

Efekti dvostruke laserske ablacije

Krstulović, Nikša

Doctoral thesis / Disertacija

2010

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:464465>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-14**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



**Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Poslijediplomski studij prirodnih znanosti
Fizika**

Nikša Krstulović

Efekti dvostruke laserske ablacije

Doktorski rad

Zagreb, 2010.

**Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Poslijediplomski studij prirodnih znanosti
Fizika**

Nikša Krstulović

Efekti dvostruke laserske ablacije

Doktorski rad

predložena Fizičkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
doktora prirodnih znanosti (fizika)

Zagreb, 2010.

**University of Zagreb
Faculty of science**

Nikša Krstulović

Effects of dual-pulse laser ablation

Doctoral thesis

submitted to the Department of Physics
Faculty of Science
University of Zagreb
for the academic degree of
Doctor of Natural Sciences (Physics)

Zagreb, 2010.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

DOKTORSKI RAD

EFEKTI DVOSTRUKE LASERSKE ABLACIJE

NIKŠA KRSTULOVIĆ
INSTITUT ZA FIZIKU, ZAGREB

U OVOME RADU PROUČAVAN JE EFEKT LASERSKE ABLACIJE DOBIVENE S DVA, VREMENSKI KORELIRANA, LASERSKA PULSA. KAO GLAVNI PARAMETAR JAVLJA SE VRIJEME KAŠNJENJA IZMEĐU LASERSKIH PULSEVA τ , KOJE JE VARIRANO IZMEĐU 0 I 50 μ s. EKSPERIMENT SE BAZIRA NA MJERENJU VREMENSKI OVISNE APSORPCIJE, ODNOSNO EMISIJE ABLACIJSKOG OBLAKA TITANA U VAKUUMU U OVISNOSTI O τ . MJERENI SU APSORPCIJSKI I EMISIJSKI SPEKTRI ATOMA Ti, TE EMISIJSKI SPEKTRI ATOMA Ti I IONA Ti^+ , TE JE PRAĆENO NJHOVO VREMENSKO ODVIJANJE. ZA MJERENJE APSORPCIJE KORIŠTENA JE LASERSKA APSORPCIJSKA SPEKTROSKOPIJA POMOĆU OPTIČKOG REZONATORA (LASPOR), A ZA MJERENJE EMISIJE KLASIČNA EMISIJSKA SPEKTROSKOPIJA POMOĆU MONOKROMATORA. REZULTATI APSORPCIJE I EMISIJE POKAZUJU VIŠESTRUKO POJAČANJE SIGNALA PRILIKOM DVOSTRUKE ABLACIJE ZA DANI τ U ODNOSU NA JEDNOSTRUKU. U APSORPCIJSKIM SE MJERENJIMA, ZA ODREĐENE PROSTORNO-VREMENSKE PAREMETRE, JAVLJA DOPPLEROVO CIJEPANE APSORPCIJSKIH LINIJA ŠTO JE INDIKACIJA POVEĆANE PARALELNE BRZINE (U ODNOSU NA POVRŠINU METE) ABLATIRANIH ČESTICA, ODNOSNO POSLJEDICA EKSPLOZIJE FAZE. TAKOĐER JE RAZVIJEN I MODEL KOJI SIMULIRA APSORPCIJSKA MJERENJA, A POMOĆU KOJEGA JE MOGUĆE ODREDITI I NEKE DODATNE PARAMETRE (NPR. RASPODJELA BRZINA, TE OBLIK FUNKCIJE GUSTOĆE ABLATIRANIH ČESTICA). MJERENI SU I VOLUMENI KRATERA NASTALI NA POVRŠINI METE NAKON ABLACIJE, TE NJHOVA DUBINA I RADIJUS, ZA RAZNA VREMENA τ . ZA NAJMANJA VREMENA τ DOMINIRA EFEKT ZASJENJENJA ZA DRUGI PULS PA VOLUMEN NIJE NAJVEĆI IAKO JE META ZA DRUGI PULS NAJZAGRIJANIIJA (NAJMANJI PRAG ZA ABLACIJU). TAKOĐER SE ZA VEĆA VREMENA KAŠNJENJA (2 μ s) DOBIVAJU NAPARENI FILMOVI TITANA NA Si SUBSTRAT S NAJMANJOM HRAPAVOŠĆU I NAJVEĆOM DEBLJINOM.

(233 STRANICE, 103 SLIKA, 9 TABLICA, 265 LITERATURNIH NAVODA, JEZIK IZVORNIKA: HRVATSKI)

KLJUČNE RIJEČI: DVOSTRUKA LASERSKA ABLACIJA, LASERSKA ABLACIJA, LASERSKA APSORPCIJSKA SPEKTROSKOPIJA POMOĆU OPTIČKOG REZONATORA, LASERSKI-INDUCIRANA SPEKTROSKOPIJA PLAZME, EMISIJSKA SPEKTROSKOPIJA, APSORPCIJSKI PROFILI, APSORPCIJSKI SPEKTRI, EMISIJSKI SPEKTRI, LASERSKO BUŠENJE, TITAN

MENTOR: DR. SC. SLOBODAN MILOŠEVIĆ

OCJENJIVAČI: PROF. DR. SC. DAMIR VEŽA, DR. SC. ROBERT BEUC

RAD PRIHVAĆEN: 23. 02. 2010.

BASIC DOCUMENTATION CARD

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

DOCTORAL THESIS

EFFECTS OF DUAL-PULSE LASER ABLATION

NIKŠA KRSTULOVIĆ
INSTITUTE OF PHYSICS, ZAGREB, CROATIA

IN THIS WORK THE EFFECT OF LASER ABLATION WHICH IS INDUCED WITH TWO, TIME SEPARATED, LASER PULSES WAS STUDIED. AS A MAIN PARAMETER IN DUAL-PULSE LASER ABLATION DELAY TIME BETWEEN THE LASER PULSES τ APPEARED AND IT WAS SCANNED WITHIN INTERVAL 0 – 50 μs . EXPERIMENT IS BASED ON MEASUREMENT OF TIME-DEPENDENT ABSORPTION AND EMISSION FROM PLASMA PLUME OF TITANIUM ABLATED IN VACUUM IN RESPECT TO τ . ABSORPTION AND EMISSION SPECTRA OF Ti, AND EMISSION SPECTRA OF Ti^+ WERE ALSO MEASURED AS WELL AS ITS TEMPORAL DEPENDENCE. ABSORPTION MEASUREMENTS WERE PERFORMED BY MEANS OF CAVITY RING-DOWN SPECTROSCOPY WHILE EMISSION MEASUREMENTS WERE PERFORMED BY MEANS OF CLASSICAL MONOCROMATOR. RESULTS SHOWS MANY-FOLD INCREASE OF MEASURED SIGNAL IN DUAL-PULSE IN COMPARISON TO SINGLE-PULSE LASER ABLATION. FOR GIVEN TEMPORAL AND SPATIAL PARAMETERS ABSORPTION LINE PROFILES APPEARED DOPPLER-SPLITTED. IT IS INDICATION OF INCREASED VELOCITY COMPONENT PARALLEL TO THE TARGET SURFACE, I.E. INCREASED PHASE EXPLOSION. THE MODEL WAS DEVELOPED FOR SIMULATION OF ABSORPTION MEASUREMENTS. FROM THE MODEL PARAMETERS SUCH ARE VELOCITY DISTRIBUTION OF ABLATED SPECIES, OR ANISOTROPY FUNCTION CAN BE ASSESSED. OTHERWISE THOSE PARAMETERS CANNOT BE OBTAINED DIRECTLY FROM THE EXPERIMENT. VOLUMES, RADII AND DEPTHS OF THE CRATERS INDUCED BY LASER ABLATION WERE ALSO MEASURED IN RESPECT TO τ . IT WAS FOUND THAT LARGEST VOLUMES WERE GIVEN FOR SHORTER τ WHEN ABLATION THRESHOLD IS LOWEST, EXCEPT THAT FOR THE SHORTEST τ WHERE SCREENING EFFECT DOMINATES FOR THE SECOND PULSE HENCE ENERGY DELIVERED TO THE TARGET WAS DECREASED. Ti FILMS DEPOSITED ON Si DEPEND ON τ AND ON REGIME OF ABLATION (SINGLE OR DUAL). THE THICKEST AND SMOOTHED LAYER WAS MADE WITH $\tau = 2 \mu\text{s}$.

(233 PAGES, 103 FIGURES, 9 TABLES, 265 REFERENCES, LANGUAGE: CROATIAN)

KEYWORDS: DUAL-PULSE LASER ABLATION, LASER ABLATION, CAVITY RING-DOWN SPECTROSCOPY, LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY, EMISSION SPECTROSCOPY, ABSORPTION PROFILES, ABSORPTION SPECTRA, EMISSION SPECTRA, LASER DRILLING, TITANIUM

SUPERVISOR: DR. SC. SLOBODAN MILOŠEVIĆ

REVIEWERS: PROF. DR. SC. DAMIR VEŽA, DR. SC. ROBERT BEUC

THESIS ACCEPTED: 23. 02. 2010.

Ovaj doktorski rad izrađen je na Institutu za fiziku u Zagrebu u *Laboratoriju za lasersku spektroskopiju hladne plazme* pod mentorstvom Dr. Sc. Slobodana Miloševića u sklopu projekata:

- *Laserska spektroskopija hladne plazme za obradu materijala*, projekt broj: 035-0352851-2856, (2007.-2009.)
- *Laserska priprema, upravljanje i spektroskopija novih molekula*, projekt broj: 0035003, (2002.-2006.).

Za Miu, moju ljepoticu.

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Laserska ablacija	6
2.1. Jednostruka laserska ablacija	7
2.2. Dvostruka laserska ablacija	9
3. Tehnike mjerenja	25
3.1. Laserska apsorpcijska spektroskopija pomoću optičkog rezonatora	26
3.2. Laserska emisijska spektroskopija	36
3.3. Mjerenje profila kratera nastalih uslijed laserske ablacije	40
4. Eksperimentalni postav	44
4.1. Eksperimentalni postav za mjerenje apsorpcije i emisije iz laserski-inducirane plazme	45
4.1.1. Mjerenje apsorpcije laserski-inducirane plazme pomoću optičkog rezonatora CRDS tehnikom	48
4.1.2. Mjerenje emisije laserski-inducirane plazme	53
4.2. Eksperimentalni postav za mjerenje profila kratera nastalih laserskom ablacijom	58
5. Model izračuna apsorpcijskih profila mjerenih CRDS tehnikom.	61
5.1. Geometrijski i vremenski parametri modela.	64
5.2. Raspodjela brzina ablatiranih čestica.	67
5.3. Prostorna funkcija gustoće ablatiranih čestica.	73

5.4.	Oblik profila apsorpcijskih linija	78
6.	Rezultati	86
6.1.	Mjerenje apsorpcije u plazmi induciranoj jednostrukim laserskim pulsom	88
6.2.	Mjerenje apsorpcije u plazmi induciranoj dvostrukim laserskim pulsom	97
6.3.	Mjerenje emisije u plazmi induciranoj dvostrukim laserskim pulsom	113
6.3.1.	Emisija laserski inducirane plazme kada meta rotira.	116
6.3.2.	Emisija laserski inducirane plazme kada meta ne rotira	138
6.4.	Profili kratera dobiveni dvostrukim laserskim pulsom	149
6.5.	Naparavanje tankih filmova pomoću ablacije s dvostrukim pulsom.	169
7.	Diskusija	173
7.1.	Apsorpcija u plazmi induciranoj jednostrukim laserskim pulsom	174
7.2.	Apsorpcija u plazmi induciranoj dvostrukim laserskim pulsom	178
7.3.	Emisija iz plazme inducirane dvostrukim laserskim pulsom	182
7.4.	Profili kratera dobiveni dvostrukim laserskim pulsom	188
7.5.	Naparavanje tankih filmova pomoću ablacije s dvostrukim pulsom	195
8.	Zaključak	196
	Reference.	200
	Popis radova.	222
	Životopis.	233

