõrgel rõhul või temperatuuril ja vabaneb palju energiat. Probleem on sünteesiks vajaliku kõrge temperatuuri või rõhu saavutamine, kuna Maal puuduvad mõlemad.

Tuumasünteesiks vajalike tingimuste tekitamiseks on ehitatud erineva tööpõhimõttega reaktoreid, kuid kõik seni ehitatud reaktorid on vajanud sünteesi käimashoidmiseks rohkem energiat kui sünteesi käigus vabanes. Lõuna-Prantsusmaale ehitatakse magnetilisel sulustamisel põhinevat uut tokamak-tüüpi tuumasünteesi-reaktorit ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*), mis hakkab tootma ajaühikus 10 korda rohkem energiat, kui sünteesi käimashoidmiseks kulub, ning on suur samm uue energiaallika kasutusele võtmise poole. [1]

ITER hakkab kütusena kasutama vesiniku (H) isotoope deuteeriumit ja triitiumit. Kasutatav kütus võib ladestuda reaktori seinale ning õnnetuse tulemusel võib radioaktiivne triitium lekkida ümbritsevasse keskkonda. Viimase vältimiseks on kehtestatud ohutusnõuded, mis piiravad triitiumi lubatud kogust reaktoris. Ohutusnõuete täitmiseks on vaja aeg-ajalt reaktorit puhastada ning hinnanguliselt tekib see vajadus iga paarisaja kuni tuhande reaktori töötssükli järel. [2,3,4]

Triitiumi koguse hindamiseks on mitmeid meetodeid, kuid ITERi tingimustes on parim kasutada laserseiret. Konkreetse rakenduse jaoks on üheks paljulubavaimaks laserseire meetodiks laserindutseeritud plasma spektroskoopia (LIBS – *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, vt. ptk 1.1). LIBSi puhul kuumutab suure võimsusega laservälge materjali, mistõttu tekib plasma. Plasma kiirgab materjali koostisele iseloomulikke kiirgusi, mille spektri analüüsimise abil on võimalik materjali elementide koostis määrata. LIBS sobib ITERi jaoks, kuna see meetod on kiire, ei vaja katseobjekti ettevalmistust, seda saab kasutada distantisilt ning seda saab läbi viia *in-situ* ehk kohapeal reaktorit avamata. [3,4,5]

LIBSiga triitiumi koguse hindamiseks on kaks varianti: tuntud koostisega materjalide abil kalibreerimine ja kalibratsioonivaba LIBS (CF-LIBS – *Calibration-Free LIBS*, vt. ptk 1.1). Kalibreerimine on töömahukas, kuna katsed erinevates tokamak-tüüpi reaktorites on näitanud, et peale reaktori töötamist on ITERi-sugustele seinakatetele ladestunud kütust ja materjali muudest reaktori osadest, mistõttu seinale koostis ja pindmine struktuur võivad väga palju

varieeruda [2]. ITERis kasutatakse reaktori seinas berülliumit ja kõrge sulamistemperatuuriga volframit [2,3]. CF-LIBSiga saab registreeritud spektritest arvutada materjali elemendilise koostise, teades plasma temperatuuri ( $T$ ) ja elektronide tihedust ( $n_e$ ). Siiski on selleks vajalik, et plasma oleks lokaalses termodünaamilises tasakaalus (LTT, vt. ptk 1.2). [4,5]

LTT puhul on plasma osakeste (ergastatud aatomid, ioonid ja elektronid) vahel energiavahetus tasakaalus ning plasmas toimuvaid protsesse on võimalik kirjeldada läbi Boltzmanni jaotuse (1) ja Saha tasakaaluvõrrandi (2) kolme suuruse kaudu:  $T$ ,  $n_e$  ja kõigi vaadeldava ionisatsiooniastmega osakeste tihedus. LTT kehtivuse hindamiseks on võimalik uurida nt. plasma erinevate elementide kiirguse ruumilist jaotust, mida ma uurisin oma bakalaureusetöös [6], ning  $T$  ja  $n_e$  ruumilist ja ajalist jaotust. LTT kehtimiseks plasmas on tarvilik, kuid mitte piisav tingimus, et  $n_e$  oleks piisavalt suur ning nii  $n_e$  kui  $T$  muutus oleks ajas ja ruumis suhteliselt aeglane. [5,7]

Käesoleva uurimuse põhieesmärk on kirjeldada  $n_e$  (vt. ptk 1.3) ja  $T$  (vt. ptk 1.4) ajalist ja ruumilist jaotust, et hinnata LTT kehtivust. Lisaks kirjeldab uurimus gaasikeskkonna rõhu ja laservälke energia mõju tulemustele.

Uurimuses kasutasin katseobjektina H lisandiga molübdeeni (Mo) argooni keskkonnas. Seeläbi kasutasin elemente, millega kirjeldasin ühte võimalikku triitiumi koguse mõõtmise olukorda ITERis, kuna kerge element H on sarnane triitiumiga ning raskem element Mo on sarnane volframiga. LIBS meetodiga jäädvustasin plasmatombu kiirgusspektrid erinevatel ajahetkedel ja kaugustel märklauast. Katsetes kasutasin ka erinevaid gaasikeskkonna rõhkusid ja laservälke energiasid.

Töö koosneb neljast osast. Esimeses annan tööga seotud olulisematele teemadele teoreetilise tausta. Teises peatükis kirjeldan, millistel tingimustel ja kuidas katsed läbi viisin. Kolmandas peatükis kirjeldan pikka andmetöötlusprotsessi, mille käigus arvutasin spektritest  $n_e$  ja  $T$ . Viimases peatükis esitlen olulisemad tulemused ja teen järeldused  $n_e$  ja  $T$  ajalise ja ruumilise jaotuse ning gaasikeskkonna rõhu ja laservälke energia mõju kohta.

# 1. Teooria

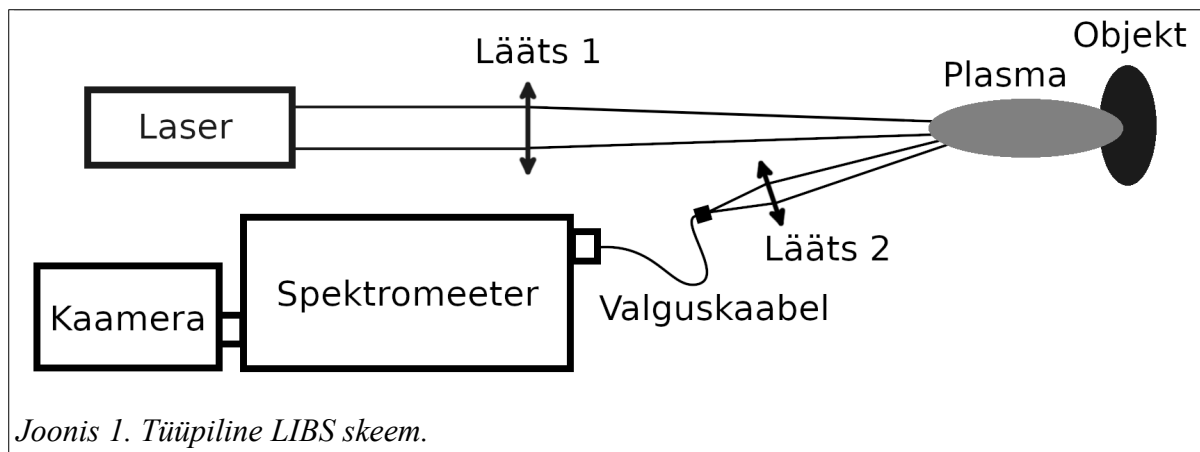
Selles peatükis annan teoreetilise ülevaate tööga seotud olulisematel teemadel.

## 1.1. Laserindutseeritud plasma spektroskoopia

LIBS on aatomemissioonspektroskoopia (AES) haru. AES-i puhul ergastatakse uuritava materjali aatomid, mis relakseerudes kiirgavad materjalile iseloomulikku kiirgust. Kiirguse spektrit uurides on võimalik tuvastada materjalis olevad keemilised elemendid ning nende kontsentratsioonid.

LIBS on laserseire meetod, mille puhul aatomid ergastatakse kõrge energiaga laservälke abil. Laservälge kuumutab uurimisobjekti, mistõttu väike osa objektist aurustub ning tekib plasmatomp, mille kiirgusspekter on iseloomulik uurimisobjekti koostisele. Kuna LIBSi puhul laservälke võimsus pinnauhiku kohta on tüüpiliselt suurusjärgus  $1 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , siis tihti ioniseeritakse aatomid ühe- või mitmekordselt. Ionisatsiooniastet tähistatakse traditsiooniliselt rooma numbritega. Nt. molübdeeni (Mo) korral on tähistus Mo I (ergastatud neutraalne aatom ehk neutraal), Mo II (ühekordselt ioniseeritud aatom ehk ioon), Mo III (kahekordselt ioniseeritud aatom ehk ioon) jne. [3,4,5]

Tüüpiline LIBS katseskeem sisaldab uurimisobjekti, väkelaserit, kaht koondavat läätsi (või nõguspeeglit), spektromeetrit ja kaamerat (vt. Joonis 1). Laserkiir koondub esimese läätsi abil uurimisobjektile ja tekitab plasma. Plasmas toimuvate protsesside, nagu neutraalide relakseerumine ning elektronide ja ionide rekombineerumine, tulemusena tekib kiirgus. See kiirgus koondatakse teise läätsi abil spektromeetri pilule või valguskaablile, mille abil suunatakse valgus spektromeetrisse. Spekter salvestatakse soovitud ajahetkel kaameraga spektromeetri väljundis. [3,4]



Joonis 1. Tüüpiline LIBS skeem.

LIBSi eelised on järgnevad. LIBS on optiline meetod ja töötab distantsilt ning seda saab läbi viia *in-situ* katsetes. LIBS on vähe-invasiivne, kuna see koorib materjalist kihi, mille paksus on vaid mikromeetri suurusjärgus. LIBS ei vaja uurimisobjekti ettevalmistamist ning seda saab kasutada kõikvõimalikel rõhkudel ning materjali tüüpidel, olgu selleks tahkis, vedelik või gaas. Kuna ühe laservälkega muutub plasmaks vaid väike osa materjalist, saab järjestikuste LIBSi katsetega ka materjali sügavusprofiili uurida. Kuna LIBSi tulemus sõltub tugevasti materjali struktuurist nagu poorsusest, on võimalik uurida materjali mikroskoopilist struktuuri. [3,4,5]

LIBSi puudustena võib välja tuua, et plasma iseloomust tingituna varieerub plasmatombu kuju ja asukoht katsete vahel, mistõttu sõltuvalt katseskeemist ja katseparameetritest nagu rõhk või kasutatav gaas võib spektromeetrisse jõuda kiirgus plasmatombu suhtes teisest asukohast. Klassikalise LIBS meetodi puhul on vaja läbi viia eelnev kalibratsioon tuntud koostise ja mikroskoopilise struktuuriga materjali abil. Viimane on ITERi reaktori seina koostise uurimiseks väga tömahukas, kuna kalibratsioon oleks vaja läbi viia paljude erinevate materjali koostiste ja mikroskoopiliste struktuuridega. [3,5]

### Kalibratsioonivaba LIBS ja selle eeldused

LIBSi spektri tugev sõltuvus materjali koostisest ja mikroskoopilisest struktuurist tähendab, et olukordades, kus uuritava materjali koostis ja struktuur võivad palju varieeruda, on kalibratsiooni läbiviimine ebapraktiline, kuna tuleks iga võimalik materjali koostise ja struktuuri variatsioon eelnevalt registreerida. Siin aitab LIBSi 2. variandi – CF-LIBSi kasutamine. [5]

CF-LIBS võimaldab materjali koostist kvantitatiivselt hinnata ka eelneva kalibratsioonita, kui on teada plasma temperatuur ( $T$ ) ja elektronide tihedus ( $n_e$ ). Siiski CF-LIBSi kasutamiseks peavad olema täidetud kindlad tingimused, millest hälvimine vähendab oluliselt materjali koostise määramise täpsust. CF-LIBSi kasutamiseks vajalikud tingimused on järgnevad:

1. plasmas kiirgavate ja uuritavas objektis olevate elementide kontsentratsioonid on samad,
2. plasma on ruumiliselt ühtlane ja erinevate elementide kiirgus lähtub samast asukohast,
3. spektrijooned on optiliselt õhukesed ehk puudub omaneeldumine,
4. plasma on uuritud piirkonnas ja ajavahemikus LTT-s. [5]

Selle uurimuse seisukohast on kõige olulisemad punktid nr. 3 ja 4.

Omaneeldumine on olukord, kus spektrijoone kiirgus osaliselt neeldub või hajub plasmat läbides. Seeläbi joone amplituud ja laius deformeeruvad ning jääb mulje, et tegu on väiksema

amplituudiga laiemal joonega [8]. Omaneeldunud joonte punktid on Boltzmanni ja Saha-Boltzmanni diagrammil (vt. ptk 1.4) regressioonsirgest süstemaatiliselt madalamal (vt. Joonis 11). Omaneeldumine esineb sagedamini joontel, mille vastavad üleminekud suubuvad madalamatele energiatasemetele. Omaneeldunud joonte kasutamine põhjustab Boltzmanni ja Saha-Boltzmanni diagrammilt arvatud  $T$  ülehindamise. [5]

Saha-Boltzmanni diagrammiga  $n_e$  ja  $T$  arvutamiseks on vajalik LTT kehtivus. Saha-Boltzmanni diagramm on konstrueeritud eeldusel, et uuritava ionisatsiooniastme energiatasemete jaotus on kirjeldatav LTT puhul kehtiva Boltzmanni jaotusega

$$n_k^z = \frac{g_k}{Q^z(T)} n_0^z e^{-\frac{E_k}{k_B T}}, \quad (1)$$

kus  $n_k^z$  on energiatasemel  $k$  ja ionisatsiooniastmel  $z$  osakeste tihedus ( $\text{m}^{-3}$ ),  $g_k$  on energianivoo kõduvus ehk statistiline kaal (ühikuta),  $Q^z$  on vastava ionisatsiooniastme statistiline summa (ühikuta),  $n_0^z$  on kõigi ionisatsiooniastmega  $z$  osakeste tihedus ( $\text{m}^{-3}$ ),  $E_k$  on energianivoo energia (J),  $k_B$  on Boltzmanni konstant ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ) ja  $T$  on temperatuur (K) [8,9,10]; ning et ionide ja neutraalide kontsentratsioonide suhe vastab LTT puhul kehtivale Saha tasakaaluvõrrandile

$$n_e \frac{n_k^z}{n_k^{z-1}} = \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{2Q^z(T)}{Q^{z-1}(T)} e^{-\frac{E_\infty^{z-1} - \Delta E_\infty^{z-1}}{k_B T}}, \quad (2)$$

kus  $n_e$  on elektronide tihedus ( $\text{m}^{-3}$ ),  $m_e$  on elektroni mass (kg),  $h$  on Plancki konstant ( $\text{J}\cdot\text{s}$ ),  $E_\infty^{z-1}$  on ionisatsioonienergia (J),  $\Delta E_\infty^{z-1}$  on ionisatsioonienergia langetustegur (J) ja ülejäänud suurused on eelnevalt välja toodud [8, 10,11].  $\Delta E_\infty^0$  on LIBSi puhul tüüpiliselt 0,1 eV suurusjärgus [9,12]. Valemis (1) on rangelt võttes tegu ergastuse ja valemis (2) ionisatsiooni temperatuuriga, kuid LTT puhul, mis on Boltzmanni ja Saha-Boltzmanni meetodite eelduseks, on temperatuurid sama suured [7,11]. Boltzmanni jaotuse ja Saha tasakaaluvõrrandi kehtimiseks on vajalik, et plasmas oleks energiavahetus jõudnud ühtlustuda erinevate osakeste (neutraalid, ioonid ja elektronid) vahel [5,13 ptk 2.1.4].

## 1.2. Lokaalne termodünaamiline tasakaal

Täieliku termodünaamilise tasakaalu (TTT) korral iseloomustab üks temperatuur erinevaid komponente: kõigi osakeste liikumisenergiate jaotus on kirjeldatav Maxwelli jaotusega, osakesed on ergastatud vastavalt Boltzmanni jaotusele (1), ionisatsiooniastmete jaotus on kirjeldatav Saha tasakaaluvõrrandiga (2) ning kiirguse energia jaotus on kirjeldatav Plancki

seadusega. LIBSi puhul pole TTT saavutatav, kuna see tähendaks, et plasmatomp on optiliselt läbipaistmatu kõigil lainepikkustel. Juba asjaolu, et plasmatombu sisemusest väljub kiirus, tähendab, et TTT ei kehti. Kui plasmatombust väljub kiirusena koguenergia suhtes tühine osa energiast, võib kehtida LTT. [5,7]

LTT on üks tingimustest, mis on vajalik CF-LIBSi rakendatavuseks. LTT puhul on võimalik plasmas toimuvaid protsesse kirjeldada läbi Boltzmanni jaotuse (1) ja Saha tasakaaluvõrrandi (2) kolme suuruse kaudu:  $T$ ,  $n_e$  ja kõigi vaadeldava ionisatsiooniastmega osakeste tihedus. Tuleb ka arvestada sellega, et LTT-ks vajalike tingimuste lähedastel tingimustel võib siiski CF-LIBS anda tulemusi piisavalt väikese määramatusega. [5,7]

LTT kontrollimiseks on tüüpiliselt võimalik võrrelda nt. vibratsioon- ja rotatsioon-temperatuure või Boltzmanni diagrammidelt (vt. ptk 1.4.1) arvutatud erinevate ionisatsiooniastmega osakeste temperatuure [11,13 ptk 2.1.4]. Kui eelnimetatud temperatuurid ei ühti, ei kehti ka LTT. Reaalsete katseandmete ja määramatuste puhul pole eelnimetatud temperatuurid kergelt mõõdetavad ning LTT kehtivuse kontrollimiseks pole head kvantitatiivset meetodit [5].

Laialdaselt tuntud tarvilik, kuid mitte piisav tingimus LTT kehtimiseks on ruumiliselt homogeense ja ajas statsionaarse plasma puhul tuletatud McWhirteri kriteerium

$$n_e \geq 1,75 \cdot 10^{20} \sqrt{T} (\Delta E)^3, \quad (3)$$

kus  $n_e$  on elektronide tihedus ( $\text{m}^{-3}$ ),  $T$  on temperatuur (eV) ja  $\Delta E$  on suurim energiavahe kõrvuti olevatel energianivoodel (eV), mis on reeglina energia 0-nivoo ja esimese lubatud üleminekuga ergastustaseme vahe. Mo I jaoks on  $\Delta E$  3,18 eV, Mo II jaoks 5,95 eV ning H jaoks 10,2 eV. McWhirteri kriteerium kirjeldab, kas neutraalide-, ioonide- ja elektronidevaheline põrgetest tingitud osakeste relakseerumise sagedus domineerib üle kiirusliku relakseerumise sageduse vähemalt 10-kordselt. Seejuures kriteerium kehtib enamasti just varajasel ajahetkel. Tugeva omaneeldumisega spektrijoone puhul arvutatud  $n_e$  võib olla kriteeriumis (3) kriteeriumi kehtimiseks suurusjärg väiksem. [5,7]

LTT kehtimiseks on üks vajalik tegur, et  $n_e$  ja  $T$  muutumiskiirus ajas on väike, võrreldes ergastuse ja ionisatsiooni tasakaalu tekkimise ajaga, ning on kirjeldatav järgnevalt:

$$\frac{T(t+\tau) - T(t)}{T(t)} \ll 1, \quad \frac{n_e(t+\tau) - n_e(t)}{n_e(t)} \ll 1, \quad (4)$$

kus  $t$  on vaadeldav ajahetk (s) ja  $\tau$  on ergastuse ja ionisatsiooni tasakaalu tekkimise aeg (s) ning ülejäänud suurused on eelnevalt kirjeldatud. See kriteerium kehtib LIBSi puhul tavaliselt

hilistel ajahetkedel, plasma eluea lõpus. LIBSi puhul ( $n_e=5\cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ,  $T=1 \text{ eV}$ ) on  $\tau$  vesiniku (H) jaoks suurusjärgus 100  $\mu\text{s}$  ning metallide jaoks suurusjärgus 10 ns. [7]

Lisaks peab olema  $n_e$  ja  $T$  ruumigradient väiksem kui neutraalide ja ionide difusiooni kaugus  $\tau$  vältel. Seda saab kirjeldada järgnevalt:

$$\frac{T(x+L)-T(x)}{T(x)} \ll 1, \quad \frac{n_e(x+L)-n_e(x)}{n_e(x)} \ll 1, \quad (5)$$

kus  $x$  on koordinaat (m) ja  $L$  on difusiooni kaugus (m). LIBSi puhul ( $n_e=5\cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ,  $T=1 \text{ eV}$ ) on  $L$  H jaoks suurusjärgus 1 mm ning metallide jaoks suurusjärgus 10  $\mu\text{m}$ . [7]

### 1.3. Vesiniku joone laienemine ja elektronide tihedus

Spektrijooned võivad laieneda mitmetel põhjustel. LIBSi seisukohast põhjustavad joone laienemist põhiliselt Doppleri, Starki ja aparaatfunktsioonist tingitud laienemine. Aparaatfunktsiooni tõttu laienemine tuleneb asjaolust, et mõõtesüsteemil on piiratud lahutusvõime. Seega üks spektrijoon on tegeliku spektrijoone ja aparaatfunktsiooni sidum. Doppleri laienemine tuleneb neutraalide ja ionide termilisest liikumisest, mille puhul relakseeruva osakese poolt kiiratud kiirguse sagedus sõltub sellest, kui kiirelt osake vaateleja poole liigub. Starki laienemine tuleneb relakseeruva osakese ja laetud osakese vahelistest põrgetest. Selle puhul mõjutab laetud osakese elektrivälja relakseeruvat osakest, mistõttu lõhenevad relakseeruva osakese energiatasemed. LIBSi plasmas on Starki laienemine suuremalt jaolt põhjustatud elektronpõrgetest ja ionide panus on väike [13 ptk 2.1.2]. [14]

Mõõdetav spektrijoon on sidum kõigist laienemismehhanismidest, kuid kui üks mehhanism domineerib teiste üle, võib teised laienemised jätta arvestamata. Kui domineerivaks laienemismehhanismiks on aparaatfunktsioon, Doppleri laienemine või Starki laienemine, siis spektrijoone kuju on vastavalt Gaussi, Gaussi ja Lorentzi profiil. Kui joone kuju mõjutab arvestatavalt Starki laienemine ja veel üks mehhanism, on tegu kombinatsiooniga Gaussi ja Lorentzi profiilist ning tuleb kasutada Voigti profiili [13 ptk 2.1.1]. LIBS plasma ja H joone puhul on tihti domineeriv Starki laienemine (kuni 2 nm) ning kõrge lahutusvõimega süsteemi aparaatfunktsioon (0,05 nm) ja Doppleri laienemine (kuni 0,05 nm) on väheolulised [13 ptk 2.1.2]. Siiski võib madalal rõhul (1 Torr) või hilisel ajahetkel (4  $\mu\text{s}$ ) kindlatel juhtudel domineerima hakata Doppleri laienemine [15].

