



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**OPRAVA KLÍNOVITOSTI VZORKŮ PRO MĚŘENÍ V
LASEROVÉ SPEKTROSKOPII**

WEDGEWISE CORRECTION FOR LASER SPECTROSCOPY MEASUREMENTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Štěpán Schiffer

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jakub Klus

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Štěpán Schiffer**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Jakub Klus**
Akademický rok: 2015/16

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

Oprava klínovitosti vzorků pro měření v laserové spektroskopii

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

V problematice laserem indukované spektroskopie plazmatu (LIBS) je jedním z důležitých faktorů ovlivňujících kvalitu měření vzdálenost mezi povrchem vzorku a fokusační optikou. Pomocí LIBS a moderní instrumentace lze naměřit rozsáhlé chemické mapy s velkým prostorovým rozlišením, kvalita těchto map je však často závislá na rovinnosti vzorku. Cílem této práce je vytvořit postup, kterým bude možné kompenzovat vliv klínovitosti studovaného vzorku na kvalitu chemických map vytvářených užitím LIBS.

Cíle bakalářské práce:

Nejdříve se student seznámí s instrumentací používanou v laboratoři laserové spektroskopie. Dále naváže teoretickým studiem metody LIBS a faktory, které ovlivňují kvalitu výsledků. Po teoretickém seznámení se s metodou LIBS naváže literární rešerše na téma proměnných ovlivňujících LIBS měření. Závěrem by měl student navrhnout nový způsob kompenzace klínovitosti vzorků a experimentálně ověřit jeho účinnost.

Seznam literatury:

MIZIOLEK, Andrzej W.; PALLESCHI, Vincenzo; SCHECHTER, Israel (ed.). Laser induced breakdown spectroscopy. Cambridge University Press, 2006.

HAHN, David W.; OMENETTO, Nicolás. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma–particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community. Applied spectroscopy, 2010, 64.12: 335A-366A.

ASHRAFKHANI, Behnam; BAHREINI, Maryam; TAVASSOLI, Seyed Hassan. Repeatability improvement of laser-induced breakdown spectroscopy using an auto-focus system. Optics and Spectroscopy, 2015, 118.5: 841-846.

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

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Jednou z oblastí využití metody LIBS je tvorba chemických map zkoumaných vzorků. Významný vliv na přesnost měření touto metodou má vzdálenost mezi čočkou a povrchem vzorku. U klínovitých vzorků se tato vzdálenost v průběhu experimentu mění a výrazně tak snižuje kvalitu vytvořených chemických map. V této bakalářské práci je navržena a experimentálně ověřena metoda, kterou je možné klínovitost vzorku kompenzovat.

Součástí práce je popis teoretických základů laserové spektroskopie a přehled některých proměnných ovlivňujících výsledky LIBS experimentu. Hlavní částí je návrh algoritmu pro kompenzaci klínovitosti vzorků. Závěrem práce jsou výsledky měření s použitím navržené metody.

Abstract

One of the areas where LIBS is used is the creation of chemical maps of studied samples. Measurements made by this method are significantly influenced by the lens to sample distance. At the wedge-shaped samples this distance is changing during the measurement which decreases the quality of the chemical maps created. In this bachelor's thesis a method of wedge-shaped correction is proposed and experimentally verified.

A part of this thesis is a description of basics of laser spectroscopy and a summary of some variables influencing the LIBS experiment. The main part of the thesis is a proposal of wedge-shaped correction algorithm. At the end the results of measurement with the use of the proposed method are presented.

Klíčová slova

LIBS, spektrometrie, klínovitý vzorek, geometrie vzorku

Keywords

LIBS, spectrometry, wedge-shaped sample, sample geometry

SCHIFFER, Š. *Oprava klínovitosti vzorků pro měření v laserové spektroskopii*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 39 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jakub Klus.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Jakuba Kluse a s použitím literatury uvedené v seznamu zdrojů.

Poděkování:

Děkuji vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Jakubu Klusovi za jeho cenné rady a asistenci v laboratoři. Poděkování patří také rodičům za jejich podporu při studiu.

Obsah

Úvod	3
1 Seznámení s metodou LIBS	4
1.1 Stručná charakteristika metody LIBS	4
1.2 Základní komponenty aparatury pro LIBS experiment	4
1.2.1 Laser	4
1.2.2 Fokusační a sběrná optika	5
1.2.3 Spektrometr	6
1.2.4 Detektor	6
1.3 Mechanismy vzniku plazmatu	8
1.4 Plazma	8
1.5 Vývoj plazmatu a časově rozlišené měření	9
1.6 Vyhodnocení měření LIBS	10
1.7 Výhody a nevýhody měření pomocí LIBS	11
1.8 Využití LIBS a její modifikace	12
2 Faktory ovlivňující kvalitu měření	13
2.1 Vzdálenost mezi čočkou a vzorkem	13
2.2 Úhel dopadu laserového svazku na vzorek	15
2.3 Vliv počtu akumulovaných laserových pulzů	17
2.4 Zpoždění detektoru (Gate delay)	18
2.5 Energie a plošná hustota výkonu laseru	18
2.6 Chemické složení a tlak okolní atmosféry	19
3 Klínovitost a její kompenzace	22
3.1 Vliv klínovitosti na měření	22
3.2 Popis metody pro kompenzaci klínovitosti	22
4 Experimentální ověření navržené metody	24
4.1 Popis aparatury	24
4.2 Nastavení aparatury	24
4.3 Provedení experimentu	26
4.3.1 Kompenzace průměrnou výškou	26
4.3.2 Kompenzace algoritmem	26
5 Vyhodnocení experimentu	28
5.1 Volba spektrální čáry	28

5.2	Vyhodnocení výsledků na základě průměrné intenzity a celkové RSD	28
5.3	Vyhodnocení výsledků na základě grafů průměrné intenzity a RSD	29
5.4	Vyhodnocení výsledků na základě četností intenzit.....	32
6	Závěr	34
	Seznam použitých zdrojů	36
	Seznam použitých symbolů a zkratk	38

Úvod

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) je nedestruktivní metoda sloužící k analýze složení vzorku. LIBS je jedinou metodou, která je vhodná pro zkoumání vzorků ve všech skupenstvích a v jakémkoli prostředí. Současně poskytuje i řadu dalších výhod, mezi které patří i jednoduché a časově nenáročné měření. Díky svým četným výhodám má LIBS hojné zastoupení v různých oblastech vědy i průmyslu – od analýzy kovů nebo zkoumání částí rostlin až po nasazení v kosmu v rámci programů NASA.

Na přesnost metody však má vliv řada proměnných. V úvodních kapitolách bakalářské práce je proto kromě seznámení s metodou LIBS věnována pozornost právě jim. U vzorků v pevném skupenství je velmi podstatným faktorem ovlivňujícím LIBS experiment geometrie jejich povrchu. Konkrétním případem geometrie povrchu zkoumaného vzorku je klínovitost, která může být zapříčiněna např. jeho nepřesným seříznutím. Hlavním dopadem, který má klínovitost na výsledky experimentu, je snížení kvality získaných dat a omezení rozsahu oblasti, v níž může být měření provedeno. Cílem této práce je navrhnout způsob, kterým by se nepřesnosti způsobené klínovitostí vzorku daly kompenzovat a následně ověřit jeho funkčnost pomocí experimentu.

Součástí práce je, kromě teoretického úvodu do problematiky metody LIBS, také vysvětlení algoritmu použitého pro kompenzaci klínovitosti, popis experimentu a jeho následné vyhodnocení. Realizace výpočtů a vyhodnocení experimentu byly provedeny v programu Matlab.

1 Seznámení s metodou LIBS

1.1 Stručná charakteristika metody LIBS

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu, označovaná zkratkou LIBS (podle svého anglického názvu laser-induced breakdown spectroscopy) je poměrně nová, zato však rychle se rozvíjející metoda sloužící ke stanovení prvkového složení zkoumaného vzorku. Metoda je založená na principech atomové emisní spektroskopie (AES), které jsou základem i řady dalších metod, (např. ICP, DCP, MIP¹). Mezi nimi je LIBS, díky svým mnohým výhodám (viz kapitola 1.7) a velké rozmanitosti aplikací, ve kterých se dá využít, pravděpodobně nejvšestrannější [1–5]. Při atomové emisní spektroskopii je nejprve část analyzovaného vzorku vaporizována a atomizována, čímž jsou získány volné elementární částice (atomy a ionty). Tyto částice jsou následně excitovány, a v důsledku přechodu excitovaných elektronů do původních energiových hladin v atomovém obalu dochází k emisi záření, které je charakteristické pro každý prvek. Cílem atomové emisní spektroskopie je analýza takto vyzařovaného spektra rozkladem na jednotlivé vlnové délky.

V případě metody LIBS je zdrojem záření laserem vybuzené plazma. Na povrch vzorku je přiveden fokusovaný laserový svazek o vysoké plošné hustotě výkonu (řádově $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Laserový pulz (o délce $\sim\text{fs}-\mu\text{s}$) část vzorku ohřeje natolik, že dojde k odpaření a následné atomizaci, excitaci a ionizaci malého množství materiálu (v řádech $\text{ng}-\mu\text{g}$), což vede ke vzniku zářícího mikroplazmatu. Záření mikroplazmatu je nejprve sběrnou soustavou přivedeno do spektrometru, kde je rozloženo podle vlnové délky, a poté zaznamenáno na detektor. Obdržená data jsou zpracována pomocí počítačového softwaru [1–3, 6]. Základní schéma aparatury pro měření metodou LIBS je na Obr. 1.

1.2 Základní komponenty aparatury pro LIBS experiment

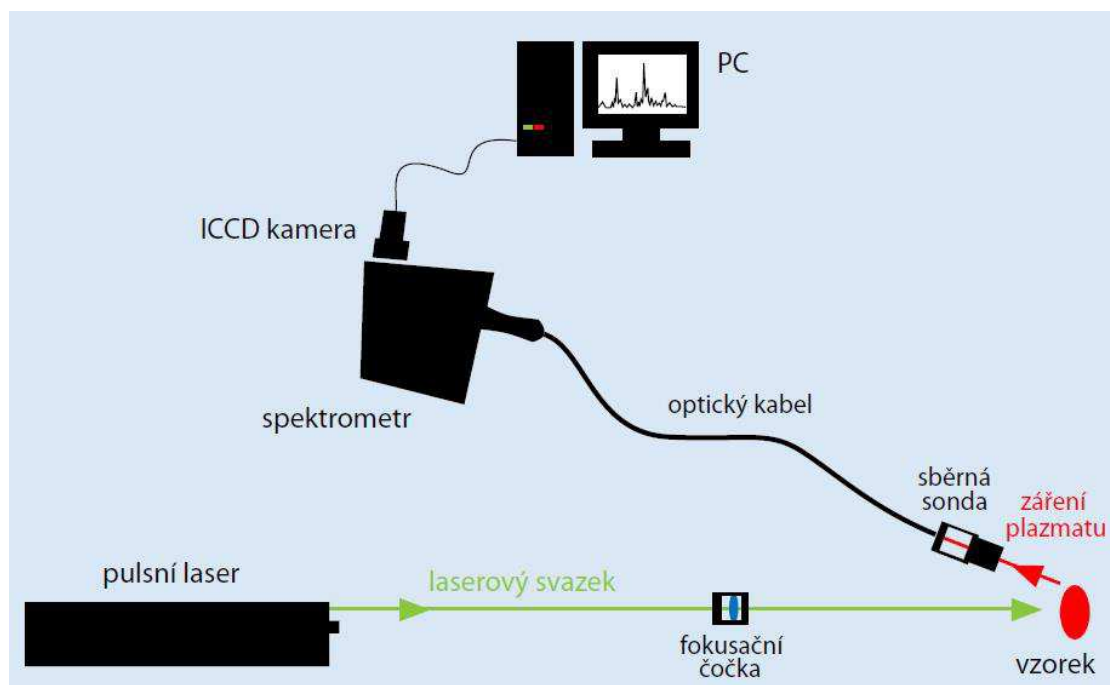
Sestava používaná pro LIBS experiment se skládá z několika základních komponent: pulzního laseru, fokusační optiky, sběrné optiky, spektrometru a na něm instalovaného detektoru. Pro přesná měření jsou vlastnosti jednotlivých zařízení a jejich správná kalibrace velmi podstatné [6].

1.2.1 Laser

V LIBS aparatuře se nejčastěji setkáme s pulzními pevnolátkovými lasery, méně často pak s plynovými (CO_2 nebo excimerovými). Důležitými parametry laseru pro použití v LIBS jsou zejména energie pulzu, jeho délka a dosažitelná frekvence opakování. V některých případech může být podstatná také vlnová délka laserového svazku. Vzhledem k těmto požadavkům a díky své dostupnosti a spolehlivosti se běžně používají Nd:YAG lasery. Ty patří mezi pevnolátkové lasery a jako aktivní prostředí užívají neodymem dopovaný krystal yttrium aluminium granátu [2, 3, 6, 7]. Délka pulzu Nd:YAG laserů se pohybuje v řádech ns–fs a fundamentální vlnová délka jimi poskytovaného záření je 1064 nm, tedy v oblasti infračerveného záření. Pomocí nelineárních krystalů, tzv. „second harmonic generator“, však

¹ ICP (inductively coupled plasma) – indukčně vázané plazma, DCP (direct coupled plasma) – stejnosměrně vázané plazma, MIP (microwave-induced plasma) – mikrovlnně indukčně vázané plazma.

může být násobena na vyšší frekvence, tj. kratší vlnové délky (532 nm, 355 nm, 266 nm a 213 nm). Nevýhodou užití nelineárních krystalů je snížení energie výstupního svazku. V případě měření LIBS na vzorcích vodných roztoků tento jev však nepřevyšuje absorpci infračerveného záření vodou.



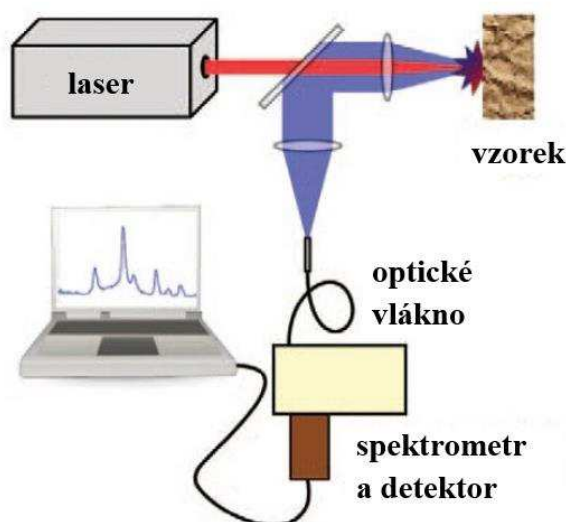
Obr. 1 Zjednodušené schéma LIBS aparatury. Převzato z [6].

1.2.2 Fokusační a sběrná optika

Úkolem fokusační optiky je zaostření a přivedení laserového paprsku na vzorek. To může být realizováno jednoduchou čočkou, zrcadlem, případně objektivem nebo optickým vláknem, podle aparatury a způsobu použití [6]. Přesnost zaostření významně ovlivňuje výsledky měření, zvláště prostorové rozlišení.

Sběrná optika slouží k přenosu plazmatem emitovaného záření do spektrometru. Sběr záření může být proveden shora ze směru laseru (kolineární uspořádání), nebo pod úhlem. V případě sběru pod úhlem stačí k přenosu i použití jednoduché čočky. Příklad tohoto typu uspořádání je na Obr. 1.