1. Uvod

Tehnike bazirane na laserskoj ablaciji i laserski induciranoj plazmi (*engl.* laser induced plasma, LIP ili laser produced plasma, LPP) imaju mnoge primjene kako u fundamentalne, tako i u industrijske svrhe. Pomoću tih tehnika mogu se modificirati površine [1-6]; dobivati nove molekule [7-10], nanočestice [11-19] i grozdovi, odnosno nanogrozdovi (*engl.* clusters) [20-22]; crtati mikroelektroničke pločice na mikrometarskoj skali (*engl.* micromachining) [23-28]; naparavati tanki filmovi [29-37]; dobivati i detektirati aerosol čestice [38, 39]; pratiti industrijski procesi [40-43]; restaurirati umjetnine [44-52]; itd. Laserski inducirana plazma također se koristi i kao izvor ekstremnog ultraljubičastog zračenja (*engl.* extreme ultraviolet radiation) na 13.6 nm sa primjenom u litografiji. Sve je veća primjena i u medicinske svrhe prilikom raznih operacija ili tretmana implanata [53, 54]. Različite primjene laserske ablacije zahtijevaju poznavanje sastava i dinamike laserski inducirane plazme na osnovu čega se sama ta tehnika može unaprijediti u smislu daljnje primjene. Kako bi se karakterizirao laserski induciran plazmeni oblak koriste se mnoge metode kao što su tzv. time-of-flight masena spektrometrija [55-60], emisijska spektroskopija [61-65], ICCD snimanje signala ablacijskog oblaka (*engl.* intensified charge coupled device) [66, 67], brza fotografija [68, 69], laserski inducirana fluorescencija [70-74], ICP masena spektrometrija (*engl.* inductively coupled plasma mass spectrometry) [75], dvobojna interferometrija (*engl.* two color interferometry) [76], apsorpcijska spektroskopija, itd. Također je važno i teorijsko modeliranje procesa vezanih uz laserski induciranu plazmu [77-95]. U ovome radu koristit će se emisijska spektroskopija u formi tzv. LIBS spektroskopije (*engl.* laser induced breakdown spectroscopy) gdje se laserski puls fokusira na površinu mete i iz prikupljenog emisijskog signala dobije optički spektar koji nam omogućava detekciju ablatiranih čestica u pobuđenom stanju. Uz emisijsku, koristit će se i apsorpcijska spektroskopija i to tzv. laserska apsorpcijska spektroskopija pomoću optičkog rezonatora (LASPOR, *engl.* cavity ring-down spectroscopy, CRDS). U daljnjem tekstu koristit će se kratica CRDS. Ova tehnika nam

omogućuje mjerenje prostorno-vremenskih parametara laserski inducirane plazme, te detekciju ne samo pobuđenih čestica, nego i čestica u osnovnom ili metastabilnom stanju koje se inače ne mogu opaziti u emisijskoj spektroskopiji.

U posljednjem desetljeću javlja se sve veća potreba za primjenom analitičkih tehnika za određivanje sastava raznih uzoraka kao npr. elemenata u tragovima, aerosola u atmosferi, raznih kontaminiranih uzoraka, itd. Jedna od najpoznatijih formi analize uzoraka na osnovi emisijske spektroskopije je LIBS spektroskopija. Ona se bazira na snimanju emisijskog spektra iz laserski induciranog ablacijskog oblaka uz vremensku korelaciju. Njena prednost nad konvencionalnim tehnikama je u tome što se meta koja se analizira ne mora transportirati do laboratorija za analizu, nego se sama analiza može izvršiti s određene udaljenosti na licu mjesta i u realnom vremenu (*engl.* in-situ, real-time) tako da se laserski puls uperi u metu s određene daljine. Time je izbjegnut direktan kontakt s metom. Tako je u [96] pomoću LIBS tehnike analiziran sastav mete koja je bila udaljena 180 m od sustava za detekciju emisijskog signala, odnosno lasera. Pomoću LIBS tehnike također se može analizirati više različitih elementa odjednom (*engl.* multielemental analysis). Zbog ove prednosti, LIBS tehnika ima veliku primjenu i u industriji za praćenje mnogih procesa, te za praćenje promjena u ekologiji okoliša. Kako se pomoću LIBS tehnike mogu analizirati udaljeni predmeti, ova tehnika može poslužiti i za analizu raznih meta na teško dostupnim mjestima. Također, zbog svoje jednostavnosti i kompaktnosti, predviđa se uporaba ove tehnike i za analizu površina Venere i Marsa pomoću posebno razvijenog vozila za ovu namjenu koje će na sebi imati spektrometar i laser [97-99]. No, mogućnosti koje pruža LIBS tehnika ovise o brojnim eksperimentalnim uvjetima kao što su valna duljina i energija laserskog pulsa za ablaciju, sastav i karakteristike mete, pozadinski plin ili vakuum, geometrijski postav za mjerenje signala, itd. Stoga, LIBS tehnika nije ni do danas standardizirana i nije postala metodološka analitička tehnika. Mnogi izazovi još stoje za razriješiti varirajući razne parametre ne bi li se ta tehnika unaprijedila. U ovome radu bit će govora o povećanju mjerenog signala i poboljšanju reproducibilnosti mjerenja na osnovu primjene dvostruke ablacije. U posljednje vrijeme napisano je nekoliko revijalnih članaka koji se tiču LIBS tehnike, te njene primjene i korištene instrumentacije [100-111].

Kako bi se pojačao emisijski ili apsorpcijski signal u posljednje vrijeme koristi se poboljšanje u laserskoj ablaciji u formi tzv. dvostruke laserske ablacije (*engl.* dual-pulse laser

ablation ili double-pulse laser ablation, DPLA). Kao glavni parametar kod ovakve ablacije javlja se vrijeme kašnjenja između pulseva za ablaciju (τ). Ovisno o vremenu kašnjenja, emisija ili apsorpcija plazme može se višestruko pojačati, ali može se javiti i u slučajevima kada nema signala kod jednostruke ablacije (*engl.* single pulse laser ablation, SPLA). Navedene tehnike koje se koriste kod karakterizacije laserski inducirane plazme s jednim pulsom, koriste se i prilikom dvostruke ablacije. Fizikalni procesi koji stoje iza pojačanje signala dvostrukim pulsom, kao i ovisnost pojačanja o vremenu kašnjenja pulseva za ablaciju razmatrani su u danim radovima [112-147]. To pojačanje ovisi o eksperimentalnim uvjetima pod kojima se vrši ablacija kao što su tlak (vakuum, niži tlak, atmosfera) i sastav pozadinskog plina, sastav mete, uvjeti fokusiranja laserskih pulseva za ablaciju, te njihova energija i valna duljina. Detalji vezani uz pojačanje signala dvostrukom ablacijom nisu još rasvijetljeni i ovise od slučaja do slučaja.

Laserski inducirana plazma kako titana, tako i drugih elemenata proučavana je pod različitim eksperimentalnim uvjetima: u vakuumu, u pozadinskom plinu ili u atmosferi [148-157], te u tekućinama [158-174]. Karakteristike laserski inducirane plazme titana i njen sadržaj (prostorno-vremenski ovisan) proučavani su u [175-180]. Ovaj rad temelji se na proučavanju efekta dvostruke laserske ablacije titana u vakuumu. Odredit će se kako efekt dvostrukog pulsa utječe na emisijski odnosno apsorpcijski signal, na formiranje kratera na površini mete uslijed ablacije, te na pulsnu lasersku depoziciju tankih filmova. Naglasak će biti na optimizaciji signala koja se postiže mijenjanjem vremena kašnjenja između dva laserska pulsa za ablaciju. Optimalno vrijeme kašnjenja za koje se postiže maksimalan signal ovisi o česticama koje se promatraju; neutralni atomi, ioni, molekule. Razmatrat će se korelacija između optimalnog vremena kašnjenja pri kojem je volumen kratera na površini mete maksimalan i vremena kašnjenja pri kojem je maksimalan optički signal ablacijskog oblaka.

Za opis dinamike i sastava laserski inducirane plazma koristit ćemo nekoliko tehnika; za apsorpcijska mjerenja neutralnih atoma koristit ćemo CRDS tehniku, za emisijska mjerenja pobuđenih atoma i iona koristit ćemo laserski induciranu emisijsku spektroskopiju plazme gdje ćemo atomsku, odnosno ionsku emisiju međusobno spektralno razdvojiti pomoću raznih interferencijskih filtara i signal pratiti s određenim vremenskim razlučivanjem. Dubine, profile kao i volumene kratera koje ostaju na površini mete nakon ablacije mjerit će se optičkim

mikroskopom. Tanki filmovi Ti deponirani na podlogu Si bit će karakterizirani profilometrijom, te AFM mikroskopijom (*engl.* atomic force microscope, AFM).

Nakon što laserski puls upadne na metu, ablacijski oblak evoluirao u prostoru i vremenu. Pri širenju mu se mijenjaju parametri kao što su gustoća, temperatura, te brzina (pri ablaciji u nekom pozadinskom plinu). Za detaljnije opisivanje plazmenog oblaka određivat ćemo i raspodjelu brzina ablatiranih čestica pri jednostrukoj i dvostrukoj laserskoj ablaciji, te raspodjelu gustoće ablatiranog oblaka za jednostruku i dvostruku lasersku ablaciju. Za te potrebe koristit ćemo CRDS tehniku budući nam ona omogućuje praćenje apsorpcije u vremenu za pojedini položaj mete (vremensko i prostorno razlučivanje). Variranjem položaja mete u odnosu na optičku os dobije se informacija o gustoći ablatiranih čestica u dvije dimenzije. Iz tih mjerenja dobit ćemo raspodjelu gustoće ablatiranih čestica pri jednostrukoj, odnosno dvostrukoj ablaciji, te dobiti uvid u eventualni efekt pojačanja apsorpcije pri dvostrukoj ablaciji. Također, pomoću CRDS tehnike odredit ćemo brzinu ablatiranih čestica okomitu na površinu mete, te rezultate također usporediti za jednostruku i dvostruku ablaciju ne bi li odredili eventualno povećanje okomite komponente brzine pri dvostrukoj ablaciji. Zbog same prirode CRDS tehnike moguće je odrediti i komponentu brzine paralelnu površini mete odnosno optičkoj osi. Naime, poluširina apsorpcijskih linija bit će Doppler proširena proporcionalno upravo paralelnoj komponenti brzine ablatiranih čestica [181].

Laserski inducirana plazma karakterizirana je vrlo jakim svjetlom. Emisija iz tako nastale plazme motrit će se klasičnom emisijskom spektroskopijom uz pomoć monokromatora, gdje će se emisija mjeriti u određenim vremenskim prozorima. Tako će se efekt dvostruke ablacije motriti ne samo kao pojačanje ili smanjenje intenziteta, nego će se također motriti i njegovo vremensko odvijanje. Laserski inducirana fluorescencija također će se pratiti i to uz pomoć fotomultiplikatora ispred kojega će se stavljati pojedini interferencijski filtri kako bi se izolirali pojedini dijelovi spektra karakteristični samo za atomsku odnosno samo za ionsku emisiju. Odredit će se ukupni relativni intenzitet signala kao i vremensko odvijanje signala iona i neutralnih atoma pri jednostrukoj i dvostrukoj laserskoj ablaciji. Uz pomoć minijature CCD spektrometara snimat će se spektri u cijelom optičkom dijelu spektra ne bi li se odredila ukupnost pojačanja ili smanjenja signala pri dvostrukoj laserskoj ablaciji.