Starki laienemise uurimine on üks võimalik optiline meetod  $n_e$  määramiseks, kuna laienemine sõltub elektronidevahelistest põrgetest ning suurema  $n_e$ -ga on põrkeid rohkem. Sisuliselt saab  $n_e$  arvutada kõigi keemiliste elementide järgi, kuid H ning selle isotoopide korral on arvutus kõige lihtsam ja täpsem [8]. Lisaks on metallide joone laius tihti liiga väike, et eristada Starki laienemist Doppleri laienemisest või aparaatfunktsioonist. [13 ptk 2.1.2]

H joonel on mitmeid spektrijooni, kuid nähtavas piirkonnas on sageli kasutatud neist intensiivsemaid Balmeri seeria põhijooni  $H_\alpha$  lainepikkusel 656,3 nm ning sellest järgmist joont  $H_\beta$  lainepikkusel 486,1 nm.  $H_\alpha$  on teistest joontest paremini isoleeritud, intensiivsem ja laieneb vähem, mistõttu laienemise efekt mahub LIBSi korral paremini kasutatavasse spektraalaknasse. [8]

$H_\alpha$  joonest  $n_e$  arvutamiseks sobib järgnev empiiriline valem:

$$n_e = 8,715 \cdot 10^{22} (FWHA)^{1,47135}, \quad (6)$$

kus  $n_e$  on elektronide tihedus ( $\text{m}^{-3}$ ) ja  $FWHA$  (*Full Width at Half Area*) on joone täislaius poolel pindalal (nm). [14]

Vastaval empiirilisel valemil võib olla arvestatav määramatus. Artiklis [16] on toodud sarnane empiiriline valem, kuid viimane annab kuni 3 korda väiksema  $n_e$ . Lisaks kui  $n_e$  on suurusjärgus  $10^{24} \text{ m}^{-3}$ , esineb H joonel arvestatav omaneeldumine, millega on  $n_e$  halvemal juhul ülehinnatud kuni 10 korda [8].

## 1.4. Temperatuur

LTT puhul on  $T$  abil võimalik kirjeldada kõigi osakeste energiatasemete ja ionisatsiooniastmete jaotust ning seeläbi LIBSiga hinnata erinevate elementide kogust uuritavas materjalis. Kui katsetes kasutada ainult LIBSi, tuleb  $T$  arvutada kiirguse kaudu. Kirjanduses leidub selleks mitmeid meetodeid [8], millest käsitlen kahte: Boltzmanni diagrammi meetod ja Saha-Boltzmanni diagrammi meetod.

### 1.4.1. Boltzmanni diagramm

Boltzmanni diagramm kujutab ühel graafikul infot spektrijooni iseloomustavate erinevate parameetrite kohta. Sellel on x-teljel spektrijoone ülemine energianivoo ning y-teljel suurus, mis sõltub spektrijoone intensiivsusest. Boltzmanni diagrammi meetodiga on võimalik regressioonsirge tõusust arvutada  $T$ .

Boltzmanni jaotusest (1) saame aja- ja ruumiühikus kiiratud intensiivsusest

$$I_r = n_k^z A_{ki} = \frac{A_{ki} g_k}{Q^z(T)} n_0^z e^{-\frac{E_k}{k_B T}}, \quad (7)$$

kus indeks  $k$  vastab ülemisele ja  $i$  alumisele energianivoole,  $I_r$  on mõõdetud spektrijoone integraalne intensiivsus ( $\text{footon} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ ) ja  $A_{ki}$  on üleminekutõenäosus ehk Einsteini koefitsient ( $\text{s}^{-1}$ ) ja ülejäänud suurused on valemiga (1) samad. [8, 9, 10]

Kui valemist (7) võtta naturaallõgaritm, tõsta paar liiget ümber ja teisendada intensiivsus ühikule lugem (vt. Lisa 1), saame Boltzmanni diagrammi iseloomustava valem

$$\ln\left(\frac{I \lambda}{g_k A_{ki}}\right) = -\frac{1}{k_B T} E_k + \ln\left(F \frac{n_0^z}{Q^z(T)}\right), \quad (8)$$

kus  $I$  on kiiratud integraalne intensiivsus ajaühikus ( $\text{footon} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\lambda$  on footonite lainepikkus (m) ning  $F$  on konstant ( $\text{footon}^{-1} \cdot \text{J} \cdot \text{m}^4$ ), mis sõltub mõõtesüsteemi geometriast ning sisaldab valemist (27) konstante  $F_{ef}$ ,  $F_g$ ,  $h$  ja  $c$  [10].  $Q^z$  sõltub  $T$  väärtusest, kuid see on piisavalt nõrk sõltuvus, et kirjanduses loetakse  $\ln(Q^z)$  konstandiks. [8,9,10,11]

Boltzmanni diagramm saadakse, kui koostada graafik, kus x-teljel on spektrijoonte vastavate üleminekute ülemised energianivood  $E_k$  ning y-teljel on punkti koordinaadiks valemis (8) võrdusmärgist vasakul olev liige (vt. Joonis 2).  $T$  saab arvutada valemile vastavast võrrandi regressioonsirgest

$$y_0 = a x_0 + b, \quad (9)$$

kus

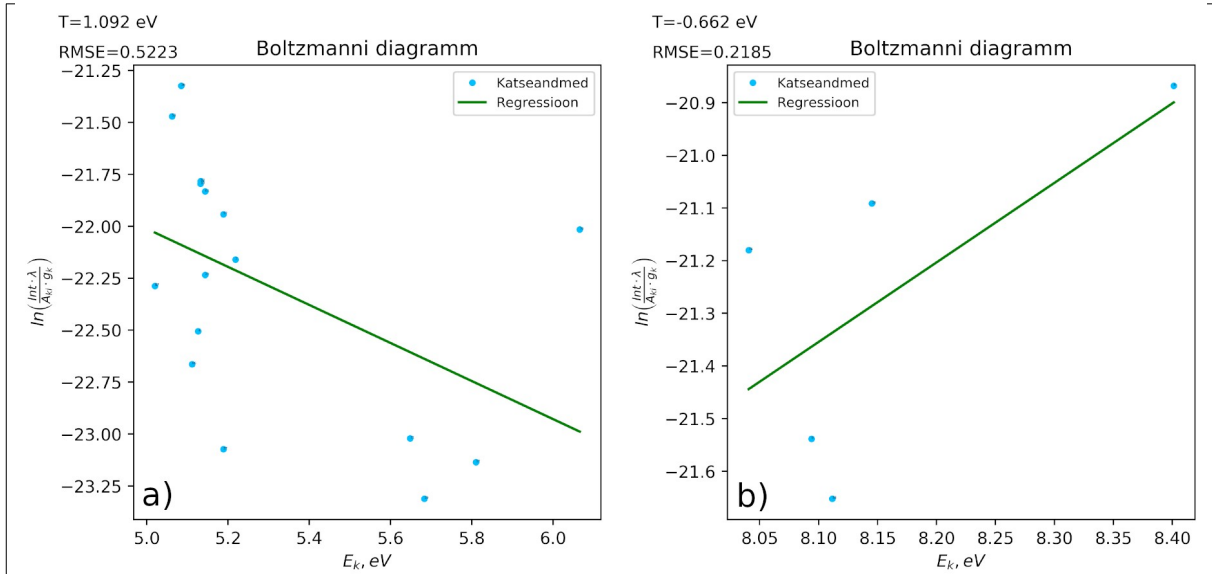
$$a = -\frac{1}{k_B T}, \quad b = \ln\left(F \frac{n_0^z}{Q^z(T)}\right). \quad [8,9,10,11] \quad (10)$$

Kui  $T$  ja  $E_k$  ühikuks on eV, siis taandub Boltzmanni konstant välja ning  $T$  on pöördvõrdeline regressioonsirge tõusuga:

$$T = -\frac{1}{a} \quad (11)$$

Boltzmanni diagrammi meetodi miinuseks on, et meetod käsitleb korraga ainult ühele ionisatsiooniastmele vastavaid spektrijoonte punkte ehk x-telje energiavahemik on suhteliselt väike. Seetõttu kui joonte intensiivsused või  $\log(g_k A_{ki})$  parameetrid on suhteliselt suure määramatusega, võib punktide arv diagrammil olla suure hajuvusega (vt. Joonis 2). Lisaks kehtib see meetod LTT ja optiliselt õhukese plasma korral. Samas on Boltzmanni diagrammi

meetodiga võimalik arvutada erineva ionisatsiooniastmega osakeste  $T$  väärtused erinevalt järgmises alapeatükis kirjeldatud Saha-Boltzmanni diagrammi meetodist. [8,9,11]



Joonis 2. Näide Boltzmanni diagrammist. Graafikul a) on tegu hajusa neutraalide ( $z = 0$ ) punktivarvega ja graafikul b) on tegu hajusa ionide ( $z = 1$ ) punktivarvega. Nagu näha, saab Boltzmanni diagrammilt arvutada  $T$ , kuid tihti on intensiivsuste või andmebaasis leiduvate suuruste määramine vigane ja energiavahemik on nii väike, et vead mõjutavad tulemust väga palju. Ioonide b) puhul on siinsel juhul parima regressiooniga  $T$  lausa negatiivne. Vt. võrdlusena ptk 1.4.2, kus joonistel kasutasin samu katseandmeid.

### 1.4.2. Saha-Boltzmanni diagramm

Saha-Boltzmanni diagramm on sarnane Boltzmanni diagrammiga, kuid sellel kujutatakse korraga erinevate ionisatsiooniastmega spektrijoonte punkte, mistõttu on energiavahemik suurem ning paraneb regressiooni täpsus [8, 9, 11, 17].

Kombineerides valemid (2) ja (7) ning arvestades intensiivsuse ühikuga (vt. Lisa 1), saame kõrgema ionisatsiooniastme intensiivsuseks

$$I^z = \frac{A_{ki}^z g_k^z}{\lambda} \frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3 n_e} \frac{F n_0^{z-1}}{Q^{z-1}(T)} e^{-\frac{E_k^z + E_\infty^{z-1} - \Delta E_\infty^{z-1}}{k_B T}}, \quad (12)$$

kus ülaindeks  $z$  ja  $z-1$  on ionisatsiooniaste, alaindeks  $k$  ja  $ki$  tähistab energianivoode ja üleminekut nivooilt  $k$  nivoole  $i$  ning ülejäänud suurused on eelnevalt (k.a valemities (1) ja (2)) kirjeldatud. Võttes naturaallogaritm valemist (12) ning tõstes liikmeid ümber, saame

$$\ln\left(\frac{I^z \lambda}{A_{ki}^z g_k^z}\right) - \ln\left(\frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3 n_e}\right) = -\frac{E_k^z + E_\infty^{z-1} - \Delta E_\infty^{z-1}}{k_B T} + \ln\left(F \frac{n_0^{z-1}}{Q^{z-1}(T)}\right). \quad [8,10,11] \quad (13)$$

Võrrandi vasakul pool on y-koordinaat ja x-koordinaat on energia, mille nullpunkt ühtib madalama ionisatsiooniastmega joone energia nullpunktiga. Erinevus Boltzmanni diagrammist on selles, et nii x- kui y-koordinaat on saanud parandusliikmed. Saha-Boltzmanni diagrammi koordinaadid on üldistatud kujul

$$\begin{aligned} x^* &= E_k^z + \sum_{q=0}^{z-1} (E_\infty^q - \Delta E_\infty^q), \\ y^* &= \ln\left(\frac{I \lambda}{g_k A_{ki}}\right) - z \ln\left[2 \left(\frac{2\pi m_e k_B}{h^2}\right)^{3/2} \frac{T^{3/2}}{n_e}\right]. \end{aligned} \quad (14)$$

Siin neutraalide korral  $z = 0$  ja parandusliikmeid pole. Kui tegu on nt. 1. ionisatsiooniastmega, on  $z = 1$  ja vastavate punktide x- ja y-koordinaadid Saha-Boltzmanni diagrammil on

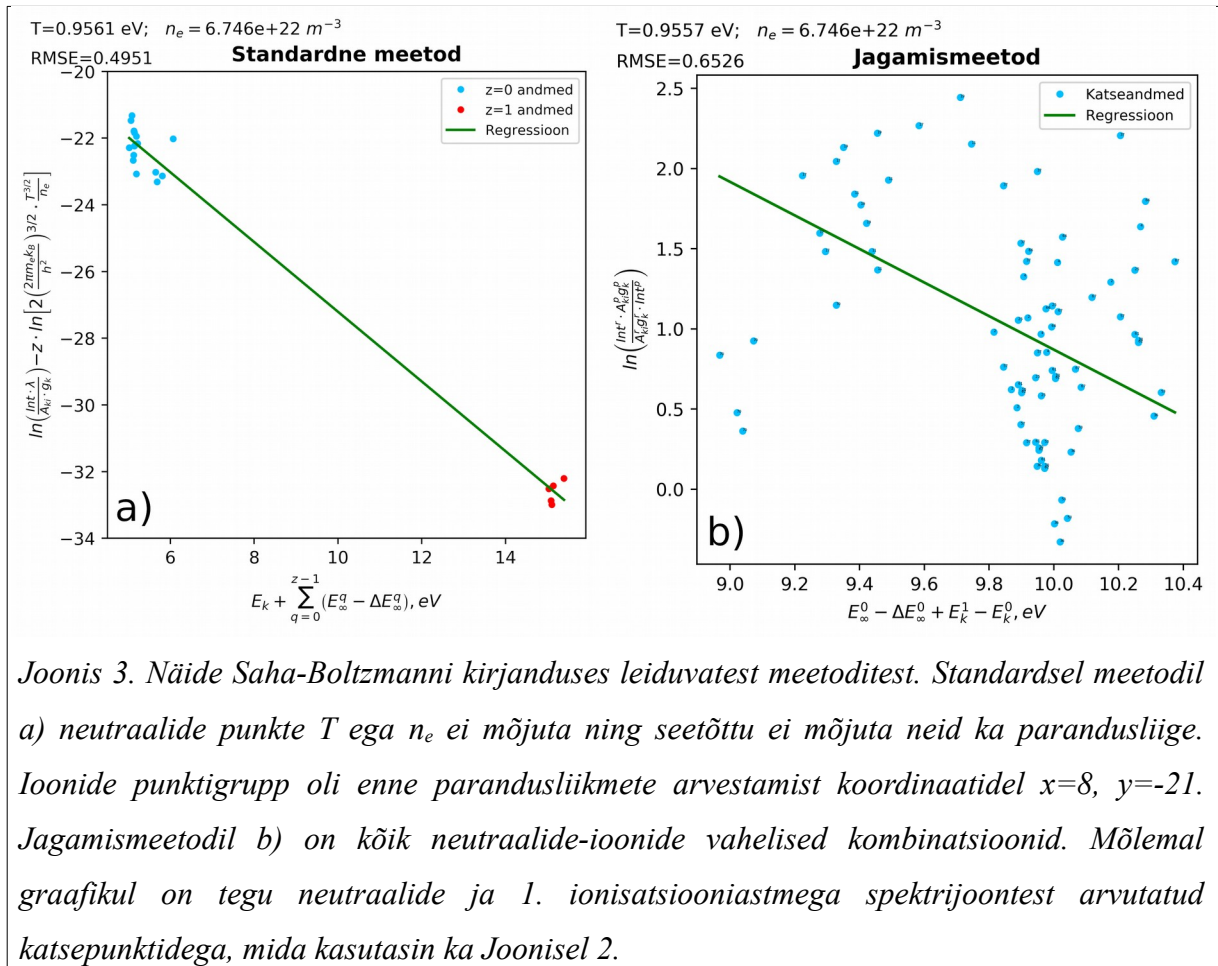
$$\begin{aligned} x &= E_k^1 + E_\infty^0 - \Delta E_\infty^0, \\ y &= \ln\left(\frac{I \lambda}{g_k A_{ki}}\right) - \ln\left[2 \left(\frac{2\pi m_e k_B}{h^2}\right)^{3/2} \frac{T^{3/2}}{n_e}\right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Kuna y-koordinaadi parandusliikmes sisaldub  $T$  ja  $n_e$ , siis on regressiooni jaoks vaja eelnevalt teada  $n_e$  ja esialgset hinnangut  $T$  väärtusele. Kui need on teada, siis saab iteratiivselt arvutada  $T$ . See on üldtuntud Saha-Boltzmanni meetod ning ma kutsun seda meetodit “standardseks meetodiks”.

Algul tuleb arvutada x- ja y-koordinaadid parandusliikmete ja  $T$  alghinnangu (nt. 1 eV) kaudu ning arvutada sirge regressioon. Seejuures ionide punktigrupp nihkub diagrammil alla ja paremale, kuid neutraalide grupp jääb samasse kohta. Peale parandusliikmetega koordinaatide korrigeerimist, sarnaselt Boltzmanni diagrammiga, saab vastavalt valemile (11) regressiooni tõusust arvutada  $T$ . Nüüd tuleb arvutada uued x- ja y-koordinaadid, kuid kasutada regressioonist arvutatud  $T$ . Seejärel saab arvutada uue regressiooni ja arvutada uue  $T$  viimase regressiooni kaudu. Niimoodi protsessi korrates hakkab  $T$  iteratsioonidega sumbuvalt võnkuma. Kui kahe järjestikkuse iteratsiooniga muutub  $T$  piisavalt vähe, siis võib lugeda selle lõplikuks ja tegelikuks  $T$ -ks (vt. Joonis 3). [8,11]

## Jagamismeetod

Kirjanduses veidi vähemlevinud meetod, mida ma kutsun “jagamismeetodiks”, on standardse Saha-Boltzmanni meetodi edasiarendus. Selle puhul kombineeritakse kaks suvalist Saha-



Joonis 3. Näide Saha-Boltzmanni kirjanduses leiduvatest meetoditest. Standardsel meetodil a) neutraalide punkte  $T$  ega  $n_e$  ei mõjuta ning seetõttu ei mõjuta neid ka parandusliige. Ioonide punktigrupp oli enne parandusliikmete arvestamist koordinaatidel  $x=8$ ,  $y=-21$ . Jagamismeetodil b) on kõik neutraalide-ioonide vahelised kombinatsioonid. Mõlemal graafikul on tegu neutraalide ja 1. ionisatsiooniastmega spektrijoontest arvatud katsepunktidega, mida kasutasin ka Joonisel 2.