Při kolineárním uspořádání bývá často použita kombinace čočky a zrcadla s malým otvorem nebo dichroické zrcadlo. Funkce dichroického zrcadla spočívá v tom, že záření některých vlnových délek propouští a některých odráží. Musí tedy splňovat vysokou propustnost pro rozsah vlnových délek spektrometru a vysokou odrazivost pro vlnovou délku laseru, popřípadě opačně, podle sestavení aparatury. Možné kolineární uspořádání sběrné optiky je zobrazeno na Obr. 2. Stejně jako v případě fokusační optiky může být i pro přenos záření do spektrometru použito optické vlákno nebo teleskop pro měření na větší vzdálenost [6, 7].



Obr. 2 Schematické znázornění sběrné a fokusační optiky v metodě LIBS s použitím zrcadla s otvorem, případně dichroického zrcadla. Převzato a upraveno z [4].

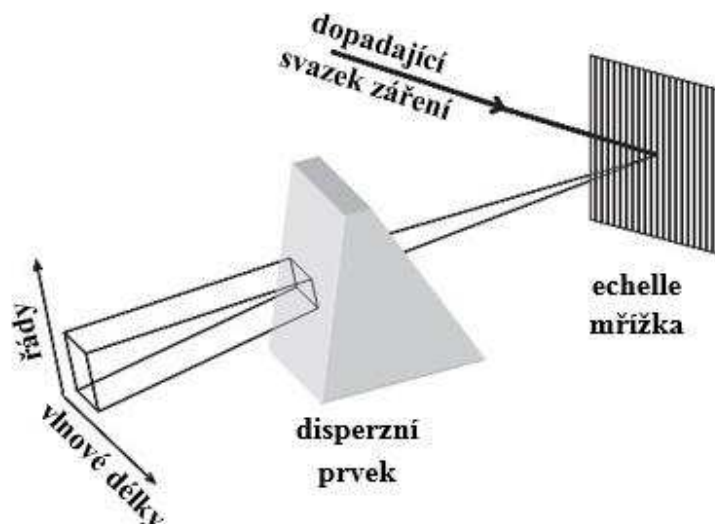
1.2.3 Spektrometr

Úlohou spektrometru v sestavě je rozdělení záření mikroplazmatu na jednotlivé vlnové délky, aby mohlo být zaznamenáno detektorem. Podstatnými vlastnostmi spektrometru jsou jeho rozlišení a rozsah vlnových délek zachytitelného spektra. Nejběžnějším způsobem, jak rozdělit světlo na jednotlivé vlnové délky, je difrakční mřížka, která je základní komponentou většiny dnes používaných spektrometrů. Zvláště v minulosti byly pro spektroskopii laserem buzeného plazmatu hojně používány spektrometry založené na různém uspořádání difrakčních mřížek, čoček a zrcadel, z nichž asi nejznámější jsou uspořádání typu Czerny-Turner a Paschen Runge. Tyto spektrometry ale nedokážou současně pokrýt dostatečně rozsáhlé spektrum vlnových délek a poskytnout vysoké rozlišení. Toto omezení vede buď ke snížení schopnosti detekce větší škály prvků, nebo způsobuje překrývání některých spektrálních čar a v důsledku toho i problémy s rozpoznáním některých prvků.

V posledních letech se pro LIBS měření používá stále častěji spektrometr typu echelle, který pokryje velký rozsah vlnových délek a zároveň poskytuje i dobré rozlišení. Spektrometry tohoto typu obsahují difrakční mřížku s drážkami a disperzní prvek, kterým bývá další mřížka nebo optický hranol. K disperzi zde dochází ve dvou osách, čemuž musí být přizpůsoben i detektor. Moderní spektrometry echelle mají vysokou difrakční účinnost a dobré rozlišení pro celý rozsah měřitelných vlnových délek [6, 7]. Zjednodušené zobrazení dvourozměrné disperze echelle spektrometru je znázorněno na Obr. 3.

1.2.4 Detektor

Na spektrometr je umístěn detektor, jehož úkolem je zaznamenání intenzity záření jednotlivých vlnových délek. Hlavními požadovanými vlastnostmi detektoru pro LIBS experiment jsou kromě dobré citlivosti také vysoká rychlost přepínání mezi stavy zapnuto/vypnuto pro časově rozlišené snímání a možnost synchronizace s laserovými pulzy.



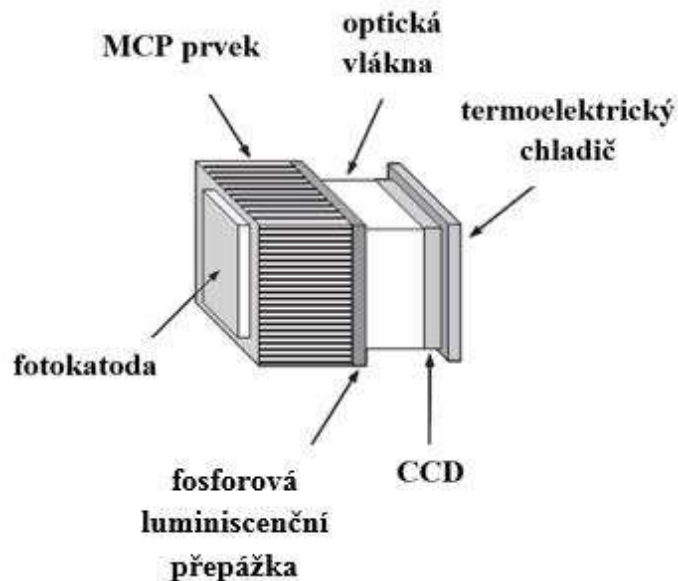
Obr. 3 Zobrazení dvourozměrné disperze echelle spektrometru. Převzato a upraveno z [7].

Dříve patřily k hojně zastoupeným detektorům fotonásobiče (PMT – photomultiplier tubes) a fotodiody (PD – photodiodes), které mají pouze jeden senzor na zařízení. Dnes se však používají již jen zřídka. Jejich výhodou je ale velká citlivost v oblasti viditelného světla a vysoká rychlost poskytování informace o zaznamenaném záření, proto se hodí pro některé specifické aplikace.

V současné době se v atomové spektroskopii nejčastěji setkáme s pevnolátkovými polovodičovými detektory, které obsahují kombinaci několika senzorů (pixelů), umožňující pořízení emisních čar širokého spektra vlnových délek. Při dopadu záření (fotonů) na detektor dochází v polovodiči k excitaci elektronů způsobující zvýšení jeho vodivosti. Konkrétně se jedná o lineární uspořádání fotodiod (PDA – photodiode arrays) nebo CCD čipy (charge coupled devices), které jsou složeny z několika senzorů v lineárním nebo 2D uspořádání (CCD kamery). Lineární konfigurace senzorů bývají použity ve spojení s klasickými mřížkovými spektrometry, zatímco CCD kamery zejména se spektrometry typu echelle. Velkou výhodou těchto detektorů je možnost současného použití se zesilovací trubicí² (image intensifier tube), jejíž součástí je MCP prvek (microchannel plate). Ten zvyšuje citlivost detektoru a otevíráním a zavíráním hradla umožňuje časově rozlišené snímání. Fotodiody a CCD čipy s takto zvýšenou citlivostí bývají označovány IPDA (intensified photodiode arrays) a ICCD (intensified charge coupled device). Vyobrazení ICCD kamery a jejích částí je na Obr. 4.

Citlivost detektoru může být zlepšena také scintilačním povlakem zvyšujícím citlivost v oblasti UV záření (převádí UV záření do viditelného spektra). Další možností je použití EMCCD kamery (electron-multiplying CCD). Zde je zesílení záření zajištěno násobičem elektronů, který využívá nárazové ionizace [2, 3, 6–8].

² Zesilovací trubice se skládá z fotokatody, MCP prvku (microchannel plate) a fosforové luminiscenční přepážky a podstatně zvyšuje intenzitu záření. To nejprve dopadá na fotokatodu, ze které uvolní elektrony. Ty jsou elektrickým polem urychleny a v kanálcích MCP dochází vlivem kolizí se stěnami k vytržení dalších elektronů, čímž se zvýší jejich počet. Po dopadu na fosforovou přepážku dochází k emitování zesíleného záření.



Obr. 4 Jednotlivé části ICCD kamery. Převzato a upraveno z [7].

1.3 Mechanismy vzniku plazmatu

Iniciátorem laserem buzeného plazmatu je laserový pulz, jehož délka se pohybuje v rozmezí fs– μ s, a proto i celý proces vzniku plazmatu probíhá během velmi krátké doby. Přesto jej můžeme rozdělit do několika fází.

Po dopadu laserového svazku na vzorek dochází nejprve k **zahřívání** (jako důsledek přijaté energie vlivem pohlcování proudu fotonů), a následnému **tavení**. Plošná hustota výkonu laserového svazku se běžně pohybuje v řádech $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Z toho důvodu je velká i rychlost zahřívání povrchu vzorku (řádově asi $10^{10} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$).

Další fází je tzv. **ablace**, což je **odpaření** materiálu a rozrušení chemických vazeb v molekulách, které má za následek vznik volných atomů a iontů (**atomizace**). Z důvodu vysokých teplot, mnohokrát vyšších než je teplota varu všech přítomných látek, dochází k ablaci prakticky okamžitě a ve většině případů je zaručeno, že poměr zastoupení jednotlivých prvků v plazmatu bude stejný jako v odpařené části vzorku.

Pokud ablatované prvky dále přijímají energii v podobě laserového záření, mohou být **excitovány** a při návratu do původního stavu emitují elektromagnetické záření. Nárůst energie je také způsoben multifotonovými procesy a lavinovou ionizací, které blíže popisují např. v [1, 2, 5–7]. Díky těmto jevům může dojít k **průrazu atmosféry**, který bývá definován jako okamžik, kdy se plazma stává viditelným. Rozměry vzniklého plazmatu se pohybují v řádech milimetrů a je viditelné pouhým okem [5, 6].

1.4 Plazma

Plazma, které někdy bývá označováno jako „čtvrté skupenství látky“, má formu ionizovaného plynu. Nicméně ne každý ionizovaný plyn je plazmatem. O plazmatu hovoříme, obsahuje-li tento plyn volné nosiče náboje a vykazuje-li kvazineutralitu a kolektivní chování. Že je plazma kvazineutralní znamená, že z makroskopického hlediska uvnitř plazmatu odpovídá koncentrace kladně nabitých částic koncentraci záporně nabitých částic. Kolektivním chováním se rozumí,

že plazma reaguje na elektrické a magnetické pole jako celek a také je samo generuje [1, 2, 5, 9, 10].

Mezi základní charakteristiky plazmatu patří elektronová hustota, elektronová teplota, stupeň ionizace a frekvence. Dokud zůstává elektronová hustota menší než hodnota kritické meze n_c (udávána jako počet elektronů na cm^3) a frekvence plazmatu nižší než frekvence laserového záření, může laserový svazek procházet skrz plazma až k povrchu vzorku. V opačném případě dochází k tzv. „stínění“, kdy je část záření plazmatem absorbována a část odražena a energie svazku se ke vzorku dostává zprostředkovaně pomocí plazmatu. Absorpce laserového záření plazmatem vede k jeho ohřevu a současnému rozpínání, čímž se i snižuje elektronová hustota a laserový svazek opět dopadá přímo na vzorek. Dochází k opětovnému odpařování materiálu a zvýšení hustoty plazmatu až po kritickou mez. Po celou dobu záření laseru se tento proces neustále opakuje, přičemž se plazma vysokou rychlostí rozpíná ve směru kolmém k povrchu vzorku. Rozpínání vyvolává vznik tlakové vlny, která je provázena výrazným prasknutím. Po odpaření materiálu zůstává v materiálu ablační kráter o hloubce několik mikrometrů a tvaru závislém na délce trvání pulzu [1, 6, 11].

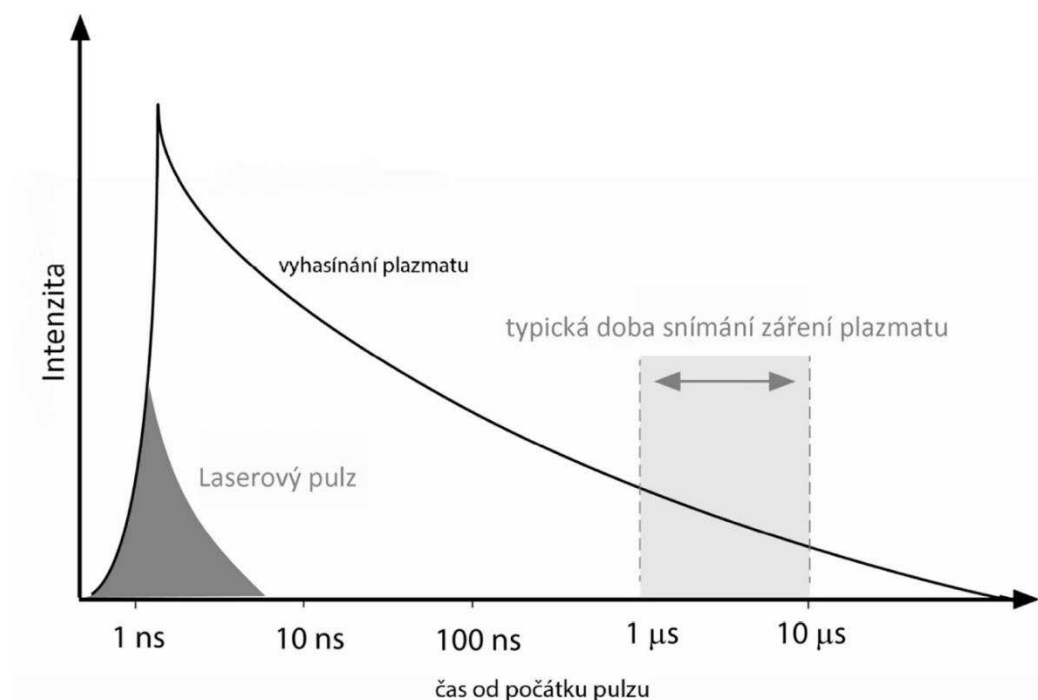
Kromě toho, že atomy absorbují záření laseru a následně mohou vyzařovat své emisní spektrum, dochází v plazmatu také k tzv. „samoabsorpci“. Ta spočívá v pohlcení emitovaného záření především atomy stejného prvku s nižší energií a dochází k ní zvláště při vysoké elektronové hustotě. Samoabsorpční jev tedy snižuje intenzitu plazmatem vyzařovaného spektra a ovlivňuje tak výsledky měření [11].

1.5 Vývoj plazmatu a časově rozlišené měření

Jak již bylo naznačeno v předchozí kapitole, vybuzené plazma se s časem velmi rychle mění, což ovlivňuje i vlastnosti jím emitovaného záření. V počáteční fázi existence plazmatu dochází k jeho rychlému rozpínání a prudkému nárůstu teploty. Díky vysokému stupni ionizace a vzájemným interakcím a srážkám mezi částicemi vyzařuje plazma převážně kontinuální brzdné záření a záření rekombinujících iontů. Později se excitované elektrony vracejí do svých původních energiových hladin a ve stále převládajícím spojitém spektru, neboli pozadí, začínají být patrné spektrální čáry jednotlivých prvků.