Pri laserskom tretmanu materijala važni su i površinski efekti koji nastaju međudjelovanjem laserskog pulsa i materijala mete. Poseban naglasak bit će stavljen na mjerenje volumena izbačenog materijala pri jednostrukoj odnosno dvostrukoj laserskoj ablaciji, odnosno mjerenju profila, te dubine i radijusa kratera. Rezultati će biti dani u korelaciji s brojem i repeticijom laserskih pulseva.

U ovome radu razmotrit će se i efekti dvostruke laserske ablacije pri naparavanju tankih filmova gdje će se ablatirati Ti u vakuumu na Si podlogu. U cjelokupnim istraživanjima bit će naglasak na određivanju optimalnog vremena kašnjenja između dva laserska pulsa za ablaciju u dvopulsnom režimu gdje optimalno vrijeme kašnjenja znači maksimum mjerenog signala (u nekim slučajevima imamo i minimiziranje signala što će također biti komentirano). Svi rezultati bit će uspoređeni s slučajem kada imamo jednostruku lasersku ablaciju.

U svrhu numeričkog određivanja nekih parametara laserski inducirane plazme uz poznate geometrijske uvjete (i obrnuto) razvit ćemo i program koji simulira CRDS mjerenje laserski inducirane plazme. Tako ćemo određivati i uspoređivati s eksperimentom mnoge parametre kao što su poluširina apsorpcijskih linija, raspodjela brzina ablatiranih čestica, raspodjela gustoće plazme, apsorpcijski profili linija, itd.

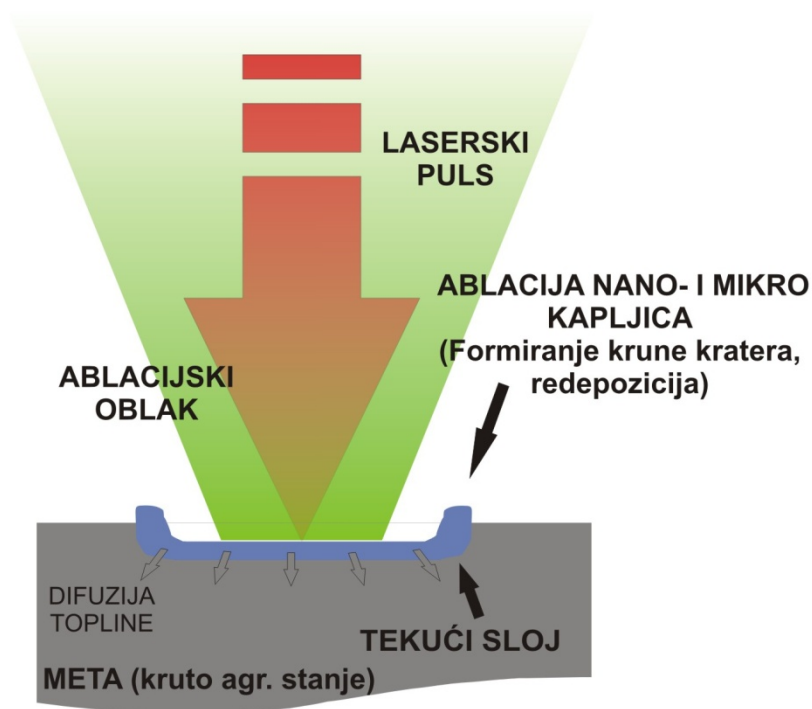
Dosadašnja istraživanja dvostruke laserske ablacije nisu obuhvaćala usporedbu apsorpcijskih i emisijskih rezultata mjerenja, te njihovu povezanost sa efektima na meti, odnosno pri naparavanju tankih filmova. Neki od rezultata prikazanih u ovome radu objavljeni su u radovima [146, 147, 182, 183].

2. Laserska ablacija

Nakon što laserski puls upadne na metu počinje proces ablacije. Uvjet za to je da laserski puls ima dovoljno energije (karakterističan intenzitet $>10^9 \text{ W/cm}^2$) i ako su dovoljno kratki (ns). Iznad površine mete formira se oblak plazme koji evoluira u prostoru i vremenu. Prilikom širenja mijenjaju mu se parametri kao što su gustoća, temperatura, te brzina (pri ablaciji u nekom pozadinskom plinu ili pri dvostrukoj ablaciji).

U ovome poglavlju bit će razmotreni fizikalni procesi jednostruke, odnosno dvostruke ablacije, te će biti dan njihov vremenski slijed. U procesu dvostruke ablacije bit će prikazane moguće orijentacije (konfiguracije) pulseva u odnosu na metu. Širi pregled literature vezane uz dvostruku ablaciju bit će prikazan tablično.

2.1. Jednostruka laserska ablacija



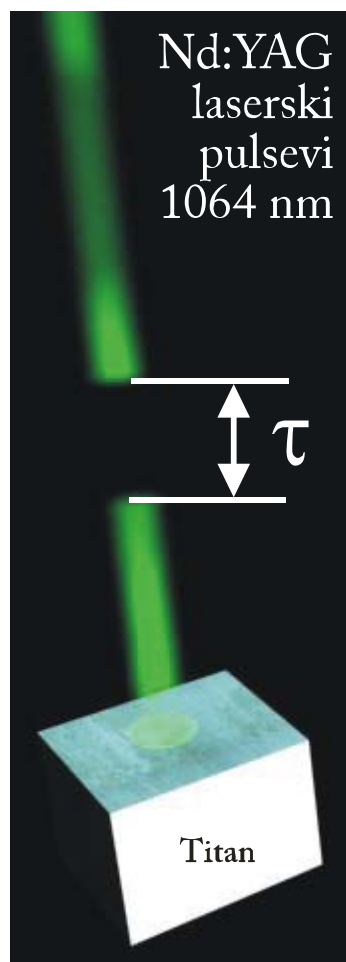
Slika 2.1. Shematski prikaz procesa laserske ablacije.

Kada se laserski puls fokusira na površinu neke mete dolazi do procesa ablacije popraćenog formiranjem oblaka plazme iznad površine mete. Tako nastala plazma može biti izvor novih molekula bilo da su nastale direktno s površine mete [7, 9] ili kao rezultat sudarnih procesa ablatiranog materijala i pozadinskog plina [10]. Također, na osnovu snimljenih optičkih spektara tako nastale plazme možemo odrediti i sam sastav ablatiranog uzorka. Za ovakvu primjenu laserske ablacije u analitičke svrhe moramo osigurati da se stehiometrijski sastav mete dobro preslikava i u ablacijskom oblaku.

Proces laserske ablacije počinje kada prvi dio laserskog snopa upadne na površinu mete. Tada prvi metu napuštaju elektroni dok se sama površina mete počinje taliti (prijelaz iz krutog u tekuće agregatno stanje, te potom iz tekućeg u plinovito - odnosno formira se plazmeni oblak). Iz dijela mete na koji je usmjeren/fokusiran laserski puls počinje se toplina difuzijom širiti i u unutarnje dijelove mete tako da se unutarnji slojevi mete brzo zagrijavaju. Dolazi do porasta tlaka unutarnjih slojeva, gdje tlak može biti i veći nego tlak površinskih slojeva što izaziva tzv. 'breakdown' efekt, odnosno eksploziju faze. Toj eksploziji dodatno pogoduje i to što je meta lokalno nabijena (elektroni su je već napustili), pa višak naboja uzrokuje odbojnu Coulombovu silu među atomima rešetke. Ovaj proces popraćen eksplozijom naziva se ablacija, za razliku od isparavanja koji je mnogo blaži proces i koji zahvaća samo površinske slojeve. Nakon ablacije stvara se ablacijski oblak kojeg čine čestice kako s površinskih tako i iz dubinskih slojeva. Karakteristična dubina kratera nastalog nakon ablacije s jednim ns-pulsom je nekoliko μ -metara. Dakle, iz relativno velikog volumena mete izlaze čestice koje sudjeluju u formiranju ablacijskog oblaka. Također, ako se meta sastoji od čestica A i čestica B, koje su meti vezane različitim energijama, njihov udio u ablacijskom oblaku bit će relativno dobro preslikan iz njihovog udjela u meti iako su im različiti pragovi za ablaciju. To upravo doprinosi boljoj stehiometriji, odnosno analizi sastava mete na osnovu analize ablacijskog oblaka. Dakle, nakon što metu napuste elektroni već za vrijeme trajanja prvog dijela laserskog pulsa za ablaciju (obično u prvim nekoliko stotina pikosekundi), iz mete izlijeću u pravilu najprije ioni, slijede atomi, te molekule. Pojavnost pojedinih vrsta čestica u određenom vremenskom prozoru podrazumijeva zapravo selekciju po masi čestica. U ablacijskom oblaku javljaju se još i nano- i mikro-kapljice koje najčešće doprinose kontinuumu emisijskog zračenja iz oblaka. One se nadalje mogu redeponirati natrag na površinu mete, odnosno unutarnje stjenke nastalog kratera.

Sastav mete može biti vrlo kompleksan pa analiza sastava tog uzorka uz pomoć spektroskopije ablacijskog oblaka zahtijeva poboljšanje samog procesa ablacije. Jedan od načina poboljšanja ablacije je upravo dvostruka ablacija kojom se i bavi ovaj rad. Vremenski slijed fizikalnih procesa uključenih u lasersku ablaciju, kako jednostruku, tako i dvostruku, prikazan je na slici 2.4 u sljedećem poglavlju.

2.2. Dvostruka laserska ablacija

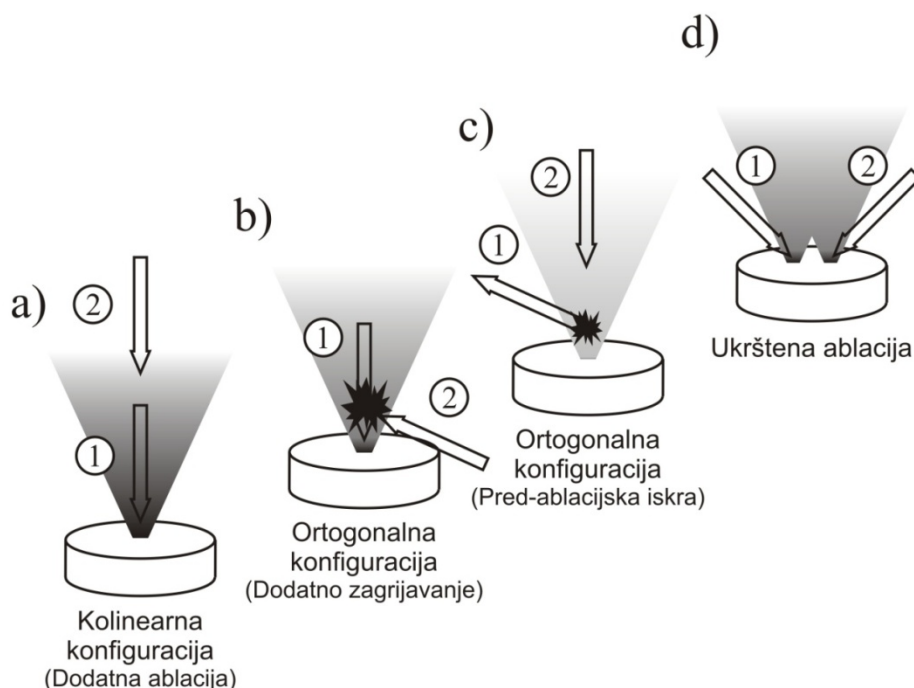


Slika 2.2. Dvostruka laserska ablacija s karakterističnim parametrom; vremenom kašnjenja pulseva τ .
Prikazana je kolinearna shema pulseva za ablaciju korištena u ovome radu.

