

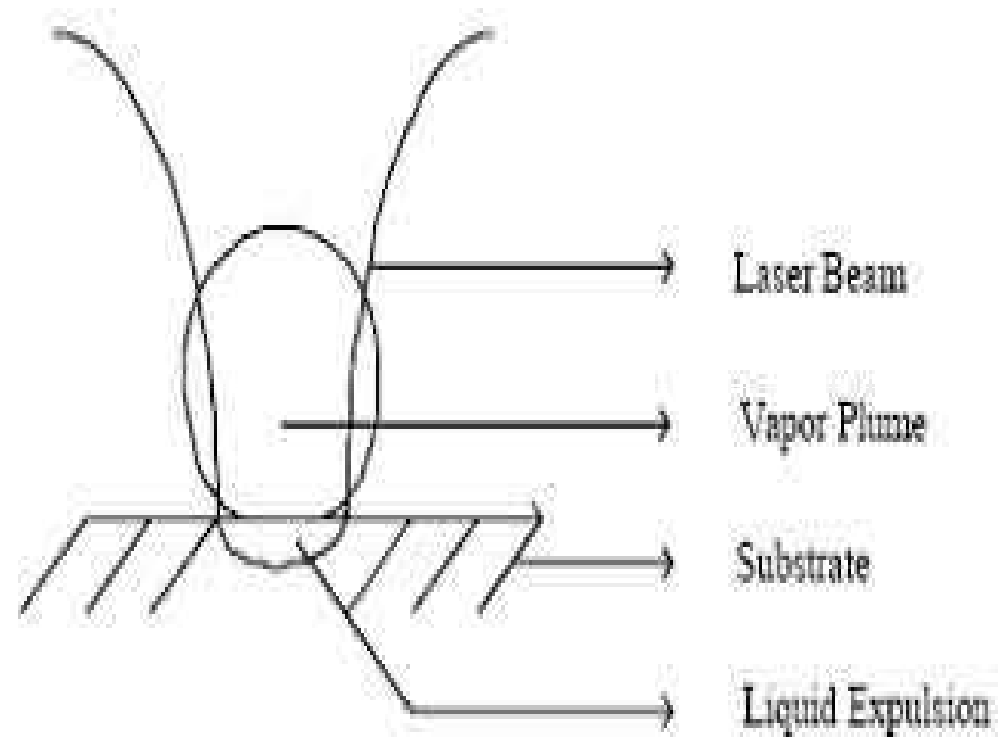
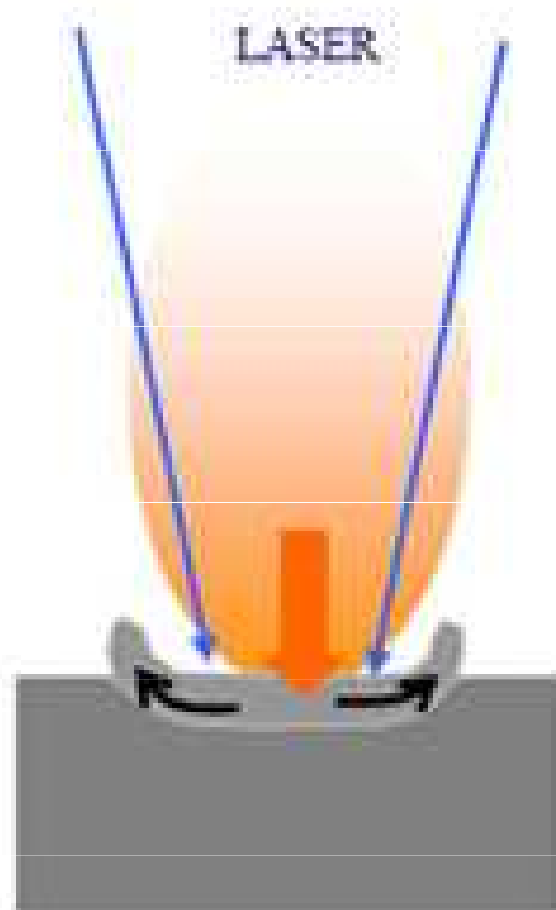
# Vliv podmínek laserové ablace a vlastností pevného vzorku na interakci záření s látkou

Viktor Kanický

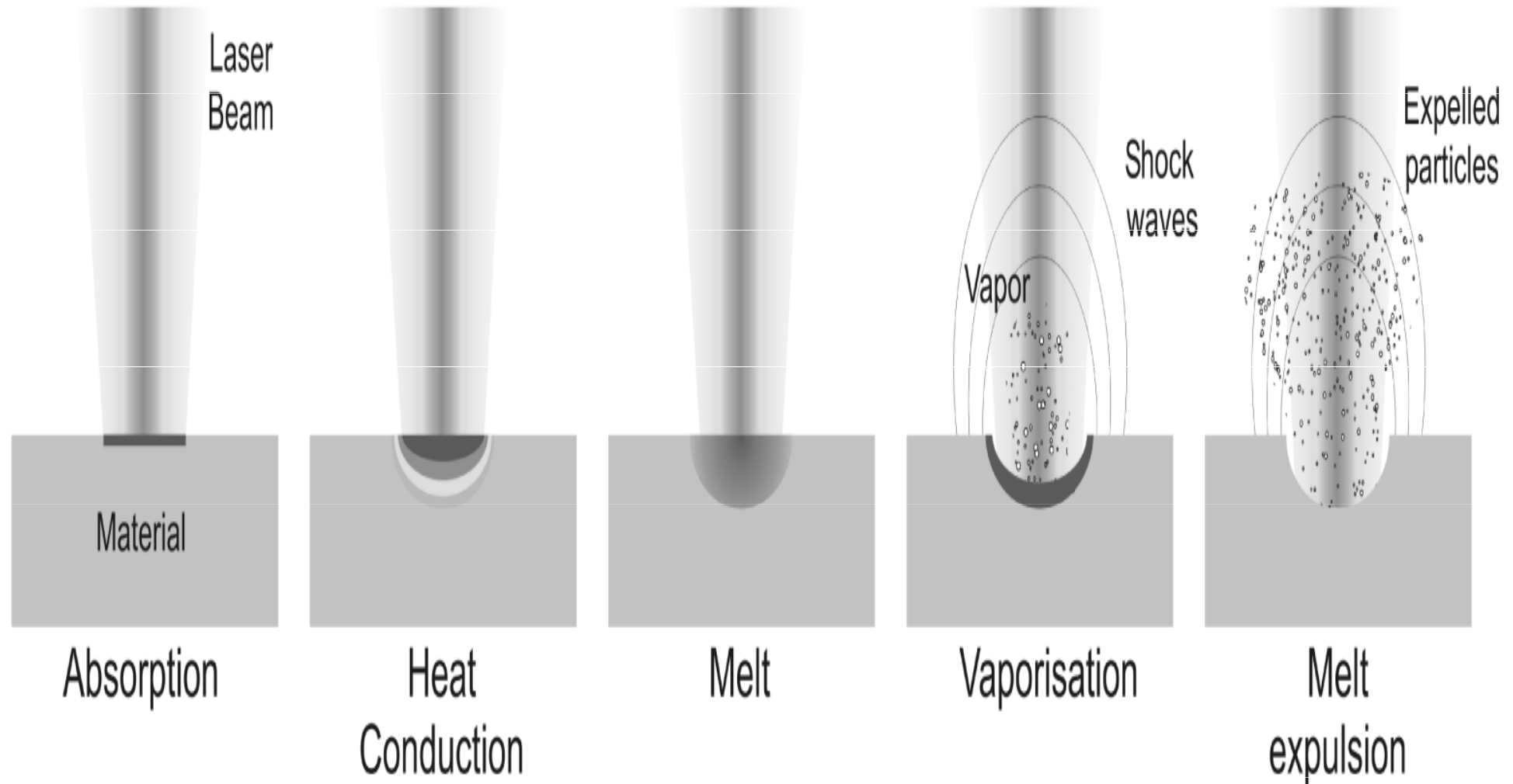
Laboratoř atomové spektrochemie

Ústav chemie, PřF MU, Brno

# Interakce laser & látka, ablace



# Interakce laser & látka, ablace



# Interakce laser & látka

- Záření je vzorkem absorbováno a odraženo
- Při hustotě zářivého výkonu v rozsahu  $10^7$  –  $10^9$  W/cm<sup>2</sup> nastává
  - ohřev vzorku
  - fázové změny (tavení, vypařování)
  - disociace, excitace, ionizace
- Rozměry kráteru a mikroplazmatu závisejí na vlastnostech
  - laserového záření
  - vlastnostech vzorku
  - atmosféře obklopující vzorek