Boltzmanni diagrammil olevat erineva energiaga punkti ja leitakse spektrijoonte intensiivsuste (12) suhe. Sel juhul on joonte intensiivsustega seotud valemid

$$I^z = \frac{A_{ki}^z g_k^z}{\lambda} \frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3 n_e} \frac{F n_0^{z-1}}{Q^{z-1}(T)} e^{-\frac{E_k^z + E_\infty^{z-1} - \Delta E_\infty^{z-1}}{k_B T}}, \quad (16)$$

$$I^w = \frac{A_{ki}^w g_k^w}{\lambda} \frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3 n_e} \frac{F n_0^{w-1}}{Q^{w-1}(T)} e^{-\frac{E_k^w + E_\infty^{w-1} - \Delta E_\infty^{w-1}}{k_B T}},$$

kus  $z$  ja  $w$  on ionisatsiooniastmed ning  $z = [w, w+1]$ . Kirjanduses on tavaliselt näidatud vaid olukord, mil  $z = 1$  ja  $w = 0$  ehk 1. ionisatsiooniastme ja neutraalide kombinatsioonid. Sel juhul kujutatakse valemite (16) suhet järgnevalt:

$$\ln\left(\frac{I^1 \lambda^1 \cdot g_k^0 A_{ki}^0}{g_k^1 A_{ki}^1 \cdot I^0 \lambda^0}\right) = -\frac{1}{k_B T} [E_k^1 + E_\infty^0 - \Delta E_\infty^0 - E_k^0] + \ln\left[2\left(\frac{2\pi m_e k_B}{h^2}\right)^{3/2} \frac{T^{3/2}}{n_e}\right]. \quad (17)$$

Sirge regressiooniga on võimalik leida sirge tõusust  $T$  ning lõikepunktist  $y$ -teljega  $n_e$  [9,18,19].

Kuna jagamismeetodit saab kasutada ka kahe sama ionisatsiooniastmega punkti puhul, siis sel juhul taanduvad  $x$ - ja  $y$ -koordinaadi parandusliikmed välja ning nendega pole vaja arvestada.

Kuid et  $T$  oleks positiivne, tuleb jätkuvalt tähistada  $z$ -ga kõrgema ja  $w$ -ga madalama energiaga punkti. Sel juhul näeb valem (17) välja järgnev:

$$\ln\left(\frac{I^z \lambda^z \cdot g_k^w A_{ki}^w}{g_k^z A_{ki}^z \cdot I^w \lambda^w}\right) = -\frac{1}{k_B T} [E_k^z - E_k^w]. \quad (18)$$

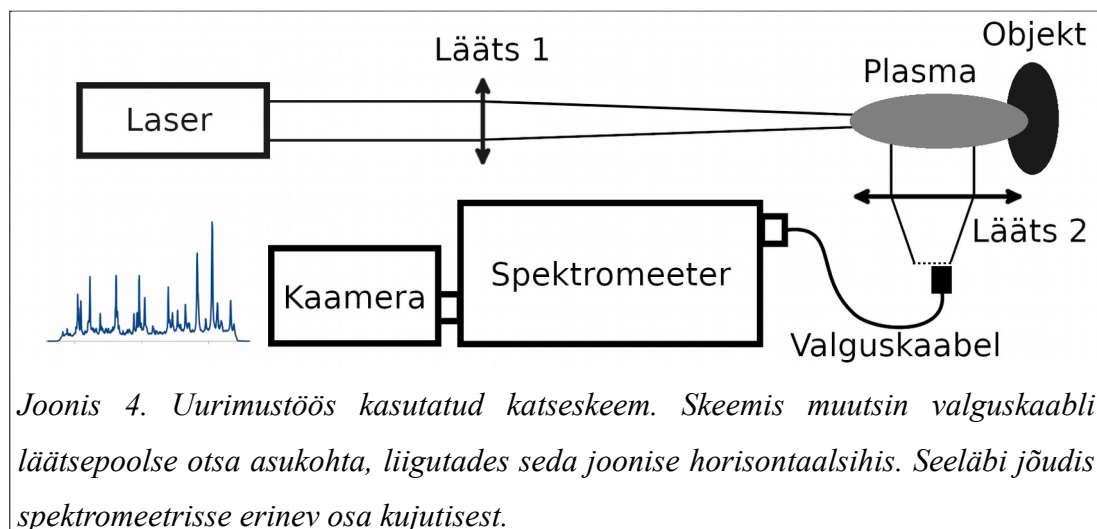
Praktikas on kasulikum kombineerida erinevate ionisatsiooniastmega punkte, kuna sarnaselt standardse meetodiga on mõõtemääramatus väiksema kaaluga kui Boltzmanni diagrammil. [9,19]

Kui niimoodi palju punkte kombineerida, näeb tüüpiline jagamismeetodi graafik välja nagu hajus punktiparv (vt. Joonis 3). Siiski on regressioon sarnaselt standardsele meetodile täpsem kui Boltzmanni diagrammi meetod.

## 2. Eksperiment

Eksperimendi eesmärgiks oli uurida vesiniku (H) ja molübdeeni (Mo) plasma kiirgust erineva gaasikeskkonna rõhu, laservälke energia, ajahetke ja kaugusega märklauast ehk uurimisobjektist.

Selleks kasutasin LIBSi (vt. ptk 1.1), mille puhul suure võimsusega laservälge koondus väikesele pinnaosale uurimisobjektile ja tekitas plasma, mis kiirgas materjalile iseloomulikku kiirgust. Osa kiirgusest koondus katsekambri väljaspool oleva läätse abil valguskaablile ning liikus spektromeetrisse. Spektromeetri väljundi salvestasin ICCD (*Intensified Charge-Coupled Device*) kaameraga (vt. Joonis 4).



### Katsete seadistus

Katsetes kasutasin Quantel YG981C Nd:YAG välkelaserit (vt. Tabel 1) lainepikkusel 532 nm. Laservälke kestus oli 6 ns ning kordussagedus 1 Hz. Laserkiire suunasin peeglitega kvartsläätseni ning koondasin laserkiirega risti oleval märklaual väikesele alale (keskmine kraatri diameeter oli  $0,35 \pm 0,05$  mm).

Uurimisobjektiks oli H lisandiga Mo plaat, mille läbimõõt oli 3 cm ja paksus *ca* 2 mm. Ma kasutasin elemente, millega kirjeldasin ühte võimalikku triitiumi koguse mõõtmise olukorda ITERis, kuna aatommassi poolest on H sarnane triitiumiga ja Mo sarnane volframiga. Mo kasutatakse ka ITERi diagnostikapeeglites, seega on selle uurimisel ka otsene seos rakendusega. Plaati hoidis märklaua küljes klamber.

Tabel 1. Olulisemate katseseadmete tüüp.

Seade	Mudel
Nd:YAG laser	Quantel YG981C
Czerny-Turner-tüüpi spektromeeter	MDR-23
ICCD kaamera	Andor iStar340T
Õlirotatsioonpump	Oerlikon Leybold Vacuum AMM 71Z BA4
Vaakummeeter	MKS DualTrans™ 910 Transducer
Samm-mootor	McLennan HT18C330

Märklaud oli samm-mootoriga laserkiirega ristuv tasandis liigutatav, mis võimaldas katsekambrit avamata juhtida laserkiire uurimisobjekti uude punkti. Iga liigutamise järel kontrollisin justeerimislaseri ja pikksilmaga, kas objekt liikus piisavalt, et eelmise katse kraater ei segaks uut katset.

Katsekambriks oli roostevabast terasest vaakumkamber, mida soojendati alaliselt, et vähendada kambri sisemise poole saastumist nt. õhuniiskusega. Kambrisse pääses pealtavatava luugi kaudu ja kambri küljel oli iga 45° järel kvartsaken (vt. Lisa 2). Laserkiire-poolne aken oli veidi viltu, et kiir laserisse tagasi ei peegelduks.

LIBS mõõtmised tegin argooni keskkonnas. Gaasi puhtuse tagamiseks loputasin kambri gaasiga. Algul pumpasin õlirotatsioonpumbaga kambri rõhule  $10^{-3}$  Torr ning täitsin kambri argooniga, kuni rõhk oli 760 Torr. Seejärel pumpasin kambrisse taas vaakumi ning teistkordsel kambri täitmisel lisasin argooni huvipakkuva rõhu saavutamiseni.

Laserindutseeritud plasma kiirgust mõõtsin aknast, mille pinnanormaal oli laserkiire sihiga risti. Selle akna ette, kambrist väljapoole asetasin läätse, mis koondas väljunud kiirguse valguskaablile suurendusega *ca* 1:1 (vt. Joonis 4). Valguskaabli vaakumkambri-poolne ots oli ringikujuline ning kaablis oli 50 kiudu. Valguskaabli ringikujulise otsa diameeter oli 0,8 mm, s.t kaabli vaateväli oli *ca* 1 mm diameetriga.

Plasmatombu kiirgust uurisin erinevatel kaugustel märklauast, liigutades valguskaablit paralleelselt märklaua normaali sihi ehk laserkiire sihiga. Valguskaabli seadsin tomбу intensiivsuse järgi laserikiire sihi kõrgusele. Ma uurisin ruumipiirkonda plasmatombu ulatuses ehk alustasin mõõtmisi märklaua lähedalt ja liikusin märklauast aina suurematele kaugustele, kuni spektri intensiivsus oli kaamera müratasemel.

Kiirgus läbis valguskaabli ning jõudis Czerny-Turner-tüüpi ca 60 pm aparaatfunktsiooniga spektromeetri pilule. Valguskaabli spektromeetri-poolne ots oli pilu kujuga. Spektromeetrist väljuva kiirguse jäädvustasin Andor iStar ICCD kaameraga, millega sain ca 20 nm laiuse spektri. Laservälke ja kaamera viiteaja alghetke sünkroniseeris impulssgeneraator.

Energia või rõhu vahetamisel muutsin märklaua asukohta (vt. Lisa 2). Peale igat märklaua liigutamist tegin esmalt kaks laservälget uurimisobjekti pinna puhastamiseks. Peale esimesi puhastusvälkeid püsis H kiirguse intensiivsus konstantne.

## Katseparameetrid

Katsetes kasutasin kaht spektraalpiirkonda: 377-397 nm ja 646-666 nm (edaspidi 387 nm ja 656 nm piirkond). Esimeses piirkonnas oli palju Mo II jooni, mida oli vaja temperatuuri arvutamiseks, ning teises asus Balmeri seeria põhijoon  $H_{\alpha}$ , mida oli vaja elektronide tiheduse arvutamiseks. Katsete tegemisel plaanisin töömahu vähendamiseks kasutada ka oma varasemaid bakalaureusetöö [6] käigus mõõdetud spektreid 656 nm piirkonnas.

Bakalaureusetöö mõõtmistes kasutasin rõhkusid 3, 100 ja 760 Torr laservälke energial 60 mJ. Magistritöö 656 nm piirkonna mõõtmistes kasutasin rõhku 0,01 Torr energial 60 mJ ning 100 Torr energiatel 30, 60, 90 ja 120 mJ. 387 nm piirkonnas kasutasin kõiki rõhkusid (0,01, 3, 100 ja 760 Torr) ning igal rõhul kõiki laservälke energiad (30, 60, 90 ja 120 mJ). Vastavad võimsused pinnatühiku kohta olid magistritöö mõõtmistes 5, 10, 16 ja 21  $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Sellise katsete jaotusega plaanisin uurida rõhu mõju, ühendades bakalaureusetöö, magistritöö 387 nm piirkonna, ja magistritöö mõõtmiste 656 nm piirkonna 0,01 Torr andmed. Energia mõju uurimiseks plaanisin ühendada magistritöö mõõtmiste kahe piirkonna andmed.

Kõigil eelmainitud rõhkudel ja energiatel uurisin 12 ajahetke ning mitmeid kaugusi märklauast (kuni 15 mm). Uuritud viiteajad laservälke ja spektri jäädvustamise vahel olid 200, 400, ..., 1200 ns säriaajaga 200 ns ning 1000, 2000, ..., 6000 ns säriaajaga 1000 ns.

Kokku tegin magistritöö mõõtmistes 700 katseseeriat, igatühes 6 katset. Iga katsetulemus oli kolme spektri summa, et vähendada müra ja plasmatombu varieeruvuse mõju.

### 3. Andmetöötlus

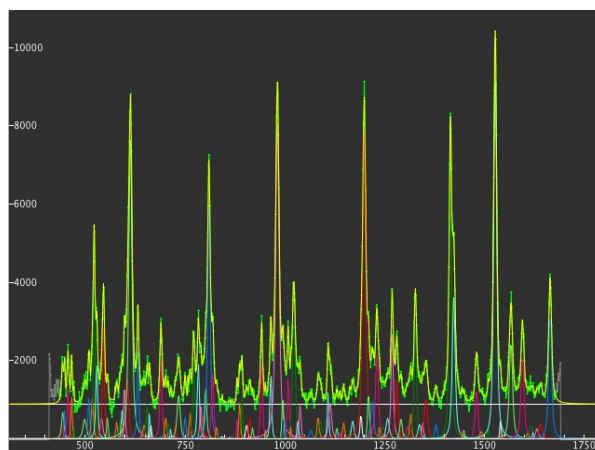
Jäädvustatud spektritelt ei saa temperatuuri ( $T$ ) ja elektronide tiheduse ( $n_e$ ) väärtusi otse määrata. Kummagi määramiseks on vaja leida spektri moodustanud joonte intensiivsused ehk selle töö kontekstis joontealused pindalad. Seetõttu koosnes andmetöötlus kahest suurest osast: 1. etapp ehk spektrist joonte eraldamine ja joonte parameetrite leidmine ning 2. etapp ehk  $T$  ja  $n_e$  arvutamine.

Andmetöötlus oli iteratiivne protsess. See tähendab, et esmase andmetöötlusega töötasin välja üldised meetodid 1. ja 2. etapi jaoks. Selle käigus märkasin füüsikalisi nähtusi, mida oleks pidanud 1. etapis arvestama, või mõtlesin välja programme täiendavaid parandusi, mille peale algul ma ei tulnud. Niimoodi läbisin andmetöötluse protsessi tervikuna mitmeid kordi, saades eelneva meetodika täiustamise järel iga kord täpsema tulemuse.

#### 3.1. Andmetöötluse 1. etapp – joonte eraldamine spektrist

Jäädvustatud spektritest oli vaja leida info põhiliselt spektrijoonte amplituudi, laiuse ja pindala kohta. See oli keeruline, kuna mitmed jooned olid lähestikku või lausa kattusid. Spektrijoonte puhul kasutasin Voigti profiile, kuna domineeriv joone laienemise mehhanism (vt. ptk 1.3) ei olnud eelnevalt teada. Suure andmemahu tõttu oli vaja andmetöötlus automatiseerida võimeka joonesobitusprogrammi abil.

Spektrist Mo I, Mo II ja H spektrijoonte eraldamiseks ja joonte parameetrite leidmiseks kasutasin vabavara programmi Fityk [20], kuna sellel on graafiline kasutajaliides, võimekus Voigti profiili sobitada, võimekus paljusid spektrijooni



*Joonis 5. Näide Fityku väljundist sobitatud spektriga, 139 Voigti profiiliga ja konstandiga. Tegu on 387 nm piirkonnas registreeritud kiirgusega. Vertikaalteljel on intensiivsus ja horisontaalteljel on piksli väärtus. Vasakul ja paremal tähistab hall joon katsepunkte, mida regressioon ei uuri. Joonisel roheline joon ja punktid näitavad algset spektrit, kollane joon rohelise peal näitab sobitatud spektrit ning kõik ülejäänud jooned kirjeldavad sobitatud konstanti ja Voigti profiile.*

korraga arvestada, võimalus tulemust pildifailina salvestada ja võimalus spektrite töötlus skripti abil automatiseerida.

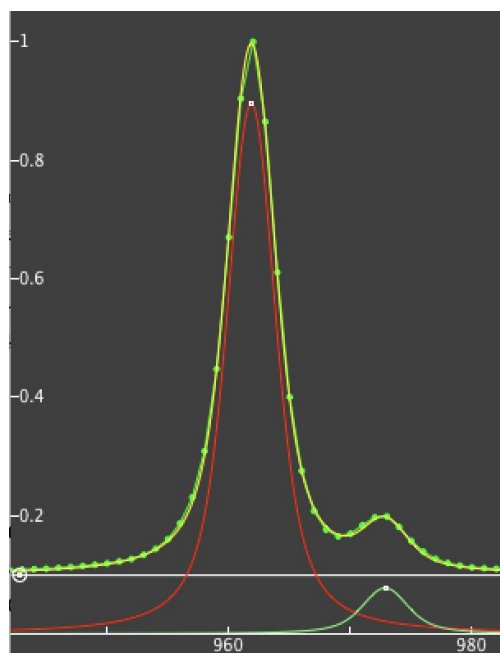
Andmetöötluse automatiseerimiseks kirjutasin Fitykule skripti (vt. Lisa 3), mis loeb sisse kaamera seaded (vt. Lisa 1) ja taandab kõik spektrid samadele tingimustele, sobitab korraga spektrile konstandi ja Voigti profiilid, väljastab kõigi sobitatud joonte parameetrid nagu kõrgus ja üldised sobitamise andmed nagu joone pindala ning joonistab pildifaili tulemusest (vt. Joonis 5). Skripti jagasin Fityku foorumis [21], et mu lahendusi saaksid kasutada ka teised. Skripti kirjutamine ja täiustamine moodustas olulise osa magistritööst, kuna selgus, et vead, mis tulevad sisse 1. etapis, võimenduvad 2. etapis.

Skript sobitab foonile vastava konstandi ja kasutaja poolt määratud arvu Voigti profiile, millel igapähele on 4 parameetrit: asukoht (*position*), amplituud ehk kõrgus (*height*), laius (*gwidth*) ja kuju (*shape*). Viimane parameeter määrab, kui suure osakaaluga on tegu Gaussi (kuju = 0) ja Lorentzi (kuju =  $\infty$ ) profiiliga (vt. Joonis 6).

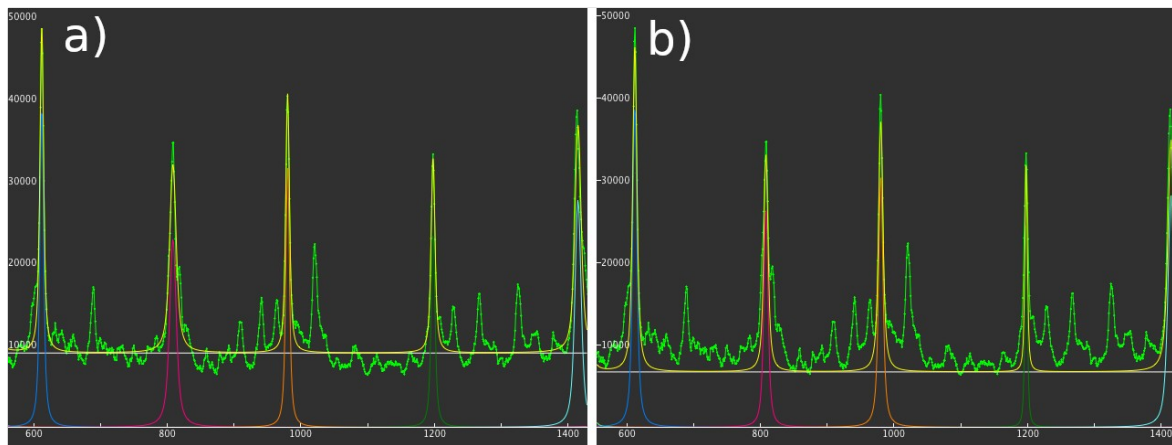
Konstandi väärtus on altpoolt piiratud spektri minimaalse väärtuse või 0-ga. Konstandi maksimaalse väärtuse piirab empiiriline langetustegur nii, et konstant muutub järgmistes piirides:

$$\begin{aligned} \text{sobitusvahemik} = & \left[ \max\{\min(\text{spekter}), 0\} ; \right. \\ & \left. \min(\text{spekter}) + \left[ \text{med}(\text{spekter}) - \min(\text{spekter}) \right] \cdot \text{langetustegur} \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

Voigti profiilide kõrguse miinimum on 0, asukoht on piiratud nihkega teadaoleva asukoha ümbruses, laius on piiratud minimaalse ja maksimaalse etteantud väärtusega ning kuju muutub 0-st 1-ni. Kuigi joone kuju on defineeritud muutuma 0-st lõpmatuseni, oli selline piirang parem, kuna joone laius ja kuju kompenseerisid üksteist ja regressioon jäi ruutkeskmise hälbe miinimumi lõksu. Konstanti ja Voigti profiile oli vaja piirata joonte sobitamise parandamiseks (vt. Joonis 7 ja Joonis 8).