Da bi se poboljšao proces laserske ablacije koristi se dvostruka laserska ablacija (*engl.* dual-pulse laser ablation ili double-pulse laser ablation, DPLA), gdje laserski pulsevi za ablaciju međusobno kasne pri upadu na metu. Karakteristično vrijeme kašnjenja je od nula do nekoliko mikrosekundi (iznimno može se raditi i o milisekundama ili sekundama). Efekt dvostruke laserske ablacije također poboljšava i omjer između signala i šuma optičkog spektra. Iako se dvostruka laserska ablacija intenzivno koristi već desetak godina, detaljni fizikalni mehanizmi još nisu dovoljno rasvijetljeni.

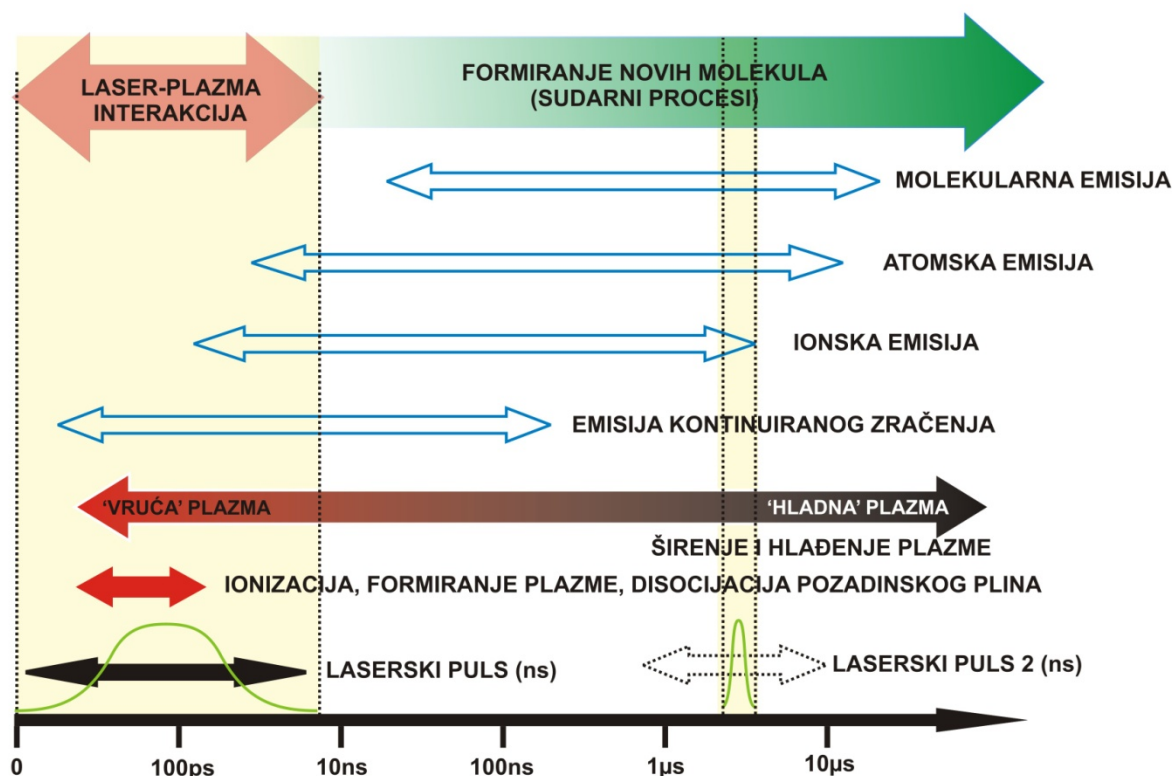
U ovome radu pulsevi za ablaciju bili su kolinearni, odnosno snopovi upadaju na metu u istu točku i to tako da upadaju na metu po istom pravcu, slika 2.2. Ovakva konfiguracija naziva se jednostavno kolinearna konfiguracija. Proces ablacije s ovakvom konfiguracijom odvija se tako da prvi laserski puls stvori plazmu, dok drugi laserski puls koji okida s određenim vremenom kašnjenja, dijelom međudjeluje s prvotno stvorenim ablacijskim oblakom, a dijelom upada na površinu mete. Budući da je površina mete zagrijana još od prvog pulsa, odnosno smanjen je energetska prag za ablaciju, proces sekundarne ablacije bit će efektivniji, a sama analiza sastava mete na osnovu snimljenih optičkih spektara plazme unaprijeđena. Također će dio laserskog pulsa koji međudjeluje s primarno stvorenom plazmom dodatno pobuđivati ablatirane čestice što će poboljšavati samu emisiju iz tako nastalog oblaka plazme. Stoga se u ovakvoj konfiguraciji postiže dodatna (sekundarna) ablacija drugim pulsom kako je to navedeno na slici 2.3 a). No, na ukupno pojačanje signala utječe i međudjelovanje drugog pulsa s metom i s prvotno stvorenim ablacijskim oblakom. Da bi se odredio efekt pojačanja signala samo jednog, odnosno drugog međudjelovanja koriste se i druge konfiguracije pulseva za dvostruku ablaciju kako je to prikazano na slici 2.3 b), c) i d) [106, 121]. Tako je na slici 2.3 b) i c) prikazana ortogonalna konfiguracija dvostruke laserske ablacije, gdje jedan puls upada okomito na površinu mete, a drugi paralelno. Na slici 2.3 b) prvi puls upada okomito na metu i stvori ablacijski oblak, dok je drugi puls fokusiran iznad površine mete (obično do nekoliko milimetara). Drugi puls međudjeluje s ablacijskim oblakom bez dodatne ablacije i time pojačanju signala doprinosi samo ta vrsta međudjelovanja koje dodatno pobuđuje ablatirane čestice, odnosno dodatno zagrijava ablacijski oblak (*engl.* reheating pulse). Na slici 2.3 c) prikazano je kako prvi puls upada paralelno površini mete iznad koje je fokusiran i uzrokuje tzv. pred-ablacijsku iskru (*engl.* pre-ablation spark) koja zagrijava površinu mete i time smanjuje prag za ablaciju za drugi puls koji upada okomito na površinu mete, ali bez dodatnog međudjelovanja s prvotno stvorenom plazmom kao što je to bio slučaj u 2.3 a). Ovom konfiguracijom izbjegava se zasjenjenje površine mete za drugi puls prvotno stvorenom plazmom, odnosno doprinos pojačanju signala potiče od pojačane ablacije. Općenito se ortogonalna ablacija s pred-ablacijskom iskrom podrazumijeva na tlaku ili atmosferi nekog pozadinskog plina. Postoji i konfiguracija za dvostruku ablaciju prikazana na slici 2.3 d) gdje laserski pulsevi upadaju na

metu pod određenim kutom (*engl.* cross-beam) u odnosu na površinu mete, npr. 45° . Oni upadaju na površinu mete u istu točku, ali mogu upadati i u bliske točke čime se dobiva dodatni oblik međudjelovanja – međudjelovanje dva ablacijska oblaka. U ovu konfiguraciju spada i slučaj kada imamo dvije, međusobno okomite mete, a svaki puls upada okomito na jednu od njih.



Slika 2.3. Različite konfiguracije pulseva u dvostrukoj laserskoj ablaciji.

Na slici 2.4. prikazan je vremenski slijed fizikalnih procesa, odnosno spektralnih pojava vezanih uz emisiju (apsorpciju) iz ablacijskog oblaka induciranog jednostrukom, odnosno dvostrukom ablacijom. Na opis slike odnosi se i kraj prethodnog poglavlja vezanog uz jednostruku ablaciju. Slika je vezana uz kolinearnu konfiguraciju u dvostrukoj ablaciji gdje drugi puls dijelom međudjeluje s prvotno stvorenim ablacijskim oblakom, a dijelom s površinom mete. S obzirom da je sadržaj ablacijskog oblaka vremenski ovisan, vrlo je važno tempiranje drugog snopa za ablaciju. Tako se za mala vremena kašnjenja τ i u ortogonalnoj konfiguraciji (dodatno zagrijavanje) može postići dodatno pobuđenje ionske emisije, dok se za veća vremena pojačanje odnosi više na atome, odnosno molekule. Za još veća vremena kašnjenja τ mogu se pak dodatno atomizirati mikro- i nano-kapljice. U kolinearnoj konfiguraciji se za veća vremena kašnjenja smanjuje zasjenjenje drugog pulsa i time osigurava veća ablacijska stopa, dok se za manja vremena relativno pojačava međudjelovanje drugog pulsa i ablacijskog oblaka.



Slika 2.4. Vremenski prikaz procesa dvostruke laserske ablacije. Drugi puls okida 5 μ s nakon prvog pulsa.

Laserski inducirana plazma u zadnja je dva desetljeća naišla na velik interes, kako u fundamentalnim, tako i u primijenjenim istraživanjima. Realni problemi koji su se javljali u dobivanju i analizi laserski-inducirane plazme dijelom su riješeni dvostrukom ablacijom, a dijelom su i dalje otvoreni. U tablici 2.1. dan je pregled primjena efekta dvostruke laserske ablacije koji se javljaju u znanstvenim člancima citiranim u uvodu. Dani pregled obuhvaća one radove koji su bili dostupni ili u knjižnici ili preko interneta putem pretplate. U tablici su izlistani radovi počevši od najnovijeg prema starijima. Dani su podaci o korištenim laserima za ablaciju (laserskim sistemima), o konfiguraciji za ablaciju, o karakterističnim vremenima kašnjenja pulseva τ i eventualnom određivanju optimalnog vremena τ_{MAX} kada je mjereni signal najveći. Nadalje spomenute su vrste mete, te tlak i sastav pozadinskog plina, te su sažeti rezultati i dan je kratak komentar za svaki pojedini rad. Dani pregled radova prikazuje one radove u kojima je ablacija vršena nanosekundnim laserima što je slučaj i u ovome radu. Ablacija s femtosekundnim laserskim pulsevima nije uzeta u obzir budući da su fizikalni procesi uključeni u takvu vrstu

ablacije različiti od onih s nanosekundnim pulsevima i razmatranje tih procesa nadilazilo bi okvire ovoga rada.

Iz tablice 2.1. vidi se da je velika većina radova izrađena pomoću Nd:YAG lasera s Q-okidanjem i s pulsevima od 1064, odnosno 532 nm. Energije laserskih pulseva bile su od nekoliko do nekoliko stotina mJ. Valne duljine prvog i drugog laserskog pulsa često nisu bile jednake. Kada je prvi puls bio na 532 nm, a drugi 1064 nm dobiveno je da je emisija jača kada su pulsevi u ortogonalnoj konfiguraciji s pred-ablacijskom iskrom, nego s dodatnim zagrijavanjem pri ablaciji na zraku [123]. To se dobiva zbog reduciranog tlaka prvim pulsom, pa je i sam proces ablacije učinkovitiji. U [116] vršila se ablacija u ortogonalnoj konfiguraciji s dodatnim zagrijavanjem, gdje su pulsevi također bili 532 nm (prvi) i 1064 nm (drugi), budući da se infracrveni puls bolje veže na ablacijski oblak, pa je i dodatno zagrijavanje bolje. Prvotno stvoreni ablacijski oblak više zasjenjuje metu za drugi puls kada mu je valna duljina u infracrvenom području. Tako je u [114] dobiveno da se najveće pojačanje emisije i volumena kratera dobije upravo kada je prvi puls na 1064 nm, a drugi na 266 nm. Korištena je kolinearna konfiguracija pri ablaciji aluminijskog oblaka na zraku. Kada su pulsevi upadali na metu u obrnutom redoslijedu, tada je drugi puls bio više zasjenjen, pa je i učinak dvostruke ablacije bio manji. Određivanjem valne duljine pojedinih laserskih pulseva može se utjecati na pojačanje međudjelovanja drugog pulsa i mete (drugi puls iz ultraljubičastog ili optičkog dijela spektra), ili pojačanje međudjelovanja drugog pulsa i samog ablacijskog oblaka (drugi puls iz infracrvenog dijela spektra). Što se tiče prvog pulsa ablacija je efektivnija s infracrvenim pulsom, ali je tada u ablacijskom oblaku prisutno više nano i mikročestica, nego pri ablaciji s ultraljubičastim pulsom.