# Interakce laser & látka

## 1. Absorpce & reflexe: terč a záření

- Krystalické látky – mřížka, energie vibrace charakterizována kvazičásticemi – fonony, které šíří kvantum vib. energie v mřížce – slouží k popisu šíření zvuku v krystalech
- Atomy, elektrony valenční (volné, vázané, vodivostní a valenční pásy)
- Interakce: foton-elektron, foton-fonon; při frekvenci záření  $f_{\text{opt}} = 10^{14}$  až  $10^{15}$  Hz (NIR, Vis, UV)

# Interakce laser & látka

## 1. Absorpce & reflexe: terč a záření

- Interakce foton-elektron  $10^{-17}$  s,  $\lambda=1$   $\mu\text{m}$ , největší pravděpodobnost, optické vlastnosti určované valenčními elektrony:
  - vázané elektrony - omezená interakce
  - volné el. – účinná interakce (vodiče);  $\lambda = 1$   $\mu\text{m}$   $\sim 1$  eV:
    - re-emise na úkor kin. energie elektronů = **reflexe**
    - transfer energie interakcí v materiálu = **absorpce**:
      - elektron & elektron,  $10^{-12}$  –  $10^{-13}$  s, lavinovitě
      - elektron & fonon, účinnější než e&e, srážky elektronů s „mřížkou“,  $10^{-13}$  –  $10^{-15}$  s, 0.01 eV, kumulativní efekt – více srážek daného elektronu

# Interakce laser & látka

## 1. Absorpce & reflexe: terč a záření

- Maxwellovy rovnice:

odvození koeficientu absorpce,  $\bar{E}^2 = \bar{E}_0^2 / e^2$

$$\alpha = [4\pi n_2(\lambda)] / \lambda$$

Koeficient absorpce  $\alpha$  závisí na indexu absorpce  $n_2(\lambda)^*$  a na  $\lambda$

- Bouguert-Lambert-Beerův zákon:

$$\Phi(x) = \Phi(0) \exp\{-\alpha \cdot x\}$$

Pro vodiče lze zobecnit: S rostoucí  $\lambda$  záření klesá  $\alpha$  a roste hloubka pronikání  $x$  fotonů

\* $n_2(\lambda)$  = imaginární část komplexního indexu lomu

# Interakce laser & látka

## 1. Absorpce & reflexe: terč a záření

- Snellův zákon lomu

$n_a/n_b = \sin \epsilon_t / \sin \epsilon_0$  kde  $n_a$ ,  $n_b$  jsou indexy lomu prostředí a, b,  $\epsilon_t$  úhel lomu,  $\epsilon_0$  úhel dopadu

- Fresnelovy vztahy

popis amplitudových, fázových a polarizačních vlastností odražené a lomené vlny; pro kolmý dopad platí: (neabsorbující prostředí  $R+T = 1$ )

$$R = [(n_a - n_b)/(n_a + n_b)]^2 \quad \text{reflektance}$$

$$T = 4n_a n_b / (n_a + n_b)^2 \quad \text{transmitance}$$

$$n_a = 1, \text{ vzduch}; n_b = 1.5 \text{ sklo}; R = 0.04, T = 0.96$$



# Interakce laser & látka

## 1. Absorpce & reflexe: terč a záření

Absorbující prostředí, např. kovy; komplexní index lomu  $\mathbf{n} = \mathbf{n}_1 + \mathbf{j} \cdot \mathbf{n}_2$

$\mathbf{n}_1$  = index refrakce a  $\mathbf{n}_2$  = index absorpce

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}_b$$

Pro kolmý dopad vlny ze vzduchu ( $n_a=1$ ) na kov je reflektance

$$\mathbf{R} = [(\mathbf{n}_1 - 1)^2 + \mathbf{n}_2^2] / [(\mathbf{n}_1 + 1)^2 + \mathbf{n}_2^2]$$

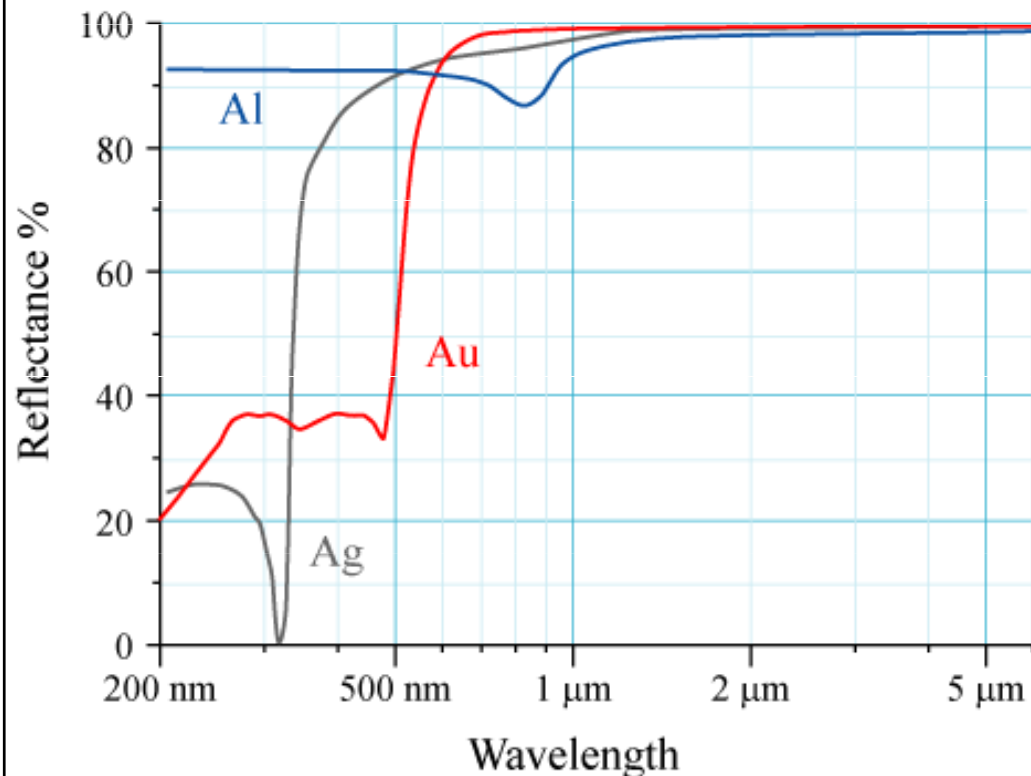
Cu:  $\mathbf{n}_1=1.17$ ;  $\mathbf{n}_2=2.03$  pro  $\lambda=0.5 \mu\text{m}$  a  $\mathbf{R}=0.47$

Ag:  $\mathbf{n}_1=0.18$ ;  $\mathbf{n}_2=3.67$  pro  $\lambda=0.59 \mu\text{m}$  a  $\mathbf{R}=0.95$

# Interakce laser & látka

## 1. Absorpce & reflexe: terč a záření

- Elektrické vodiče - kovy



Reflektance kovů se mění výrazně (s výjimkou Al) mezi  $\lambda = 0.2$  a  $0.9 \mu\text{m}$ , kde R roste s elektrickou vodivostí; při  $\lambda = 1 \mu\text{m}$  dosahuje plateau 100% pro řadu kovů.

Ocel:

$R=0.6$  při  $\lambda=1.06 \mu\text{m}$ ; Nd:YAG

$R=0.2$  při  $\lambda=0.30 \mu\text{m}$ ; XeCl 308nm

Reflektance kovů klesá s teplotou (klesá el. vodivost srážkami nosičů náboje s mřížkou)

# Interakce laser & látka

## 1. Absorpce & reflexe: terč a záření

- Elektrické vodiče – kovy
  - **Reflexe × absorpce**; na počátku ablace vysoká reflektance, malá absorpce, posléze ohřátí vzorku, vzrůst teploty  $\Rightarrow$  pokles reflektance, vzrůst absorpce.
  - **Vliv hustoty zářivého výkonu** (irradiance,  $W/m^2$ )  
Nd:sklo, 1064 nm – srovnání vodiče, dielektrika:
    - $10^8 W/cm^2$ :  $R=0.95$  Teflon; 0.80 Al; 0.50 Cu; 0.20 C.
    - $10^{10} W/cm^2$ :  $R=0.25$  Teflon; 0.10 Al; 0.10 Cu; 0.05 C.
  - Tato variabilita souvisí se změnou struktury materiálu v blízkosti bodu tání.