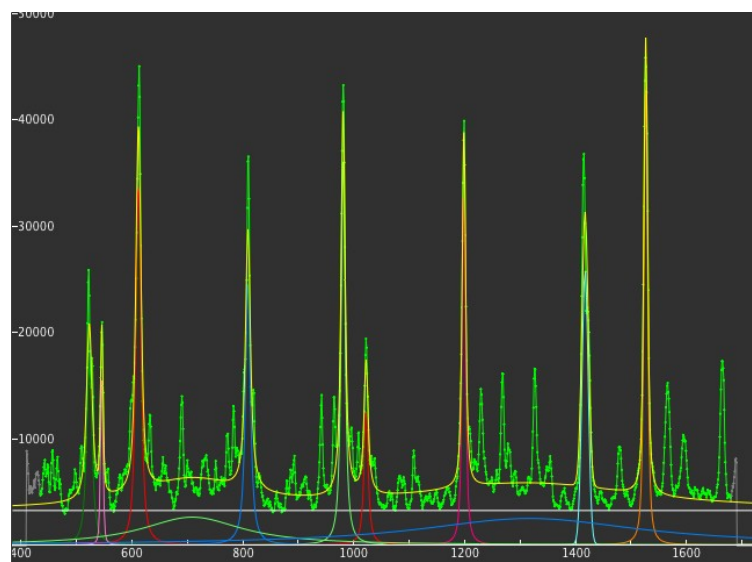


Joonis 6. Näide konstandi ja kahe Voigti profiili sobitamisest. Punase joone asukoht on 962 px, kõrgus on 0,9, laius 1,8 ja kuju 0,8. Joone täislaius poolkõrgusel on 4,7 px.



*Joonis 7. Näide konstandi piiramise vajalikkusest. a) konstant pole piiratud ning see lõikab paljude Voigti profiilide alumised, suure pindalaga osad ära. b) konstandi langetustegur on 0,1. Selguse huvides eemaldasid enamiku sobitatavatest joontest. Spektris on müra tühine ja konstant peaks määrama fooni – spektri miinimumväärtus peaks olema konstandi väärtus.*

Parima tulemuse saavutasin, kui sobitasin kõik spektris esinevad jooned, hoolimata nende intensiivsusest või sellest, kas need olid andmebaasis. Mitmed nõrgad jooned võisid olla ebafüüsikalised, kuid nendega arvestamine parandas teiste joone sobitamist. Skripti kirjutamise käigus alustasin spektrist ca 10 spektrijoone eraldamisega, kuid viimase iteratsiooniga kasutasin 387 nm piirkonnas 139 Voigti profiili (vt. Joonis 5) ning 656 nm piirkonnas 78 Voigti profiili ja H joone jaoks Lorentzi profiili. Andmebaaside järgi peaks 387 nm piirkonnas olema ca 3 korda



*Joonis 8. Näide joonesobitusest kui Voigti profiilid pole piiratud. On näha, et kaks joont (sinine ja roheline) on väga laiaks veninud. Asjaolu on tingitud sellest, et sobitatud on vähe jooni ja ruutkeskmise hälve on väiksem, kui need kaks joont täidavad ära asukoha, kus puuduvad teised jooned. Seetõttu sobitatakse lähedal olevad füüsikalised jooned lühemad kui tegelikult peaks.*

rohkem ja 656 nm piirkonnas ca 2 korda vähem spektrijooni (vt. ptk 3.2.1). Just sellise arvu jooni sobitasin, kuna müra ja fooni tõttu vahetusid suurema joonte hulga korral mõnikord

sobitatud nõrgad jooned intensiivsete joontega ning väiksema hulga kasutamisel olid mõnikord jooned ebafüüsikaliselt laiaks sobitatud, kuna iga joone jaoks erineva laiuse piiride määramine oleks võtnud väga palju tööd. Suurema joonte arvu kasutamine suurendas spektri töötlemise aega eksponentsiaalselt.

### **3.2. Andmetöötlemise 2. etapp – elektronide tihedus ja temperatuur**

Selleks, et andmepunkte Saha-Boltzmanni graafikule kanda, on vaja iga joone jaoks selle üleminekutõenäosust ning ülemise energianivoo energiat ja statistilist kaalu. Need andmed saab võtta andmebaasist, kuid esmalt oli vaja jooned spektrist identifitseerida.

#### **3.2.1. Joonte identifitseerimine**

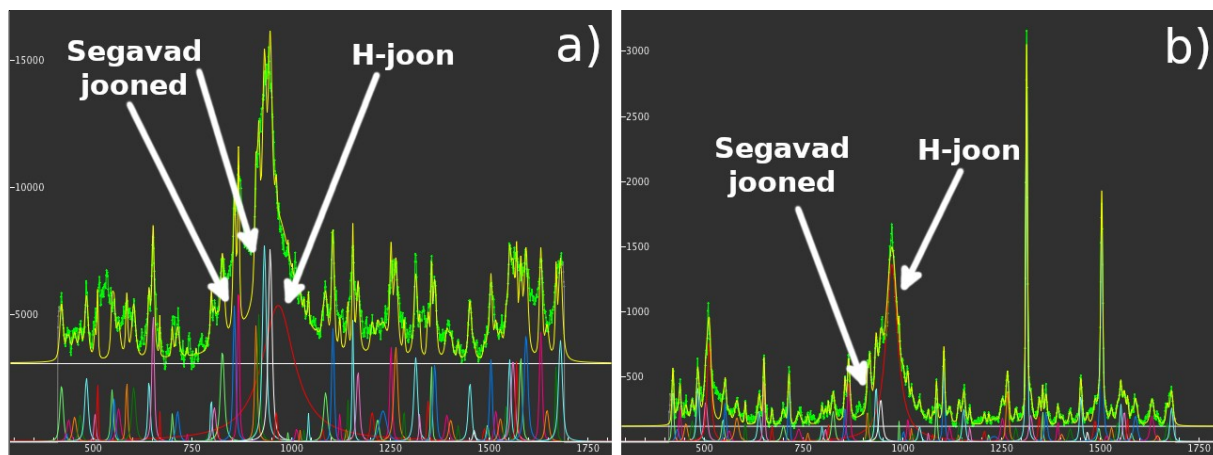
Joonte identifitseerimiseks kasutasin kolme allikat: NISTi [22] ja Kuruczi [23] andmebaasi ning tabelit Nilssoni ja Pickeringi artikli [24] lisas. Kahjuks on kõigil allikatel mõni puudus. Uuritavas piirkonnas on NISTi andmebaasis ainult üks Mo II joon ja vähe Mo I jooni, Kuruczi andmebaasis on palju Mo I jooni ja mõned Mo II jooned, millel puuduvad vajalikud  $\log(gf)$  parameetrid, ning artikli [24] lisas on ainult Mo II jooni. Kuruczi andmebaasis puuduvad joonte suhtelised intensiivsused ning artiklis [24] on ülemine ja alumine energianivoo antud term-tähistusega, mistõttu pidin mujalt [22 “Levels”, 25] leidma tähistuse järgi vastava nivoo ja sellele kuuluva energia.

Ma võrdlesin kõiki kolme allika jooni, mis paiknesid huvipakkuva eksperimentaalse spektrijoone lähedal ning valisin neist välja sellised, mis tundusid kõige paremini intensiivsuse või asukoha poolest sobivat. Mo I spektrijoonte puhul eelistasin NISTi andmebaasi jooni Kuruczi andmebaasi joontele ning Mo II joonte puhul eelistasin artikli [24] jooni Kuruczi andmebaasi joontele. Kui joonele oli ikkagi mitu kandidaati, siis valisin asukoha poolest kõige paremini sobiva kandidaadi. Lahutusvõimest lähtudes jätsin edasises andmetöötlemises kõrvale intensiivsed jooned, millel oli andmebaasis 0,05 nm ulatuses vähemalt kaks kandidaati.

387 nm piirkonnas oli allikates *ca* 370 joont, millest eelpool nimetatud põhjustel valisin välja 139. 656 nm piirkonnas oli allikates *ca* 35 joont, kuid spektrites leidsin kuni 159 joont. See tähendab, et 656 nm piirkonnas on ilmselt väga palju kaardistamata Mo jooni, millest mõned olid ka väga intensiivsed.

Kuna 656 nm piirkonnas esines palju tundmatuid, aga intensiivseid jooni, millest mõned segasid H joone sobitamist (vt. Joonis 9), siis tegin lühikese faktoranalüüsi Pythonis NIMFA

teegiga. Faktoranalüüsis eristasin järgnevad faktorid: Mo I jooned, kitsas H joon, laienuvad H joon, foon, müra ning segavaid jooni sisaldav lühikesel viiteajaga registreeritud spektrile vastav faktor. Mo II faktor ei eraldunud isegi 22 faktoriga, mis on füüsiliselt põhjendatud arvust *ca* 4 korda rohkem. Seetõttu võivad segavad jooned olla Mo II jooned.



Joonis 9. Näide H joont segavatest joontest, millest enamik on tundmatud. a) spekter on registreeritud märklaua lähedalt lühikesel viiteajal ning intensiivsed jooned raskendavad H joone korrektset sobitamist. b) pikematel viiteaegadel ja märklauast kaugemal on segavad jooned nõrgemad.

### 3.2.2. Pythoni programm temperatuuri ja elektronide tiheduse leidmiseks

Peale spektris esinevate joonte identifitseerimist ja neile vastavate koefitsientide leidmist arvutasin  $T$  ja  $n_e$ . Sorteerimist, arvutamist ja paljude graafikute koostamist sisaldava andmetöötluse 2. etapi automatiseerimiseks kirjutasin Pythoni programmi.

Programmi sisendiks on Fityku skripti väljundfail, identifitseeritud joonte ülemised energianivood ja  $\log(gf)$  parameetrid ning järjendid (*list*), millega määrasin Mo I ja Mo II jooned. Programmis on ka võimalus liita kahe lainepikkuste piirkonna punktid kokku. Programm valib välja vajalikud joonte pindalad ning viib need kokku joonte ülemise nivoo energiatega. Lisaks, kui uuritavates spektrites on H joon, arvutab programm selle laiuse järgi valem (6) põhjal plasma  $n_e$ .

#### Temperatuur

Järgmisena joonistab programm Boltzmanni diagrammid (vt. ptk 1.4.1). Kui eksisteerib vähemalt üks Mo I punkt ja üks Mo II punkt, joonistab programm ka Saha-Boltzmanni diagrammid. Selleks kasutasin kolme meetodit. Kõigi meetodite puhul liidab programm Mo II joonte energiatele ionisatsioonenergia ja lahutab ionisatsioonenergia langetusteguri (vt. valem (4)).

Standardse meetodi puhul (vt. ptk 1.4.2) arvutasin  $T$  väärtuse 0,001 eV täpsusega. Protsessi käigus eraldasin konstandist sisemise statistilise summa ja arvutasin selle välja, et kaotada nõrk  $T$  sõltuvus konstandist. Statistilise summa arvutasin NISTi andmebaasi [22 “Levels”] andmetest  $T$  sõltuvuse interpolaatsiooni abil.

Teine meetod (“katkev meetod”), mida ma pole kirjanduses kohanud, on parandusliikme arvestamata jätmine ning otse katkeva sirge regressiooni arvutamine. Selle tegi lihtsaks Pythonis Scipy teegist `scipy.optimize.curve_fit()` funktsiooni kasutamine, kuna see funktsioon võtab argumendiks kõikvõimalikud programmi funktsioonid, k.a katkevad funktsioonid. Regressiooni arvutasin järgneva valemiga:

$$y^* = \begin{cases} -\frac{E_k^0}{T} + c, & E < \text{ionisatsioonenergia} \\ -\frac{E_k^1 + E_\infty^0 - \Delta E_\infty^0}{T} + c + \ln\left(2 \left(\frac{2\pi m_e k_B}{h^2}\right)^{3/2} \frac{T^{3/2}}{n_e}\right), & E > \text{ionisatsioonenergia}, \end{cases} \quad (20)$$

kus  $y^*$  on Saha-Boltzmanni diagrammi  $y$ -koordinaat ning kõik tähistused on identsed standardse meetodiga.  $c$  on konstant, mis on standardsel meetodil löikepunkt  $y$ -teljega.

Katkeva meetodiga pole vaja eelnevalt  $n_e$  väärtust teada ning lisaks on võimalik regressioonist arvutada  $n_e$  sarnaselt jagamismeetodiga. Siiski saab  $n_e$  ka H joone laiusest arvutada ning regressiooni jaoks konstandiks määrata (vt. Joonis 10).

Probleemiks osutus  $n_e$  tugev sõltuvus  $c$  väärtusest. Lisaks jäi regressioon mõnikord lokaalsesse hälvete miinimumi lõksu, kui  $n_e$  oli mitu suurusjärku ülehinnatud, sest seda korvas konstandi kahanemine.

Kolmas meetod on jagamismeetod (vt. ptk 1.4.2). Jagamismeetodiga on regressioonis ainult kaks tundmatut:  $T$  ja  $n_e$ . Säilis katkeva meetodi probleem, et regressioon sõltus  $n_e$  väärtusest nõrgalt ja  $n_e$  väärtused olid väga hajuvad. Siiski oli jagamismeetodil arvatud  $n_e$  stabiilsem, kuna puudus kolmas muutuja  $c$ .

Etteantud  $n_e$  korral annavad kõik meetodid sama  $T$  (vt. Joonis 2, Joonis 3 ja Joonis 10).

## Süsteematiliste ja eksperimentidipõhiste hälvete eemaldamine

Mõned punktid hälbisid Saha-Boltzmanni diagrammil läbi erinevate katsete rohkem kui teised. Seda võis põhjustada palju tegureid, kuid kõige tõenäolisemalt olin vastava spektrijoone valesti sobitanud, sobitamist segas mõni teine joon, olin joone andmebaasidest valesti määranud või andmebaasides oli vale teave.

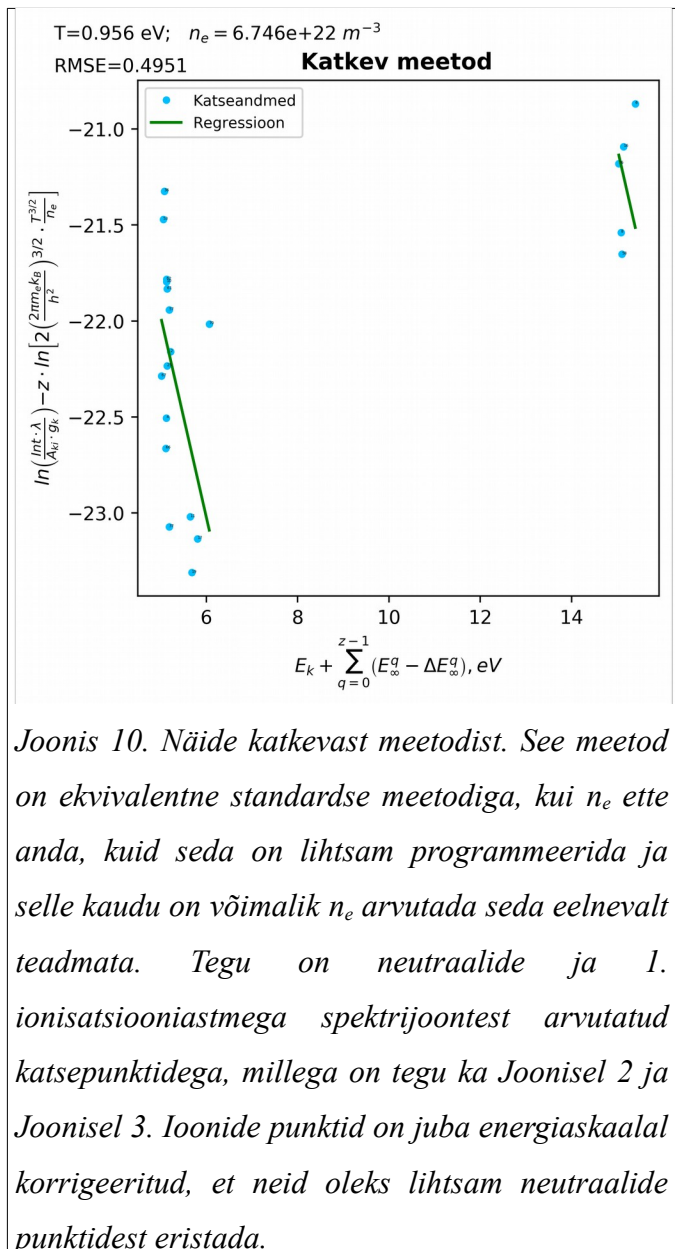
Nende punktide eemaldamiseks jätab programm kõrvale jooned, mille intensiivsus oli alla empiirilise läve. See lävi on sisuliselt kõige nõrgem joone intensiivsus, mida suutsin mürast eristada. Seejärel uurisin Saha-Boltzmanni diagramme standardse meetodiga, kuna sellelt on kõige parem omaneeldumist tuvastada. Ma eemaldasin intensiivseimad jooned, mis olid selgelt ja süstemaatiliselt regressioonsirgest madalamal (vt. Joonis 11).

Seejärel töötlesin läbi kõik katsed ja iga katse puhul salvestasin väljundfaili kõigi punktide hälbed. Kui  $n_e$  oli võimalik H joonest arvutada, siis kasutasin standardset meetodit. Vastasel juhul kasutasin katkevat meetodit, sest selle meetodi kaudu oli hälvete arvestamist lihtsam programmeerida kui jagamismeetodi kaudu.

Ma leidsin iga punkti mediaanhälbe ning eemaldasin punktid, mille mediaanhälve oli kõigi punktide mediaanhälvete suhtes ülemisel 20. protsentiilil. Seejärel arvutasin uuesti regressiooni ja kordasin hälbivate punktide eemaldamist. Protsessi tegin kaks korda, kuna suure hälbega punktid kallutasid regressioonsirget.

Kuigi läbi kõigi katsete hälbivad punktid olid eemaldatud, oli ka igas üksikus katses punkte, mis hälbisid palju regressioonsirgest. Selle põhjuseks võis olla nt. konkreetsetes katses mürast tingituna joone valesti sobitamine.

Nende punktide eemaldamiseks arvutab programm regressiooni, mille põhjal programm uurib kõigi punktide hälvet regressioonsirgest. Programm eemaldab punktid, mille hälve on ülemisel 10. protsentiilil teiste punktide hälvete suhtes. Protsentiilid määrasin

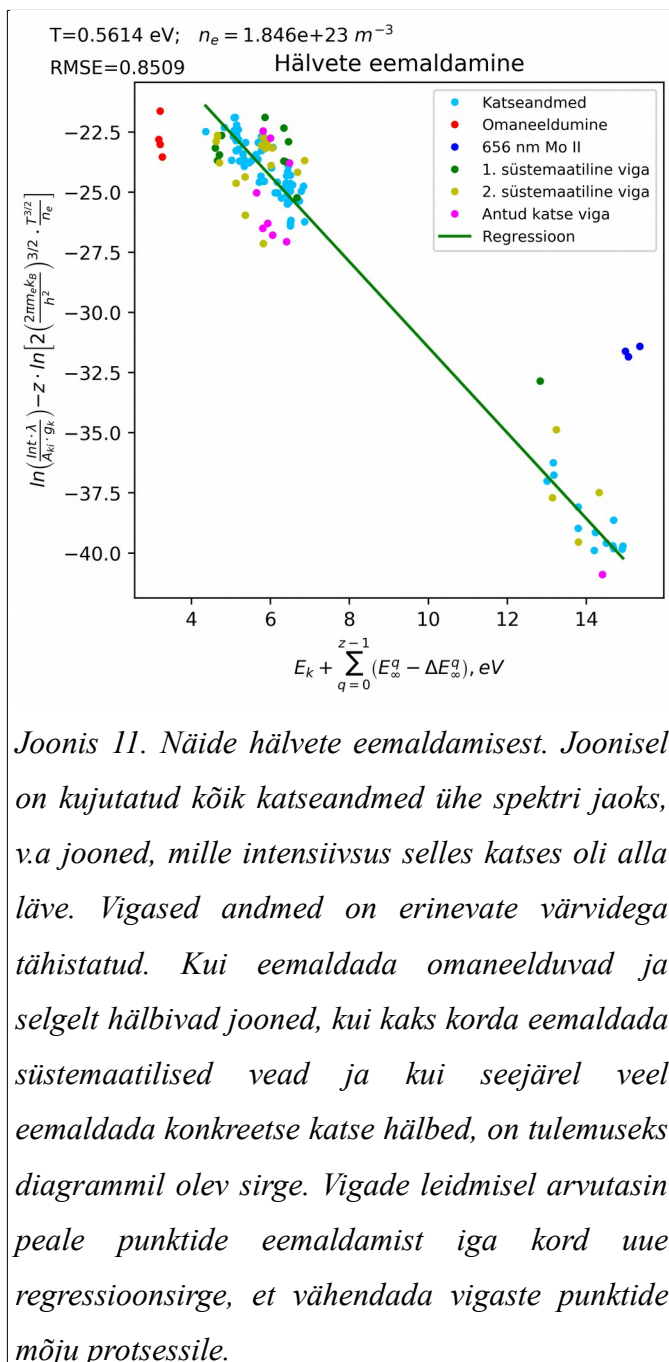


katseeksitusmeetodiga, et vead saaks eemaldatud, kuid piisavalt punkte jääks alles.