S postupem času plazma chladne a spojitě spektrum vyhasíná. Díky tomu jsou spektrální čáry stále zřetelnější. Tohoto jevu se využívá v časově rozlišené spektroskopii. Zde je nutné snímání vyzařovaného spektra přesně načasovat. Začátek snímání musí být zpožděný vzhledem k dopadu laserového pulzu, aby spektrální čáry nebyly ztraceny v kontinuálním záření. Aby však měly současně i dostatečnou intenzitu, která se snižuje spolu s ústupem záření kontinuálního, nesmí být zpoždění ani příliš velké. Důležité je také včasné zavření hradla, aby nedošlo ke snímání po vyhasnutí plazmatu a na detektor tak nebyl zaznamenán i zbytečný šum. Zde je vidět důležitost rychlého přepínání hradla detektoru zmiňovaného v kapitole 2.2.5.

Typická doba otevření hradla se pohybuje v jednotkách μs a je znázorněna na Obr. 5. Začátek i konec snímání jsou závislé na použitém vzorku, typu laseru a okolní atmosféře – zejména jejím složení a tlaku [1, 2].



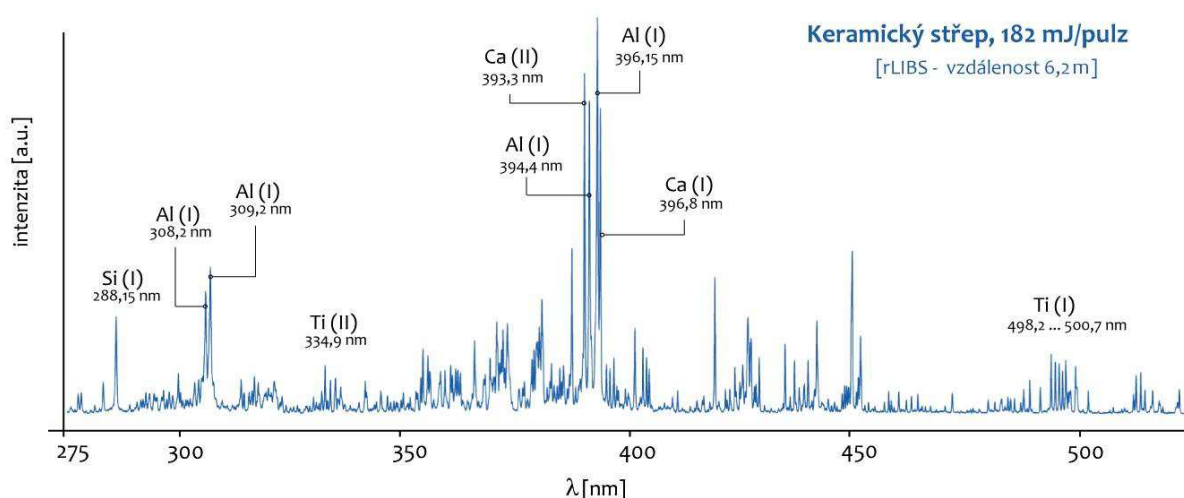
Obr. 5 Zaznačení obvyklé doby snímání v diagramu vývoje intenzity záření plazmatu. Převzato z [1].

1.6 Vyhodnocení měření LIBS

Při správném nastavení celé aparatury lze ze spektra zapsaného na detektor a převedeného do počítače získat informace o složení vzorku. To se provádí porovnáním vlnových délek naměřených spektrálních čar a jejich intenzit s tabelovanými hodnotami, které jsou k dispozici např. v online databázi NIST³ [12]. Energiové přechody jednotlivých hladin každého prvku ve vzorku korespondují s čarami ve spektru. Z této informace je možné vyčíst, které prvky byly v plazmatu zastoupeny. Měření, zjišťující které prvky jsou ve vzorku přítomny, se označuje jako **kvalitativní analýza**. Při vyhodnocování měření je potřeba brát v potaz podmínky, ve kterých experiment probíhal a možnost vzájemné interference spektrálních čar některých přítomných prvků. Velkou pomocí při analýze může být fakt, že mnohé prvky jsou charakterizovány několika spektrálními čarami. Ke značnému zjednodušení vyhodnocování vede také znalost dalších praktických informací o zkoumaném vzorku. Příklad typického LIBS spektra je zachycen na Obr. 6.

Výrazně náročnější je **kvantitativní analýza**, která zkoumá, v jakém množství jsou jednotlivé prvky ve vzorku obsaženy. Koncentrace zastoupených prvků se určuje z intenzity jim odpovídajících spektrálních čar. Používá se k tomu srovnání s intenzitou signálu spektrálních čar prvku, jehož koncentraci známe, v kombinaci s naměřenými kalibračními daty a z nich sestavené kalibrační křivky. Kromě intenzity signálu ovlivňuje výsledky kvantitativní analýzy ještě spousta dalších faktorů, což má podstatný vliv i na její přesnost. Malá přesnost kvalitativní analýzy je asi největším nedostatkem metody LIBS [1–3].

³ NIST databáze atomových spekter je rozsáhlá databáze spektrálních čar, jim odpovídajících atomů a jejich energií hladin vytvořená Národním institutem pro standardy a technologie Spojených států. Zdrojem uvedených dat jsou odborné články a publikace zabývající se různými oblastmi atomové spektroskopie.



Obr. 6 Příklad typického LIBS spektra. Převzato z [2].

1.7 Výhody a nevýhody měření pomocí LIBS

Mezi výhody spektroskopie laserem buzeného plazmatu se řadí:

- schopnost detekovat všechny prvky
 - jednoduchost LIBS aparatury
 - nedestruktivnost
 - minimální nebo žádná příprava vzorku před měřením
 - metoda umožňuje analýzu vzorků v jakémkoli skupenství, vodivých i nevodivých
 - vysoké plošné rozlišení
 - možné přizpůsobení metody různým prostředím (např. nebezpečným nebo špatně dostupným)
 - schopnost analyzování vzorku na velké vzdálenosti
 - rychlost analýzy
 - víceprvková analýza během jediného měření
 - nízké náklady na provedení měření
- [1–3, 6]

K hlavním nevýhodám metody patří:

- výrazný vliv podmínek měření na výsledné hodnoty
 - nezbytná kalibrace pro kvantitativní analýzu
 - malá přesnost při reprodukovatelnosti měření
 - vysoká hodnota detekčního limitu – často v řádech 10^2 ppm (particles per milion)
 - nevhodnost některých prvků pro měření metodou LIBS
 - problém samoabsorpce
- [2, 3]

1.8 Využití LIBS a její modifikace

Měření metodou LIBS poskytuje spoustu možností a dá se tak použít ve velice rozmanitých aplikacích. Velkou variabilitu jí zajišťuje aparatura, která existuje v různých úpravách, jež vylepšují některé její vlastnosti a umožňují tak její použití v různých podmínkách.

Jednou z nejvyužívanějších úprav LIBS je DP LIBS (dvoupulzní LIBS) zvyšující její citlivost. Dalšími modifikacemi jsou například LIBS s dálkovou detekcí (rLIBS), kombinace se spektroskopií laserem indukované fluorescence (LIBS+LIFS) nebo bezkalibrační analýza pomocí LIBS (CF-LIBS).

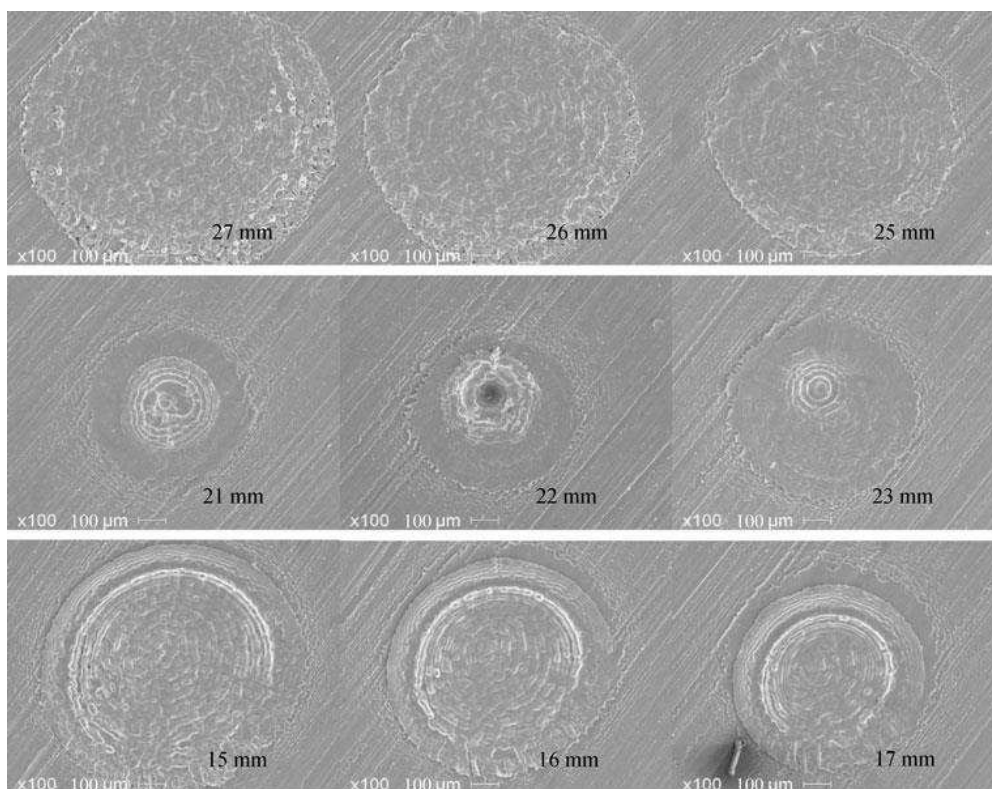
V praxi je metoda aplikována v různých odvětvích vědy i průmyslu. Mezi její využití patří například analýza složení kovových slitin nebo kontrola znečištění životního prostředí (přítomnosti nebezpečných látek). Své uplatnění nachází také v restaurátorství a archeologii, při studiu částí rostlin, ve farmaceutickém průmyslu nebo pro vojenské účely. Za zmínku stojí také nasazení LIBS v programech NASA pro zkoumání povrchů planet. Další úpravy a využití LIBS jsou zmiňovány v [1–3, 6, 7].

2 Faktory ovlivňující kvalitu měření

Na přesnost měření metodou LIBS má vliv mnoho faktorů. Ty se týkají mechanických vlastností vzorku, prostředí, ve kterém experiment probíhá, použité aparatury a jejího nastavení nebo metody zpracování výsledků. V následujících podkapitolách budou uvedeny ty faktory, které se při měření nejvíce projevují, anebo faktory přímo související s problematikou práce.

2.1 Vzdálenost mezi čočkou a vzorkem

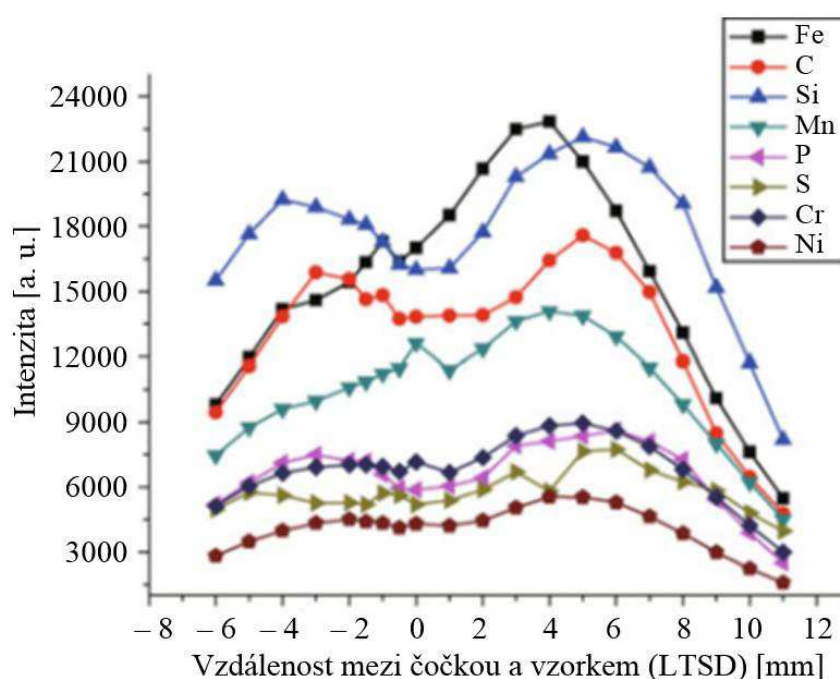
Jedním z významných faktorů ovlivňujících výsledky LIBS měření je vzdálenost mezi čočkou a vzorkem – LTSD (z anglického „lens to sample distance“). Tato vzdálenost ovlivňuje vlastnosti vzniklého plazmatu (jeho teplotu a tvar), intenzitu jím vyzařovaného spektra, množství ablatovaného materiálu a míru poškození vzorku [5]. Podle [13] dosahují výše zmíněné parametry plazmatu svého maxima, pokud se vzdálenost mezi čočkou a vzorkem pohybuje okolo ohniskové vzdálenosti čočky. Správné nastavení fokusační optiky prokazatelně ovlivňuje poměr mezi signálem spektrálních čar a pozadím [3].



Obr. 7 Snímky kráterů pořízené rastrovacím elektronovým mikroskopem (matrice Fe, energie pulzu 296 mJ, 60 pulzů, argonová atmosféra o tlaku 4000 Pa). Hodnoty v obrázku udávají vzdálenost čočky od vzorku. Převzato z [14].

V [14] je popsáno, jak se v závislosti na této vzdálenosti mění rozměry kráteru. Nachází-li se povrch vzorku v ohniskové rovině čočky, bude mít kráter maximální hloubku a minimální průměr. S rostoucí odchylkou od ohniskové vzdálenosti (ve směru pod povrch vzorku i nad něj) se bude hloubka kráteru zmenšovat a jeho průměr poroste. Snímky kráterů při různých vzdálenostech mezi čočkou a vzorkem jsou zachyceny na Obr. 7.

Z dalšího měření bylo zjištěno, že intenzita spektrálních čar dosahuje nejvyšších hodnot, pokud je ohnisková rovina lehce nad povrchem vzorku. Přibližuje-li se ohnisková rovina ke vzorku, intenzita záření mírně klesá a pod povrchem vzorku opět roste až do určité vzdálenosti. Tento jev je možné sledovat i na Obr. 8, kde jsou zaznamenány výsledky měření pro intenzity čar různých prvků. Stejné poznatky jsou uvedeny i v [15] s vysvětlením, že pokud je vzorek příliš blízko čočky, nemůže být plazma indukována atmosférou, ale pouze materiálem na povrchu vzorku, a je proto ploché a studené. Naopak nejlepších podmínek je dosaženo, pokud je plazma indukována v atmosféře v bezprostřední blízkosti povrchu vzorku⁴. Aby však bylo zabráněno průrazu okolní atmosféry ještě před dopadem laserového svazku na povrch vzorku, je vhodné volit vzdálenost mezi čočkou a vzorkem tak, aby se ohnisková rovina nacházela uvnitř vzorku [14]. Snímky plazmatu vzniklého na površích v různých vzdálenostech od ohniska čočky jsou na Obr. 9 a Obr. 10.