# Interakce laser & látka

## 1. Absorpce & reflexe: terč a záření

- Polovodiče

- obsahují vázané elektrony – kmity atomů v mřížce kolem rovnovážné polohy – malá amplituda, malá dissipace energie, nízká absorpce záření
- rezonance kmitů elektronů a frekvence záření  $\Rightarrow$  zvýší se absorpce záření látkou
- nejvýznamnější je rezonance pro přechod elektronu z valenčního do vodivostního pásu; excitace nosičů náboje, šířka zakázaného pásma cca 1 eV  $\sim$  1  $\mu$ m ( $\lambda$ )

# Interakce laser & látka

## 1. Absorpce & reflexe: terč a záření

- Polovodiče

- Si,  $E_g=1.1$  eV,  $\lambda = 1.13$   $\mu\text{m}$ , absorpce a reflexivita roste pro vlnové délky  $< 2$   $\mu\text{m}$ .

- Ge,  $E_g=0.76$  eV

- Izolanty

- $\text{SiO}_2$ ,  $E_g=6.9$  eV,  $\lambda = 180$  nm

- absorpce ( $\alpha$ ) i reflexe (**R**) roste pro  $\lambda < 0.2$   $\mu\text{m}$  a dále  $\alpha$  roste pro  $\lambda > 3$   $\mu\text{m}$

- Si a  $\text{SiO}_2$  – abs. pík 10  $\mu\text{m}$  – interakce s fonony

# Interakce laser & látka

## 2. Šíření tepla

- **Přenos energie** – elektrony ve vodivostním pásu absorbují energii fotonů a energie se přenáší kolizemi elektronů na atomovou mřížku, interval mezi dvěma kolizemi je řádu  $10^{-13}$  s, trvání impulsu  $10^{-8}$  s, energie laserového záření se mění na teplo.
  - Diferenciální rovnice vedení tepla v pevných látkách: tepelná vodivost **K**, teplota **T** jako funkce času **t**, a hloubky **x**, irradiance **F**, koeficient absorpce  **$\alpha$** ; poskytuje odhad při prahové hodnotě irradiance **F<sub>tr</sub>** kdy nenastává ještě fázová přeměna.

# Interakce laser & látka

## 2. Šíření tepla

- **Absorpce záření** – kovy,  $\alpha = 10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$ , druhá mocnina amplitudy  $E_0$  (elmag. vlny) poklesne ( $1/e^2$ ), skinová hloubka  $x = \lambda / [2\pi \cdot n_2(\lambda)]$   
energie absorbována ve vrstvě 10-100 nm.
- **Vedení tepla** - oblast vysokých teplot do hloubky několika  $\mu\text{m}$ . Energie deponovaná na povrchu (nm) materiálu se šíří jako teplo do hloubky  $x$ , která je úměrná  $(k \cdot t)^{1/2}$ , kde  $k$  je tepelná difusivita (součinitel teplotní vodivosti,  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )  $k = K / (\rho \cdot c)$ ,  $K$  je součinitel tepelné vodivosti,  $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $\rho$  je objemová hmotnost,  $c$  je měrná tepelná kapacita materiálu,  $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

# Interakce laser & látka

## 2. Šíření tepla

- **Zvýšení teploty** je úměrné iradianci **F**, času **t** a hloubce **x** (diferenciální rovnice). Šíření tepla do hloubky i paralelně s povrchem
- **Teplota na povrchu:**  $\Delta T(0,t) = (2F/K)(k \cdot t/\pi)^{1/2}$
- **Střední hodnota zářivé energie na jednotkovou hmotnost**, která se deponuje ve vrstvě tloušťky  $x = (k \cdot \tau)^{1/2}$ , kde  $\tau$  je doba trvání pulsu, je  $E_s = F \cdot \tau / [\rho (k \cdot \tau)^{1/2}]$  ;  
**F** je střední hodnota (v čase) hustoty výkonu



# Interakce laser & látka

## 2. Šíření tepla, roztavení, vypařování

- **Relaxační režim**: pulsy výbojky ms, laser  $\mu\text{s}$
- **Roztavená vrstva** se odpařuje; minimální hustota zářivého výkonu potřebná pro vypařování  $F_{\min}$  je  $F_{\min} = \rho L_v k^{1/2} \tau^{-1/2}$ ; specifické skupenské teplo varu je  $L_v$ .
- **Teplota vypařování**: dosažena v čase  $t_v = (\pi/4) \cdot K \cdot \rho \cdot c \cdot (T_v - T_0)^2 / F^2$ , ns pro  $10^9 \text{ W/cm}^2$
- Např. při  $5.3 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$  je  $t_v = 1.5 \text{ ps}$ , pro  $x = 10 \text{ nm}$  je teplota nižší než teplota tavení.

# Interakce laser & látka

## 3. Vznik kráteru

- Hloubka kráteru  $x_t$ , vytvořeného za čas  $t$  je rovna  
 $x_t = v(t-t_v)$  kde  $t$  je doba ablace,  $t_v$  je doba potřebná k dosažení teploty varu materiálu.
- Hloubka kráteru  $x_{ss}$  dosažená při jednom laserovém pulsu (single shot) je  $x_{ss} = E_p / [\rho (L_v + c(T_v - T_0))]$ ; kde  $E_p$  je hustota energie (fluence, J) jednoho laserového pulsu
- Je zřejmé, že uvedené vztahy nerespektují skutečnost, že odrazivost je nenulové číslo. S uvážením reflektance  $R$  je pak rychlost ablace rovna:

$$x_{ss} = [F \cdot \tau(1 - R)] / [\rho (L_v + c(T_v - T_0))] - [K(T_v - T_0)] / [F(1 - R)]$$

# Interakce laser & látka

## 3. Vznik kráteru

- Vypařený materiál neopustí prostor v dráze paprsku dříve, než energie dospěje k terči. Při vysoké iradianci je tento efekt významnější: záření je absorbováno vypařeným materiálem, který nestačí být transportován mimo optickou dráhu paprsku – nastává zvýšení tlaku a teploty par, tedy parametrů, které mohou interakci ovlivnit. Vysoký tlak také brání vypařování vzorku.
- Rozměry kráteru a a vymrštěný materiál závisejí na vlastnostech materiálu, zejména v relaxačním režimu:
  - koeficientu absorpce v pevné fázi
  - tepelné a teplotní vodivosti
  - teplotě tání a varu
- Rychlost ablace (lineární, cm/s) - uvolňování materiálu z kráteru, je:  $v = F / [\rho (L_v + c(T_v - T_0))]$   
přičemž jmenovatel zlomku = energie potřebná k vypaření jednotkového objemu materiálu

# Interakce laser & látka

## 3. Vznik kráteru

- Vlivy na rychlost ablace
  - vlastnosti materiálu (v relaxčním režimu) :
    - specifická hmotnost,
    - skupenské teplo varu
    - měrná tepelná kapacita (specifické teplo, měrné teplo)
    - teplota varu
  - charakter laserového pulsu
    - energie pulsu
    - hustota zářivého výkonu
    - doba trvání pulsu