Joonisel 11 on näha, et 656 nm piirkonna viis Mo II punkti (antud näites kolm) hälbivad selgelt allpool olevatest 387 nm Mo II punktidest. Samas paiknevad 656 nm piirkonna punktid tiheda grupina, mis tähendab, et need punktid on hästi sobitatud ja identifitseeritud ning andmebaasis olevad andmed on korrektsed. Lisaks on vähemalt kaks Mo II joont 656 nm piirkonnas intensiivsed ja hästi sobitatavad. Teisalt on 387 nm piirkonna Mo II punkte palju (37, antud näites 19), mistõttu nende puhul peaks taanduma potentsiaalne viga suuremalt osalt välja. Kahe spektraalpiirkonna Mo I punktid on samas kohas, mis välistab selle, et kummagi piirkonna katsetes oli süstemaatiline viga.

$T$  ajaline ja ruumiline jaotus oli mõlema piirkonna Mo II punktide jaoks sarnane, kuid väärtuste vahemiku poolest erinev.

$T$  muutus 387 nm piirkonnas vahemikus 0,4-0,6 eV ning 656 nm piirkonnas 0,7-1,1 eV. Kuna kumbki punktigrupp polnud selgelt teisest parem ega halvem, kuid kirjanduses [4,7,8,11] on sarnastel tingimustel  $T$  väärtused pigem 1 eV vahemikus, siis valisin andmetötluseks 656 nm piirkonna Mo II andmed ja jätsin 387 nm Mo II andmed kõrvale.



## Programmi väljundid

Peale vigade eemaldamist arvutab programm kõigi meetoditega  $T$  ja  $n_e$ . H joone järgi arvatud  $n_e$  väärtust eelistasin regressioonist määratud  $n_e$  väärtusele ning seetõttu andsin võimaluse korral Saha-Boltzmanni meetoditele H joone laiusest arvatud  $n_e$  konstandina.

Programm väljastab graafiku pildifailina kõigi algsete katsepunktidega, Boltzmanni diagrammiga Mo neutraalide ja ionide jaoks ning kolme erineva Saha-Boltzmanni meetodi variatsiooniga leitud diagrammid. Lisaks salvestab programm kõik regressioonidega seotud parameetrid.

Andmetöötluse kahe etapi läbimise järel oli andmehulk jätkuvalt suur, kuna tegin katsed väga paljudel katseparameetritel. Seetõttu kirjutasin lõpptulemuste saamiseks kolmanda, ca 500-realise Pythoni programmi, mille abil joonistasin 2. etapi väljundite jaoks soojusgraafikud. Lisaks pidin tihti suurusid keskmistama kas üle ruumi, aja või mõlema, kuna tingimuste poolest lähedalolevate katsete tulemused varieerusid palju.

## 4. Tulemused

Selles peatükis esitlen olulisimad tulemused ja järeldused. Ajalisi muutuseid kirjeldavate tulemuste puhul tuleb silmas pidada, et kaamera jäädvustas kiirgust viiteajast alates säriaaja vältel. Kasutatud ajahetk on

$$ajahetk = viiteaeg + säriaeg \cdot 0,5. \quad (21)$$

Järgnevalt esitatud tulemused sain, keskmistades üle kolme ruumi- ja kolme ajapunkti. 760 Torr puhul puudusid bakalaureusetöö mõõtmised viiteaegadel kuni 1  $\mu$ s, sest signaal oli väga mürane, mistõttu käsitles nende andmete puhul ajahetke 1,5  $\mu$ s. Kuigi olen tulemused esitanud kvantitatiivselt, tuleb silmas pidada, et müra, foonist, plasma kuju varieeruvusest jm. segavatest teguritest tingituna ei ole tulemused täpsed ning on pigem orientiiriks. Temperatuuri ( $T$ ) empiiriline veahinnang on 0,05 eV ja elektronide tiheduse ( $n_e$ ) empiiriline veahinnang on 30%.

Tulemuste peatükis kirjeldan plasmatombu erinevaid piirkondi järgnevalt. Nimetav, omastav, osastav, alal- ja alaltütlev kääne ehk nt. “kese” ja “äärel” tähendavad asukohti, kus registreeritud spektri summaarne intensiivsus oli vastavalt maksimaalne ja 30% maksimaalsest. Vastavad väljendid, kuid seesütlevas ja seestütlevas käändes (nt. “keskmes, keskmes”) tähendavad asukohtade vahemikku, kus spektri summaarne intensiivsus oli maksimaalsest vastavalt 80-100% ja 10-50%. Summaarse intensiivsuse jaotus ajas ja ruumis oli sarnane Mo I intensiivsuse jaotusega (vt. Joonis 12).

Lisaks käsitles trendide ja kvantitatiivsete tulemuste puhul ajahetke 1 ja 2  $\mu$ s ning plasmatombu keset ja märklauast kaugemat äärt.  $T$  ja  $n_e$  karakteriseerin ruumis ajahetkel 1  $\mu$ s ning ajas plasmatombu keskel. Laservälke energia mõju kirjeldamine põhineb 100 Torr rõhul saadud tulemustel ning rõhu mõju kirjeldamine põhineb 60 mJ laservälke energial saadud tulemustel (vt. Joonis 13 ja Joonis 14). Selle töö kontekstis on 0,01 ja 3 Torr madal, 100 Torr keskmine ja 760 Torr kõrge rõhk.

### Kauguste kalibreerimine

Bakalaureusetöö [6] mõõtmistes tegin plasmatomburst ja katsekambris olevast mõõtskaalast fotod. Skaala järgi kalibreerisin fotode kaugused, kuna fotol piksli indeks ja märklaua kaugus olid skaala järgi määratud. Bakalaureusetöö ja magistriritöö spektrite kaugused kalibreerisin spektrite ja fotode intensiivsusaotusi võrreldes. Plasmatombu kese oli suurima

intensiivsusega ning sõltuvalt katseparameetritest eri asukohas. Võrreldes tombu keskme asukohta fotodel ja spektritelt, määrasin spektritelt piksli indeksi ja märklaua kauguse vahelise sõltuvuse.

Rõhul 3 Torr läbiviidud magistritöö ja bakalaureusetöö mõõtmiste võrdlemisel selgus, et lääts või uurimisobjekti hoidmise klamber oli märklaua lähedase piirkonna varjanud 2 mm ulatuses. Siiski oli kõrgematel rõhkudel näha tombu märklauast kaugem pool ning 3 ja 0,01 Torr puhul vähemalt kolmveerand plasmatom bust. Kõrgematel laservälgete energiatel oli plasmatom bu kese nähtav ka kõrgematel rõhkudel. Asukoha empiiriline veahinnang on 0,5 mm.

Kuna bakalaureusetöö mõõtmistes oli tegu ainult ühe laservälke energia ja kolme rõhuga, aga plasmatom p oli tervikuna nähtav, siis asukohapõhised ja rõhupõhised järeldused tegin peamiselt bakalaureusetöö andmete põhjal. Samas kuna magistritöö mõõtmistes kasutasin nelja rõhku ja laservälke energiat, uurisin energia ja madalaima rõhu mõju magistritöö andmete põhjal.

#### 4.1. Elektronide tihedus

Ma arvasin  $n_e$  kahel meetodil: vesiniku (H) joone laiusest (vt. ptk 1.3) ja Saha-Boltzmanni diagrammi regressioonist y-koordinaadi parandusliikmest (vt. ptk 1.4.2).

H joone laiusest arvatud  $n_e$  oli võimalik uurida vaid 656 nm piirkonnast jäädvustatud spektritelt ja juhtudel, kui H joon oli intensiivne. Väga tihti oli H joon müra ja fooni tõttu määramatu või segasid tundmatud jooned joonesobitust. Mõlemal juhul oli H joone laius ülehinnatud. Manuaalse spektrijoonte sobitamise põhjal määrasin kõigi katsete maksimaalseks H joone laiuseks 2,8 nm, millele vastav  $n_e$  on  $1,1 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ . Maksimaalne H joone laius sõltus rõhust.

Regressioonist arvatud  $n_e$  väärtused olid kas eelnimetatud maksimaalsel piiril või väga hajuvad, kuna regressioon sõltus  $n_e$  väärtusest nõrgalt. Kui regressioonist arvatud  $n_e$  polnud maksimaalne, siis oli see 1-2 suurusjärku suurem, kui vastava katse H joone laiusest arvatud  $n_e$ . Sellest asjaolust võib järeldada, et tegelikkuses pole regressiooni järgi  $n_e$  arvutamine usaldusväärne. Samale järeldusele jõuti artiklis [11].

Eeltoodud põhjustel uurisin H joone laiusest arvatud  $n_e$  väärtuseid (vt. Joonis 12 ja Lisa 4), kuid pidasin silmas ka seda, et väikese H joone intensiivsuse või intensiivsete segavate joonte puhul pole  $n_e$  usaldusväärne. Lisaks selgus, et H joont on parim sobitada 3 Torr ja madalamal

rõhul kogu plasmatombu ulatuses või kõrgemal rõhul plasmatombu märklauapoolses äärest, kuna just nendel tingimustel on H joone intensiivsus fooniga võrreldes kõrge ning segavad jooned on väikse intensiivsusega.

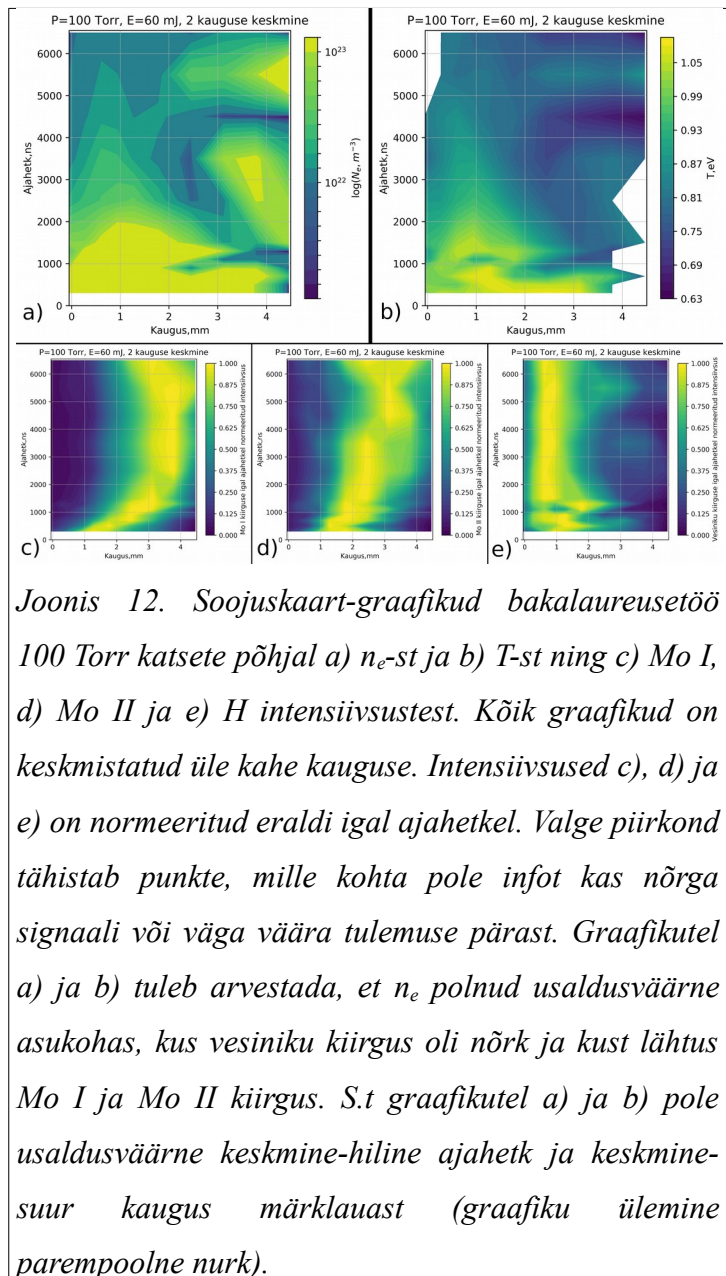
## Trendid

Kõrgemal rõhul oli  $n_e$  suurem (vt. Tabel 2 ja Joonis 13) sarnaselt ülevaateartikli [4] tulemustega. 0,01 Torr puhul oli  $n_e$  jaotus äärmiselt varieeruv isegi lähedastel katsetingimustel saadud tulemuste keskmistamisel, kuna sel rõhul oli H signaal võrreldav müratasemega.

Hilisemal ajahetkel oli  $n_e$  väiksem (vt. Joonis 13), seejuures kõrgemal rõhul kahanes  $n_e$  ajas kiiremini (vt. Tabel 2) sarnaselt artiklite [8,19,26] tulemustele.

Maksimaalne  $n_e$  asus hilisematel ajahetkedel plasmatombu

märklauapoolses ääres ja varajastel ajahetkedel plasmatombu märklauapoolses ääres kuni keskmes (vt. Joonis 12). See tulemus võib sõltuda katse ülesehitusest, kuna artiklites [5,27] on järeldatud, et  $n_e$  maksimum on plasmatombu keskmes ja hoopis märklauast kaugemas ääres, ning artiklis [28] järeldati, et  $n_e$  maksimum on vahetult märklaua kõrval. Märklauapoolses äärest lähtus suurim osa H kiirgusest, s.t H, Mo I ja Mo II kiirgused lähtusid erinevatest asukohtadest. See järeldus on kooskõlas bakalaureusetöö [6] ja artiklite [8,11] tulemustega. Kuna H joone sobitamist segavad jooned olid võrreldes H joonega vähem intensiivsed tombu märklauapoolses ääres ning Mo I kiirgus lähtus tombu keskmest, siis võisid tundmatud segavad jooned olla andmebaasist puuduvad Mo jooned.

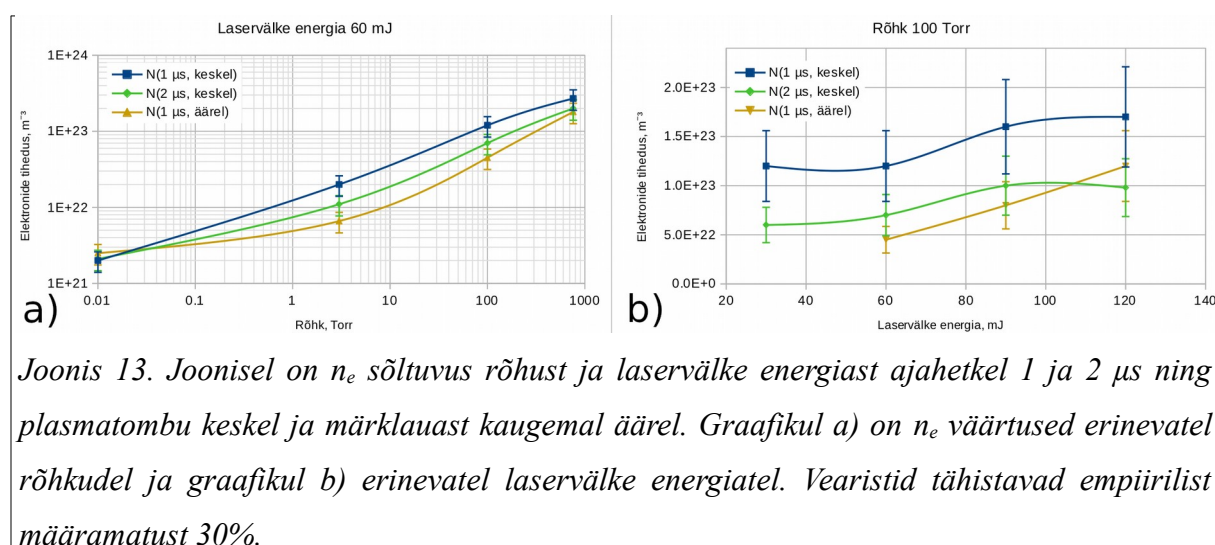


Joonis 12. Soojuskaart-graafikud bakalaureusetöö 100 Torr katsete põhjal a)  $n_e$ -st ja b)  $T$ -st ning c) Mo I, d) Mo II ja e) H intensiivsustest. Kõik graafikud on keskmistatud üle kahe kauguse. Intensiivsused c), d) ja e) on normeeritud eraldi igal ajahetkel. Valge piirkond tähistab punkte, mille kohta pole infot kas nõrga signaali või väga väär tulemuse pärast. Graafikutel a) ja b) tuleb arvestada, et  $n_e$  polnud usaldusväärne asukohas, kus vesiniku kiirgus oli nõrk ja kust lähtus Mo I ja Mo II kiirgus. S.t graafikutel a) ja b) pole usaldusväärne keskmine-hiline ajahetk ja keskmine-suur kaugus märklauast (graafiku ülemine parempoolne nurk).

Kõrgematel rõhkudel kahanes  $n_e$  väärtus ruumis kiiremini (vt. Tabel 2) ning ka plasmatombu mõõtmete suhtes (ehk tomбу keskel oleva  $n_e$  ja äärel oleva  $n_e$  suhe) kehtis sama trend. Madalama rõhu puhul liikus ja paisus plasmatomp kiiremini.

Tabel 2. Kokkuvõte  $n_e$  väärtustest. Tabeli ülemises osas on väärtused erinevatel rõhkudel ning alumises erinevatel laservälke energiatel. 3. veerus on  $n_e$  väärtus, 4. veerus  $n_e$  kasvamiskiirus aja järgi ja 5. veerus kasvamiskiirus asukoha järgi. 3. ja 5. veeru andmed kehtivad ajahetkel 1  $\mu$ s ning 4. veeru andmed on määratud ajavahemikus 1 kuni 2  $\mu$ s. 3. ja 4. veeru andmed kehtivad plasmatombu keskel ning 5. veeru andmed vahemikus plasmatombu kese kuni märklauast kaugem äär. 3 Torr puhul varieerus tomбу suurus keskmiselt 0,8 mm.

Laservälke energia: 60 mJ Gaasikeskkonna rõhk, Torr	Plasmatombu keskme ja ääre vaheline kaugus, mm	$n_e$ , $m^{-3}$	$v_{ne}(t)$ , $m^{-3} \cdot \mu s^{-1}$	$v_{ne}(x)$ , $m^{-3} \cdot mm^{-1}$
0,01	5,5	$2 \cdot 10^{21}$		
3	1,7	$2 \cdot 10^{22}$	$-0,9 \cdot 10^{22}$	$-0,8 \cdot 10^{22}$
100	1,9	$1,2 \cdot 10^{23}$	$-5 \cdot 10^{22}$	$-4 \cdot 10^{22}$
760	1,3	$2,7 \cdot 10^{23}$	$-7 \cdot 10^{22}$	$-7 \cdot 10^{22}$
Gaasikeskkonna rõhk: 100 Torr Laservälke energia, mJ				
60	1,9	$1,2 \cdot 10^{23}$	$-5 \cdot 10^{22}$	$-4 \cdot 10^{22}$
90	1,4	$1,6 \cdot 10^{23}$	$-6 \cdot 10^{22}$	$-6 \cdot 10^{22}$
120	1,3	$1,7 \cdot 10^{23}$	$-7 \cdot 10^{22}$	$-4 \cdot 10^{22}$



Laservälke energia mõju sain uurida vaid magistrantuuri käigus tehtud mõõtmistest, kuna bakalaureusetöö käigus tehtud mõõtmistes kasutasin vaid ühte laservälke energiat. Kõrgemal laservälke energial oli  $n_e$  suurem (vt. Tabel 2 ja Joonis 13) sarnaselt artiklite [4,8,19,26,28] tulemustega. Kõrgem laservälke energia mõjutas plasmatomu liikumis- ja paisumiskiirust sarnaselt madala rõhuga ning parandas signaal-müra suhet. Laservälke energial 30 mJ puudus asukoht, kus tundmatud jooned ei segaks H joont ja H joon oleks foonist selgelt eristatav ning 100 Torr rõhul polnud 30 mJ energiaga näha plasmatomu keset. Samas 120 mJ laservälke energial oli usaldusväärne piirkond esimene mõõdetud millimeeter ehk märklauast kaugused 2-3 mm ning 100 Torr rõhul oli plasmatomu kese märklauast kaugusel 2,5 mm.

Kõrgema laservälke energia kasutamisel kahanes  $n_e$  ajas kiiremini (vt. Tabel 2) ning kahanemiskiirus on võrreldav artiklite [8,26] tulemustega. Kõige kiiremini kahanes  $n_e$  ruumis ja tomu mõõtmete suhtes 90 mJ laservälke energiaga.

## 4.2. Temperatuur

Selgus, et  $T$  arvutamise kolme meetodi tulemused on võrdväärsed, kui  $n_e$  on H joone põhjal eelnevalt teada. Standardse meetodi tugevus on selle intuiitiivsus. Katkev meetod on programmeerimise poolest lihtsam, kuid sisuliselt on see standardse meetodiga identne. Katkev meetod on standardsest meetodist parem, sest sellega pole tingimata vaja  $n_e$  teada. Jagamise meetod on programmeerimise poolest kõige keerulisem ja vajab kõige rohkem arvutusaega. Samas selle puhul pole vaja tingimata  $n_e$  teada ning see on katkevast meetodist täpsem, kuna lisamuutuja on välja taandunud. Tulemuste uurimisel kasutasin standardset meetodil arvutatud andmeid (vt. Joonis 12), kui  $n_e$  oli eelnevalt teada. Vastasel juhul kasutasin jagamise meetodil arvutatud andmeid.