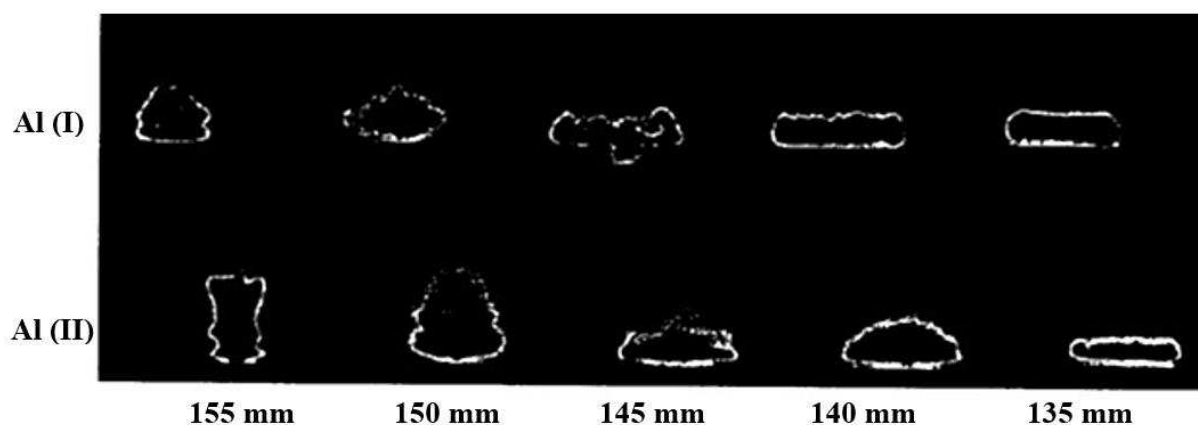
Obr. 8 Vývoj intenzity⁵ záření s rostoucí vzdáleností mezi čočkou a vzorkem. Převzato a upraveno z [1].

Behnam Ashrafxhani a kol. [5] zjistili, že správné nastavení vzdálenosti mezi čočkou a vzorkem ovlivňuje stabilitu a opakovatelnost měření, dále navrhli způsob kompenzace tohoto jevu. Ve svém článku popisují jimi navržený optický autofokusační systém, s jehož využitím dosáhli u opakovaného měření výrazného snížení relativní směrodatné odchylky. Obecně lze říci, že zajištění srovnatelných podmínek vzniku plazmatu přispívá ke stabilitě měření.

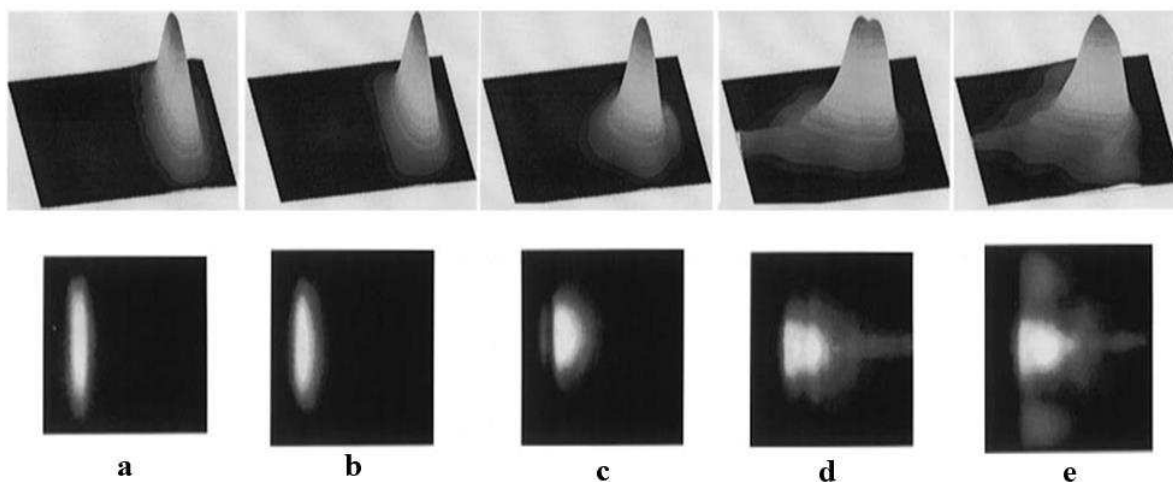
⁴ Je-li vzorek umístěn přímo v ohnisku čočky, vytváří se kolem hlavního plazmatu žhavý prstenec, který snižuje kvalitu výsledků. Prstenec vzniká pravděpodobně rozptýlením materiálu. Zřetelně je vidět na Obr. 10 e nebo na Obr. 11 b.

⁵ Intenzita [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$] je zde uváděna v arbitrárních jednotkách (a. u. – arbitrary unit), které neuvádí přesnou hodnotu intenzity, ale slouží k určení poměru mezi jednotlivými naměřenými hodnotami.

Jak již bylo zmíněno výše, vzdálenost mezi čočkou a vzorkem má vliv také na tvar a teplotu plazmatu. Se změnou zaostření se v něm tedy změní i prostorové uspořádání jednotlivých prvků, které je ovlivněno i jejich rozdílnou teplotou tání a varu. Rozdílné rozmištění mědi a zinku v plazmatu mosazi při různých optických podmínkách je zobrazeno na Obr. 11.



Obr. 9 Snímky zobrazující emise Al (I) a Al (II) pro čočku s ohniskovou vzdáleností 150 mm při zpoždění detektoru $t_d = 0,69 \mu s$ a době snímání $t_b = 0,5 \mu s$. Převzato z [16].



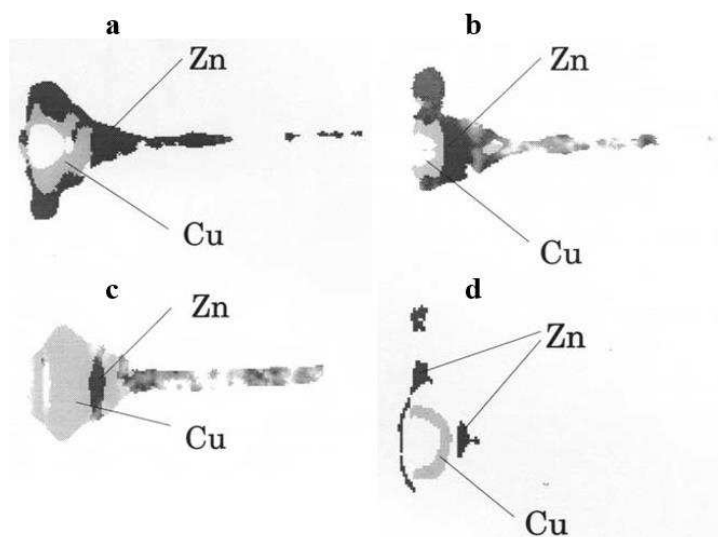
Obr. 10 Snímky plazmatu pro vzorky ve vzdálenostech 260, 150, 40, 15 a 0 mm před ohniskem čočky (řazeno od snímku a ke snímku e). Ohnisková vzdálenost čočky byla 400 mm.

Převzato a upraveno z [15].

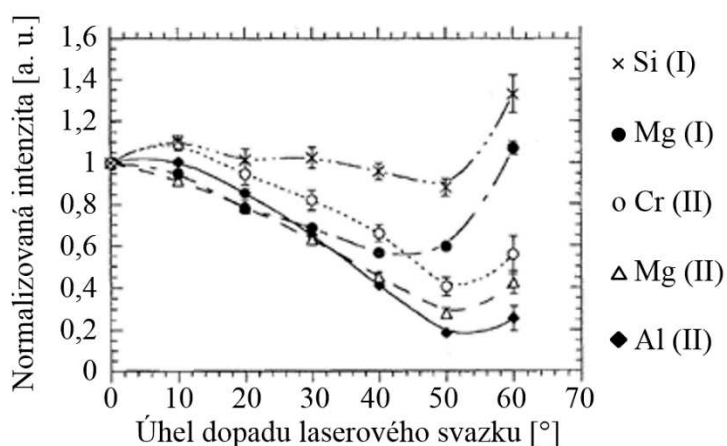
2.2 Úhel dopadu laserového svazku na vzorek

Dalším parametrem, který mění podmínky vzniku a vývoje plazmatu a ovlivňuje kvalitu prostorových chemických map, je úhel mezi laserovým svazkem a normálou povrchu vzorku. Studium vlivu tohoto parametru na vývoj plazmatu se zabývají např. R. Multari a D. Cremers v [11]. Měření bylo provedeno pro rozsah úhlů 0° – 60° a byla zajištěna konstantní vzdálenost mezi čočkou a bodem dopadu laserového svazku na povrch vzorku. Experiment ukázal, že do

0,11 μs od počátku pulzu se plazma šířilo ve směru laserového svazku, avšak od 0,11 μs dále se plazma vyvíjelo ve směru kolmém k povrchu vzorku a jevílo známky symetrie kolem normály k povrchu. Toto chování plazmatu lze zdůvodnit vysokým tlakem v blízkosti povrchu vzorku, který zapříčiňuje, že k expanzi par dochází ve směru kolmém k jeho povrchu.



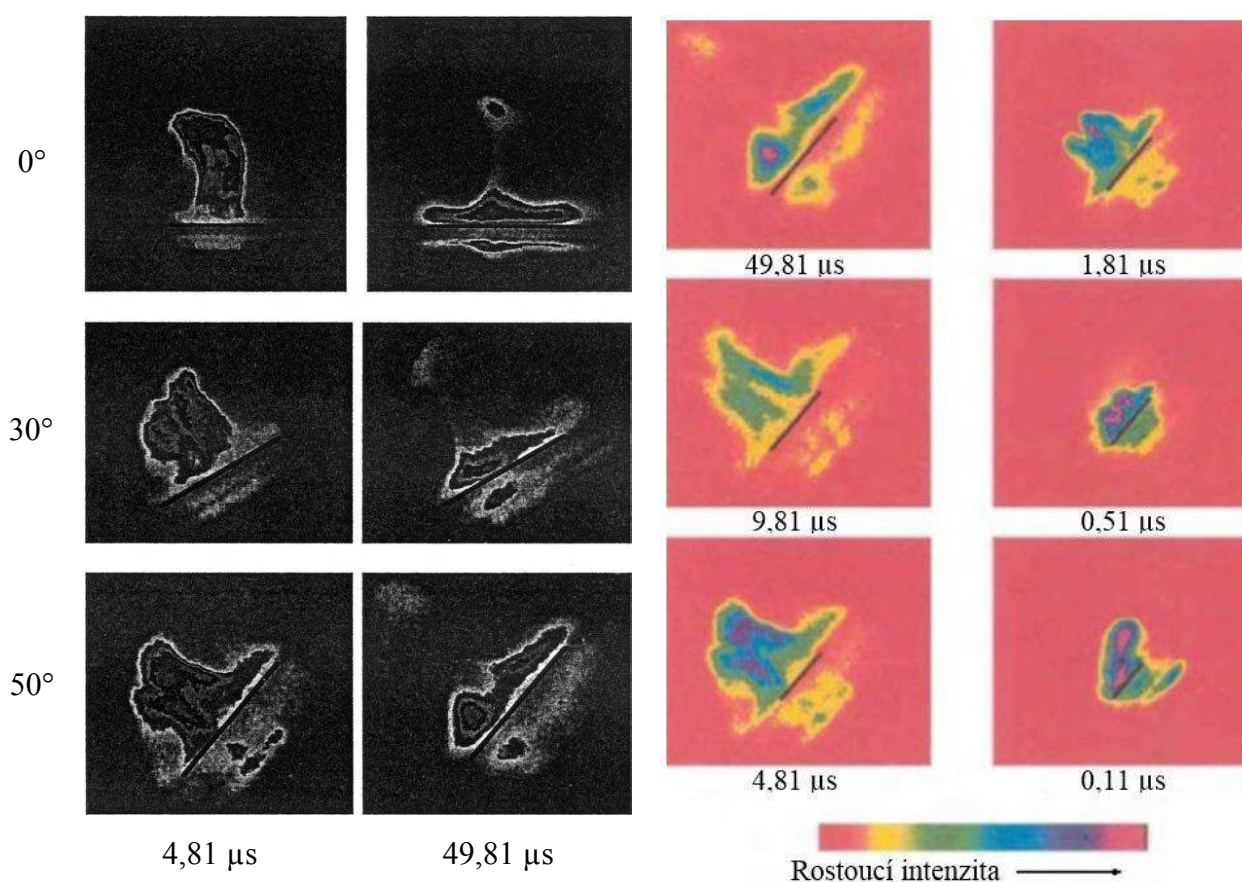
Obr. 11 Spektrálně rozlišené snímky plazmatu mosazi pro různé optické podmínky: a) $f = 400$ mm, LTSD = 400 mm; b) $f = 400$ mm LTSD = 360 mm; c) $f = 1000$ mm, LTSD = 385 mm; d) $f = 150$ mm, LTSD = 250 mm. Převzato a upraveno z [15].



Obr. 12 Diagram závislosti hodnoty maximální naměřené intenzity emisního signálu na úhlu mezi laserovým svazkem a povrchem vzorku. Hodnoty jsou normalizovány vzhledem k intenzitě při nulovém sklonu. Převzato a upraveno z [11].

Z výsledků měření zobrazených na Obr. 12 lze vyčíst, že intenzita prvkové emise s rostoucím úhlem klesala až do svého minima při sklonu 50°. Pokles emise se projevil zejména u ionizovaných prvků. S rostoucím úhlem sklonu mezi 50° a 60° intenzita emise opět narůstala, tentokrát však výrazněji u prvků neutrálních, než u ionizovaných. Možným vysvětlením tohoto

trendu je předpoklad, že proud atomů šířících se ve směru kolmém k povrchu se s úhlem rostoucím do 50° stále méně překrývá s původním plazmatem vybuzeným laserem na povrchu vzorku. Od 50° toto překrytí opět roste a spolu s ním i intenzita atomové emise [11]. Vzhledem ke konickému tvaru laserového svazku lze s rostoucím sklonem také uvažovat snížení plošné hustoty výkonu laseru na povrchu vzorku. Emise plazmatu pro úhly 0° , 30° a 50° v časech $4,81 \mu\text{s}$ a $49,81 \mu\text{s}$ je zachycena na Obr. 13 a časový vývoj plazmatu pro úhel 50° na Obr. 14. Na obou obrázcích je patrná symetrie plazmatu kolem normály k povrchu a jeho šíření ve směru této normály. Podobně jako intenzita emise prvků se v závislosti na sklonu vzorku vyvíjí i teplota plazmatu [16].



Obr. 13 Snímky plazmatu pro úhly 0° , 30° , 50° v čase $4,81 \mu\text{s}$ a $49,81 \mu\text{s}$.
Převzato z [16].

Obr. 14 Časový vývoj plazmatu při sklonu vzorku 50° . Převzato a upraveno z [17].