# Interakce laser & látka

## 3. Vznik kráteru

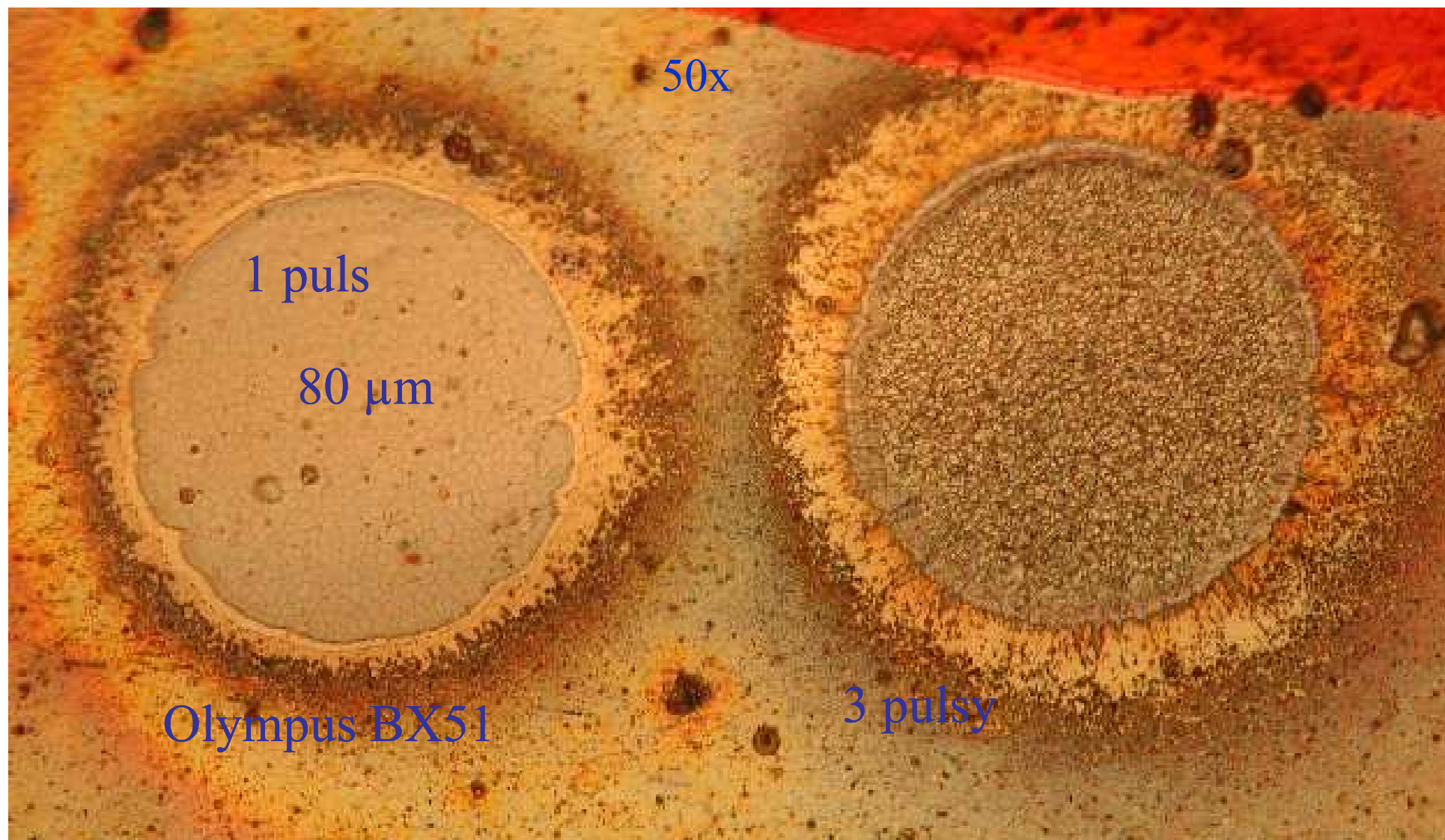
- V pulsním režimu vede kombinace vysoké hodnoty hustoty zářivého výkonu a krátkých pulsů (ns) k tomu, že teploty varu je dosaženo hlouběji v materiálu dříve, než povrchová vrstva absorbuje energii rovnou skupenskému teplu varu.
- Vypařující se svrchní vrstva vytváří při expanzi vysoký tlak, který je orientován proti bezprostředně hlubší vrstvě.
- Při rychlém nárůstu teploty a zvýšeném tlaku vzniká v této hlubší vrstvě superkritický stav, a při dosažení kritického bodu (Clapeyronova rovnice) skupenské teplo vypařování se blíží nule (nezávislost na materiálu).

# Interakce laser & látka

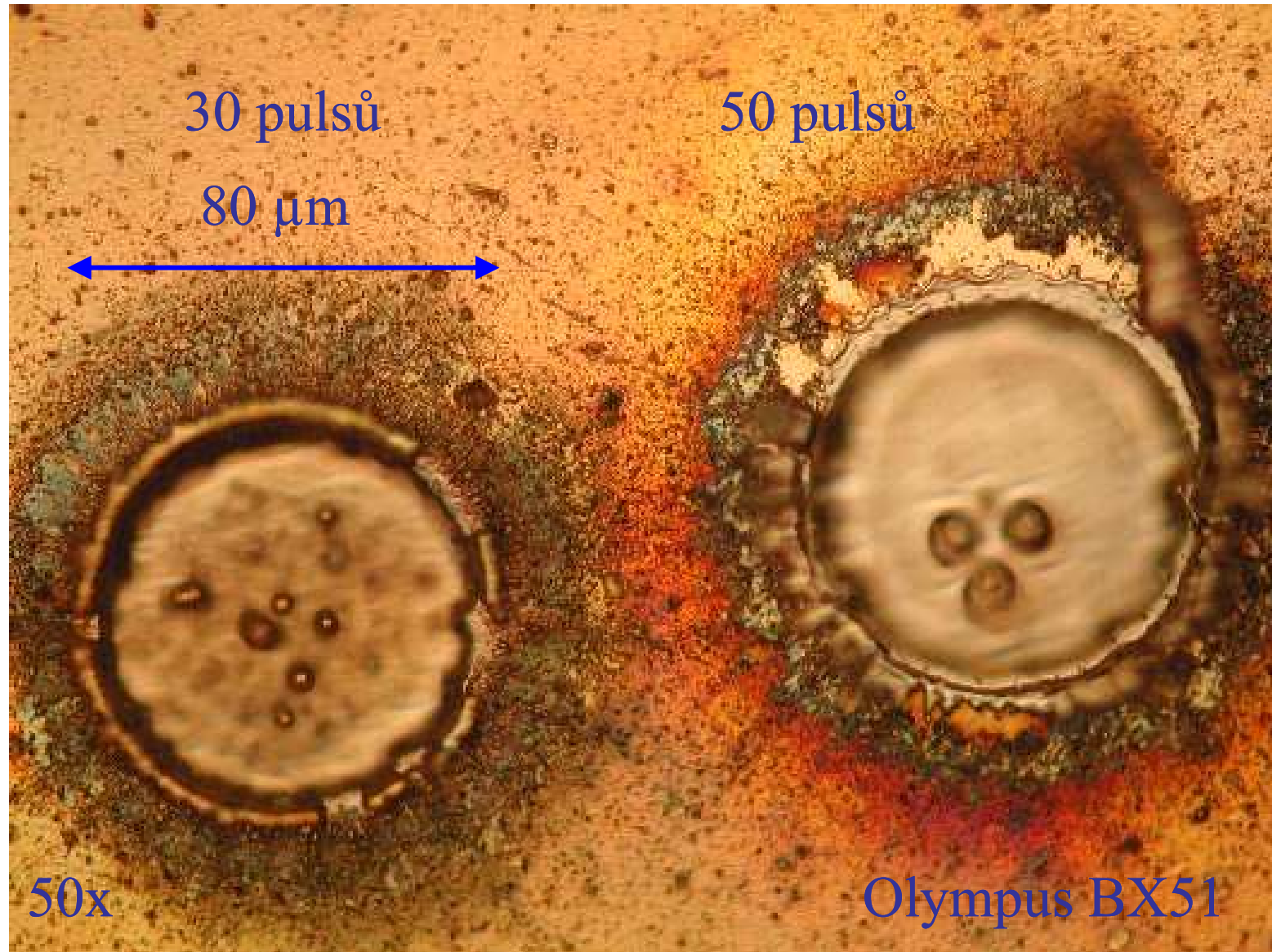
## 3. Vznik kráteru, pulsní režim

- Přehřátý materiál – nedostatečná rychlost odvodu tepla – nadkritické podmínky (přehřátá pevná fáze ~ „kondenzovaná plynná f.“)
- Exploze, rázová vlna, uvolněný materiál absorbuje laserové záření, rychlost  $10^6$  cm/s, teplota nad bodem varu
- Tlak je úměrný iradianci a nepřímo úměrný  $\lambda$  záření,  $10^{10}$  Pa
- Atmosférická rázová vlna předchází vymrštění materiálu terče, nastává absorpce části energie záření laseru dříve než toto dorazí ke vzorku

**Zr/Ti nitrid, 74% Zr, 1 % Ti, povlak 3  $\mu\text{m}$ , laser ArF\* 193 nm, 1 Hz, 132 mJ, beam homogenizer, ICP-QMS Agilent 7500, He+Ar**