Ligikaudne  $T$  arvutamine on võimalik ka  $n_e$  etteandmiseta, kuna regressioon sõltub  $n_e$  väärtusest nõrgalt. Kõige enam erinesid  $T$  väärtused  $n_e$  etteandmisel ja selle puudumisel 0,43 eV võrra, mis on antud katsete jaoks liiga suur määramatus. Erinevuste mediaanväärtus oli 0,06 eV, mis tähendab, et vaatamata arvutuste mõningale ebatäpsusele omab  $n_e$  väärtuseta arvutatud  $T$  üsna tõetruusid väärtusi, eriti kui tulemusi ajas ja/või ruumis keskmistada. Lisaks  $n_e$  etteandmisel ja selle puudumisel on  $T$  jaotused ruumis ja ajas sarnased. Etteandmata  $n_e$  väärtuse korral kipub regressioon  $T$  väärtust veidi sagedamini ülehindama.

Mo II punktide valik 387 nm või 656 nm piirkonnast pigem ei mõjutanud kvalitatiivset  $T$  ajalist ja ruumilist jaotust. Muutus vaid  $T$  väärtuste vahemik, kus 387 nm piirkonna Mo II

punktide järgi olid  $T$  väärtused 0,4-0,6 eV ja 656 nm piirkonna punktide järgi olid  $T$  väärtused 0,7-1,1 eV.

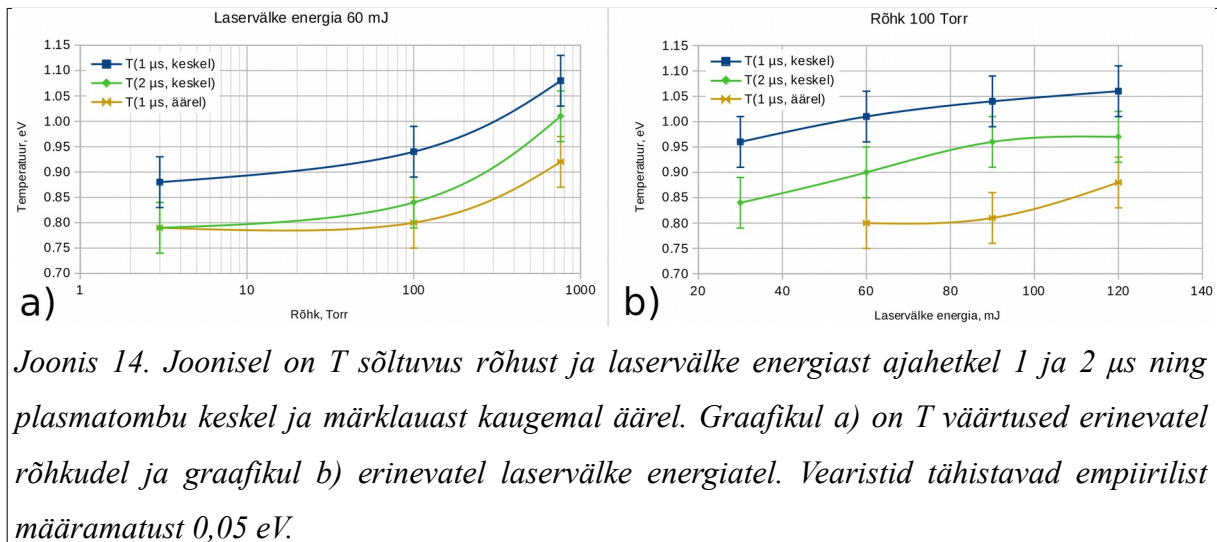
## Trendid

Kõrgemal rõhul oli  $T$  suurem (vt. Tabel 3 ja Joonis 14) sarnaselt artiklite [4,8] tulemustega. Selgus, et 0,01 Torr rõhul pole võimalik  $T$  väärtust mõõta, kuna nõrga signaali ja sellest tuleneva müra tõttu andis andmetöötlus ca 400 spektrist ainult 10 spektri korral vähegi usutava  $T$  väärtuse (0,6-0,8 eV 200 ns viiteajaga ca tombu keskel).

*Tabel 3. Kokkuvõte  $T$  väärtustest. Tabeli ülemises osas on väärtused erinevatel rõhkudel ning alumises erinevatel laservälke energiatel. 3. veerus on  $T$  väärtus, 4. veerus  $T$  kasvamiskiirus aja järgi ja 5. veerus kasvamiskiirus asukoha järgi. 3. ja 5. veeru andmed kehtivad ajahetkel 1  $\mu$ s ning 4. veeru andmed on määratud ajavahemikus 1 kuni 2  $\mu$ s. 3. ja 4. veeru andmed kehtivad plasmatombu keskel ning 5. veeru andmed vahemikus plasmatombu kese kuni märklauast kaugem äär. 3 Torr puhul varieerus tombu suurus keskmiselt 0,8 mm.*

<b>Laservälke energia: 60 mJ Gaasikeskkonna rõhk, Torr</b>	<b>Plasmatombu keskmee ja ääre vaheline kaugus, mm</b>	<b><math>T</math>, eV</b>	<b><math>v_T(t)</math>, eV<math>\cdot\mu</math>s<sup>-1</sup></b>	<b><math>v_T(x)</math>, eV<math>\cdot</math>mm<sup>-1</sup></b>
3	1,7	0,88	-0,09	-0,05
100	1,9	0,94	-0,10	-0,07
760	1,3	1,08	-0,07	-0,12
<b>Gaasikeskkonna rõhk: 100 Torr Laservälke energia, mJ</b>				
60	1,9	1,01	-0,11	-0,11
90	1,4	1,04	-0,08	-0,16
120	1,3	1,06	-0,09	-0,14

Hilisemal ajahetkel oli  $T$  väiksem (vt. Joonis 14), nagu järeldub ka artiklist [8], ja  $T$  vähenes ajas kõige kiiremini keskmisel rõhul (vt. Tabel 3).  $T$  kahanemiskiirus ajas on võrreldav artiklite [8,26] tulemustega.  $T$  ruumilist jaotust käsitledes tuleb silmas pidada, et sarnaselt  $n_e$  väärtusele oli  $T$  kõige kõrgem tombu keskel ja tombu märklauapoolsel äärel, millest lähtus suurim hulk  $H$  kiirgusest (vt. Joonis 12), kuid artiklites [5,27] on järeldatud, et  $T$  maksimum on plasmatombu keskmes ja hoopis märklauast kaugemas ääres. Siiski artiklis [11] oli  $T$  maksimum märklauale natuke lähemal kui tombu kese, mis ühtib siinse töö tulemustega. Kõrgemal rõhul kahanes  $T$  ruumis ja ka plasmatombu mõõtmete suhtes kiiremini.



Joonis 14. Joonisel on  $T$  sõltuvus rõhust ja laservälke energiast ajahetkel 1 ja 2  $\mu\text{s}$  ning plasmatombu keskel ja märklauast kaugemal äärel. Graafikul a) on  $T$  väärtused erinevatel rõhkudel ja graafikul b) erinevatel laservälke energiatel. Vearistid tähistavad empiirilist määramatust 0,05 eV.

Laservälke energia mõju uurisin 656 nm piirkonna 100 Torr andmetelt ning 387 nm piirkonna andmetelt, mis olid arvutatud ilma etteantud  $n_e$  väärtuseta. Kõrgemal laservälke energial oli  $T$  suurem (vt. Joonis 14) sarnaselt artiklite [4,26,28] tulemustega.

Madalamal laservälke energial vähenes  $T$  ajas kiiremini ning  $T$  kahanemiskiirus nii ruumis kui ka plasmatombu mõõtmete suhtes oli suurim 90 mJ laservälke energia puhul (vt. Tabel 3).

### 4.3. Lokaalne termodünaamiline tasakaal

Selles peatükis käsitlen kolme kriteeriumit, mis on tarvilikud, kuid mitte piisavad LTT kehtimiseks. Peatükis käsitlen kriteeriumite kõige rangemaid, H kohta kehtivaid piire, kuna CF-LIBSi rakendamiseks on vajalik, et nii Mo kui ka H oleks termodünaamilises tasakaalus. Mo jaoks on kriteeriumid lihtsamini täidetavad ja LTT kehtib laiematel ajavahemikel ning kaugustel. Kuna ma uurisin mitte ainult, et kas LTT kehtib, vaid ka kui palju LTT kehtib, siis H jaoks toodud trendid kehtivad ka Mo jaoks.

#### McWhirteri kriteerium

McWhirteri kriteeriumi (3) jagasin  $n_e$ -ga, mistõttu sain ka kvantitatiivselt uurida, kui hästi on kriteerium täidetud. Kriteerium oli paremini täidetud varasematel ajahetkedel, nagu järeldati artiklis [8], ja märklauale lähemal, kust ühtlasi lähtus suurim osa H kiirgusest. Parimal juhul ületas  $n_e$  vajaliku väärtuse 2-kordselt, kuid halvimal juhul oli see vajalikust väärtusest 130 korda väiksem. Sageli oli  $n_e$  vajalikust tasemest palju väiksem ka plasmatombu keskmes.

Kriteerium kehtis 760 Torr rõhul kuni ajahetkeni 2,5  $\mu\text{s}$  märklauast plasmatombu keskmeni ning parimal juhul ületas  $n_e$  vajaliku väärtuse 2-kordselt. 100 Torr puhul kehtis kriteerium kuni ajahetkeni 400 ns märklauast plasmatombu keskmeni, kuid parimal juhul oli  $n_e$  täpselt

vajaliku suurusega. 3 Torr puhul ei kehtinud kriteerium mitte ühelgi juhul ning parimal juhul oli  $n_e$  1,5 korda vajalikust väärtusest väiksem. Piirkond ja ajavahemik, kus kriteerium peaaegu kehtis, oli suurem kõrgemal rõhul. Katsetes esines trend, et McWhirteri kriteerium kehtis kõige paremini plasmatomu märklauapoolses ääres ning varajastel ajahetkedel.

Kõrgema laservälke energia mõju oli sarnane kõrgema rõhu mõjule. 30 mJ laservälke energia korral esines parimal juhul vaid lühikestel viiteaegadel olukord, kus  $n_e$  oli täpselt kriitilise suurusega. 120 mJ puhul oli kriteeriumit rahuldav piirkond ruumis ja ajas laiem ning parimal juhul oli  $n_e$  1,08 korda vajalikust väärtusest suurem.

### Aja- ja ruumigradient

LTT kehtivust hindasin ka kriteeriumite (4) ja (5) järgi.  $\tau$  väärtuseks valisin 100  $\mu$ s [7] ja  $L$  väärtuseks valisin 1 mm [7], et anda võrratuste (4) ja (5) kehtivusele robustne hinnang. Kriteeriumi lugesin kehtivaks, kui võrratuse vasak pool oli väiksem kui 0,1. Niimoodi oli kriteerium (4) vaid üksikutes punktides täidetud ning võis olla põhjustatud tulemuste hajuvusest. Tuleb silmas pidada, et  $\tau$  määrab aja, mis kulub LTT tekkimiseks. S.t uuritud aegadel ei saa tegelikkuses H jaoks tekkida ajaline tasakaal. Võrreldes kriteeriumiga (4), kehtis kriteerium (5) rohkematel juhtudel ning  $L$  on ka võrreldav plasmatomu mõõtmetega. Piirkond ajas ja ruumis, kus kehtis kriteerium (4) oli kvalitatiivselt sarnane piirkonnaga, kus kehtis kriteerium (5). Võrreldes  $n_e$ -ga, oli  $T$  suhteline muutumiskiirus nii ajas kui ruumis paljudel juhtudel väiksem ja olukord lähemal kriteeriumite (4) ja (5) täitmisele.

Selgus, et kõrgema laservälke energia ja madalama rõhu korral suureneb ruumis ja ajas piirkond, kus kehtivad kriteeriumid (4) ja (5). Lisaks on kõrgema laservälke energia ja madalama rõhu korral minimaalsed  $T$  ja  $n_e$  muutumiskiirused väiksemad.

Olukord oli kriteeriumite (4) ja (5) täitmisele kõige lähemal väikestel kaugustel märklauast (kuni 2 mm) nii lühikestel viiteaegadel (kuni 800 ns) kui ka pikkadel viiteaegadel (peale 3  $\mu$ s). Kriteeriumid kehtisid paremini tomu märklauapoolses ääres. Pikkadel viiteaegadel kehtisid kriteeriumid sagedamini ka tomu keskmes.

## Kokkuvõte

Magistritöös viisin läbi LIBS katsed ning jäädvustasin *ca* 4000 spektrit vesiniku (H) lisandiga molübdeeni (Mo) laserindutseeritud plasmatombust. Spektrid jäädvustasin kahes spektraalpiirkonnas, erinevatel viiteaegadel, asukohtadel, gaasikeskkonna rõhkudel ja laservälke energiategel.

Spektrite töötlemiseks kirjutasin spektrijoonte eraldamise programmile Fityk LUA-keelse skripti, mida jagasin Fityku foorumis teistele kasutajatele (vt. Lisa 3 ja [21]). Skriptiga eraldasid kahes spektraalpiirkonnas kokku *ca* 220 joont Voigti profiilidena ning arvutasin iga joone jaoks sellele iseloomulikud suurused nagu joone laius ja pindala.

Fityku väljundist identifitseerisin andmebaasides leiduvad H ja Mo jooned (*ca* 170), mille abil arvutasin teise, pythoni-keelse programmiga iga spektri jaoks plasma elektronide tiheduse ja temperatuuri. Ma arvutasin elektronide tiheduse H joone laiusest ja nii elektronide tiheduse kui ka temperatuuri Saha-Boltzmanni diagrammist. Lisaks uurisin temperatuuri arvutamiseks Boltzmanni diagrammi meetodit ja kolme Saha-Boltzmanni diagrammi meetodi varianti. Viimaks kirjutasin pythoni-keelse täiendava programmi, millega joonistasin elektronide tiheduse ja temperatuuri ajalise ja ruumilise jaotuse soojuskaart-graafikud.

Tulemustest selgus, et elektronide tiheduse arvutamine H joone laiuse järgi oli mõningal määral ebatäpne katsest tingitud tegurite tõttu. Elektronide tiheduse jaotus nii ajas kui ruumis oli katsepunktide vahel suure hajuvusega ning seda ei saanud madala H joone intensiivsuse korral arvutada. Suurt hajuvust põhjustas ka andmetöötluse 1. etapis H joone ebakorrektna määramine, mille põhjustas osaline kattuvus kõrvalolevate segavate joontega. Elektronide tiheduse arvutamine Saha-Boltzmanni diagrammilt polnud usaldusväärne.

Boltzmanni diagrammi meetod sobis temperatuuri määramiseks vaid üksikute katsete korral. Enamiku katsete korral oli joone pindala määramatus kõrgest foonist ja kaamera müra tingituna väga suur ning Boltzmanni diagramm andis absurdsed temperatuurid. Saha-Boltzmanni kolm meetodit andsid etteantud elektronide tiheduse korral identsed tulemused. Standardne meetod oli intuiitvne, kuid selle kasutamiseks oli vaja funktsioonile anda H joonest arvutatud elektronide tihedus. Katkev meetod oli kõige lihtsam programmeerimise poolest ning seda sai kasutada ka elektronide tihedust etteandmata. Jagamise meetod vajab enim arvutusaega ja oli programmeerimise poolest kõige keerulisem. Siiski polnud jagamise meetodi puhul tingimata elektronide tihedust vaja ette anda ning see andis katkeva meetodiga võrreldes

täpsemad tulemused. Elektronide tihedust etteandmata olid kõigil meetoditel arvatud temperatuurid ebatäpsed, kuid andsid siiski temperatuurile poolkvantitatiivse hinnangu.

Kõrgem gaasikeskkonna rõhk suurendas kõigi joonte intensiivsust, kuid vähendas plasmatombu liikumis- ja paisumiskiirust ning signaal-müra suhet. Kõrgem laservälke energia suurendas ablatsiooni kiirust, plasmatombu liikumis- ja paisumiskiirust ning signaal-müra suhet. Kõrgemal rõhul ja laservälke energial olid elektronide tihedus ja temperatuur suuremad. Elektronide tihedus ja temperatuur kahanesid ajas ning olid maksimaalsed tombu keskel ja märklauapoolses ääres, millest lähtus suurim osa H kiirgusest, sõltumata kasutatud rõhust ja laservälke energiast.

Elektronide tihedus ja temperatuur kahanesid ruumis kõige kiiremini keskmisel laservälke energial ja kahanemiskiirus nii ruumis kui ka plasmatombu mõõtmete suhtes kasvas rõhu kasvades. Elektronide tihedus kahanes ajas kiiremini kõrgemal rõhul ja laservälke energial. Temperatuur kahanes ajas kõige kiiremini keskmisel rõhul ning temperatuuri kahanemiskiirus kasvas laservälke energia kahanemisega.

Arvestades McWhirteri kriteeriumiga ja nõudega, et elektronide tihedus ja temperatuur peavad vähenema ruumis ja ajas piisavalt aeglaselt, on vähe ajahetki ja asukohti, kus LTT vähemalt osaliselt kehtib. McWhirteri kriteerium kehtib paremini kõrgemal rõhul, kuid sel juhul muutuvad temperatuur ja elektronide tihedus nii ajas kui ruumis kiiremini. Selle töö käigus uuritud ajahetkedel pole LIBS plasmatombus kõik LTT kriteeriumid täielikult täidetud üheski asukohas, sest H puhul tekib ajaline tasakaal alles plasma eluea lõpus.

Seega tuleb H isotoopide koguste mõõtmisel hoolikalt valida katseparameetrid, millega mõõtmisi läbi viia. Soovitav on joone lahutusvõimest ja LTT kriteeriumitest lähtuvalt kasutada keskmist rõhku suurtel (üle 4  $\mu$ s) või väga väikestel (alla 600 ns) viiteaegadel ning mõõtmisi läbi viia plasmatombu märklauapoolses äärest, millest lähtub suurim osa H kiirgusest. Tuleb ka arvestada, et H ning Mo neutraalide ja ioonide kiirus lähtub ruumis erinevatest asukohtadest, mistõttu on parem kasutada lühikesi viiteaegu. Lühikestel viiteaegadel lähtuvad H, Mo I ja Mo II kiirgused lähedasematest piirkondadest, sest tombu mõõtmed on veel väikesed. LTT saavutamisele aitab kaasa uuritud vahemikus kõige kõrgema laservälke energia kasutamine.

# Kasutatud kirjandus

- [1] ITER Organization, “What is ITER?,” <https://www.iter.org/proj/inafewlines>, (© 2021, kasutatud: 14.05.2021).
- [2] J. Roth, E. Tsitrone, T. Loarer, V. Philipps, S. Brezinsek, A. Loarte et al, “Tritium inventory in ITER plasma-facing materials and tritium removal procedures,” IOP Publishing, Plasma Phys. Control. Fusion, 50(10), 103001 (2008).
- [3] V. Philipps, A. Malaquias, A. Hakola, J. Karhunen, G. Maddaluno et al, “Development of laser-based techniques for in situ characterization of the first wall in ITER and future fusion devices,” IOP Publishing, Nucl. Fusion, 53(9), 093002 (2013).
- [4] C. Li, C.-L. Feng, H. Y. Oderji, G.-N. Luo, H.-B. Ding, “Review of LIBS application in nuclear fusion technology,” Front. Phys. 11(6), 114214 (2016).
- [5] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, “Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art,” Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 65(1), 1–14 (2010).
- [6] J. Ristkok, “Laserindutseeritud plasma ruumiline ning ajaline areng argoonis ja lämmastikus,” Tartu Ülikooli Füüsika Instituut, bakalaureusetöö (2019).
- [7] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi et al, “Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion,” Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 65(1), 86-95 (2010).
- [8] C. Aragón, J.A. Aguilera, “Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods,” Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 63(9), 893-916 (2008).
- [9] E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti, N. Omenetto, I. Gornushkin et al, “From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy: a complex route to quantitative analysis,” kogumikus *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (eds.), (Cambridge University Press, Cambridge, 2006) lk 122–170 ptk 3.1.2.