2.3 Vliv počtu akumulovaných laserových pulzů

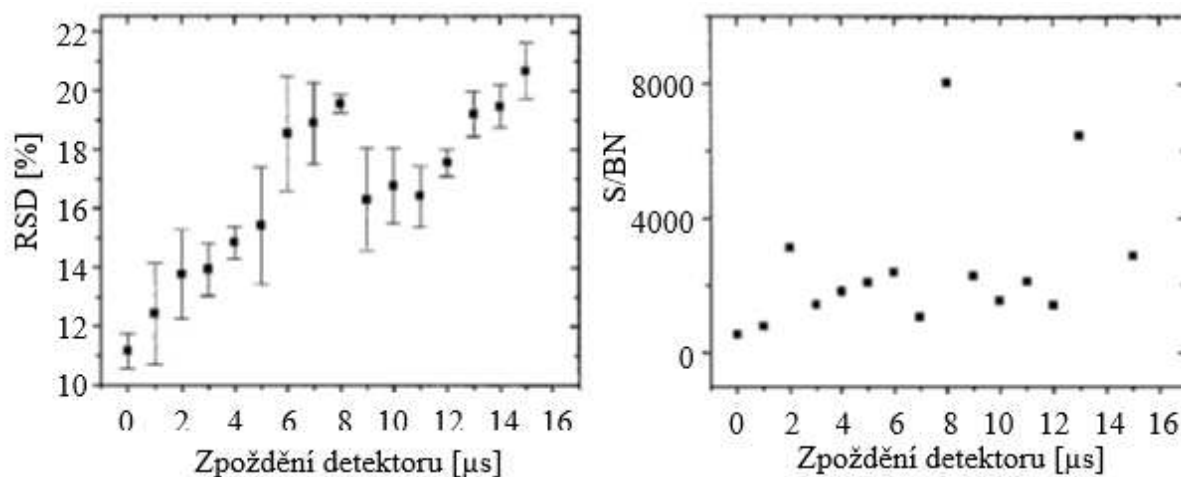
Jedním z faktorů, se kterým podstatně souvisí přesnost měření, je fluktuace detekovaného signálu. Ta je způsobená nestabilitou laseru, měnící se odrazivostí povrchu vzorku a dalšími parametry, na kterých jsou vznik a vývoj plazmatu nelineárně závislé. Takto zapříčiněné odchylky lze minimalizovat opakováním výstřelů a následnou akumulací takto vznikajícího signálu. Relativní směrodatná odchylka (%RSD) se tak výrazně sníží. Experimenty studující

zlepšení výsledků zvýšením počtu laserových pulzů jsou popsány např. v [3] a [18], v obou případech byla zjištěna výrazná závislost přesnosti měření na počtu akumulovaných pulzů, potvrzující výhody této metody.

2.4 Zpoždění detektoru (Gate delay)

Nastavitelnost zpoždění detektoru je nástroj, kterým lze v časově rozlišené spektroskopii získat optimální poměr mezi signálem spektrálních čar a kontinuálním zářením, a to díky faktu, že druhé zmíněné vyhasíná rychleji. Zpoždění je nutné volit dostatečně velké, aby na detektor nebylo zaznamenáno zbytečně velké množství šumu, ale na druhou stranu při příliš velkém zpoždění by spektrální čáry neměly potřebnou intenzitu.

Autoři článku [18] při porovnávání spekter obdržených z jednotlivých laserových pulzů zjistili závislost mezi zpožděním detektoru a relativní směrodatnou odchylkou a mezi zpožděním detektoru a poměrem signálu spektrálních čar ke kontinuálnímu záření (S/BN – signal to background noise ratio). Zatímco RSD se zpožděním detektoru stále výrazně rostla, poměr S/BN se v určitém čase téměř ustálil a dále rostl již jen nepatrně, jak je vidět na Obr. 15. Po spojení těchto dvou závislostí byl určen jako optimální zpoždění detektoru čas 6 μs odpovídající ustálení poměru mezi intenzitou signálu a pozadí.

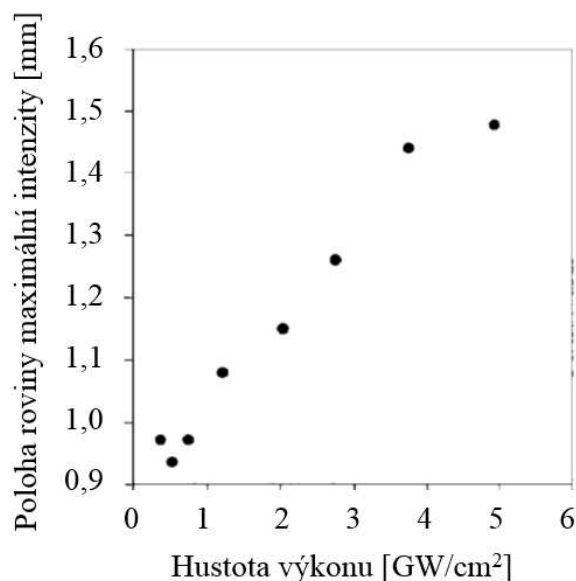


Obr. 15 Výsledky měření závislosti %RSD a S/BN na zpoždění detektoru. Převzato a upraveno z [18].

2.5 Energie a plošná hustota výkonu laseru

Plošná hustota výkonu laserového svazku je parametr určený výkonem laseru a fokusační optikou. Jeho hodnota se musí pohybovat v jistých mezích – musí být dostatečně vysoká, aby mohlo dojít k vytvoření plazmatu, ale zároveň nesmí dosáhnout hodnoty, při které by došlo k průrazu atmosféry ještě před dopadem svazku na vzorek. Podle experimentů a závěrů uvedených v [3] s rostoucí plošnou hustotou výkonu roste intenzita spektrálních čar, ale i intenzita šumu a šířka spektrálních čar. Zatímco však šum nabývá nejvyšších intenzit v blízkosti povrchu vzorku a s rostoucí vzdáleností od něj klesá, rovina maximální intenzity spektrálních čar se pro vyšší hodnoty plošné hustoty výkonu posouvá dále od vzorku

(viz Obr. 16). Plošná hustota výkonu má vliv také na míru samoabsorpce, a to tak, že s jejím nárůstem se samoabsorpce snižuje.



Obr. 16 Vzdálenost roviny maximální intenzity od povrchu vzorku v závislosti na plošné hustotě výkonu pro Cu(I). Převzato a upraveno z [19].

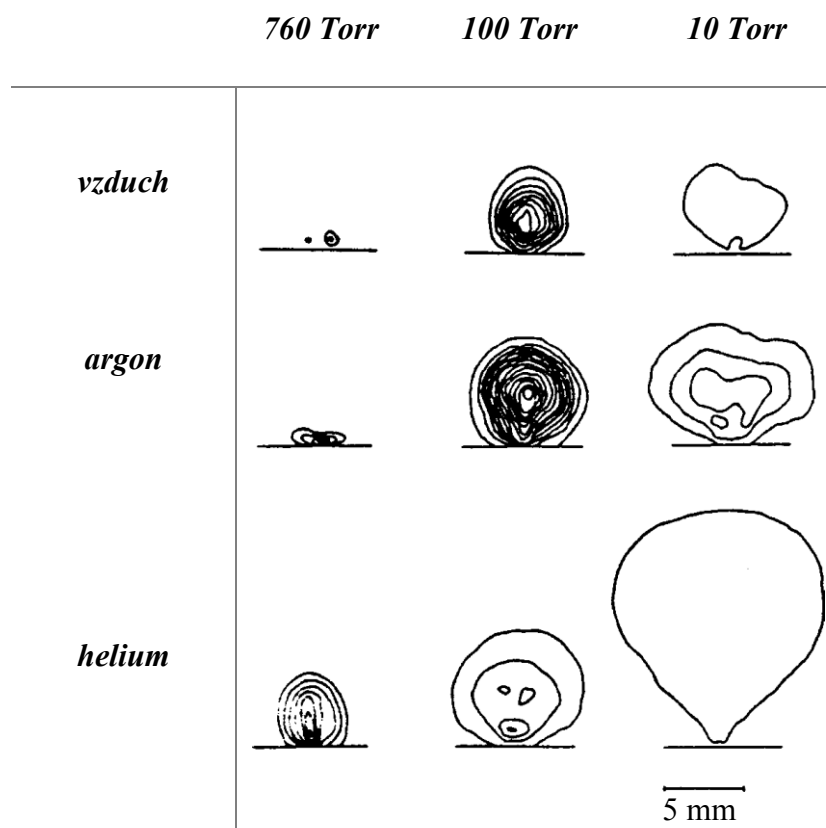
S energií použitého laseru se také mění rozměry a tvar plazmatu. Při nízké energii laseru má plazma téměř hemisférický tvar a s rostoucí energií se prodlužuje ve směru zdroje laserového pulzu a narůstá i množství ablatovaného materiálu.

2.6 Chemické složení a tlak okolní atmosféry

Na časový vývoj plazmatu a na vlastnosti vyzařovaného spektra má vliv také tlak a chemické složení plynu, ve kterém měření probíhá. Obecně dochází za nižšího tlaku k rychlejší expanzi plazmatu. Tlak okolní atmosféry tedy přímo ovlivňuje jeho hustotu. S rostoucím tlakem hustota plazmatu roste, tím se zvyšuje i množství plazmatem pohlcené energie z laserového pulzu (a tudíž i teplota plazmatu a intenzita emitovaného záření). K povrchu vzorku se tak dostává méně energie, což má za následek i snížení množství ablatovaného materiálu. Naopak s klesajícím tlakem se zvyšuje rozdíl mezi intenzitou signálu spektrálních čar a kontinuálního záření na pozadí.

Okolní plyn bývá také označován jako nárazníkový, jelikož brání rozpínání plazmatu. Současně však z plazmatu odvádí teplo a je proto podstatná hodnota jeho tepelné vodivosti. Díky své nízké tepelné vodivosti a dobré schopnosti generovat plazma (vysoké ionizační energii) se jeví jako vhodný plyn argon. Plazma vzniklé v argonové atmosféře vykazuje vysokou teplotu a hustotu elektronů. Nízká hodnota tepelné vodivosti navíc prodlužuje dobu chladnutí plazmatu. Při tlaku 10^3 – 10^6 Pa argonová atmosféra snižuje molekulární interferenci a zvyšuje intenzitu záření. Za vyšších tlaků může být vhodným plynem pro okolní atmosféru např. neon nebo helium. Expanze plazmatu a emise spektrální čáry Al (I) 365,15 nm ve

vzduchu, argonu a heliu za různých tlaků je zobrazena na Obr. 17. Ve vzduchu a v argonu dosahovala intenzita Al (I) vrcholu při tlaku 100 Torr⁶, zatímco u helia při tlaku 760 Torr.



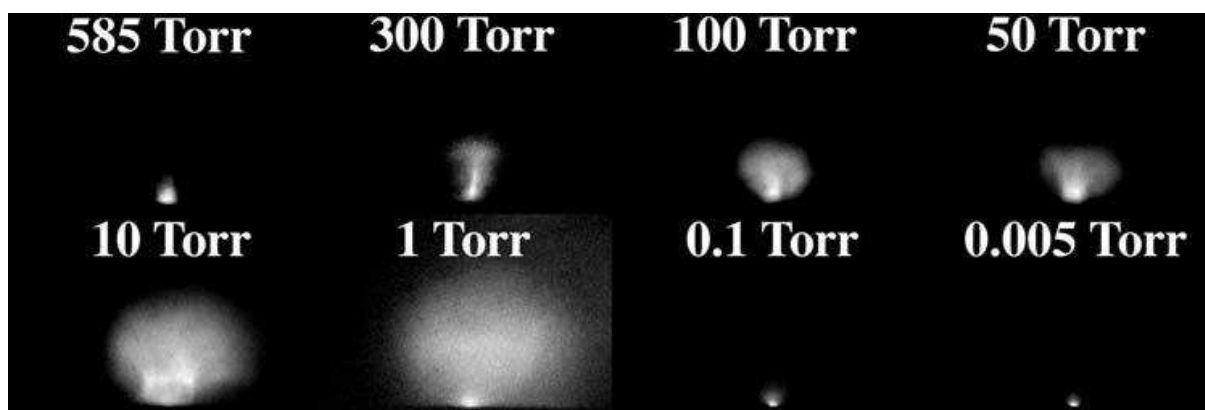
Obr. 17 Zobrazení emisní čáry Al (I) v laserem buzeném plazmatu při různé okolní atmosféře. Černé kontury vyznačují hladiny emisní intenzity. Převzato a upraveno z [3].

Na snímcích na Obr. 18 je zachyceno, jak se liší vzhled plazmatu vzniklého ve vzduchu pro hodnoty tlaku od 0,005 do 585 Torr. Nejsilnější signál prvkové emise byl zaznamenán pro rozmezí tlaků 10–100 Torr.

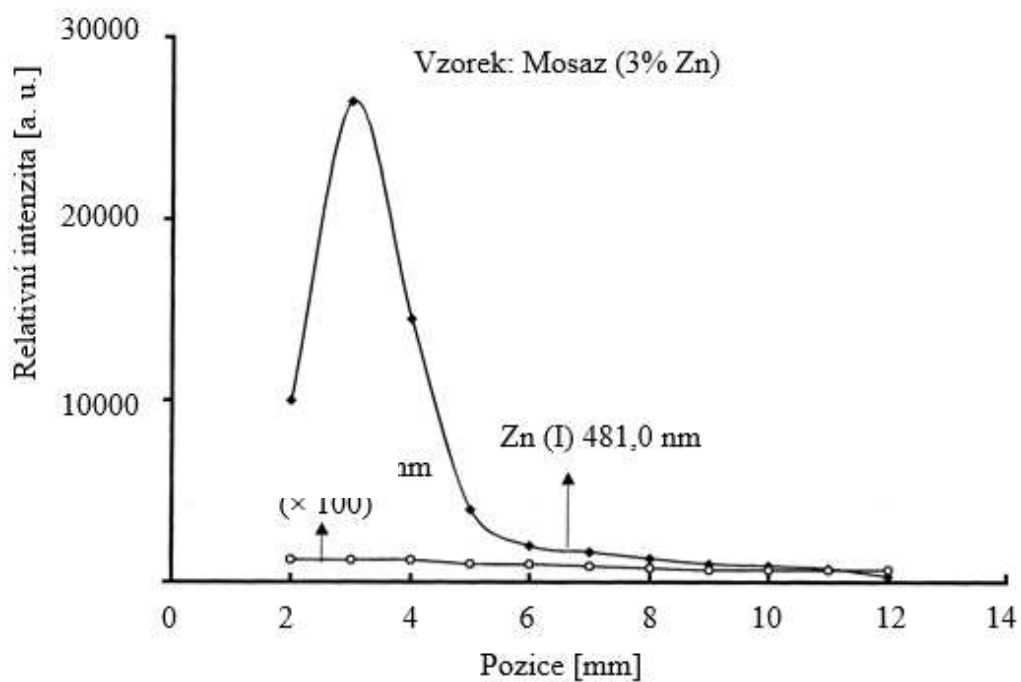
Kromě šířky a intenzity spektrálních čar se tlak a složení atmosféry projevují také na přítomnosti samoabsorpčního jevu. K samoabsorpci dochází v části plazmatu blízko povrchu vzorku a její výskyt s rostoucím tlakem klesá. U různých plynů se však vliv samoabsorpce liší. Například v heliové nebo neonové atmosféře dochází k samoabsorpci i při tlaku 760 Torr, zatímco v argonu až při tlaku kolem 200 Torr [2, 3].

Velmi specifickým prostředím vzniku plazmatu je vakuum, jelikož v něm nedochází k nárazníkovému jevu ani k ochlazování plazmatu okolní atmosférou. Experiment prováděný ve vakuové komoře a jeho výsledky jsou popsány v [20]. Pozoruhodným jevem bylo velmi výrazné snížení intenzity šumu, zatímco intenzita signálu vzrostla. Výsledné porovnání intenzity signálu a kontinuálního záření z tohoto měření je na Obr. 19.

⁶ 1 Torr (nebo také 1 mm Hg) odpovídá tlaku vyvolanému sloupcem rtuti o výšce 1 mm. 1 Torr $\approx$ 133,322 Pa; 760 Torr $\approx$ 1 atm.



Obr. 18 Snímky plazmatu vzniklých ve vzduchu pro rozmezí tlaků 0,005–585 Torr.
Převzato z [3].