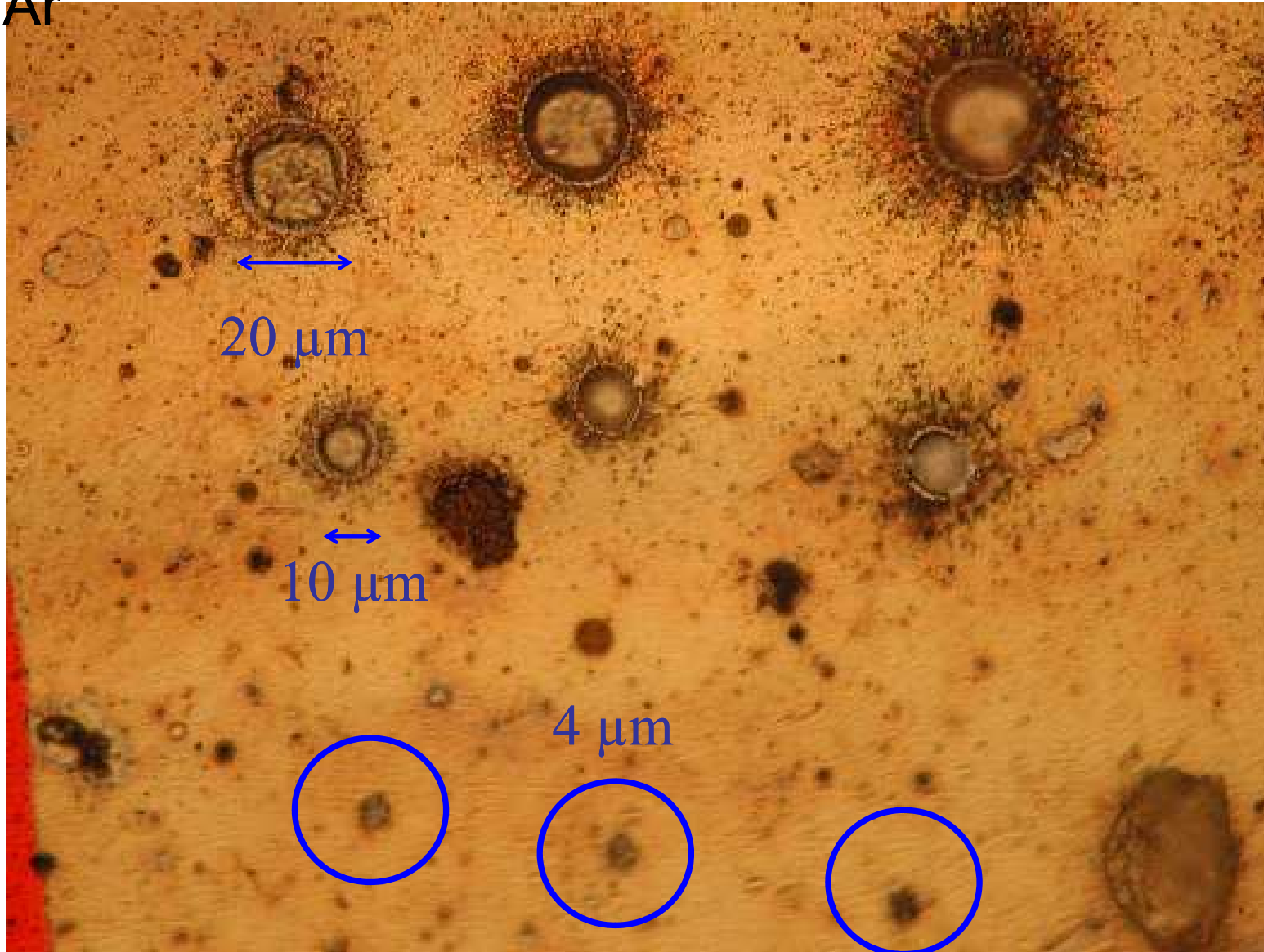


Zr/Ti nitrid, 74% Zr, 1 % Ti, povlak 3  $\mu\text{m}$ , laser ArF\* 193 nm,  
1 Hz, 132 mJ, beam homogenizer, ICP-QMS Agilent 7500, He+Ar



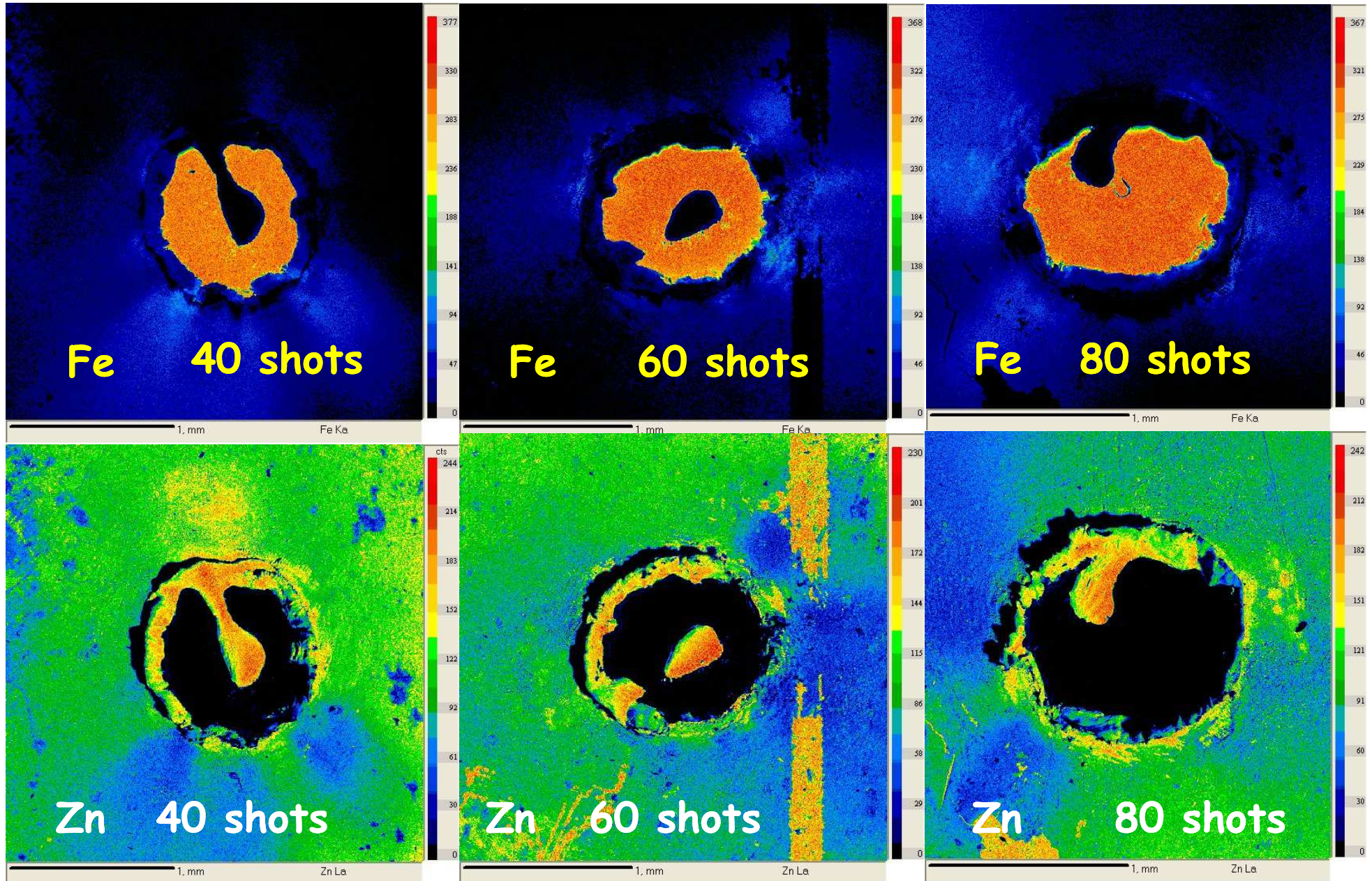


Zr/Ti nitrid, 74% Zr, 1 % Ti, povlak 3  $\mu\text{m}$ , laser ArF\* 193 nm,  
1 Hz, 132 mJ, beam homogenizer, ICP-QMS Agilent 7500,  
He+Ar