U nekim je radovima korišten i komercijalni uređaj (komercijalnog imena Modi) baziran na inkorporiranom Nd:YAG laseru i spektrometru [47, 52, 119, 130, 136, 141]. Ovaj kompaktni uređaj trebao bi omogućiti lakšu analizu raznih uzoraka pri ablaciji na zraku izvan laboratorijskih uvjeta.

Većina radova izrađena je pri ablaciji na atmosferi zraka i to u kolinearnoj konfiguraciji. Zahtjev za ablaciju na zraku vrlo je velik zbog pojednostavljenja eksperimenta (i pojeftinjenja zbog skupe vakuumske opreme), te zbog realnih zahtjeva kada se vrši ablacija *in situ* npr. skulptura na nekom arheološkom nalazištu ili pri ablaciji u svrhu praćenja nekih industrijskih

procesa. No, ablacija na zraku dodatno komplicira razmatranje efekta dvostruke ablacije zbog međudjelovanja laserski inducirane plazme i atmosfere zraka. Zato je bolje taj efekt proučavati u vakuumu gdje se problem svodi na međudjelovanje laserskih pulseva s metom i s ablacijskim oblakom. To je upravo razlog proučavanja efekta dvostrukog pulsa na meti titana u vakuumu danog u ovome radu. Kolinearna konfiguracija za ablaciju je također je posljedica pojednostavljenja eksperimentalne aparature. Naime, ona je ponekad moguća samo s jednim laserom, a time je osigurano da laserski snopovi putuju po istoj putanji po kojoj upadaju na metu. Kod drugih konfiguracija potrebno je dosta optičkih elemenata da bi se uskladili i orijentirali snopovi.

Također se zbog jednostavnosti laserski inducirana plazma najčešće proučava emisijskom spektroskopijom zbog sve dostupnijih i naprednijih CCD spektrometara. No, potpuniju sliku efekta dvostrukog pulsa dobiva se komplementarnim mjerenjima koja su uključena i u ovome radu, a to su, osim emisije i apsorpcija, proučavanje kratera nastalih na površini mete, te mogućnost naparavanja tankih filmova.

Karakteristično vrijeme kašnjenja τ je u širokom rasponu: od 0 do milisekundi. U nekim radovima navodi se da je vrijeme kašnjenja bilo fiksno tijekom eksperimenta, a u nekim je to vrijeme optimizirano na najveći signal. Također se pojavljuje i negativno vrijeme kašnjenja τ , a to znači da je jedan laserski puls fiksiran u vremenu, a drugi može okinuti prije ili poslije njega. Na taj način se mogu ispitivati utjecaj valne duljine, odnosno energije pulsa u ovisnosti o redoslijedu okidanja za pojedinu konfiguraciju. U mnogim radovima dobivena su optimalna vremena τ_{MAX} , koja su iznosila od nekoliko stotina nanosekundi do nekoliko mikrosekundi. Uglavnom, za vrijeme $\tau = 0$ signal nije najveći zbog zasjenjenja drugog pulsa kako za eksperimente u vakuumu, tako i za one pod tlakovima raznih plinova ili na zraku. O efektu zasjenjenja bit će više riječi u daljnjem tekstu ovoga rada.

Što se samih rezultata tiče, mnogi pokazuju generalno pojačanje signala prilikom dvostruke ablacije u odnosu na jednostruku. Kao što ćemo vidjeti u ovome radu, ponekad je moguće i smanjenje signala dvostrukim pulsom što ovisi ponajviše o geometriji prikupljanja signala, o obliku ablacijskog oblaka (veća ovisnost u vakuumu), te o vremenskom tempiranju prikupljanja signala.

Red. br.	Laseri	Konfiguracija	Karakteristični τ	Meta	Plin / Tlak	Rezultati	Komentar / Napomena	Ref.
1.	Nd:YAG, 1064 nm, L1- 90 mJ, L2-10 ns, 3-148 mJ.	Ortogonalna pred-ablacijska iskra	$\tau = 1 \mu\text{s}$	Al	Zrak	Manji tokovi- eksplozija faze, zasjenjenje zanemarivo. Pojačanje emisije 80-140 puta, te 40-100 puta pojačana atomizacija. DP- dominira ekspl. faze (na atm.). Vol. kratera raste s tokom.	Velik utjecaj tlaka (zasjenjenje) i toka laserskog pulsa na abl. moć i karakt. plazme. DP u zraku slično SP u vakuumu.	[157]
2.	Nd:YAG, 1064 nm, 5 Hz (1-20 Hz), L1-350 mJ (210 mJ eff.), 5 ns, L2-100 mJ (40 mJ eff.), 4 ns.	Kolinearna	$\tau = 0 - 50 \mu\text{s}$	Titan	Vakuum (10^{-3} Torr)	U SP ovisnost o rep. stopi. Za mali br pulseva izdizanje mete od okoline. U DP 2.5 puta efektivnije bušenje mete s $\tau_{\text{MAX}}=370$ ns. Ovisnost o fokusiranju pulseva i o broju pulseva.	Mjerenje volumena, radijusa i dubine kratera na površini mete nakon ablacije u SP i DP modu i usporedba. Veliki τ – bušenje slično kao kod SP.	[147]
3.	Nd:YAG, 1064 nm, 5 Hz, L1-350 mJ, 5 ns, L2-100 mJ, 4 ns.	Kolinearna	$\tau = 0 - 4 \mu\text{s}$	Titan	Vakuum (10^{-3} Torr)	Mjerenje apsolutnih koncentracija pomoću CRDSa. Pojačanje 2.5 puta u koncentraciji atoma titana, a 10-ak puta u mjerenom aps. signalu. $\tau_{\text{MAX}}=1 \mu\text{s}$. Određivanje okomite (povećanje 6 puta) i paralelne komp. brzine abl. čestica, te funkcije gustoće abl. oblaka.	Apsorpcijska mjerenja (CRDS). Cijepanje aps. profila uslijed Dopplerovog efekta zbog velikih paralelnih komp. brzina abl. čestica – u DP imamo jaku eksploziju faze.	[146]
4.	Modi instrument, 60 mJ, 10 Hz.	Kolinearna	$\tau = 1 \mu\text{s}$	Uzorci čelika	Zrak	10 puta pojačan signal.	LIBS za kvantitativnu analizu nepoznatih uzoraka.	[145]

Tablica 2.1. Pregled literature vezane uz primjenu dvostruke laserske ablacije.

Red. br.	Laseri	Konfiguracija	Karakteristični τ	Meta	Plin / Tlak	Rezultati	Komentar / Napomena	Ref.
5.	L1-Nd:YAG, 39 mJ, 1064 nm, 5 ns, L2-CO ₂ , 1064 nm, 75 mJ, 100 ns (rep 1 μ s).	Kolinearna, L2 13° od normale	$\tau = -10$ do 10 μ s	Željezo	Zrak	Najveće pojačanje za $\tau = 1$ μ s: L2 ablatira čestice s kojima međudjeluje L1 i daje pojačanje.	Negativni τ znači L1 prije L2.	[144]
6.	L1- Nd:YAG, 1064 nm, 300 mJ, 5 ns, L2-CO ₂ , 10.6 μ m, 100 mJ, 100 ns (1 μ s rep). Eksperiment 0.3 Hz.	Kolinearna, L1-okomito, L2-15° u odnosu na L1	$\tau = 0$ do 1 μ s	Organski filmovi (polystyrene i 2,4,6-trinitroto-luene (TNT))	Zrak	Polystyren: Pojačanje atomske (bakar, 10 puta) i molekularne emisije (C ₂ i CN, 2 puta). TNT: pojačanje emisije C ₂ i CN– 2 puta, C ₂ se ne vidi.	$\tau_{MAX}=100$ ns.	[143]
7.	Q-switch Nd:YAG, L1-1064 nm, 10 Hz, 10 ns, 26 mJ, L2-532 nm, 10 Hz, 8 ns, 7 mJ.	Ortogonalna pred-ablacijska iskra	$\tau = 10 - 100$ μ s	Al	Zrak	Pojačanje signala zbog povećane temperature, ne zbog jače ablacije (ukupno), smanjenje signala zbog razrjeđenja (prostorno razlučeno).		[142]
8.	L1-Nd:YAG, 10-225 mJ, 8 ns L2-KrF excimer, 10-120 mJ, 248 nm, 30 ns.	T1 i T2 okomite, L1 okomit na T1, L2 i T2 pod 45°	$\tau_{MAX}=2-5$ μ s	T1-ugljik, T2-aluminij	0.7 Pa	Međudjelovanje dvije plazme pospješuje emisiju ugljika u odnosu na jednostruku ablaciju (2 puta atomi i 6 puta C ₂).	Ukršteni ablacijski oblaci.	[141]
9.	Modi instrument: Nd:YAG, 1064 nm, 50-120 mJ, 10 Hz.	Kolinearna	$\tau = 0 - 60$ μ s	Pigmenti i kamenje, arheološki metali, i sl.	Zrak	Manja preciznost LIBS, nego XRF analize-modalnost međudj. laser-meta- nema sačuvanja stehiometrije za razl. koncentracije.	LIBS ne pokazuje lin. ovisnost o konc. ref. materijala-nema kvantitativnih rezultata. Metoda pogodna za 'in situ' analizu.	[52]

Tablica 2.1. Pregled literature vezane uz primjenu dvostruke laserske ablacije.

Red. br.	Laseri	Konfiguracija	Karakteristični τ	Meta	Plin / Tlak	Rezultati	Komentar / Napomena	Ref.
10.	Modi instrument: Nd:YAG, 1064 nm, 10 ns, 50-150 mJ, 10 Hz.	Kolinearna	$\tau = 0 - 60$ μ s	Al, Au, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Si, W	Zrak	Pojačanje ablacije- ovisnost termalne difuz. o vremenu, manje vrijednosti temp. vremnja i taljenja daju veću ablaciju.	Najmanja pojačanja za Pb, Ni, Mn, a najveća za Cu, Al, Au. Jače pojačanje ionskog signala. Jača atomizacija. N _e u DP i SP slične. SP dominira isparavanje, DP-dominira ekspl. faze.	[140]
11.	Nd:YAG, Q-switch, L1-1064nm, 6.5 ns, 50mJ, L2-532 nm, 5 ns.	Ortogonalna dodatno zagrijavanje	$\tau = 0 - 20$ μ s	Silikat- mjereni Mg, Si	Zrak	DP osjetljivost 10 puta bolja.	Optimiziran τ i energija L2.	[139]
12.	Nd:YAG, 45 mJ, 5 Hz, L1-1064, L2- 532 nm.	Kolinearna	$\tau = 0 - 1000$ μ s	Staklo (SiO ₂ , PbO, K ₂ O, BaO, CeO)	Zrak	Pojačanje emisije (do 10 puta) je prostorno ovisno i ovisi o elementu, L2-brže čestice, bolja osjetljivost mjerenja.		[138]
13.	L1 i L2-266 nm, 5 ns, 0.5 GW/cm ² .	Kolinearna	$\tau = 10-100$ ns	Bakar	He, 1 atm	Temp. mete manja u početku kod DP, ali duže zagrijana i kasnije veća- pojačana ablacija. Zasjenjenje manje za DP i za veća vremena- jača ablacija, brza (L1) i spora komp. brzine (L2).	1D model, rezultati predviđaju samo prvih 200 ns evolucije ablacijskog oblaka.	[137]

Tablica 2.1. Pregled literature vezane uz primjenu dvostruke laserske ablacije.