Obr. 19 Porovnání intenzity spektrální čáry Zn(I) a šumu na pozadí. Experiment byl proveden s laserem o energii 26 mJ a vzorkem z mosazi s obsahem zinku 3%. Převzato a upraveno z [3].

3 Klínovitost a její kompenzace

3.1 Vliv klínovitosti na měření

Problémem, kterým se zabývá tato práce, je korekce nepřesností způsobených klínovitostí vzorku. Klínovitostí se rozumí sklon rovinného povrchu vzorku, neboli vychýlení jeho normály od osy laserového svazku.

Lze předpokládat, že v důsledku sklonu povrchu vzorku se zvětší plocha ozařovaná laserovým pulzem. Dochází tedy k růstu průměru vzniklého kráteru a plošná hustota výkonu laseru na vzorku s rostoucím stupněm klínovitosti naopak klesá. Při změně polohy na povrchu vzorku se mění také vzdálenost mezi čočkou a vzorkem.

Klínovitost vzorku způsobuje snížení intenzity záření plazmatu s rostoucí vzdáleností povrchu vzorku od roviny ostrosti, zvyšuje fluktuaci intenzity záření a omezuje velikost plochy, na které je možné provést měření. Navržená metoda by tedy měla eliminovat nebo alespoň minimalizovat tyto nežádoucí jevy, které jsou s klínovitostí vzorku spojené.

3.2 Popis metody pro kompenzaci klínovitosti

Metoda zvolená pro kompenzaci klínovitosti je založena na nalezení roviny rovnoběžné s povrchem vzorku tak, aby byla zachována konstantní vzdálenost mezi vzorkem a rovinou ostrosti. Tím by se měla snížit fluktuace intenzity záření naměřeného spektra. Současně by mělo být umožněno provést měření na celé ploše povrchu vzorku.

K jednoznačnému určení roviny stačí nalezení alespoň tří bodů náležících této rovině. I poměrně malá odchylka při určení některého z bodů se však výrazně projeví na poloze kompenzační roviny. Z toho důvodu je vhodné vybrat větší počet bodů, kterými je rovina aproximována (viz Obr. 20). Obecně je možné zvolit libovolný počet n fokusačních bodů, pro který platí, že $n \geq 3$.

Pro aproximaci byla zvolena rovina, pro kterou platí, že součet čtverců kolmých vzdáleností jednotlivých bodů od této roviny je minimální. Následující postup vychází z metody popsané v [21].

Rovina je určena bodem c a vektorem v_n . Mějme množinu bodů v prostoru $(p_1, \dots, p_n)$, pak součet čtverců vzdáleností bodů od roviny je dán rovnicí:

$$\min_{c, |n|=1} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n ((p_i - c)^T n)^2, \quad (3.1)$$

kde $(p_i - c)^T n$ je kolmá vzdálenost mezi bodem p_i a rovinou. Bod c je z tohoto vztahu vyjádřen jako:

$$c = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n p_i. \quad (3.2)$$

Nyní lze určit matici A ve tvaru

$$A = [p_1 - c, p_2 - c, \dots, p_n - c], \quad (3.3)$$

jejíž rozměr je pro prostorovou úlohu $3 \times n$.

Pro určení normálového vektoru hledané roviny se provede singulární rozklad matice A (SVD – singular value decomposition), který spočívá v rozložení matice A na matice U , S a V :

$$A = U S V^T, \quad (3.4)$$

pro které platí, že pokud $A \in R^{m \times n}$, pak $U \in R^{m \times m}$ a $V \in R^{n \times n}$ jsou ortogonální matice a $S \in R^{m \times n}$ je diagonální matice singulárních hodnot $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_r \geq 0, r = \min(m, n)$. Normálový vektor roviny ve 3D prostoru je zde dán třetím sloupcem matice U ve formě:

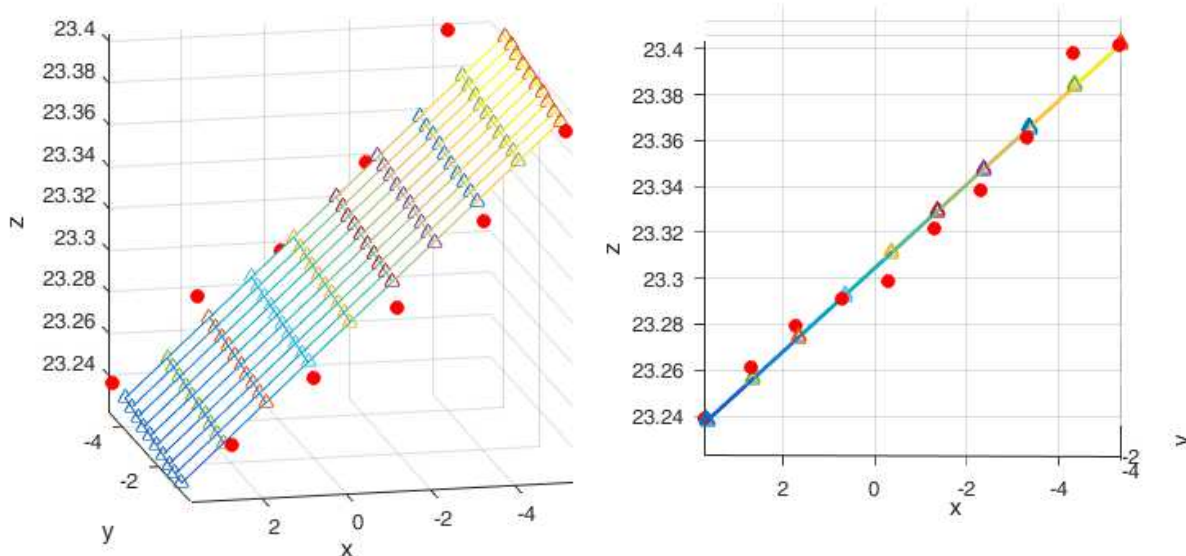
$$v_n = (a, b, c). \quad (3.5)$$

Po dosazení bodu c do rovnice:

$$ax + by + cz + d = 0, \quad (3.6)$$

a vypočtení hodnoty d je jednoznačně určena rovnice hledané roviny.

Pro dosažení vyšší přesnosti je možné porovnat vzdálenosti jednotlivých bodů od kompenzační roviny a vybrat jen ty z nich, jejichž odchylka od roviny nepřekračuje zadanou mezní hodnotu. Z těchto vybraných bodů se poté vytvoří nová rovina.



Obr. 20 Zobrazení kompenzační roviny proložené desíti fokusačními body.

4 Experimentální ověření navržené metody

4.1 Popis aparatury

Pro experimentální ověření navržené metody byla použita sestava Sci-Trace (Atomtrace) v laboratoři Středoevropského technologického institutu CEITEC při Vysokém učení technickém v Brně. Sci-Trace se skládá z přístrojové skříně a na ní umístěné vzduchotěsné interakční komory, která umožňuje provedení experimentu v různých plynech o tlaku 1–1300 mbar. Interakční komora má řadu vstupů sloužících například ke sledování vzorku, zaostření laserového svazku, nebo sběru záření emitovaného plazmatem. Uvnitř komory se nachází motorizovaný stolek s možností pohybu ve třech osách a krokem 2 μm . Komora je ovládána softwarem umožňujícím mimo jiné i automatické zaostřování ablačního laseru a vytváření dvourozměrných chemických map.

Součástí sestavy je pulzní Q-Switch FPSS⁷ Nd:YAG laser Quantel CFR Ultra generující záření o vlnové délce 532 nm, délce pulzu odpovídající 10 ns a průměru 8 mm. Laserový svazek je do komory veden soustavou zrcadel. Na vzorek je zaostřen tripletem čoček (Sill Optics) o ohniskové vzdálenosti 24,5 mm.

Ke sběru a transportu záření plazmatu do echelle spektrometru Emu-65 (Catalina Scientific) slouží refrakční kolimátor složený z jednopalcových UV čoček 100 mm CaF_2 + 75 mm UVFS (Thorlabs) a optické vlákno o průměru jádra 400 μm .

Rozložené spektrum je zachyceno na EMCCD kameru Falcon Blue (Raptor Photonics).

Zpoždění detektoru a doba otevření hradla je řízena pulzním generátorem Sapphire 9200 (Quantum Composers) a řídicí elektronikou.

Celá Sci-Trace sestava je zobrazena na Obr. 21.

4.2 Nastavení aparatury

Při experimentu byla klínovitost povrchu vzorku vytvořena jeho nakloněním kolem osy y pomocí stolku s posuvným šroubem o rozteči 1 mm, který umožňoval jednoduché nastavení velikosti sklonu (viz Obr. 22).

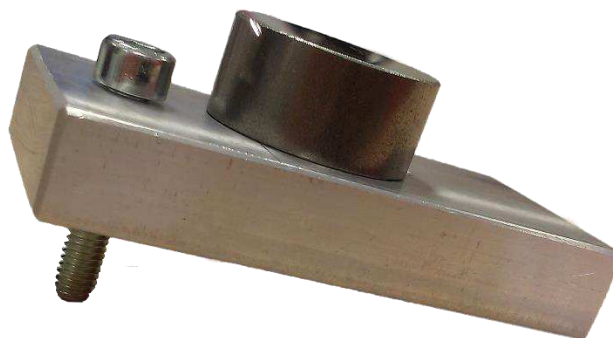
Mapa laserem ostřelovaných bodů se skládala z 10×10 bodů na ploše $10 \times 3,5$ mm a její delší strana ležela ve směru sklonu povrchu vzorku, aby bylo možné lépe sledovat vliv klínovitosti s rostoucími souřadnicemi v ose x .

Pro všechna měření byly při experimentu použity vzorky z oceli 1.0120. Nastavitelné parametry aparatury se mezi měřeními neměnily a jsou uvedeny v Tab. 1.

⁷ FPSS (Flashlamp pumped solid state) laser – lampou buzený pevnolátkový laser – je druh laserů, který k přeměně elektrické energie na energii elektromagnetického záření využívá lampu plněnou plynem (často xenonem nebo kryptonem) [22].



Obr. 21 Snímky Sci-Trace aparatury používané při experimentu.



Obr. 22 Naklonění vzorku pomocí stolku s posuvným šroubem.

Tab. 1 Parametry použité aparatury.

Energie laseru:	80 mJ
Zpoždění Q-spínače:	275 μ s
Uspořádání sběrné optiky:	<i>pod úhlem</i>
Zpoždění detektoru:	1500 ns
Rozsah měřených vlnových délek:	200–1500 nm
Rozlišení vlnových délek:	0,02 nm

4.3 Provedení experimentu

Kvůli možnosti porovnání výsledků bylo měření provedeno nejprve pro vzorek, jehož povrch byl kolmý na osu laserového svazku, a poté pro vzorky vykazující různou míru klínovitosti.

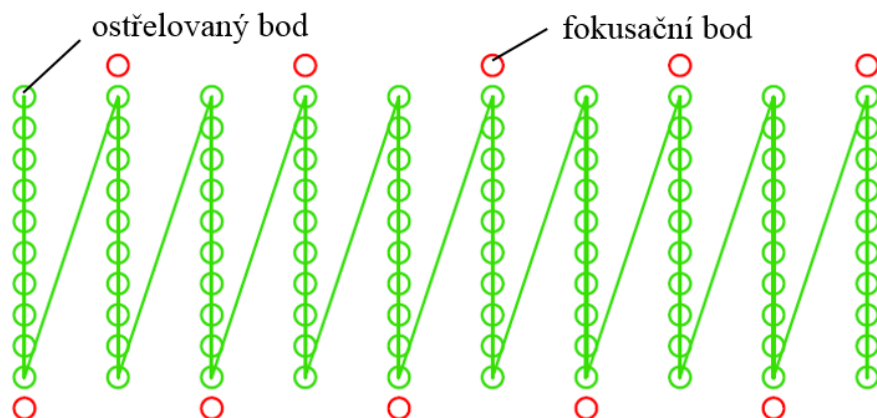
Kompenzace klínovitosti byla provedena dvěma způsoby – průměrnou výškou a nalezením vhodné roviny odpovídající klínovitosti vzorku.

4.3.1 Kompenzace průměrnou výškou

Kompenzace průměrnou výškou tkví v zaostření na střed mapy. Rovina ostrosti pak protíná povrch vzorku v tomto místě. Pro kompenzaci průměrnou výškou by mělo být nejpřesnější měření právě pro středové body na ose x . Ve směru stoupání vzorku dochází k přeostržení, naopak ve směru klesání k podostření a tím pádem i k průrazu atmosféry před dopadem laseru na vzorek.

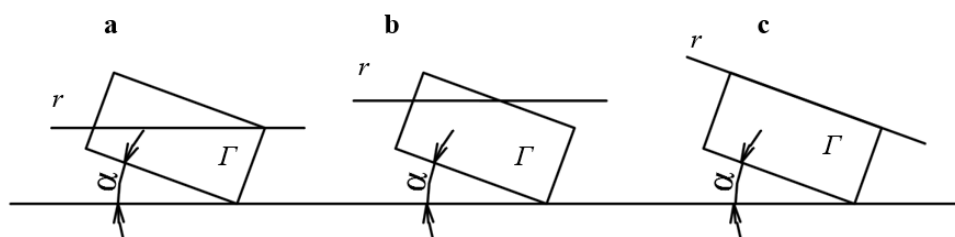
4.3.2 Kompenzace algoritmem

Pro kompenzaci metodou popsanou v kapitole 3.2 bylo potřeba určit body pro aproximaci roviny. Zde je z důvodu možné chyby manuálního zaostřování vhodné volit větší počet bodů s dostatečnou vzdáleností mezi sebou. Vybrané polohy fokusačních bodů jsou znázorněny na Obr. 23.



Obr. 23 Rozmístění fokusačních bodů kolem mapy měřených bodů.

Prostorové souřadnice těchto bodů byly vloženy do algoritmu vytvořeného v programu Matlab, který jimi aproximoval rovinu. Následně byly do rovnice roviny dosazeny x a y souřadnice bodů mapy a tak byly nalezeny jejich nové souřadnice z . Jednotlivé body byly poté ostřelovány v pořadí naznačeném na Obr. 23. Jednoduché znázornění polohy roviny ostrosti vzhledem k povrchu vzorku je zobrazeno na Obr. 24.

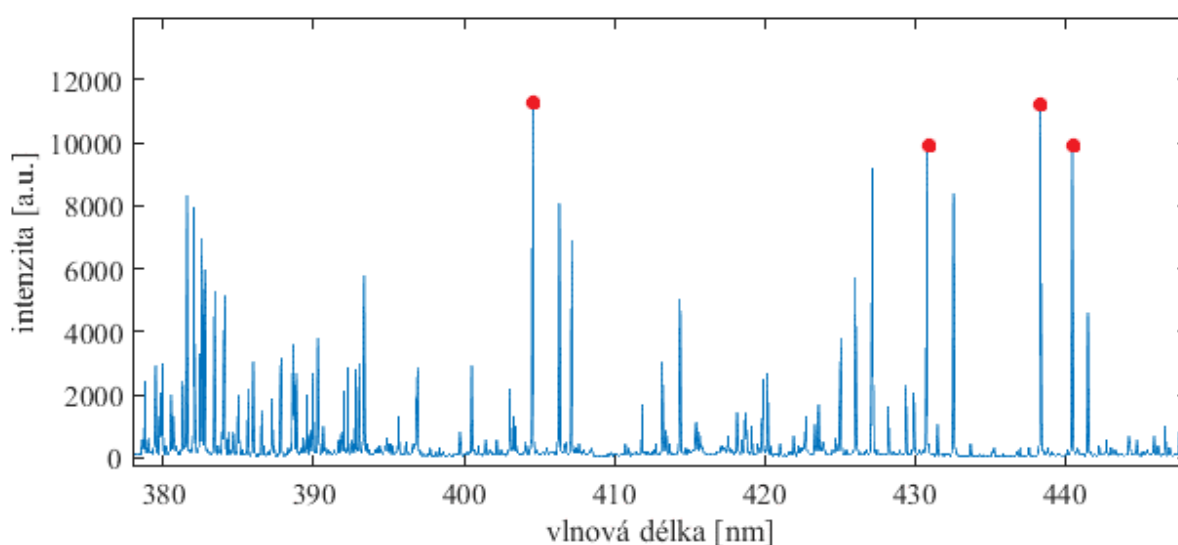


Obr. 24 Poloha roviny ostrosti r vzhledem ke vzorku Γ nakloněnému o úhel α (a – bez kompenzace, b – kompenzace průměrnou výškou, c – kompenzace nalezením vhodné roviny).