# Hot dipped Zn, thickness 20 $\mu\text{m}$

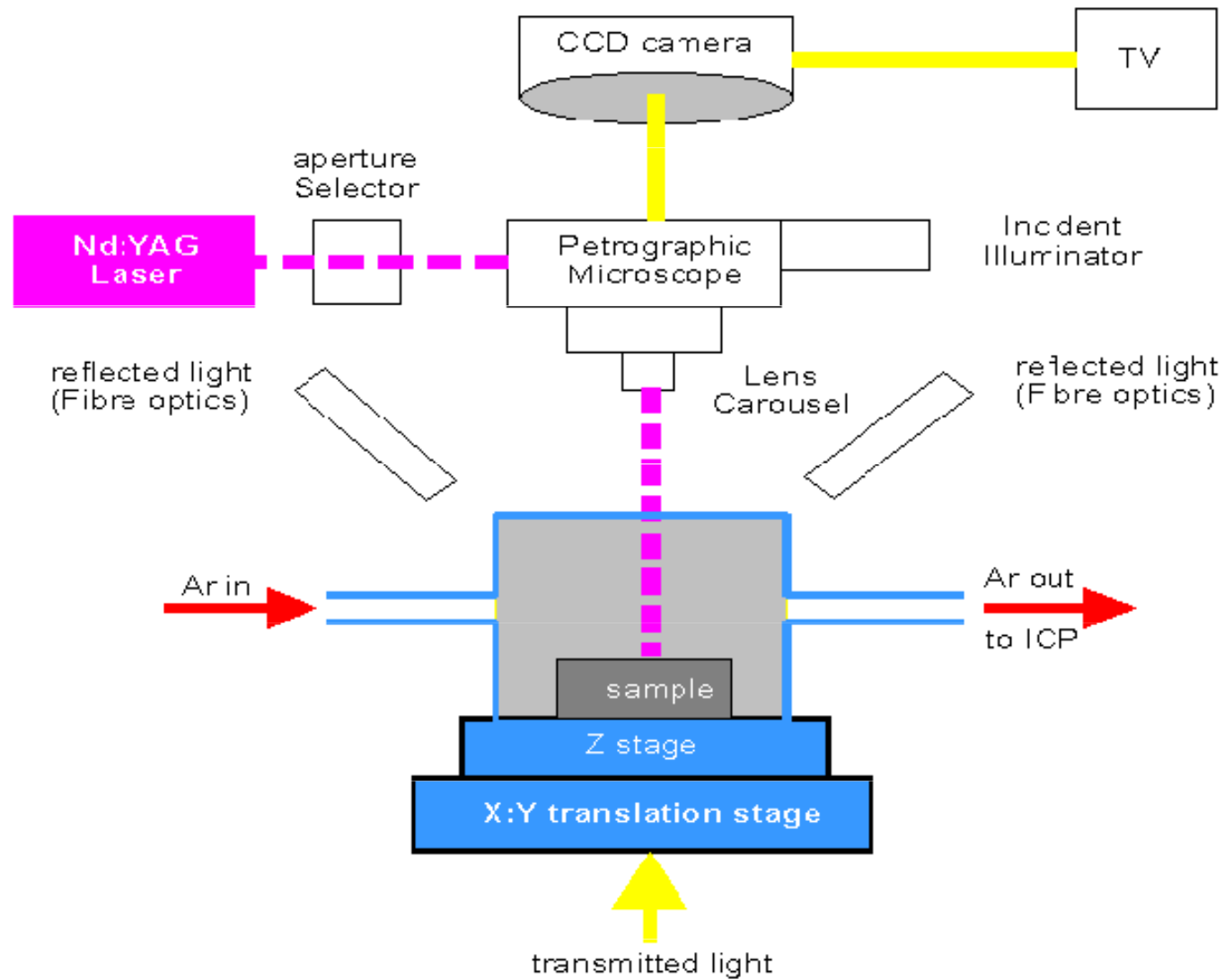
EPXMA images after 40, 60 and 80 IR laser shots: for Fe  $K_{\alpha}$  and Zn  $L_{\alpha}$  lines.



# Vliv parametrů

- Vlnová délka
- Energie pulsu
- Délka pulsu
- Pohyb vzorku – ablance do bodu, scan
- Zaostření
- Atmosféra

# LA



# Vlnová délka laserového záření

- 1064 nm
  - lepší stabilita než 355 nm, 266 nm, 213 nm, 193 nm (generátory vyšších harmonických frekvencí vykazují drift)
  - větší výkon než vyšší harmonické  $\Rightarrow$  vhodné pro stopovou analýza „bulk“ vzorků
  - omezená absorpce některých materiálů (ne příliš vhodné pro skla)
  - argonové mikroplazma vytvořené na povrchu vzorku absorbuje výrazně laserové záření 1064 nm  $\Rightarrow$  odpařování vzorku interakcí s mikroplazmatem, trvání interakce cca 1  $\mu$ s, odstínění paprsku
  - termické efekty, selektivní vaporizace (frakcionace)

# Vlnová délka laserového záření

- 355 nm, 266 nm, 213 nm, 193 nm
  - horší stabilita (prvky pro násobení frekvence)
  - zaostření je kritické
  - menší průměr kráterů  $\Rightarrow$  lokální analýza a mikroanalýza
  - většina materiálů účinně absorbuje - vhodné pro ablaci např. skel
  - laserové mikroplazma absorbuje paprsek s vlnovou délkou 355 nm a 266 nm méně než 1064 nm - menší stínění
  - přímá interakce paprsku se vzorkem po dobu cca 5-10 ns
  - minimální termické efekty, méně výrazná frakcionace než v případě IR laseru

# Energie laserového pulsu

určuje spolu s dobou trvání pulsu (5-10 ns) a ozářenou plochou ( $\varnothing = 10-1000 \mu\text{m}$ ) hustotu zářivého výkonu (ozáření), obvykle 0.01-10 GW/cm<sup>2</sup> pro ablaci.

- Zaostření paprsku

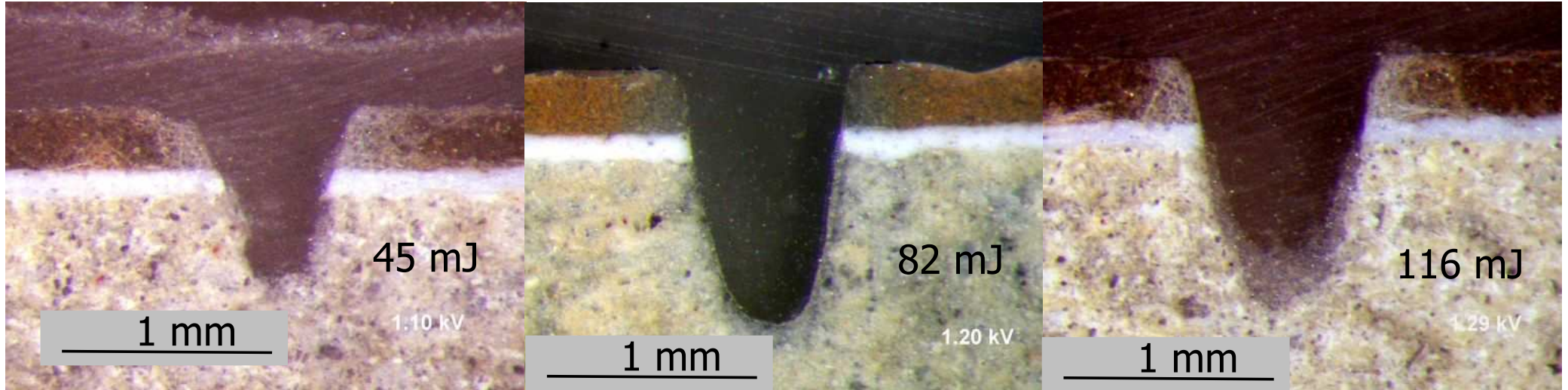
určuje velikost ozářené plochy, je kritičtější při ablaci UV laserem než při IR ablaci, při zaostření UV i IR na povrch je pozorován minimální LA-ICP signál, obvyklé ostření je 3-5 mm pod povrch vzorku při 355 a 266 nm, 15 - 18 mm pod povrch při 1064 nm.

- Frekvence pulsů

určuje množství vypařeného materiálu (duty cycle).