Red. br.	Laseri	Konfiguracija	Karakteristični τ	Meta	Plin / Tlak	Rezultati	Komentar / Napomena	Ref.
14.	L1-Nd:Glass, 527 nm, 250 fs, 10 Hz, 3 mJ, L2- Nd:YAG, ns, 25 mJ, 10 Hz, 532 nm.	L1-45° L2-90° odnosu na površinu mete. Dodatno zagrijavanje	$\tau = 10 \mu\text{s}$ – 2 ms	Titan	Zrak	Za $\tau=500 \mu\text{s}$ pojačanje: Ti-35 puta, Ti ⁺ -500 puta, Ti ²⁺ -900 puta i za L1-0.8 mJ. Za L1-3 mJ $\tau_{\text{MAX}}=250 \mu\text{s}$ i pojačanja manja za 4 puta, nego prethodno.	Fs-ns ablacija- visoke temp. i N_e – dulje traju – efikasniji neelast. sudari- pojačanje emisije. Plazmene čestice ne zadovoljavaju kompletno LTE.	[180]
15.	Nd:YAG, 532 nm, 6 ns, 1-15 J/cm ² .	Kolinearna	$\tau = 0 - 250 \mu\text{s}$	Titan	Voda	Prednost DP u odnosu na SP kod ablacije u vodi, pojačana emisija.	Dani mnogi parametri u ovisnosti o τ (optimiziran τ_{MAX}).	[165]
16.	Quantel-Brilliant, 1064 nm, 10Hz, 335 mJ, 5 ns.	Kolinearna	$\tau_{\text{MAX}} = 3 \mu\text{s}$	Ag, Al, Au, Cr, Cu, In, Pb, Anthrax, eksploziv i	Zrak	Pojačana osjetljivost i detekcijska moć raznih uzoraka, određivanje raznih vrsta eksploziva.	Testiranje na udaljenosti od 20 m.	[136]
17.	Nd:YAG, 160 mJ.	Kolinearna	$\tau = 1 - 10 \mu\text{s}$	Eksploziv (detekcija kisika i dušika iz eksploziva)	Zrak	Pomoću DP na zraku- moguća diskriminacija eksploziva i ostalih meta, pogodna metoda na velikim udaljenostima.		[135]
18.	Razni laseri, 100mJ.	Kolinearna i dvije ortogonalne	$\tau = 0 - 100 \mu\text{s}$	Razne mete	Vakuum - atm	Pojačanje emisije: efekt tlaka, međudj. plazme i pulsa, zagrijavanje uzorka. Povećanje S/N omjera i analitike.	Revijalni članak.	[106]

Tablica 2.1. Pregled literature vezane uz primjenu dvostruke laserske ablacije.

Red. br.	Laseri	Konfiguracija	Karakteristični τ	Meta	Plin / Tlak	Rezultati	Komentar / Napomena	Ref.
19.	MODI, Nd:YAG, 1064 nm, 55 mJ.	Kolinearna	$\tau = 0 - 60 \mu s$	Si (111)	0.7, 470, 1000 hPa	Pojačana emisija na višim tlakovima- Si 3 puta, Si ⁺ 6 puta (oba za $\tau=1 \mu s$). N _e ista kao kod jednostrukre ablacije.	Pojačanje zbog međudj. plazme i mete za manja τ .	[134]
20.	Nd:YAG, 532 nm, 10 Hz, 55 mJ, 9 ns.	Kolinearna	$\tau = 0 - 5 \mu s$	Sintet. staklo, čelik, kamen	Zrak	Pojačanje ovisi o vrsti matrice, manje izraženo na čeliku.	Određen utjecaj τ na signal za pojedine mete.	[133]
21.	Nd:YAG, 5 Hz, 1064 nm, L1-100mJ, L2-290 mJ.	Ortogonalna	$\tau = 0 - 1 ms$	Pročišć. zrak i obogaćen kalcijem (aerosol)	Atm	Nema pojačanja pročišćenog zraka, ali 2x pojačanje kad je obogaćen kalcijem ($\tau=750ns$).	Važno tempiranje drugog pulsa: plazma – analit međudjelovanje.	[132]
22.	L1-Nd:YAG, 1064 nm, 5 ns, 20-35 J/cm ² , L2- KrF, 248 nm, 30 ns, 30-50 J/cm ² .	Ukršteni i snopovi i mete	$\tau = 0 - 40 \mu s$	Grafit	5·10 ⁻⁶ Torr (vakuum)	Kin. en. sekundarne plazme je smanjena zbog međudj. s prvom. Sekundarni abl. oblak podijeljen u dva dijela (sudari), $\tau=2\mu s$.	Na manjim udaljenostima širenje abl. oblaka- Drag model. Na većim- 'free expansion'.	[131]
23.	Nd:YAG, 1064 nm, 8 ns, 2 Hz, L1-140 mJ, L2-240 mJ.	Ortogonalna pred-ablacijska iskra	$\tau = 0 - 50 \mu s$	Matrica Cu i Zn	Zrak	Pojačanje signala (Zn i Zn ⁺) kada je L1 do 1 mm udaljen od mete, a tolika je i dimenzija abl. oblaka.	Pojačana emisija- razrijeđenje atmosfere za drugu plazmu. Određeni mnogi parametri plazme.	[130]
24.	L1- Nd:YAG, 1064 nm, 7 ns, 46 J/cm ² , L2- KrF, 248 nm, 30 ns, 122 J/cm ² .	Ortogonalna - okomite mete	$\tau = 0 - 5 \mu s$	Grafit	5·10 ⁻⁶ Torr (vakuum)	N _e i N ₀ maks. nakon 80 ns i ne ovise jako o τ . Općenito su vremenski slične SP. Razlike su na većim udaljenostima.	Na većim udaljenostima- dinamika plazme se znatno razlikuje između DP i SP.	[76]

Tablica 2.1. Pregled literature vezane uz primjenu dvostrukre laserske ablacije.

Red. br.	Laseri	Konfiguracija	Karakteristični τ	Meta	Plin / Tlak	Rezultati	Komentar / Napomena	Ref.
25.	Modi instrument, 1064 nm, 50-120 m, 10 Hz.	Kolinearna	$\tau = 0 - 60 \mu s$	Slitine - kulturno naslijeđe, okoliš, itd.	Zrak	Pojačana emisija (5-10 puta)- povećana abl. masa (ne zbog povećane temp. koja se ustvari neznatno povećava).	Veća analitička moć, višestruka primjena metode.	[47]
26.	Razni, ns i fs, razne energije, trajanja pulsa i valne duljine.	Sve tri	$\tau \geq 0$	Razni		Veće temp. plazme (1000 1500K). Uže emisijske linije. N_e manja za manja ($\tau=1200$ ns, kasnije veće, manje promjenjiva. Bolja ablacija. Veće brzine abl. čestica. Veći abl. oblak. τ veći za ione, nego neutrone.	Revijalni članak.	[105]
27.	Nd:YAG, 10 ns, 80 mJ.	Kolinearna	$\tau = 0 - 10 \mu s$	Mjed (60% Cu, 40% Zn)	10^{-5} Pa, zrak	Povećanje volumena i oblika abl. oblaka. Najveće pojačanje je za faktor 2- neutrali Cu i Zn (ablatirani s mete), na atm. tlaku i za $\tau_{MAX}=0.7-10 \mu s$. Smanjenje tlaka vodi na smanjenje intenziteta emisije- efekt zasjenjenja lasera i dimenzija abl. oblaka.	Mjereno pojačanje ovisi o načinu snimanja signala (geometrijski).	[154]
28.	Nd:YAG, L1-1064 nm, 200 mJ, L2-532 nm, 100 mJ.	Ortogonalna pred-ablacijska iskra	$\tau = 0 - 100 \mu s$	Staklo	Zrak	Red veličine povećana emisija Mg i Si. $S/N=2$ ili 3. $\tau_{MAX}=20 \mu s$.	'Skraćenje' valne forme zbog formiranja plazme- apsorpcija i raspršenje ostatka laserskog snopa.	[129]
29.	Nd:YAG, 1064 nm, 4 ns, 20 mJ.	Kolinearna	$\tau = 0 - 10 \mu s$	Si	Zrak	Volumen kratera povećan 5 puta za $\tau = 0.5 \mu s$ (eksplozija faze). $\tau = 100, 200$ ns pojačani parametri plazme.	Određeni parametri T, N_e , tlak u ovisnosti o τ .	[128]

Tablica 2.1. Pregled literature vezane uz primjenu dvostruke laserske ablacije.

Red. br.	Laseri	Konfiguracija	Karakteristični τ	Meta	Plin / Tlak	Rezultati	Komentar / Napomena	Ref.
30.	Nd:YAG, 110 mJ, 10 Hz, 9 ns, L1-532 nm (ablacija), L2-1064 nm.	Ortogonalna pred-ablacijska iskra dodatno zagrijavanje		Al	Zrak	Pojačanje emisije za $\tau=200$ ns kod dod. zagrijavanja (aps. energije drugog pulsa). Kod pred-abl.: $\tau=15$ μ s (bolja abl. zbog reduciranog tlaka prvim pulsom).	Plazma T je ključni parametar razumijevanju pojačanja DP emisije.	[127]
31.	Nd:YAG, 1064 nm, 1 Hz, L1-91 mJ, L2-10 mJ (abl.).	Ortogonalna pred-ablacijska iskra	$\tau = 2 - 60$ μ s	Mjed (60% Cu, 40% Zn)	1 atm Ar	Najbolji rezultati kada je energija L1 najveća. DP rezultati slični kao kod SP i nižeg tlaka.	Dobivene ultrafine <0.01 nm (aerosol) čestice- kondenzacija plinovite dominantan proces dobivanja aerosola.	[126]
32.	Nd:YAG, 1064 nm, 1 Hz, L1-170 mJ, L2-95 mJ.	Ukršteni pulsevi	$\tau =$ od -3 do 1 μ s	Motorno ulje	Zrak	$\tau = -1$ μ s – najveći Cu signal (oko 2.5 puta veći od SP)	DP -4 puta bolja osjetljivost korištenjem papira kao podloge za ulje (nema špricanja prilikom abl.).	[125]
33.	Q-switch, Nd:YAG, 532 nm, 55 mJ, 10 Hz.	Kolinearna	$\tau = 0 - 10$ μ s	Al	Zrak	Pojačanje emisije neutrala s malom en. pobuđenja- $\tau_{MAX} = 200$ ns. Pojačanje em. iona i neutrala s vel. en. pob.- $\tau_{MAX} > 1$ μ s.	Utjecaj geometrije prikupljanja signala, optimizacija fokusiranja pulseva. Pojačana osjetljivost metode.	[124]
34.	Modi instrument, 10 ns, 50-150 mJ, 2-10 Hz.	Kolinearna	$\tau = 0 - 60$ μ s	Al(Mn0.3%, Mg 0.6%)	Zrak	Pojačanje emisije- pojačanje ablacije (masa)- dublji krateri, razrijeđenje tlaka za drugi puls.	Optimizirani emisijski signal, gust. elektrona, temperatura i parametri kratera u odnosu na τ .	[123]
35.	Nd:YAG, 1064 nm, 10 ns, 80 mJ.	Kolinearna	$\tau = 0 - 20$ μ s	Mjed, 60% Cu, 40% Zn	0.1 Torr - atm	Emisija maksimalna za 100 Torr kod SP i na većim tlakovima kod DP. Pojačanje najveće za atm. Manji tlak manji τ efektiviji.	N_e najveći- $\tau=0$ i $p=atm$. Temp-veći τ i $p=atm$.	[152]

Tablica 2.1. Pregled literature vezane uz primjenu dvostruke laserske ablacije.