5 Vyhodnocení experimentu

5.1 Volba spektrální čáry

K vyhodnocení experimentu bylo potřeba z naměřených dat vybrat konkrétní spektrální čáru. Ta byla volena tak, aby se v jejím blízkém okolí nenacházely prvky, které se mohou vyskytovat v atmosféře. Jako vhodné spektrum byl zvolen rozsah vlnových délek mezi 200–500 nm a z něj vybrány spektrální čáry s nejvyšší intenzitou (Obr. 25). Vybrané spektrální čáry byly porovnány s online databází atomových spektrálních čar NIST [12] (viz. Tab. 2). Jak je vidět i na Obr. 25, díky dostatečné energii laseru nebylo naměřeno téměř žádné záření na pozadí. Díky tomu mohly být k vyhodnocení použity přímo naměřené hodnoty, aniž by se od nich pozadí muselo odečítat.



Obr. 25 Část spektra neklínovitého vzorku s výběrem spektrálních čar o nejvyšší intenzitě.

Tab. 2 Zvolené vlnové délky.

Vlnová délka [nm]	Prvek
404,606	Fe I
430,790	Fe I
438,354	Fe I
440,502	Fe I

5.2 Vyhodnocení výsledků na základě průměrné intenzity a celkové RSD

Po zpracování získaných dat byly jako kritéria k posouzení kvality měření vybrány relativní směrodatná odchylka (RSD)⁸ a průměrná intenzita spektrální čáry. Všechny obdržené výsledky

⁸ RSD je zde spočítána jako součet čtverců směrodatných odchylek pro jednotlivé řady bodů se shodnými souřadnicemi x dělený průměrnou intenzitou.

se pro vybrané vlnové délky téměř shodují, proto jsou dále prezentovány pouze hodnoty pro vlnovou délku 438,354 nm.

Tab. 3 a 4 porovnávají výsledky pro měření bez kompenzace klínovitosti, s kompenzací průměrnou výškou a s kompenzací pomocí algoritmu. Z tabulek vyplývá, že s výjimkou sklonu 1,04° dochází použitím kompenzace pomocí algoritmu k nárůstu průměrné intenzity spektra a je možné sledovat i mírné snížení RSD. Výsledky, kterých bylo dosaženo při kompenzaci průměrnou výškou, jsou poměrně nestabilní.

Tab. 3 Hodnoty průměrné intenzity a RSD podle míry klínovitosti vzorku a typu měření.

sklon vzorku	měření bez kompenzace		kompenzováno průměrnou výškou		kompenzováno pomocí SVD	
	intenzita [a.u.]	RSD [%]	intenzita [a.u.]	RSD [%]	intenzita [a.u.]	RSD [%]
úhel [°]						
0	11092,73	13,75	-	-	-	-
1,04	13393,96	11,43	12423,19	10,87	13342,23	12,07
4,02	11268,85	9,30	11787,73	11,66	13574,97	8,20
10,45	43928,85	11,76	45312,40	11,76	55822,88	11,38
14,64	35461,67	12,12	49139,60	10,11	55824,77	10,51

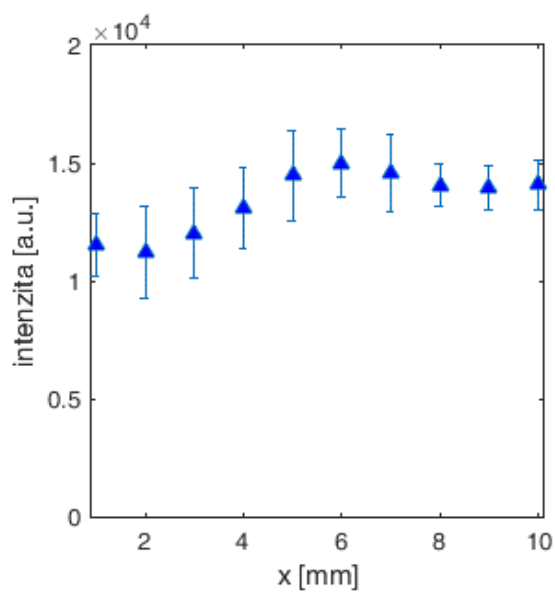
Tab. 4 Procentuální vyjádření hodnot průměrné intenzity a RSD pro oba způsoby kompenzace vzhledem k měření bez kompenzace.

sklon vzorku	kompenzováno průměrnou výškou		kompenzováno pomocí SVD	
	intenzita [%]	RSD [%]	intenzita [%]	RSD [%]
úhel [°]				
1,04	92,75	95,09	99,61	105,63
4,02	104,61	125,38	120,47	88,19
10,45	103,15	100,03	127,08	96,77
14,64	138,57	83,41	157,42	86,69

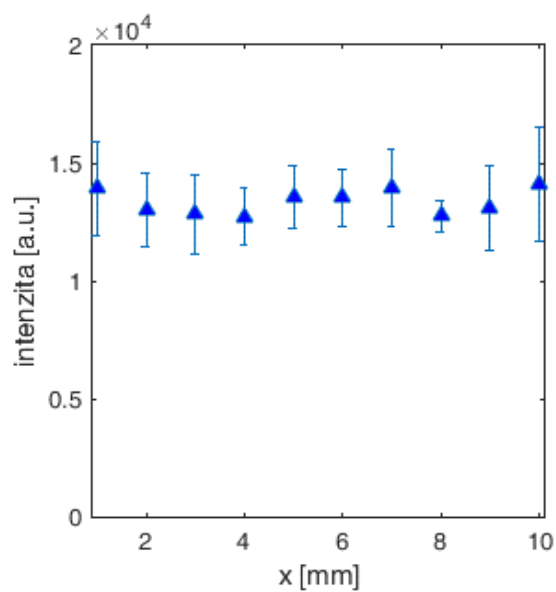
5.3 Vyhodnocení výsledků na základě grafů průměrné intenzity a RSD

Dalším požadavkem byla stabilizace intenzity záření a RSD v závislosti na posunutí v směru sklonu vzorku. Vývoj průměrné intenzity a RSD v závislosti na souřadnici x pro měření bez kompenzace a s kompenzací pomocí algoritmu je možné porovnat z grafů na Obr. 26–29. Výsledky pro kompenzaci průměrnou výškou uváděny nejsou, jelikož nevykazují zlepšení vzhledem k měření bez kompenzace.

O měření bez kompenzace lze obecně říci, že s rostoucí mírou klínovitosti při posunu ve směru osy x intenzita záření stále prudčeji klesá a RSD roste, zatímco pro měření s použitím kompenzační metody zůstává intenzita záření i RSD během celého měření téměř konstantní.

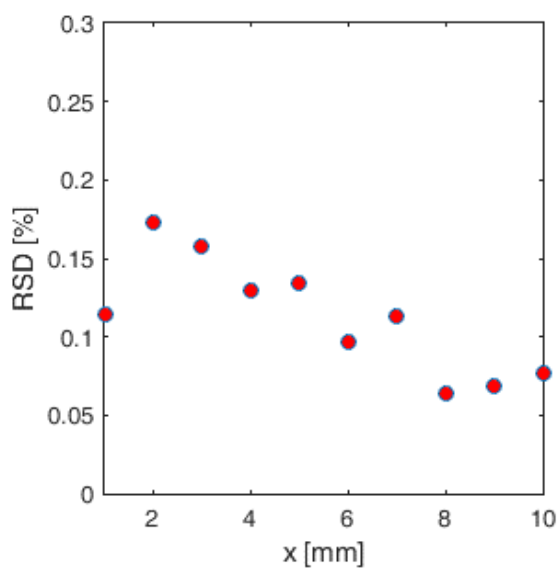


Měření bez kompenzace

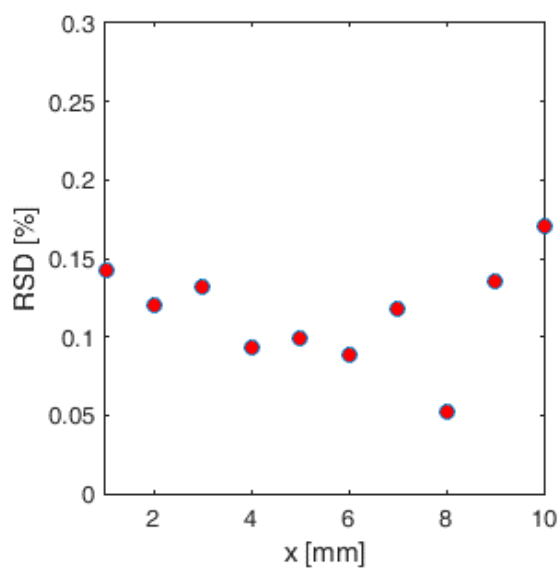


Měření s kompenzací pomocí SVD

Obr. 26 Porovnání závislosti intenzit na posunutí ve směru x pro měření bez kompenzace a s kompenzací pomocí SVD při sklonu $1,04^\circ$.

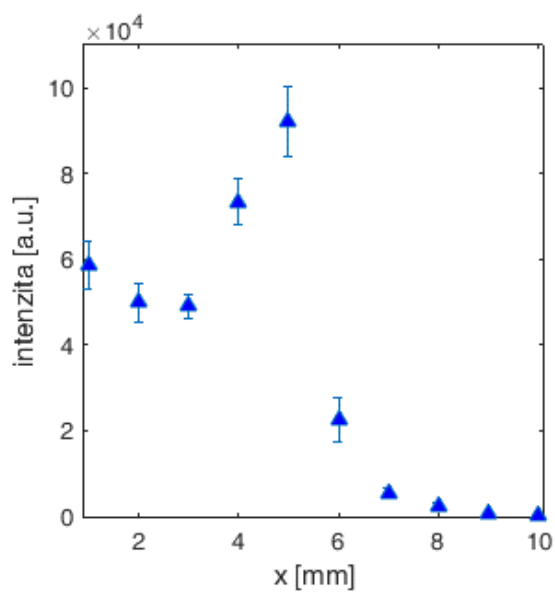


Měření bez kompenzace

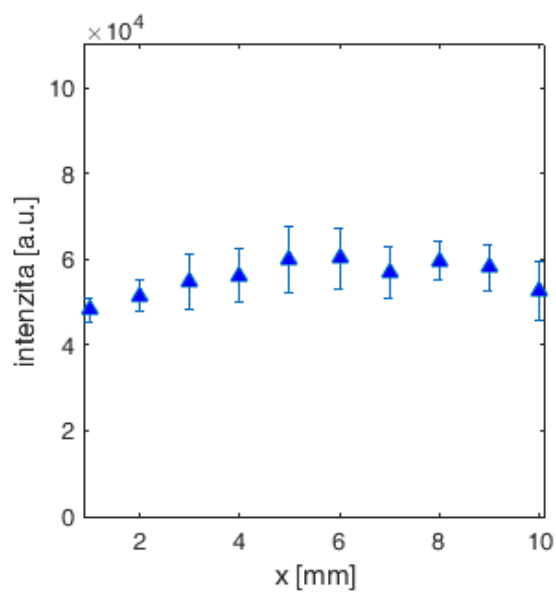


Měření s kompenzací

Obr. 27 Porovnání závislosti RSD na posunutí ve směru x pro měření bez kompenzace a s kompenzací pomocí SVD při sklonu $1,04^\circ$.

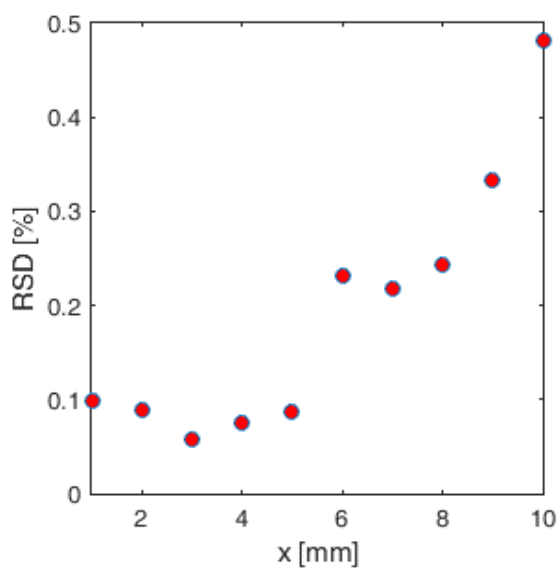


Měření bez kompenzace

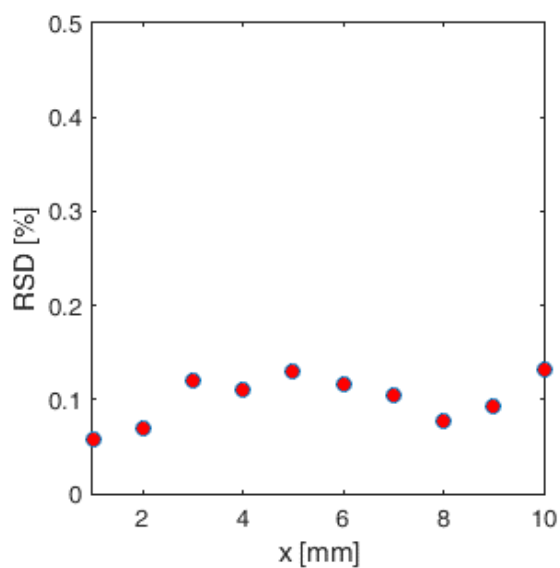


Měření s kompenzací pomocí SVD

Obr. 28 Porovnání závislosti intenzit na posunutí ve směru x pro měření bez kompenzace a s kompenzací pomocí SVD při sklonu $14,64^\circ$.