# LINA Spark – VISTA, 1064 nm

Irradiation en point fixe, l'influence d'énergie d'impulsion, coupe du cratère



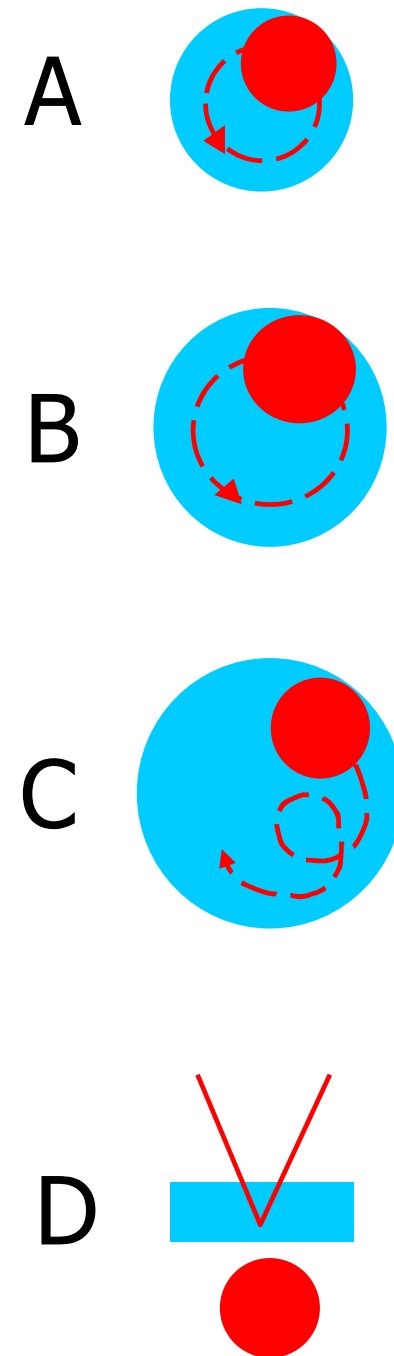
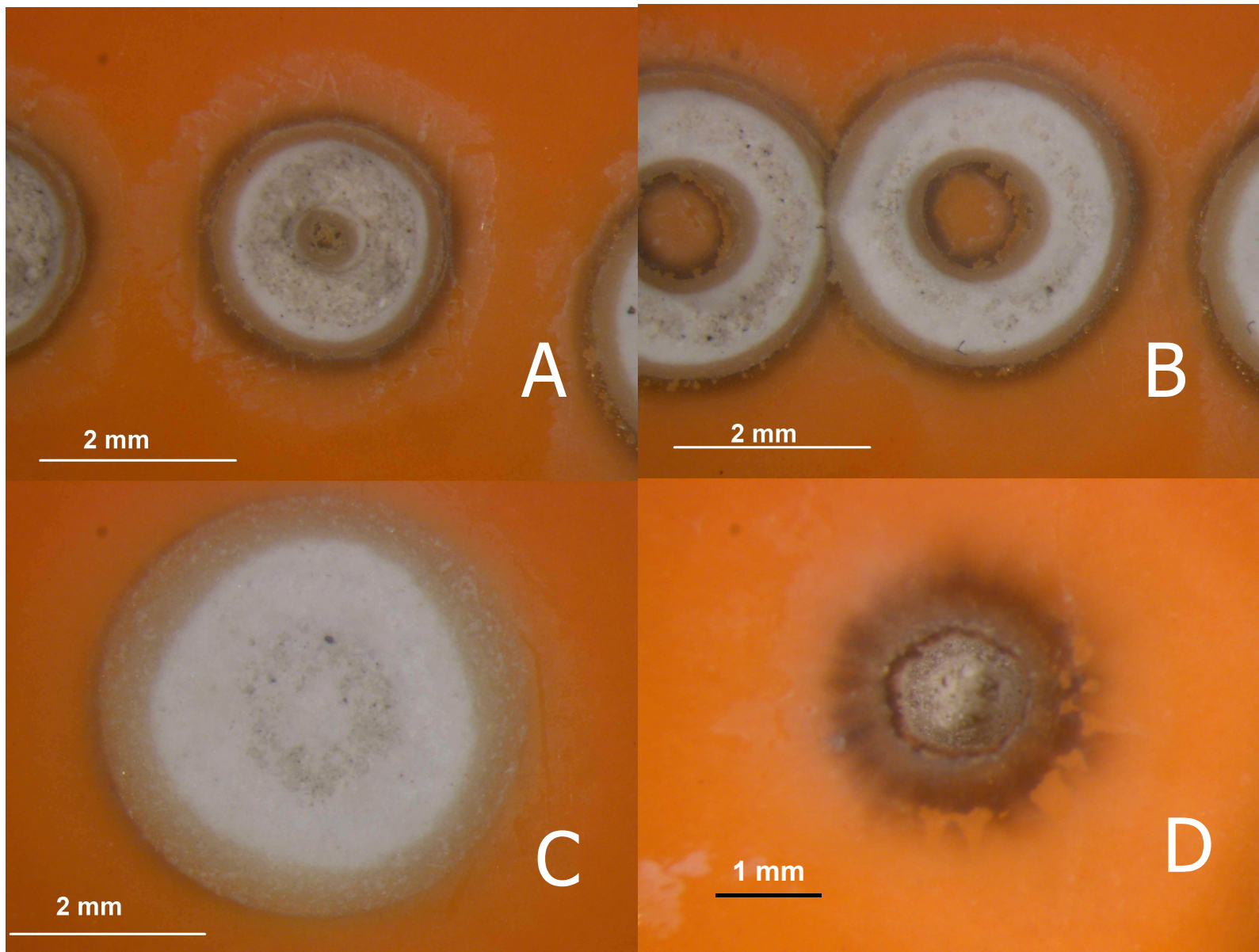


# Pohyb vzorku, transport aerosolu

- Tvar dráhy a rychlost pohybu vzorku při ablaci.
  - Pohyb vzorku (paprsku) při ablaci umožňuje ablaci povrchových vrstev, ustavení ustáleného signálu, vzorkování většího povrchu pro získání průměrného složení.
  - Při ablaci do jednoho bodu se kráter zahlubuje rychleji, se zahlubováním ICP signál klesá.
- Velikost objemu ablační komory.
  - Malý objem (5-15 mL) - minimální dopravní zpoždění, nezatlumené pulsy, transport velkých částic do ICP, spikes.
  - Velký objem (100 mL) - zatlumený signál, lepší stabilita, dlouhé „vyplachování“ komory neumožňuje sledování přechodových signálů na počátku interakce paprsku s intaktním povrchem.

# LINA Spark – VISTA energie 100mJ/imp

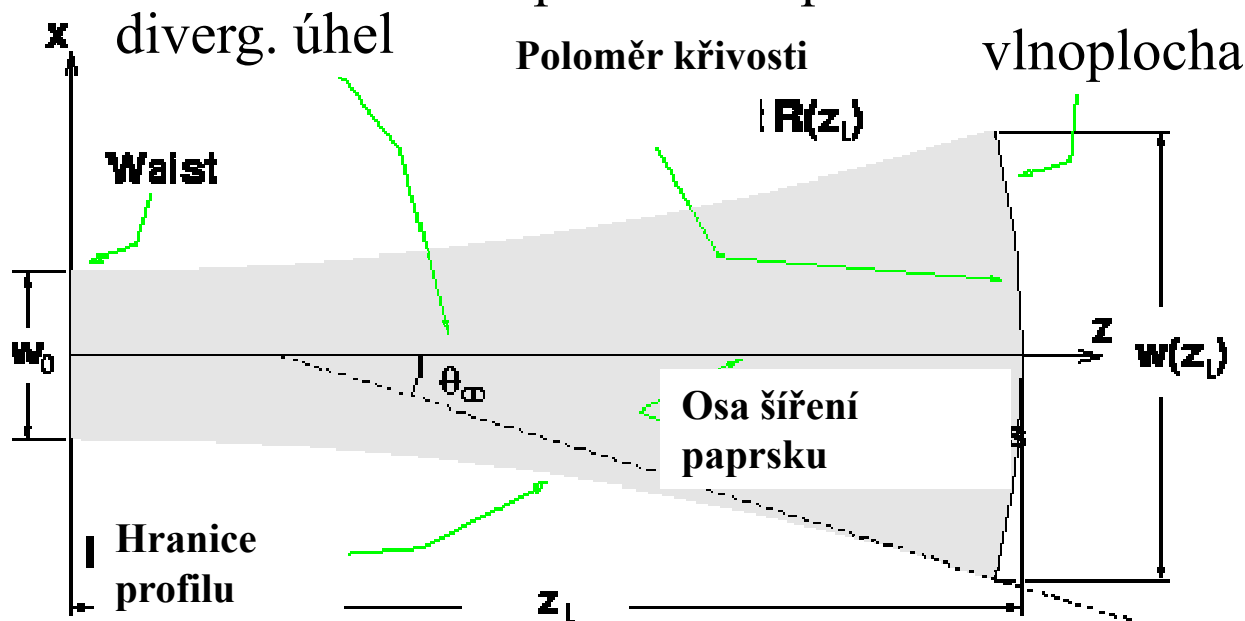
Pohyb a ablace do jednoho bodu



# Minimální ozářená plocha – laterální rozlišení

$$\theta_{\infty} = \frac{\lambda}{\pi w_0}$$

**Rozbíhavost (divergence) laserového svazku**  
pro ideální profil tvaru rotačního gaussoidu



$w$ ...průměr Gaussovského svazku – hranice pro pokles intenzity z centrálního maxima na  $1/e^2$ , obsahuje 86,5 % energie svazku

Průměr  $w$   
Gaussovského paprsku  
ve vzdálenosti  $z$

$$w^2(z) = w_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right]$$

$$R(z) = z \left[ 1 + \left( \frac{\pi w_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right]$$