Red. br.	Laseri	Konfiguracija	Karakteristični τ	Meta	Plin / Tlak	Rezultati	Komentar / Napomena	Ref.
36.	Nd:YAG, 200 mJ, 8 ns, 1064 nm.	Kolinearna	$\tau = 2 \mu\text{s}$	Mjed (60% Cu, 40% Zn)	Zrak	Prostorno veći abl. oblak. Veća brzina abl. oblaka nakon L2. Nakon L2 nema sekundarnog šok-vala, nego je prostor ispunjen samo plazmom.	Dekonvolucija emisivnosti.	[122]
37.	Nd:YAG, 1064 nm, 25 ns 10 Hz.	Kolinearna	$\tau = 6 \mu\text{s}$	Fe	Zrak	Drugi puls međudj. primarno s metom i abl. materijal se giba brže i veći vol. kratera- pojačana emisija i dulje traje.	N_e slične, abl. oblak veći više od 3 puta.	[121]
38.	Nd:YAG, 266 nm, 4 ns, 2.7 mJ.	Kolinearna	$\tau = \text{ns} - \text{s}$	Mjed (Zn, Cu)	Ar	Pojačanje ICP-MS intenziteta zbog dobivenih aerosol čestica (ne zbog pojačane ablacije). Pojačanje: $\tau = 100 \text{ ns} - 5 \mu\text{s}$ i to 1-2 puta u odnosu na $\tau = 1 \text{ s}$.	L1-ablacija, L2-dobivanje finih čestica (aerosol) iz prve plazme.	[75]
39.	Nd:YAG, 532 nm, 8 ns, 10 Hz. L1: 2 J/cm^2 , L2: 15 J/cm^2 .	Kolinearna	$\tau = 20 - 250 \mu\text{s}$	Titan	Voda	Maks. emisija za Ti i Ti^{++} za $\tau = 105 \mu\text{s}$ (tada je minimiziran pozadinski tlak, najmanje širenje linija i najmanja temp. Ti i Ti^{++}).	Mijenjanjem τ moguće je mijenjati vrem. ovisnost plazmenih parametara i efekt kem. reakcija (međudj. plazme i balončića, vode).	[163]
40.	Q-switch, Nd:YAG, 10 Hz, 110 mJ, 9 ns, L1-532 nm, L2-1064 nm.	Ortogonalna dodatno zagrijavanje	$\tau = 0 - 5 \mu\text{s}$	Al	Zrak	Mg^{++} i Al^{++} pojačanje, Mg smanjenje emisije.	Optimiziran emisijski signal u odnosu na τ .	[120]
41.	Nd:YAG, 1064 nm, 100 mJ, 8 ns.	Kolinearna	$\tau = 0 - 2.6 \mu\text{s}$	Ti, Cu, Pb, Sn, Zn, bronca	Steri. i filtr. morska voda	Plazma ograničena u vodi- veće temp. pobuđenja.	Optimizirani emisijski signal i spektri, gust. elektrona i temperatura u odnosu na τ .	[159]

Tablica 2.1. Pregled literature vezane uz primjenu dvostrukih laserskih ablacija.

Red. br.	Laseri	Konfiguracija	Karakteristični τ	Meta	Plin / Tlak	Rezultati	Komentar / Napomena	Ref.
42.	Nd:YAG, 7 ns, 10 Hz, L1- 1064 nm, 25 J/cm ² , L2-532 nm, 17 J/cm ² .	Kolinearna	$\tau = 0 - 100 \mu\text{s}$	Grafit	10 ⁻⁵ Torr	5 puta popjačana C ⁺ emisija za $\tau = 500-1000$ ns. Kontrola raspodjele energ. Iona s mijenjanjem τ .	Smanjenje signala- sudarni procesi i rekombinacija s pšlazmom prvog pulsa.	[57]
43.	Nd:YAG, 1064 nm, 8 ns, 1-200 mJ.	Kolinearna	$\tau = 35 - 70 \mu\text{s}$	Al	Zrak	Poboljšani spektri- manje širenje i manji pomak.	Pojačana osjetljivost mjerenja, određena temp. i gust. elektrona.	[119]
44.	Nd:YAG, 6 ns, 1 Hz, 35 mJ, L1-1064 ili 266 nm, L2-1064 nm.	Kolinearna	$\tau = \text{od } -5 \text{ do } 5 \mu\text{s}$	Al slitina	Zrak	Najveći krater $\tau = -0.5 \mu\text{s}$ i NIR-UV konfig. Pojačanje emisije 30 za Si ($\tau = 0.1 \mu\text{s}$) i 100 puta za Al ⁺ ($\tau = 3 \mu\text{s}$).	Mjerenje emisije, kratera i optimizacija τ . $\tau < 0 - L2-L1$	[118]
45.	L1-KrF, L2-CO ₂ , 5-15 J/cm ²	Kolinearna	$\tau = 0, 50-55, >55$ ns	Zn	20 mTorr kisik	Deponiran film najzaglađeniji za $\tau = 50-55$ ns. Puno partikulata kada je KrF prije CO ₂ . Za određeni tok nema nm-čestica (partikulata).	Korespondencija trajanja otopljene faze s vremenima ablacije.	[117]
46.	L1-KrF, L2-CO ₂ , 1-100 J/cm ²	Kolinearna	$\tau = 50, 150$ ns	Y ₂ O ₃ , ZnO	20 mTorr kisik	Smanjenje nm-čestica u DP, zaglađenija naparena površina. Refleksivnost raste, pa pada. Prostorni gradijent en. laserskog snopa- širenje otopljene faze radijalno.	Mjerena dinamička refleksivnost površine mete.	[116]
47.	Nd:YAG, 1 Hz, L1-22.5 mJ, 3.5 ms, L2-2.5 mJ, 0.15 ms.	Kolinearna	$\tau = 0 - 20$ ms	SS 303	Zrak	Poboljšano bušenje mete zbog odbojnog tlaka dobivenog s L2.	Optimiziran τ : 2 pulsa potrebna za bušenje mete, kod jednostrukog potrebno 54 pulsa.	[115]

Tablica 2.1. Pregled literature vezane uz primjenu dvostrukog laserske ablacije.

Red. br.	Laseri	Konfiguracija	Karakteristični τ	Meta	Plin / Tlak	Rezultati	Komentar / Napomena	Ref.
48.	Nd:YAG, 1064 nm, 5 Hz, L1-200 mJ, L2-80 mJ.	Ortogonalna pred-ablacijska iskra	$\tau = 0 - 300 \mu\text{s}$	Čelik, bakar	Zrak	Signal pojačan 30 puta. Pojačana abl. stopa i temp. mete.	Optimiziran $\tau = 25 \mu\text{s}$; i emisija i krateri za obe mete.	[114]
49.	L1-KrF, L2-CO ₂ ,	Kolinearna	$\tau = 50 \text{ ns}$	ZnO	10 ⁻⁵ Torr	Povećano širenje DPLA abl. oblaka, povećana temp. oblaka. Napareni film prostorno zaglađeniji s DP.	Kontrola širenja abl. oblaka utječe na uniformnost naparenog filma.	[113]
50.	Nd:YAG, 1064 nm, 75 mJ, 12 ns.	Kolinearna	$\tau = 0 - 20 \mu\text{s}$ ($\tau = - 0.5 \mu\text{s}$)	Al	Zrak	Emisija Al ⁺ višestruko pojačana, a Al 3-4 puta ($\tau = 1-2\mu\text{s}$). N _e isti kao kod SP, temp. plazme manje od 10 % veća.	Pojačanje jer se formira veći volumen plazme (ekspandirajuća predplazma), te je veći abl. volumen i bolja atomizacija.	[112]

Tablica 2.1. Pregled literature vezane uz primjenu dvostruke laserske ablacije.

3. Tehnike mjerenja

U svrhu boljeg razumijevanja efekta dvostruke ablacije korištene su razne tehnike karakterizacije laserski inducirane plazme. To su emisijska i apsorpcijska spektroskopija, kao i mjerenje profila kratera nastalih uslijed ablacije. Dobiveni rezultati međusobno su uspoređeni da se upotpuni slika procesa dvostruke laserske ablacije.

3.1. Laserska apsorpcijska spektroskopija pomoću optičkog rezonatora

Svjetlost upadnog intenziteta I_0 koja prolazi kroz neko optičko sredstvo u plinovitoj fazi može dijelom biti apsorbirana (ovisno o valnoj duljini), a dijelom raspršena na česticama plina. Tako će izlazni intenzitet svjetla pasti na vrijednost I , što ovisi o samoj transmitivnosti sredstva T . Odnos između upadnog I_0 i izlaznog I intenziteta dan je Beer-Lambertovim zakonom koji još kaže da je ovisnost između transmitivnosti i umnoška apsorpcijskog koeficijenta α i duljine apsorpcijskog sredstva l logaritamska:

$$I = I_0 \cdot T = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l} = I_0 \cdot e^{-\sigma \cdot l \cdot N} \quad (3.1)$$

Kako se vidi iz relacije (3.1) apsorpcijski koeficijent umnožak je apsorpcijskog udarnog presjeka σ i koncentracije apsorpcijskog sredstva N . Nadalje se transmitivnost T definira preko apsorbancije A kao:

$$A = -\ln \frac{I}{I_0} = \alpha \cdot l = \sigma \cdot l \cdot N \quad (3.2)$$

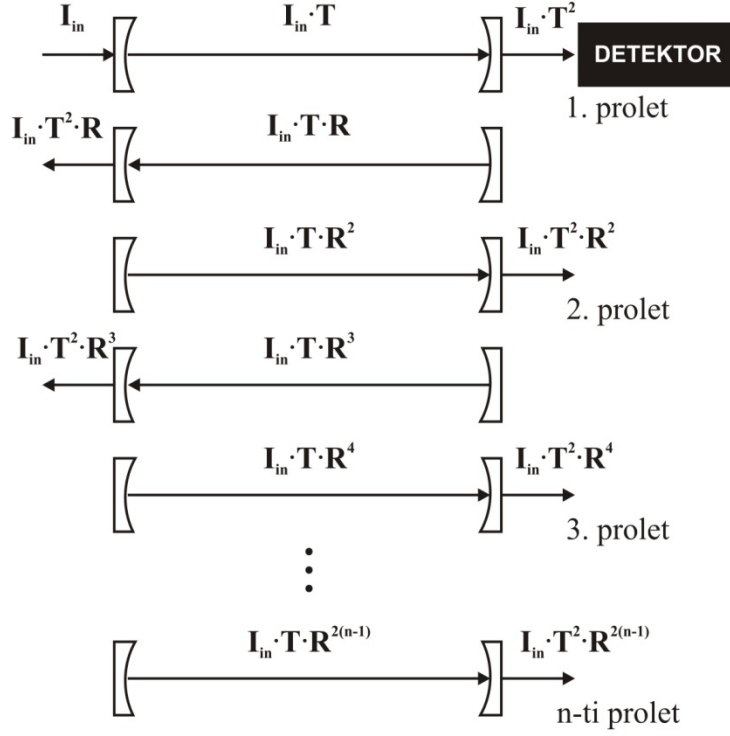
Vidimo da apsorbancija linearno ovisi o apsorpcijskom koeficijentu α (odnosno o σ , l ili N). Stoga poznavajući apsorpcijski udarni presjek σ i duljinu apsorpcijskog sredstva l , a mjereći apsorbanciju A , može se lako izračunati apsorpcijski koeficijent, odnosno koncentracija čestica.