Měření bez kompenzace

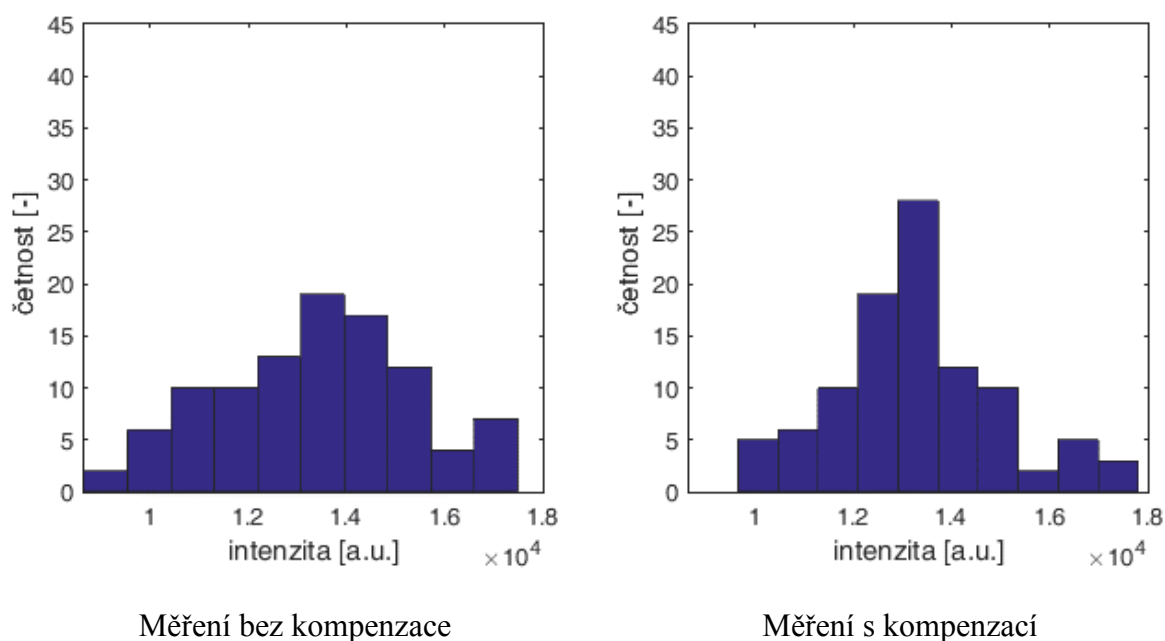


Měření s kompenzací

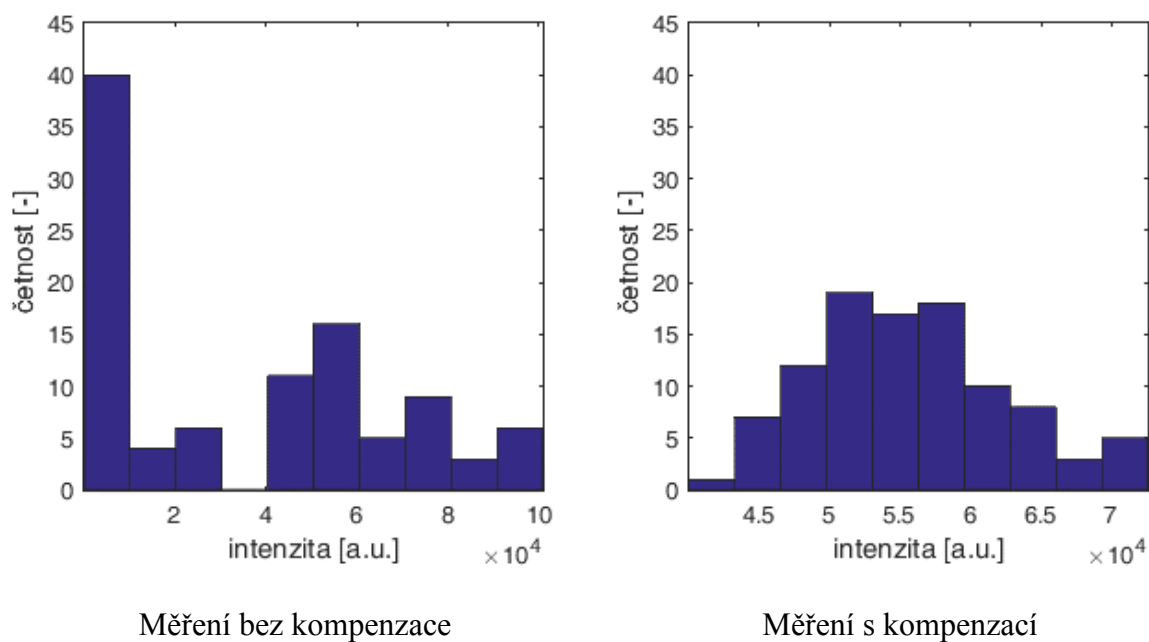
Obr. 29 Porovnání závislosti RSD na posunutí ve směru x pro měření bez kompenzace a s kompenzací pomocí SVD při sklonu $14,64^\circ$.

5.4 Vyhodnocení výsledků na základě četností intenzit

Zlepšení kvality získaných dat při měření s kompenzací potvrzují také histogramy na Obr. 30 a 31 zobrazující četnosti intenzit v rámci celého měření. Z výsledků je vidět zvýšení četnosti středních hodnot a snížení rozptylu intenzity při použití kompenzační metody.



Obr. 30 Porovnání závislosti RSD na posunutí ve směru x pro měření bez kompenzace a s kompenzací pomocí SVD při sklonu $1,04^\circ$.



Obr. 31 Porovnání závislosti RSD na posunutí ve směru x pro měření bez kompenzace a s kompenzací pomocí SVD při sklonu $14,64^\circ$ (osy intenzit nemají shodné měřítko).

Vyhodnocení experimentu potvrzuje, že s použitím navržené metody je dosaženo stabilnějších a spolehlivějších výsledků. Metoda také zajišťuje srovnatelné podmínky pro celé měření a umožňuje analyzovat rozsáhlejší oblasti na povrchu vzorku.

Při ostřelování vzorku bez použití kompenzační metody nebo s kompenzací průměrnou výškou dochází zvláště při větších sklonech povrchu vzorku k růstu průměru kráteru. Při měření metodou nalezení vhodné roviny se velikost kráteru v průběhu měření nemění.

6 Závěr

Důležitými předpoklady chemického mapování ve spektroskopii laserem buzeného plazmatu jsou srovnatelné výsledky v rámci celého měření (tzn. co nejmenší fluktuace intenzity plazmatem emitovaného záření). S tím souvisí i zajištění stálých podmínek během experimentu. V případě klínovitosti vzorku, kterou se zabývá tato bakalářská práce, se jedná především o zachování konstantní vzdálenosti mezi čočkou a vzorkem při posunu ve směru sklonu povrchu vzorku.

První část bakalářské práce má teoretický charakter. V úvodní kapitole byly nastíněny základní poznatky o metodě LIBS týkající se jejích výhod a využití a používané aparatury. Následoval stručný popis vzniku, vývoje a vlastností laserem buzeného plazmatu. Závěrem teoretické části byla provedena rešerše proměnných ovlivňujících výsledky LIBS experimentu.

Druhá část práce se zabývala kompenzací klínovitosti vzorků. Kompenzace byla provedena dvěma způsoby – průměrnou výškou a pomocí navrženého algoritmu v programu Matlab.

Kompenzace průměrnou výškou vycházela ze zaostření na střed zkoumané oblasti vzorku. Výsledky této metody však nepřinesly výrazné zlepšení.

Navržený algoritmus pro kompenzaci je založen na zajištění stálé LTSD pro celé měření. Realizace této metody spočívala v zaostření několika bodů v okolí zkoumané oblasti vzorku a jejich proložení rovinou. Tato rovina může být označena jako kompenzační. Vytvořením mapy ostřelovaných bodů v kompenzační rovině byla minimalizována odchylka LTSD v průběhu experimentu.

Funkčnost metody byla ověřena pomocí experimentu provedeného na komerčně dostupné aparatuře Sci-Trace. Vyhodnocení výsledků experimentu se zakládalo na:

- porovnání průměrné intenzity a celkové RSD pro celé měření
- porovnání grafů vývoje průměrné intenzity a RSD v závislosti na posunutí ve směru sklonu vzorku
- porovnání histogramů zobrazujících četnosti intenzit

Výsledky porovnání průměrných intenzit a RSD celého spektra vykazují pro navrženou metodu zvýšení průměrné intenzity signálu a snížení RSD. Pouze v případě nejmenšího sklonu ($1,04^\circ$) došlo k mírnému zhoršení obou zmiňovaných parametrů.

Při porovnání vývoje průměrné intenzity a RSD je možné sledovat zvláště při větším sklonu vzorku výrazné zlepšení ve smyslu ustálení hodnot obou parametrů.

Z histogramů lze vyčíst nárůst četnosti středních hodnot intenzit a zmenšení jejich rozptylu.

Dalším pozorovaným jevem bylo snížení průměru vzniklého kráteru, zejména u větších sklonů vzorku.

Obdržené výsledky byly srovnatelné pro několik zvolených vlnových délek, proto byly prezentovány pouze pro jednu vybranou spektrální čáru odpovídající Fe (I).

Výsledky provedeného experimentu ukazují navrženou metodu jako funkční a vhodnou pro celý rozsah použitých sklonů ($1,04$ – $14,64^\circ$), přičemž význam zlepšení rostl s rostoucím sklonem vzorku. Vzhledem ke splnění předem stanovených požadavků se navržený způsob kompenzace jeví jako perspektivní pro využití v praxi. Ke zvýšení efektivity této metody by

mohla přispět možnost využití autofokusačního systému, čímž by se při správném nastavení zvýšila přesnost metody a zkrátila doba experimentu závislá na ručním zaostřování vybraných bodů.

Seznam použitých zdrojů

- [1] PROCHAZKA, David. *Detekce brzdných stop pomocí spektrometrie laserem indukovaného plazmatu (LIBS) a spektrometrie laserem indukované fluorescence (LIBS + LIFS)*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2014.
- [2] NOVOTNÝ, Jan. *Dálkově řízená laserová spektroskopie (LIBS)*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2012.
- [3] MIZIOLEK, A. W., V. PALLESCHI a I. SCHECHTER. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006, 620 s. : il., grafy. ISBN 0-521-85274-9.
- [4] HAHN, David W. a Nicoló OMENETTO. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. *Applied spectroscopy*, 2012, 66.4: 347-419. Dostupné z: <http://asp.sagepub.com/content/66/4/347.short>.
- [5] ASHRAFKHANI, B., M. BAHREINI a S. TAVASSOLI. Repeatability improvement of laser-induced breakdown spectroscopy using an auto-focus system. *Optics and Spectroscopy* [online]. Moscow: Pleiades Publishing, 1505, **118**(5), 841-846 [cit. 2016-02-09]. DOI: 10.1134/S0030400X15050057. ISSN 0030-400X.
- [6] KAISER, Jozef. *Spektroskopie laserem buzeného plazmatu = Laser-induced breakdown spectroscopy: teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru "Aplikovaná fyzika"*. Brno: VUTIUM, 2012. ISBN 978-80-214-4423-2.
- [7] PASQUINI, C., J. CORTEZ, L. M. C. SILVA a F. B. GONZAGA. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society* [online]. 2007, 18(3) [cit. 2016-02-09]. DOI: 10.1590/S0103-50532007000300002. Dostupné z: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532007000300002&lng=en&nrm=iso&tlng=en
- [8] ANDOR. CCD, EMCCD and ICCD Comparisons. Andor.com [online]. [cit. 2016-05-05]. Dostupné z: <http://www.andor.com/learning-academy/ccd,-emccd-and-iccd-comparisons-difference-between-the-sensors>.
- [9] ADHIKARI, B. R. a R. KHANAL. Introduction to the Plasma State of Matter. *Himalayan Physics* [online]. 2013, 4: 60-64 [cit. 2016-02-09]. Dostupné z: <http://www.nepjol.info/index.php/HP/article/view/9430/7763>
- [10] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006, 189 s. : il. ISBN 80-223-1983-X.
- [11] MULTARI, R. A. a D. A. CREMERS. A time-resolved imaging study of Cr (I) emissions from a laser plasma formed on a sample at nonnormal incidence. *IEEE Transactions on Plasma Science* [online]. 1996, **24**(1), 39-40 [cit. 2016-04-04]. DOI: 10.1109/27.491680. ISSN 0093-3813.
- [12] *NIST Atomic Spectra Database Lines* [online]. 2015. [cit. 2016]. Dostupné z: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

- [13] CHEN, J. Z., et al. Effect of lens-to-sample distance on laser-plasma radiative properties. *Guang pu xue yu guang pu fen xi = Guang pu*, 2005, 25.10: 1693-1696.
- [14] ZHANG, Yong, Yun-Hai JIA, Jin-Wen CHEN, et al. Study on parameters influencing analytical performance of laser-induced breakdown spectroscopy. *Frontiers of Physics* [online]. Heidelberg: SP Higher Education Press, 2012, 7(6), 714-720 [cit. 2016-04-22]. DOI: 10.1007/s11467-012-0267-7. ISSN 2095-0462. Dostupné z: <http://link.springer.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1007/s11467-012-0267-7>
- [15] BULATOV, V, L XU a I SCHECHTER. Spectroscopic imaging of laser-induced plasma. *Analytical chemistry* [online]. 1996, 68(17), 2966 [cit. 2016-03-23]. DOI: 10.1021/ac960277a. ISSN 0003-2700.
- [16] MULTARI, R. A., et al. Effect of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 1996, 50.12: 1483-1499.
- [17] CREMERS, David a Leon RADZIEMSKI. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. Chichester: John Wiley, 2006, 283 s. : fot., některé barev. ISBN 0-470-09299-8.
- [18] CASTLE, Bryan C., et al. Variables influencing the precision of laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Applied Spectroscopy* [online]. 1998, 52.5: 649-657 [cit. 2016-03-12] Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/as/abstract.cfm?uri=as-52-5-649>.
- [19] MAO, Xianglei L., et al. Temperature and emission spatial profiles of laser-induced plasmas during ablation using time-integrated emission spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 1995, 49.7: 1054-1062.
- [20] KURNIAWAN, H., T. JIE LIE, K. KAGAWA a M. ON TJIA. Laser-induced shock wave plasma spectrometry using a small chamber designed for in situ analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2000, 55(7), 839-848 [cit. 2016-04-04]. DOI: 10.1016/S0584-8547(00)00155-5. ISSN 0584-8547. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0584854700001555>
- [21] SÖDERKVIST, Inge. Using SVD for some fitting problems. *University Lecture* [online]. 2009. [cit. 2016-05-11] Dostupné z: http://www.ltu.se/cms_fs/1.51590!/svd-fitting.pdf
- [22] BIRYUCHINSKIY, Sergey a Konstantin MELNIKOV. FPSS laser radiation unit with improved parameters. ICUMT [online]. 2012. s. 640-644. Dostupné z: <http://www.redes.unb.br/lasp/files/events/ICUMT2012/papers/1569641017.pdf>

Seznam použitých symbolů a zkratek

Zkratka	Význam
AES	atomic emission spectroscopy
a. u.	arbitrary unit
CCD	charge coupled device
CF-LIBS	calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy
DCP	direct-current plasma
DP LIBS	double-pulsed laser-induced breakdown spectroscopy
EMCCD	electron-multiplying charge coupled device
ICCD	intensified charge coupled device
ICP	inductively coupled plasma
IPDA	intensified photodiode array
LIBS	laser-induced breakdown spectroscopy
LIFS	laser-induced fluorescence spectroscopy
LTSD	lens to sample distance
MCP	microchannel plate
MIP	microwave-induced plasma
NASA	National Aeronautics and Space Administration
Nd:YAG	neodymium-doped yttrium aluminium garnet
NIST	National Institute of Standards and Technology
rLIBS	remote laser-induced breakdown spectroscopy
PD	photodiode
PDA	photodiode array
PMT	photomultiplier tube
RSD	relative standard deviation
S/BN	signal to background noise ratio
SVD	singular value decomposition

Seznam použitých symbolů a zkratk

Symbol	Jednotka	Veličina
f	[mm]	ohnisková vzdálenost čočky
n_c	[cm ⁻³]	kritická mez elektronové hustoty
t_b	[ns]	doba snímání
t_d	[ns]	zpoždění detektoru
λ	[nm]	vlnová délka