**Difrakce** – daleké pole – Fraunhoferova – aproximace: na stínítko dopadají rovinné vlny (Youngův pokus a mřížka)

-blízké pole – Fresnelova – složité matematické vyjádření

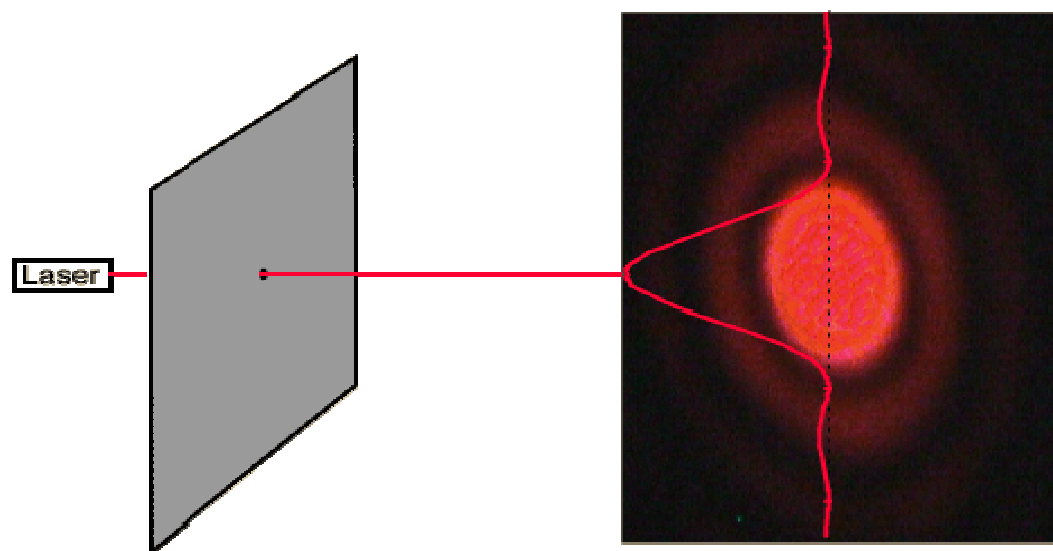
-Důsledek difrakce: Světlo nelze zaostřit na libovolně malou plochu, ideální spojná čočka o ohn. vzdálenosti  $f$  a průměru  $D$  zaostří monochromatický svazek (z laseru) na plošku o průměru  $d$ :

Plochý profil  
paprsku:

$$d = 2.44 \frac{\lambda}{D} f$$

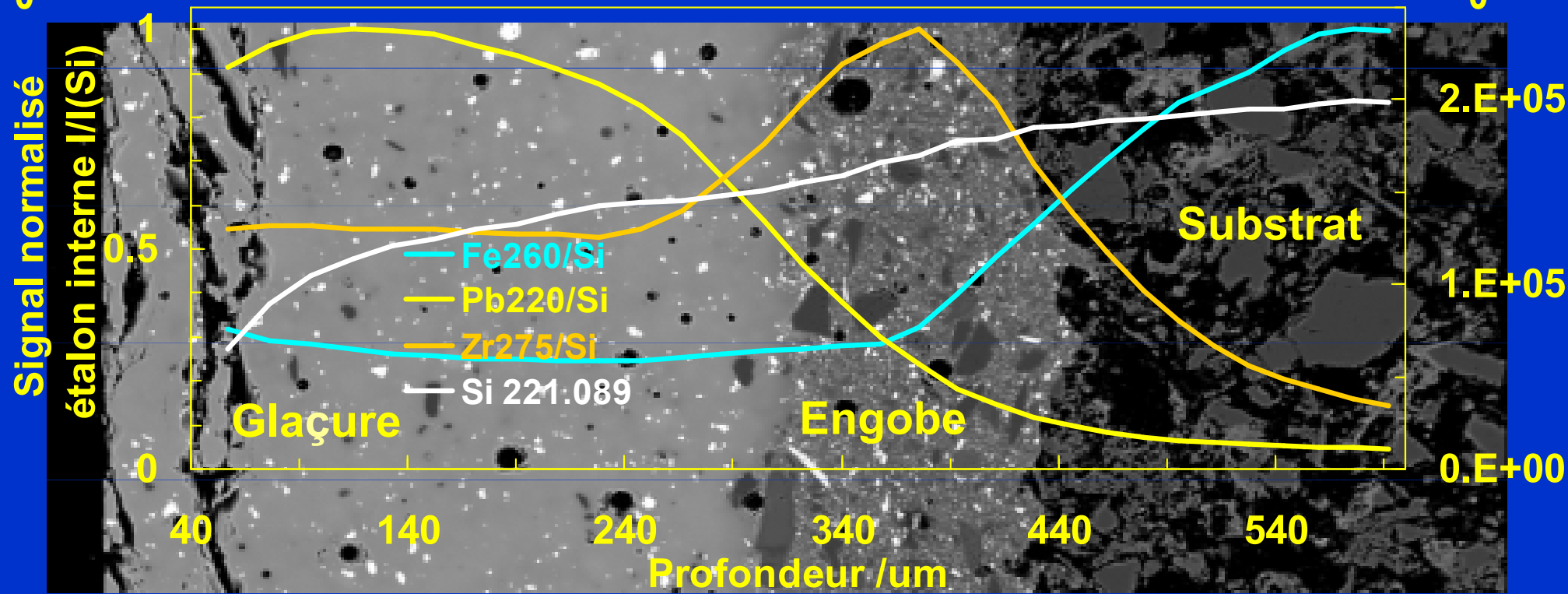
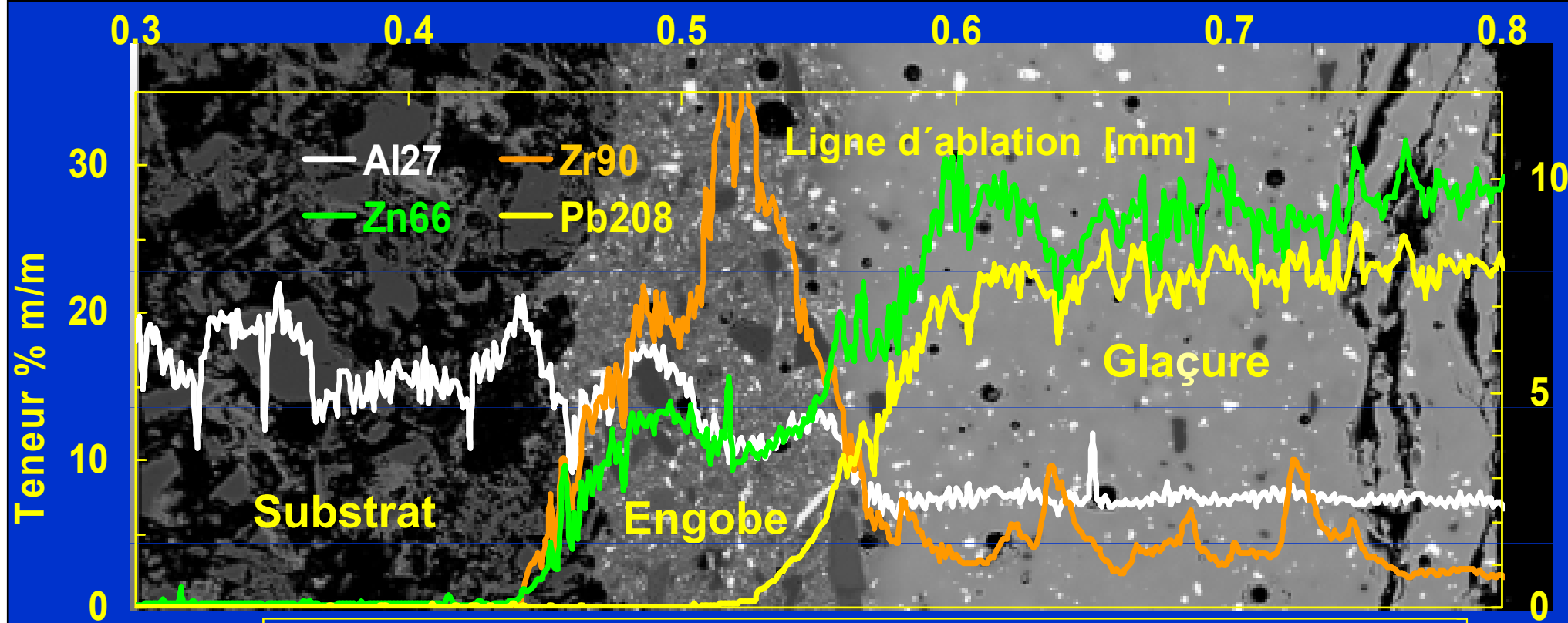
Gaussovský (viz dále)  
profil paprsku:

$$d = 1.27 \frac{\lambda}{D} f$$



**Doporučuji:**

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>



# Vliv atmosféry

- Ar, He, vzduch
- Ionizační energie, absorpce záření, LA-ICP, LIBS
- Transportní médium LA-ICP
- podmínky

**Děkuji vám za pozornost**