- [10] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, M. Mueller et al, "A numerical study of expected accuracy and precision in Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(12), 1287-1302 (2007).
- [11] J.A Aguilera, C. Aragón, "Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions.: Comparison of local and spatially integrated measurements," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(12), 1861-1876 (2004).
- [12] A. P. Thorne, *Spectrophysics*, (Springer Netherlands, Holland, 1988) ptk 13.6.
- [13] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2006).
- [14] L. Yang, X. Tan, X. Wan, L. Chen, D. Jin, M. Qian et al, "Stark broadening for diagnostics of the electron density in non-equilibrium plasma utilizing isotope hydrogen alpha lines," *Journal of Applied Physics*, 115, 163106 (2014).
- [15] I. B. Gornushkin, L. A. King, B. W. Smith, N. Omenetto, J. D. Winefordner, "Line broadening mechanisms in the low pressure laser-induced plasma," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 54(8),1207-1217 (1999).
- [16] D. Surmick, C. Parigger, "Empirical Formulae for Electron Density Diagnostics from H $\alpha$  and H $\beta$  Line Profiles," *International Review of Atomic and Molecular Physics*, 5, 73 (2014).
- [17] J.A Aguilera, C. Aragón, "Multi-element Saha–Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(4), 378-385 (2007).
- [18] C. A. Bye, A. Scheeline, "Saha-Boltzmann Statistics for Determination of Electron Temperature and Density in Spark Discharges Using an Echelle/CCD System," *Appl. Spectrosc.* 47, 2022-2030 (1993).
- [19] Ş. Yalçın, D. R. Crosley, G. P. Smith, G. W. Faris, "In uence of ambient conditions on the laser air spark," *Appl Phys B*, 68, 121–130 (1999).

- [20] M. Wojdyr, “Fityk: a general-purpose peak fitting program,” *J. Appl. Cryst.*, 43, 1126-1128 (2010);  
M. Wojdr, “Fityk,” <https://fityk.nieto.pl/fit.html>, (2010, kasutatud: 23.05.2021).
- [21] J. Ristkok, “Sharing my script for use or learning,” <https://groups.google.com/g/fityk-users/c/EtiFOqttOpo>, (2021, kasutatud: 23.05.2021);  
J. Ristkok, “Spectra analyzer script for Fityk,” <https://github.com/Tshepajev/fityk-libs-spectra-script>, (2021, kasutatud: 23.05.2021).
- [22] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, NIST ASD Team, “NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.8)”, <https://physics.nist.gov/asd>, (2020, kasutatud: 23.05.2021).
- [23] P. L. Smith, C. Heise, J. R. Esmond, R. L. Kurucz, B. Bell, “Kurucz Atomic spectral line database from CD-ROM 23 of R. L. Kurucz,” <https://lweb.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>, (2001, kasutatud: 23.05.2021)
- [24] H. Nilsson, J. C. Pickering, “Extended Term Analysis of Mo II,” *Phys. Scr.*, 67(3), 223 (2003).
- [25] J. Sugar, A. Musgrove, “Energy levels of molybdenum, Mo I through Mo XLII,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, 155 (1988).
- [26] E. Mal, R. Junjuri, M. K. Gundawar, A. Khare, “Temporal characterization of laser-induced plasma of tungsten in air,” *Cambridge University Press*, 38(1), 14-24 (2020).
- [27] K. K. Herrera, E. Tognoni, I. B. Gornushkin, N. Omenetto, B. W. Smith, J. D. Winefordner, “Comparative study of two standard-free approaches in laser-induced breakdown spectroscopy as applied to the quantitative analysis of aluminum alloy standards under vacuum conditions,” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(4), 426-438 (2009).
- [28] M. Ying, Y. Xia, Y. Sun, Q. Lu, M. Zhao, X. Liu, “Study of the plasma produced from laser ablation of a KTP crystal,” *Applied Surface Science*, 207(1-4), 227–235 (2003).

[29] Andor™ Technology, “User’s Guide New iStar ICCD,” © Andor Technology plc (2012).

## Lisa 1. ICCD kaamera tööpõhimõte ja intensiivsuse teisendamine

Selles lisas kirjeldan, kuidas töötab ICCD (*Intensified Charge-Coupled Device*) kaamera katsetes kasutatud Andor iStar 340T kasutusjuhendi [29] põhjal. Lisaks selgitan, kuidas arvestada kalibratsioonilambi spektri ja teadaoleva spektraalse kiirgavuse kõveraga, et teisendada kaamera lugemid nii, et neid oleks võimalik  $T$  arvutamisel (vt. ptk 1.4) kasutada.

### ICCD kaamera tööpõhimõte [29]

Kaamera ava läbib ja fotokatoodile langeb ajaühikus  $N_f$  footonit. Fotokatoodis tekib seeläbi  $N_{fe}$  fotoelektroni vastavalt valemile

$$N_{fe} = N_f \cdot QE, \quad (22)$$

kus  $QE$  on fotokatoodi kvantefektiivsus ( $QE$  – *Quantum Efficiency*) ühikuga fotoelektron·footon<sup>-1</sup>.  $QE$  sõltub valguse lainepikkusest.

Järgmisena toimub elektronkordistus. Fotoelektronid jõuavad meekärje-laadsele dielektrikuga kaetud MCP-le (*Micro Channel Plate*). MCP-le on rakendatud kõrge pinge, mistõttu seinaga põrkuv elektron ioniseerib aatomi ning tekib kaks elektroni, mis põrkuvad taas seinaga ning niimoodi tekib elektronlaviin. MCP läbimisel tekib  $N_k$  elektroni vastavalt valemile

$$N_k = N_{fe} \cdot K_0, \quad (23)$$

kus  $K_0$  on elektronkordistus (elektron·fotoelektron<sup>-1</sup>).

Tekkinud elektronid kogutakse kondensaatorile ning saadud pinget (laengu potentsiaal maa suhtes) muundatakse digitaal-analoog muunduri (DAC – *Digital to Analog Converter*) abil digitaalseks signaaliks. Ühe piksli intensiivsus  $I_0$  ühikuga lugem ehk lõplik signaal, mis kaamerast arvutisse jõuab, on

$$I_0 = N_k \cdot D_0, \quad (24)$$

kus  $D_0$  on DAC-kordaja ühikuga lugem·elektron<sup>-1</sup> ehk nivoo, mille puhul pinget vastab ühele lugemile.

### Intensiivsuse teisendamine lugemilt ühikule footon·s<sup>-1</sup>·m<sup>-3</sup>

Selles uurimuses oli katseandmete kasutamisel probleemiks asjaolu, et kaamera väljundiks oli lugemite arv, kuid vaja oli plasmatomu ruumiühikust lähtunud kiirguse intensiivsust ühikuga footon·s<sup>-1</sup>·m<sup>-3</sup>. Vastava teisenduse saab teha järgneva valemiga:

$$I = N_{fe} F_t, \quad (25)$$

kus  $I$  on uuritava kiirguse intensiivsus ( $\text{footon} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $N_{fe}$  on ajaühikus uuritava kiirguse poolt põhjustatud fotoelektronide arv ( $\text{fotoelektron} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $F_t$  ( $\text{footon} \cdot \text{fotoelektron}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ ) kirjeldab süsteemi geomeetriat, spektraalset tundlikkust ja QE-d [10].

Fotoelektronide arvu saab ICCD kaamera tööprotsessi tagurpidi järgides. Esmalt tuleb arvutisse saadetud signaal jagada DAC-kordaja ning elektronkordistusega. Niimoodi saame teada, mitu fotoelektroni tekitab vastava signaali. Kui tulemus jagada säriajaga, saame teada, mitu fotoelektroni  $N_{fe}$  tekib ajaühikus. Protsessi kirjeldab järgnev valem:

$$N_{fe} = \frac{I_0}{D_0 K_0 t_0}, \quad (26)$$

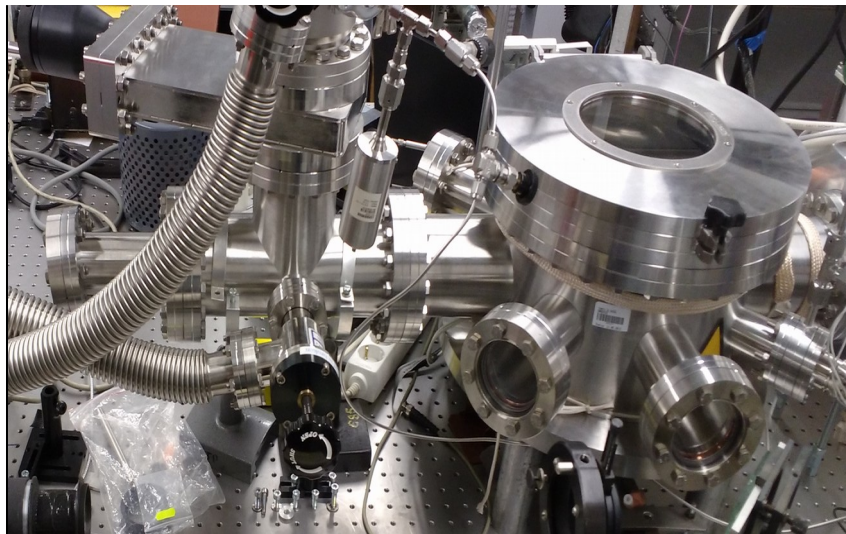
kus  $t_0$  on säriaeg (s) ning teised suurused on samad, mis eelnevas alapeatükis.

$F_t$  saame, kui uurime signaali, mis tekib kalibratsioonilambist lähtuva ja optilist süsteemi läbiva kiirguse registreerimisel. Kui jäädvustada kalibratsioonilambi spekter ning lugemid teisendada ajaühikus tekkivate fotoelektronide arvuks  $N_{kal}$  vastavalt valemile (26), siis kalibratsioonilambi teadaoleva spektraalse kiirgavuse  $M_{kal}$  ja  $N_{kal}$  suhe kirjeldab, kui suur hulk lambist lähtuvat energiat kulub, et tekitada üks fotoelektron. Kuna footoni energia on otseselt seotud selle lainepikkusega, on võimalik kulunud energiast ja vaadeldava spektri punkti lainepikkusest arvutada vastav footonite arv, mis kulub keskmiselt ühe fotoelektroni tekitamiseks. Seega süsteemi spektraalne tundlikkus ja efektiivsus on kirjeldatav järgnevalt:

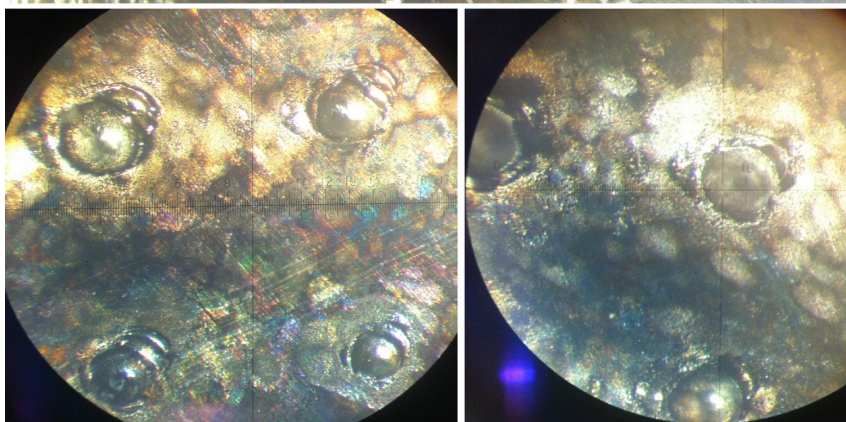
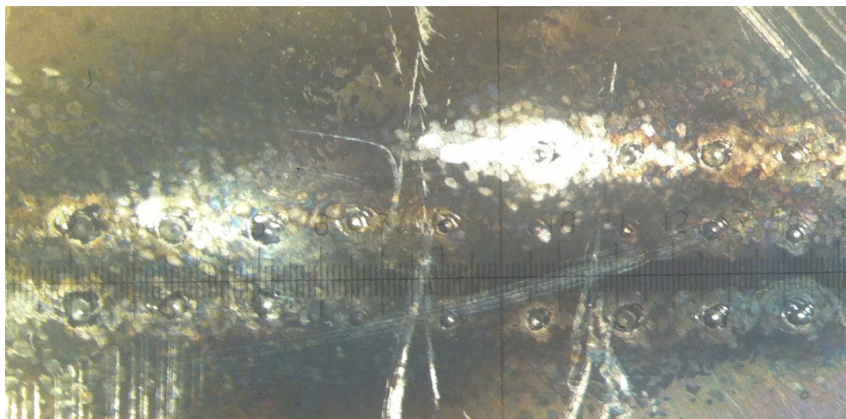
$$F_t = \frac{N_f}{N_{kal} F_{ef} F_g} = \frac{M_{kal}}{N_{kal} F_{ef}} \cdot \frac{\lambda}{hc}, \quad (27)$$

kus  $N_f$  on ajaühikus kalibratsioonilambist lähtunud footonite arv ( $\text{footon} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $N_{kal}$  on peale süsteemi läbimist kalibratsioonilambi kiirguse poolt tekitatud fotoelektronide arv ajaühikus ( $\text{fotoelektron} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $F_{ef}$  on süsteemi geomeetriast tingitud konstant (ühikuta), mis kirjeldab süsteemi spektraalset tundlikkust ja seda, kui suur hulk allikast lähtunud kiirgusest jõudis peale süsteemi läbimist kaamerasse,  $F_g$  on süsteemi geomeetriast tingitud tundmatu konstant ( $\text{m}^3$ ), mis kirjeldab nt. valgusallika kuju ja valguskaabli vaatevälja [10],  $M_{kal}$  on teadaolev kalibratsioonilambi spektraalne kiirgavus ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$ ),  $\lambda$  on footonite lainepikkus (m),  $h$  on Plancki konstant ( $\text{J} \cdot \text{s}$ ) ning  $c$  on valguse kiirus ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

## Lisa 2. Foto katsekambrist ja uurimisobjektist peale katseid



*Joonis 15. Foto vaakumkambrist, mille laenasin oma bakalaureusetööst [6]. Fotol on paremal näha pealtavatava luugiga katsekambrist, millel oli külje peal iga 45° tagant aken. Horisontaalselt foto keskel on veidike nurga alla sätitud laserkiire sisenemisaken. Foto autor: Indrek jõgi.*



*Joonis 16. Fotod uurimisobjektist peale katseid. Kraatri suurus sõltus laservälke energiast. Kahe kraatri vahe on 1,25 mm.*

## Lisa 3. Fityku skript

```
-- Lua script for Fityk GUI version.
-- Script version: 1.9
-- Author: Jasper Ristkok
-- GitHub: https://github.com/Tshepajev/fityk-libs-spectra-script
--||
Written for use with LIBS (atomic) spectra gained from SOLIS software
with Andor iStar340T ICCD camera.
The script could possibly be used for other applications but some
adjustments to the code might be needed. Note that the script is
written for Fityk default settings (Fityk v 1.3.1).
There are comments to simplify understanding the code but
I assume assume that you have read the Fityk manual
(http://fityk.nieto.pl/fityk-manual.html).
In Fityk the dataset to be plotted needs to be selected,
however, selecting dataset for plotting is a GUI feature and is unavailable
for scripts. Still, @0 is selected by default. Plotting uses this feature.
In case you can't get images drawn the right way, try to click
dataset @0 in the data tab(so that it highlighted).
However, plotting uses the appearance that you have in the GUI.
Therefore, if you want datapoints to be connected with lines
you have to check "line" box in the GUI. Also if you make 1 dataset and
add nr_of_lines functions, you can colour them. These colours will
remain the same on drawn images. In other words: make 1 dataset the
way you want it to look, click on the dataset @0 and then run the script.
||

-- CHANGE CONSTANTS BELOW!
-----
-- Constants, change them!
-- What region to use? Pixels before start and after endpoint are left out
start=435
endpoint=1679
-- What are system paths for input and output folder?
-- Folders have to exist beforehand.
input_path="/Users/jasper/repos/fityk-libs-spectra-script/Examples/387nm_Mo_example/Input/"
output_path="/Users/jasper/repos/fityk-libs-spectra-script/Examples/387nm_Mo_example/"
-- Change this if you want to use multiple instances of Fityk calculating
-- simultaneously using different inputs / different ranges.
-- MAKE SURE THERE AREN'T ERRORS IN THE INPUT DATA
-- (input columns: file nr;pre-amp;exposure time;nr of accumulations;gain;gate width;
-- additional multiplier)
input_info_name="Info.csv"
-- (input columns: file nr;sensitivity;additional multiplier)
input_sensitivity_name="Sensitivity.csv"
output_data_name="Output.txt"
-- Filename for stopscript. If this file isn't empty then code stops loop after
-- processing current experiment and outputting data.
stopscript_name="stopscript.txt"
-- What type of spectra files do you want to input?
file_end=".asc"
-- When importing text into spreadsheet filename (e.g. 13,5) may be
-- read as a float. Using different separator (e.g. 13,5) avoids losing
-- "decimal" zeros from the end of the value
separator=","
-- To plot or not to plot [true/false]?
plot=true
-- What are the plotting ranges? Use false to use automatic ranges
-- e.g. x_min=false x_max=500 y_min=0.5 y_max=false
x_min=start-(endpoint-start)/10
x_max=endpoint+(endpoint-start)/10
y_min=false
y_max=false
-- If peak is considered wide then how wide is it? -- rudimentary
guess_initial_gwidth=25
-- Should the peaks be considered wide? -- rudimentary
wide=false
-- What is the minimal line gwidth? This will be Voigt functions' lower bound.
minimal_gwidth=0.5
-- Do you want to stop for query for continuing after every file? [true/false]
stop=false
-- How much do you want to lower constant's upper bound according to equations
-- max=minimal_data_value+(median_data_value-minimal_data_value)*lower_constant
-- and
-- constant_value=(max+min)/2+(max-min)/2*sin(~angle)
-- or do you just want Fityk to guess constant height between min and median values?
-- If former then recommended range is [0,1], if latter then write lower_constant=false.
lower_constant=0.1
-- How many spectra lines are there? Script checks this nr of elements in the next lists.
-- This means lists may be larger but not smaller than this.
nr_of_lines=8
-- Whether to transform all values in line_positions according to shift_line_positions()?
transform=true
-- How to transform all values in line_positions?
function shift_line_positions(line_pos)
  for i=1,#line_pos do
    -- Write your equation here!
    --e.g: line_pos[i]=(0.16*line_pos[i]+639)*60-38768
    line_pos[i]=line_pos[i]
  end
  return line_pos
end
-- If using a line as Lorentzian (see use_as Lorentzian) then what are it's gwidth bounds?
-- You can experiment with one Voigt line Keeping FWHM constant if converting from normal
-- line gwidth
min_Lorentz_gwidth=5e-7
max_Lorentz_gwidth=5e-5
-- What lines (index, same as following line_positions) to write effectively as Lorentz,
-- locking shape=1e6. Shape actually shouldn't be bound [0:1] but [0:infinity]. The
-- problem is that since gwidth and shape aren't independent they get stuck in local
-- minimas (gwidth=10.2,shape=1 fits as good as gwidth=0.014,shape=1000). However shape=1
-- is half-Gaussian, half-Lorentzian but shape=1000 is almost pure Lorentzian. If you
-- don't want to use it, write use_as_Lorentzian=false
use_as_Lorentzian={1}
-- Where are spectra lines in pixels? (only the first nr_of_lines lines are used)
-- By convention in lua, the first index is 1 instead of 0
```

```

line_positions={441}
-- How far can the peak shift? This will bind line to its location +/- radius
-- defined here. Writing the value of the corresponding peak as -1 doesn't
-- use script bounds (uses the Fityk's default 30% domain).
-- 0 locks the line in place
line_center_domains={3}
-- Binds gwidths to given maximum gwidth. If corresponding gwidth
-- <=0 then doesn't bind line gwidth
max_line_gwidths={4}
-----
-- CHANGE CONSTANTS ABOVE!
-- Global variable initializations
-- I know it's a bad habit... now, a year after starting with the code
first_filenr=nil
last_filenr=nil
pre_amps=nil
exposures=nil
acc_nrs=nil
gains=nil
widths=nil
file_multipliers=nil
spectra_multiplier=nil
minimal_data_value=nil
median_data_value=nil
center_error=""
constant_error=nil
center_errors={}
gwidth_errors={}
shape_errors={}
height_errors={}
file_check=nil
experiment_check=nil
stopscript=false
-----
--Function declarations
-----
-- Deletes all variables
function delete_variables()
variables=F:get_variables()
for i=#variables-1,0,-1 do
F:execute("delete $"..variables[i].name)
end
end
-----
-- Deletes all functions for dataset
function delete_functions(dataset_i)
functions=F:get_components(dataset_i)
for function_index=#functions-1,0,-1 do
F:execute("delete %"..functions[function_index].name)
end
end
-----
-- Deletes dataset with given index, does NOT delete variables
function delete_dataset(dataset_i)
delete_functions(dataset_i)
-- Deletes the dataset
F:execute("delete @"..dataset_i)
end
-----
-- Deletes all datasets, functions and variables for clean sheet
-- equivalent to F:execute("reset")
function delete_all()
-- Deletes datasets
series_length=F:get_dataset_count()
for dataset_i=series_length-1,0,-1 do
F:execute("use @"..dataset_i)
delete_dataset(dataset_i)
end
delete_variables()
end
-----
-- Saves info file into separate arrays so that @0 is empty.
-- Loads info file for file-wise operations,
-- (columns: file nr;pre-amp;exposure time;nr of accumulations;gain;
-- gate width;additional multiplier)
-- Additionally loads sensitivity info file for point-wise operations
-- (columns: file nr;sensitivity;additional multiplier)
function load_info()
-- Loads data from file info file (file-wise correction)
F:execute("@+ < "..input_path..input_info_name..":1:2...:")
-- Pre amplification
pre_amp_data=F:get_data(0)
-- Length of info file
first_filenr=pre_amp_data[0].x
last_filenr=pre_amp_data[#pre_amp_data-1].x
-- Exposure times
exposures_data=F:get_data(1)
-- Nr. of accumulations
accumulations_data=F:get_data(2)
-- Gains
gains_data=F:get_data(3)
-- Gate widths
widths_data=F:get_data(4)
-- Additional multipliers
additional_file_multipliers=F:get_data(5)
-- Makes 6 arrays
pre_amps={}
exposures={}
accumulations={}
gains={}
widths={}
file_multipliers={}
-- Iterates over all rows for file-wise data and saves data into lua arrays
for row=0,#pre_amp_data-1 do
pre_amps[row]=pre_amp_data[row].y
exposures[row]=exposures_data[row].y
accumulations[row]=accumulations_data[row].y
gains[row]=gains_data[row].y
widths[row]=widths_data[row].y
file_multipliers[row]=additional_file_multipliers[row].y
end
end

```

```

end
-- Deletes info datasets
F:execute("reset")
-- Loads data from sensitivity info file (point-wise correction),
-- assumes that the first pixel is 0 like in the spectra
F:execute("@+ < ..input_path..input_sensitivity_name..":1:2:..:")
-- Sensitivity data
sensitivities=F:get_data(0)
-- Additional point-wise multiplier - for backup
additional_point_multipliers=F:get_data(1)
-- Makes an array
spectra_multiplier={}
-- Iterates over all rows for point-wise data and saves data into lua arrays
for row=0,#sensitivities-1,1 do
  spectra_multiplier[row]=sensitivities[row].y*additional_point_multipliers[row].y
end
-- Deletes info datasets
F:execute("reset")
-- Always uses only the first dataset (plotting hack).
F:execute("use@0")
end
-----
-- Initializes output file, change path if needed
function init_output()
file=io.open(output_path..output_data_name,"w")
io.output(file)
io.write("Experiment nr")
io.write("\tCHI^2")
io.write("\tDegrees of freedom")
io.write("\tConstant")
io.write("\tConstant error")
for i=1,nr_of_lines,1 do
  io.write("\tVoigt"..i.." height")
  io.write("\tVoigt"..i.." height error")
  io.write("\tVoigt"..i.." center")
  io.write("\tVoigt"..i.." center error")
  io.write("\tVoigt"..i.." gwidth")
  io.write("\tVoigt"..i.." gwidth error")
  io.write("\tVoigt"..i.." shape")
  io.write("\tVoigt"..i.." shape error")
  io.write("\tVoigt"..i.." Area")
  io.write("\tVoigt"..i.." FWHM")
  io.write("\tVoigt"..i.." GaussianFWHM")
  io.write("\tVoigt"..i.." LorentzianFWHM")
end
io.write("\n")
io.close(file)
end
-----
-- Data initialization before looping over datasets
function init_data1()
if experiment_check then
  -- Loads 1 experiment from file
  F:execute("@+ < ..input_path..file_index..file_end..":1:..(experiment_check+1)..":")
else
  -- Loads 1 file. Change path if needed
  F:execute("@+ < ..input_path..file_index..file_end..":1:2:..:")
end
-- Finds nr. of series in file
series_length=F:get_dataset_count()
end
-----
-- Data initialization while looping over datasets
function init_data2()
-- Loads data from info arrays for specific experiment file
-- exposure_time=exposures[file_index-first_filenr]
pre_amp=pre_amps[file_index-first_filenr]
nr_of_accumulations=accumulations[file_index-first_filenr]
gain=gains[file_index-first_filenr]
gate_width=widths[file_index-first_filenr]
additional_multiplier=file_multipliers[file_index-first_filenr]
-- Calculates the real gain of the signal (from experiments)
actual_gain=1.120270358187*math.exp(0.0019597049*gain)
-- Compiles a constant to divide current spectrum with it
multiplier=additional_multiplier/(pre_amp*gate_width*nr_of_accumulations*actual_gain)--/exposure_time
-- Multiplies dataset with experiment parameters
F:execute("Y=y*"..multiplier)
-- Multiplies points in dataset with sensitivity and additional point-wise multipliers.
-- Also does error catching in case input sensitivity has nil values.
for row=0,#spectra_multiplier,1 do
  status, err = pcall(function()
    F:execute("Y["..row.."]=y["..row.."]*"..spectra_multiplier[row])
  end)
  if status == false then
    print("Error: " .. err)
  end
end
-- Cuts out the edges of the spectra
F:execute("@0: A= a and not (-1 < x and x < ..start..)")
F:execute("@0: A= a and not ( "..endpoint.." < x and x < 2050)")
end
-----
-- Subroutine for guess_parameter_constructor() and get_errors()
-- Checks whether current line index is in use_as_Lorentzian array
function is_Lorentzian(linenr)
  for i=1,#use_as_Lorentzian do
    if use_as_Lorentzian[i]==linenr then
      return true
    end
  end
  return false
end
-----
-- Subroutine for fit_functions()
-- Constructs string for parameters to be used with "guess Voigt"
function guess_parameter_constructor(linenr)
  local paramefers="(center="
  -- Center
  if line_center_domains[linenr]==0 then
    -- Center is locked variable

```

```

parameters=parameters..line_positions[lineNr]
elseif line_center_domains[lineNr]<0 then
-- Center is simple variable
parameters=parameters.."~"..line_positions[lineNr]
else
-- Angle variable
F:execute("$center"..dataset_index.." "..lineNr.."=-0")
-- Center is inside given domain e.g it's a compound variable
-- center=line_position+domain*sin(~angle)
parameters=parameters..line_positions[lineNr].."+"..
line_center_domains[lineNr].."*sin($center"..dataset_index.." "..lineNr.."")
end
-- gwidth angle variable, starts from 3pi/2 so that sin is minimal
F:execute("$gwidth"..dataset_index.." "..lineNr.."=-4.712")
-- If this line should be considered Lorentzian, then locks shape as 1e6 and leaves
-- gwidth unbound
if use_as_Lorentzian and is_Lorentzian(lineNr) then
-- shape
parameters=parameters.." ,shape=1e6"
-- gwidth
-- gwidth=max_width+(max_width-min_width)/2*(sin(~angle)-1)
parameters=parameters.." ,gwidth="..max_Lorentz_gwidth.."+"..
((max_Lorentz_gwidth-min_Lorentz_gwidth)/2).."*sin($gwidth"..
dataset_index.." "..lineNr.." -1)"
else
-- shape
-- Angle variable (3pi/2)
F:execute("$shape"..dataset_index.." "..lineNr.."=-0")
-- shape=0.5+0.5*sin(~angle)(binds if from 0 to 1)
parameters=parameters.." ,shape=0.5+0.5*sin($shape"..dataset_index.." "..lineNr.."")
-- gwidth
if max_line_gwidths[lineNr]>0 then
-- If there's substantial line broadening, guess wider functions
if wide then
-- gwidth=initial_gwidth+(initial_gwidth-min_gwidth)/2*(sin(~angle)-1)
parameters=parameters.." ,gwidth="..guess_initial_gwidth.."+"..
((guess_initial_gwidth-minimal_gwidth)/2).."*sin($gwidth"..
dataset_index.." "..lineNr.." -1)"
else
-- gwidth=max_width+(max_width-min_width)/2*(sin(~angle)-1)
parameters=parameters.." ,gwidth="..max_line_gwidths[lineNr].."+"..
((max_line_gwidths[lineNr]-minimal_gwidth)/2).."*sin($gwidth"..
dataset_index.." "..lineNr.." -1)"
end
end
end
-- Maximum data value
F:execute("$max_data_value=max(y if (x>"..start.." and x<"..endpoint..""))")
max_data_value=F:get_variable("max_data_value"):value()
-- Forces height to be positive
F:execute("$height_variable"..dataset_index.." "..lineNr.."=-"..max_data_value)
-- height=abs(height_variable)
parameters=parameters.." ,height=abs($height_variable"..dataset_index.." "..lineNr.."")
parameters=parameters.."")
return parameters
end
-----
-- Line fitting for 1 constant and nr_of_lines Voigt profiles
function fit_functions()
-- Constant tries to account for wide H-line. The constant is bound between minimal data value
-- and median data value. Otherwise constant is fitted too high because of wide H-line.
-- Lowest constant bound
F:execute("$min_data_value=min(y if (x>"..start.." and x<"..endpoint..""))")
minimal_data_value=F:get_variable("min_data_value"):value()
if minimal_data_value<0 then minimal_data_value=0 end
-- Highest constant bound
F:execute("$median_data_value=centile(50, y if (x>"..start.." and x<"..endpoint..""))")
median_data_value=F:get_variable("median_data_value"):value()
if median_data_value<0 then median_data_value=0 end
-- Constant angle variable
F:execute("$constant"..dataset_index.."=-0")
-- if user wants then constant gets a value between certain relative value and
-- minimal data value
if lower_constant then
max_constant_value=minimal_data_value+(median_data_value-minimal_data_value)*lower_constant
-- constant=(max+min)/2+(max-min)/2*sin(~angle)
constant_parameters=((max_constant_value+minimal_data_value)/2).."+"..
((max_constant_value-minimal_data_value)/2).."*sin($constant"..dataset_index.."")
else
-- constant=(median+min)/2+(median-min)/2*sin(~angle)
constant_parameters=((median_data_value+minimal_data_value)/2).."+"..
((median_data_value-minimal_data_value)/2).."*sin($constant"..dataset_index.."")
end
F:execute("guess Constant(a="..constant_parameters.."")")
-- Iterates over lines
for lineNr=1,nr_of_lines,1 do
-- Globalizes lineNr from for loop for variable naming
line_index=lineNr
guess_parameters=guess_parameter_constructor(line_index)
-- Possible error catching (if peak outside of the range)
status, err = pcall(function() F:execute("guess Voigt"..guess_parameters) end)
-- Catch error
if (not status) then
-- Make dummy function for maintaining indexing
F:execute("guess Voigt (center="..line_positions[lineNr].." ,height=0)")
print("Error: " .. err)
end
end
-- Double fitting for against possible getting stuck in local minima
F:execute("@0: fit")
F:execute("@0: fit")
print("Experiment: "..file_index.separator..dataset_index)
end
-----
-- Saves line parameters' errors. It gets errors from $ variable.parameter.error.
-- I've concluded that this value is the standard error for that parameter.
function get_errors()
-- y=a+b*sin(angle) => y_error=d_y/d_angle * angle_error
-- y_error=b*cos(angle)*angle_error

```

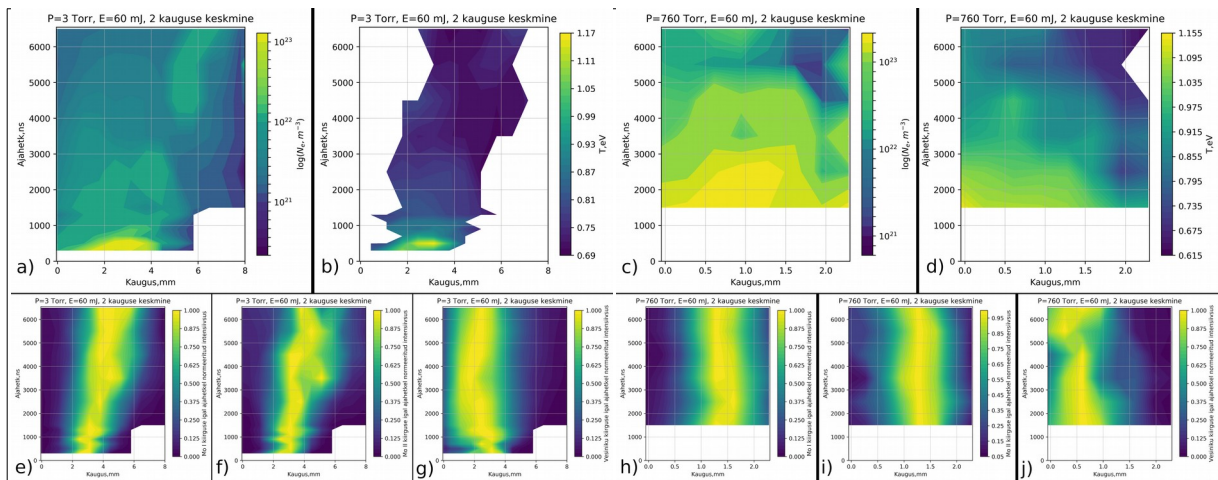


```

end
-----
-- Draws a plot of the dataset @0 and all it's functions the way
-- it's rendered on the GUI
function plot_functions()
-- Constructs plot command with correct ranges
plot_command="plot ["
if x_min then plot_command=plot_command..x_min end
plot_command=plot_command..":"
if x_max then plot_command=plot_command..x_max end
plot_command=plot_command.."]]"
if y_min then plot_command=plot_command..y_min end
plot_command=plot_command..":"
if y_max then plot_command=plot_command..y_max end
plot_command=plot_command.."|@0 >> "..output_path..file_index..separator..dataset_index.."png"
-- Draws an image from data and functions and saves it to output folder
F:execute(plot_command)
end
-----
-- MAIN PROGRAM
-- Loads data from files into memory, finds defined peaks, fits them,
-- exports the data and plots the graphs.
-- Shifts all line positions according to user defined equation
if transform then
line_positions=shift_line_positions(line_positions)
end
-- Cleans Fityk-side from everything. Equivalent to delete_all().
F:execute("reset")
-- Asks whether to overwrite and start from scratch or just append
answer=F:input("Instead of overwriting, append to the output file? [y/n]")
if answer=='n' then
init_output()
end
-- Asks whether to use 1 experiment mode (good for debugging or line finding)
answer=F:input("Manually check 1 file? [y/n]")
if answer=='y' then
file_check=F:input("Number of file: ")
experiment_check=F:input("Experiment number in the series: ")
end
-- Loads info and sensitivity into LUA arrays
load_info()
-- Iterates over files
for n=first_filenr,last_filenr,1 do
-- Globalizes the for loop index and checks whether to view 1 file
if file_check then
file_index=file_check
else
file_index=n
end
-- Loads all spectra from file (or 1 spectra if using 1 experiment mode)
init_data1()
-- Loops over datasets from file.
for m=1,series_length,1 do
-- Check whether user wants to stop the script while it's still running
stopfile=io.open(input_path..stopscript_name,"r")
io.input(stopfile)
content=io.read()
io.close(stopfile)
if content then
stopscript=true
print("Stopping the script since "..stopscript_name.." isn't empty")
break
end
-- Globalizes the for loop index
dataset_index=m
-- Processes spectra with info and sensitivity data
init_data2()
-- Generates and fits functions
fit_functions()
-- Finds dataset functions
functions=F:get_components(0)
-- Saves functions' errors into arrays
get_errors()
-- if using 1 experiment view then writes dataset index as the number for output
if experiment_check then
dataset_index=experiment_check
end
-- Writes data into output file
write_output()
-- Plots current dataset with functions
if plot then plot_functions() end
if not experiment_check then
delete_dataset(0)
-- Deletes all variables. This wasn't done with deleting functions and
-- it kept hogging resources. Now long processes take c.a 60x less time
delete_variables()
end
print("Experiment: "..file_index..separator..dataset_index.." done.")
end
-- Stop the loop if using 1 experiment view or user wants to stop the script
if file_check or stopscript then
break
end
print("File nr "..file_index.." done.")
-- Stop at current file for debugging
if stop then
answer=F:input("Stop at file '..file_index..'? [y/n]")
if answer=='y' then
break
end
end
-- Resets all Fityk-side info (not LUA-side, that holds all necessary info)
F:execute("reset")
end

```

## Lisa 4. Intensiivsuste, temperatuuri ja elektronide tiheduse jaotus



Joonis 17. Soojuskaart-graafikud 3 a), b), e)-g) ja 760 Torr c), d), h)-j) rõhul saadud bakalaureusetöö katsete põhjal, kus oli näha plasmatomp tervikuna (vt. ka Joonis 12). Graafikutel on elektronide tihedus a) ja c), temperatuur b) ja d), ning Mo I e) ja h), Mo II f) ja i), H g) ja j) intensiivsused keskmistatuna üle kahe kauguse. Intensiivsused e)-j) on normeeritud igal ajahetkel eraldi. Valge piirkond tähistab punkte, mille kohta pole infot kas nõrga signaali või väga väära tulemuse pärast.  $T$  ja  $n_e$  graafikutel tuleb arvestada, et  $n_e$  polnud usaldusväärne asukohas, kus vesiniku kiirgus oli nõrk ja kust lähtus Mo I ja Mo II kiirgus. S.t  $T$  ja  $n_e$  graafikutel pole usaldusväärne ülemine parempoolne nurk (keskmehiline ajahetk ja keskmine-suur kaugus märklauast).

# Summary

## **Spatial and temporal distribution of temperature and electron density in laser-induced plasma plume**

In this work I registered spectra of radiation originating from plasma induced from molybdenum target with minor hydrogen content using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). I registered the spectra perpendicular to the movement of plasma plume with four argon environment pressures (0.01 to 760 Torr) and four laser pulse energies (5 to 21  $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) at different delay times (200 ns to 6  $\mu\text{s}$ ) and distances (up to 8 mm) from the target.

In order to process the spectra I wrote multiple programs which separated spectral lines from the spectra and calculated electron density and temperature. The first program was a script for line deconvolution program Fityk which I shared in Fityk forum [21] (see appendix 3). I calculated electron density using hydrogen line width (see eq. (6)) and both electron density and temperature using Saha-Boltzmann diagram. Moreover, I compared Boltzmann diagram (see eq. (8)) and three Saha-Boltzmann diagram methods (see eq. (13), (17), (20) and fig. 3, 10).

Electron density which was calculated from Saha-Boltzmann diagram's regression was unusable because the regression depended weakly on electron density and therefore electron density varied in large range.

Boltzmann diagram proved useless because of large errors in spectral line areas or database values. The three Saha-Boltzmann diagram methods were identical if I supplied electron density as a fixed input parameter. However, if electron density was unknown then "division method" (17) proved to be better than "non-smooth" method (20). "Standard" method (13) was identical with "non-smooth" method but needed a prior knowledge of electron density. Saha-Boltzmann diagram gave a reasonable estimate to temperature (median error throughout all experiments was 0.06 eV) even without prior knowledge of the electron density.

Line intensities were higher, but the speed of expansion and movement of the plasma plume and signal to noise ratio were lower at higher gas environment pressure. Ablation, the speed of expansion and movement of the plasma plume and signal to noise ratio were higher at higher laser pulse energy. Electron density and temperature were higher at higher gas environment pressure and higher laser pulse energy. Electron density and temperature decreased as time

passed and had maximum values in the center of the plume and on the edge of the plume closest to the target whence most of hydrogen radiation originated regardless of used pressure and laser pulse energy.

Both in space and relative to the dimensions of the plume, electron density and temperature decreased faster with increasing gas environment pressure and decreased fastest with medium laser pulse energy. Electron density decreased faster temporally with higher gas environment pressure and laser pulse energy. Temperature decreased faster with smaller laser pulse energy and decreased fastest with medium gas environment pressure.

Considering criteria (3), (4) and (5) the local thermodynamic equilibrium (LTE) was fulfilled partially in few experiments. At higher gas environment pressure McWhirter criterion (3) is fulfilled better, however criteria (4) and (5) are fulfilled less since electron density and temperature change at a faster rate both spacially and temporally. Considering the results, LTE isn't fully fulfilled anywhere in time nor space because for hydrogen temporal equilibrium is achieved only at the end of the lifetime of the plasma plume (around 100  $\mu$ s).

All in all one should carefully consider the conditions under which to carry out experiments for measuring the amount of hydrogen isotopes. In order to best fulfill LTE it's best to use medium gas environment pressure (100 Torr) and high laser pulse energy. LTE is most fulfilled at long (after 4  $\mu$ s) or very short (before 600 ns) delay times on the edge of the plume closest to the target whence most of hydrogen radiation originates. It should be noted that hydrogen's, molybdenum's neutral atom and molybdenum's ion radiations originate from different regions in space which is why shorter delay times are preferred. At short delay times the plume hasn't expanded much and different radiations originate from closer regions in space.

# Tänuavaldused

Ma tänan õppejõudusid, kes mind on harinud ja õpetanud ning Heikki Junnineni, kellelt õppisin aine “Andmetöötlus ja teadusarvutused” projektis faktoranalüüsi kohta. Väga suur tänu ka mu juhendajatele Indrek Jõgile ja Peeter Parisele, kes meisterlikult mind magistritöös suunasid ja väsimatult tehtu kohta tagasisidet andsid.

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

Mina, Jasper Ristkok,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose “Laserindutseeritud plasma temperatuuri ja elektronide tiheduse karakteriseerimine ruumis ning ajas”, mille juhendajad on Indrek Jõgi ja Peeter Paris, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Jasper Ristkok

31.05.2021