Da bi relacije (3.1) i (3.2) davale pouzdane rezultate mjerenja koncentracije čestica optičkog sredstva moraju biti zadovoljeni neki uvjeti. Tako npr. čestice apsorbirajućeg sredstva moraju biti nezavisne, te homogeno raspoređene u sredstvu, te ne smije dolaziti do raspršenja upadnog svjetla na njima. Upadno svjetlo mora biti monokromatsko ili barem spektralno uže od apsorpcijske poluširine. Upadno svjetlo nadalje ne smije izazivati saturacijske efekte ili

stimuliranu emisiju optičkim pumpanjem čestica sredstva. Realni problem koji se javlja kod mjerenja koncentracije čestica optičkog sredstva je stabilnost izvora svjetlosti budući da su mjerene veličine intenziteti I_0 i I . Naime, fluktuacije izvora svjetlosti utječu na pogrešku mjerenja koncentracije što je pogotovo dominantno kod mjerenja malih apsolutnih koncentracija ili malih promjena koncentracija optičkog sredstva, gdje imamo mali omjer I/I_0 . Budući da apsorbancija linearno ovisi o umnošku koncentracije N i duljine apsorpcijskog sredstva l , kako je to prikazano u relaciji (3.2), male koncentracije mogu se mjeriti kada je duljina optičkog sredstva dovoljno velika. Jedan od načina kako da se duljina apsorpcijskog sredstva u plinovitoj fazi poveća je da se sredstvo stavi unutar optičkog rezonatora koji na svojim krajevima ima visokoreflektivna zrcala. Tada će upadni svjetlosni snop oscilirati između zrcala i tako puno puta proći kroz sredstvo povećavajući zapravo efektivnu duljinu apsorpcije l i time doprinositi mjerenjima malih koncentracija N . Ova tehnika apsorpcijskih mjerenja pomoću optičkog rezonatora i lasera kao izvora svjetlosti prvi put je opisana u [184], a pod nazivom *engl.* Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) ili laserska apsorpcijska spektroskopija pomoću optičkog rezonatora (LASPOR) u [185]. CRDS tehnika opisana je u preglednim radovima [186-188]. Danas se u primjeni može naći i kontinuirani izvor svjetlosti umjesto lasera kao što je npr. dioda ili neki drugi izvor kontinuuma (*engl.* cavity enhanced broadband spectroscopy) [189-194]. U ovome radu koristit će se akronim CRDS. Od otkrića pa do danas CRDS naišla je na mnoge primjene i modifikacije.

Dakle, osnova CRDS tehnike je optički rezonator s visokoreflektivnim zrcalima na krajevima, reflektivnosti R . Ulazni laserski puls početnog intenziteta I_{in} puno puta će oscilirati između zrcala prije nego što iščezne. Svaki puta kada upadne na izlazno zrcalo, mali dio intenziteta doći će u detektor (fotomultiplikator), ovisno o reflektivnosti R , odnosno transmitivnosti zrcala T ($R+T \approx 1$). Vrijeme koje protekne između dvije refleksije upadnog laserskog pulsa naziva se vrijeme proleta. Nekoliko takvih proleta prikazano je na slici 3.1 s danim vrijednostima intenziteta detektiranog na detektoru za dane prolete. Vidi se da upadni intenzitet laserskog snopa u sam rezonator iznosi $I_{in} \cdot T$, a intenzitet nakon prvog proleta detektiran na detektoru je $I_{in} \cdot T^2$. Stoga će intenzitet I_n nakon n -tog proleta iznositi (uz zamjenu $I_0 \equiv I_{in} \cdot T^2$):

$$I_n = I_{in} \cdot T^2 \cdot R^{2 \cdot (n-1)} = I_0 \cdot e^{-2 \cdot (n-1) \cdot |\ln R|} . \quad (3.3)$$



Slika 3.1. Detektirani intenziteti laserskog snopa nakon n -tog proleta.

Duljina rezonatora iznosi L (definirana razmakom zrcala rezonatora), a to znači da će se svaki uzastopni intenzitet detektirati nakon $2L/c$ sekundi u odnosu na prethodni. Zbog određenog vremena odziva detektora i zbog toga što će svaki puta prilikom svakog proleta biti pobuđeni malo drukčiji modovi rezonatora (mikronski pomaci zrcala rezonatora) detektor bilježi kontinuiranu funkciju eksponencijalnog pada pa iz relacije (3.3) slijedi da je detektirani intenzitet funkcija vremena:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{c}{L} |\ln R| \cdot t} = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_0}} . \quad (3.4)$$

U relaciji (3.4) τ_0 je vlastito vrijeme rezonatora, odnosno vrijeme života fotona određene valne duljine u rezonatoru kada nema apsorpcije, raspršenja ili nekog drugog gubitka. To vrijeme definirano je samo duljinom rezonatora i refleksivnošću zrcala. Vrijedi da je:

$$\tau_0 = \frac{L}{c \cdot |\ln R|} . \quad (3.5)$$

Kada je u rezonatoru apsorpcijsko sredstvo koje apsorbira fotone dane valne duljine, tada će vremenska ovisnost intenziteta biti oblika

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} , \quad (3.6)$$

dok će vlastito vrijeme rezonatora iznositi:

$$\tau = \frac{L}{c \cdot (|\ln R| + k_\lambda \cdot l)} . \quad (3.7)$$

k_λ je apsorpcijski koeficijent sredstva za danu valnu duljinu, l je duljina apsorpcijskog sredstva. U relaciji (3.7) zanemareno je raspršenje laserskog snopa na česticama. Relacije (3.4) i (3.6) daju ovisnost intenziteta mjerenog na detektoru o vremenu, odnosno tzv. valnu formu. Valna forma može biti jedno- ili više-eksponencijalna krivulja što ovisi o samoj apsorpciji (vremenski ovisna apsorpcija). CRDS tehnika temelji se na mjerenju upravo nagiba valnih formi (ili njenih dijelova određenih vremenskim prozorima) koji daju vrijeme života fotona u rezonatoru. Razlikom između vlastitih vremena rezonatora sa i bez apsorpcije definiran je apsorpcijski koeficijent na danoj valnoj duljini k_λ . Što je ta razlika veća to je i apsorpcija veća. CRDS tehnika temelji se na

mjerenju upravo razlike vlastitih vremena rezonatora u zadanom vremenskom prozoru, odnosno mjerenju koeficijenta apsorpcije k_λ . Tako je apsorpcijski koeficijent dan kao:

$$k_\lambda = \frac{L}{l \cdot c} \cdot \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad [\text{cm}^{-1}]. \quad (3.8)$$

Ako je poznat apsorpcijski udarni presjek σ_{aps} , tada se može izračunati i gustoća apsorbirajućih čestica N iz relacije:

$$N = \frac{k_\lambda}{\sigma_{aps}} \quad [\text{cm}^{-3}]. \quad (3.9)$$

Dakle, mjereći apsorpcijski koeficijent na svakoj pojedinoj valnoj duljini dobijemo apsorpcijski spektar gdje je na x-osi valna duljina, a na y-osi mjereni apsorpcijski koeficijent, odnosno gubitak u jedinicama cm^{-1} .

U našem slučaju laserski inducirane plazme, l je određen prostornim oblikom ablacijskog oblaka i, kao što ćemo vidjeti, jako ovisi o načinu ablacije (jednostruka ili dvostruka). Laserski inducirana plazma predstavlja pulsni izvor apsorpcijskog sredstva. Budući da ablacijski oblak evoluira u prostoru i vremenu, mijenja mu se i gustoća, odnosno apsorpcijski koeficijent:

$$k = k(\lambda, r, t). \quad (3.10)$$

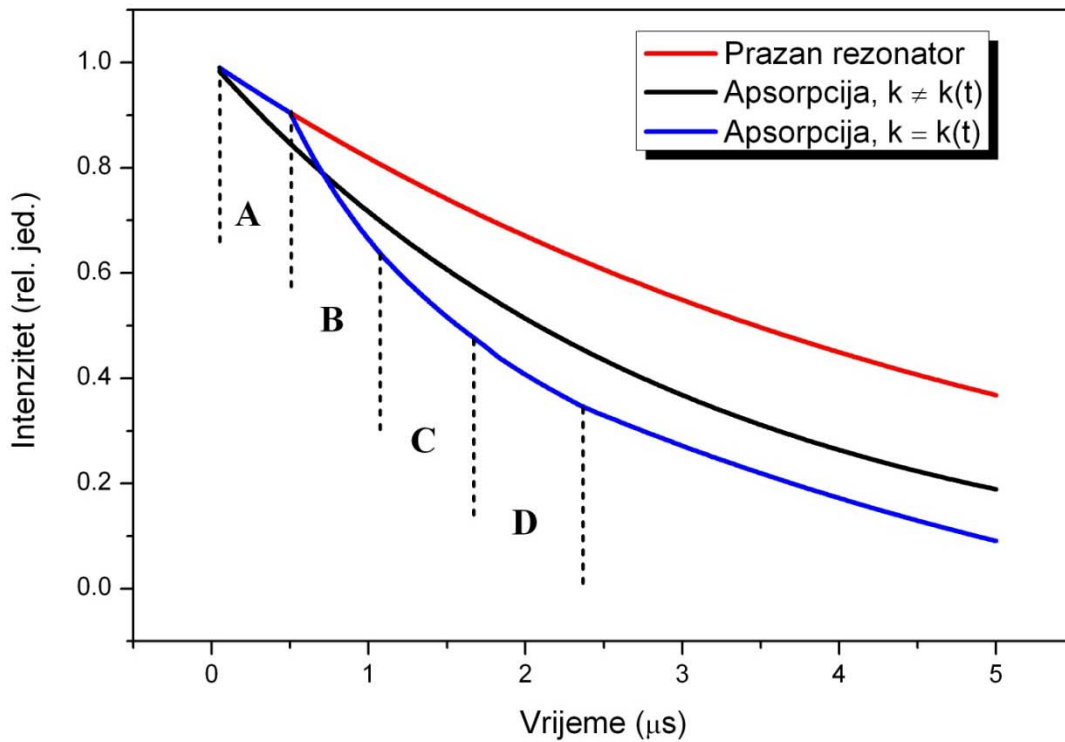
Tako će intenzitet laserskog pulsa transmitiranog kroz izlazno zrcalo na detektor biti:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{\left[-\frac{c}{L} \left(\int_0^t k(v,t) \cdot L \cdot dt + (1-R) \cdot t \right)\right]}, \quad (3.11)$$

dok je vremenski promjenjivi apsorpcijski koeficijent dan s:

$$k(\lambda, t) = \frac{L}{l \cdot c} \frac{d}{dt} \left[\ln \left(\frac{I(t)}{I_0} \right) \right] - (1 - R). \quad (3.12)$$

Oblik valnih formi za prazan, odnosno vremenski ovisan i neovisan apsorpcijski izvor prikazan je na slici 3.2.



Slika 3.2. Valne forme za prazan rezonator (crvena linija), za slučaj kada imamo vremenski neovisnu (crna linija) i vremenski ovisnu (plava linija) apsorpciju. S A, B, C i D označeni su vremenski prozori.

Iz slike 3.2. vidi se da kada je rezonator prazan (crvena linija) valna forma slijedi jedno-eksponencijalni pad sukladno relaciji (3.4). Kada je u rezonatoru prisutno sredstvo s vremenski neovisnom apsorpcijom (crna linija) tada valna forma slijedi također jednoeksponencijalni pad no s manjim vlastitim vremenom rezonatora zbog apsorpcije, relacija (3.6). Kada je u rezonatoru prisutno sredstvo čija se apsorpcija mijenja u vremenu (plava linija), tada valna forma više neće biti jedno-eksponencijalna funkcija. Taj slučaj predstavlja apsorpciju iz laserski inducirane plazme. Njen oblik bit će kompliciraniji i može se podijeliti u zasebne prozore, tzv. vremenske prozore unutar kojih je forma jedno-eksponencijalna. Vremenski prozori označeni su slovima A, B, C i D. Vidi se da valna forma unutar A vremenskog prozora koincidira s formom praznog rezonatora. To znači da oblak plazme još nije došao do osi rezonatora. To se dogodilo na početku B vremenskog prozora unutar kojeg je apsorpcija najveća (najveći nagib). Vidi se da nakon D vremenskog prozora nagib valne forme je jednak nagibu valne forme za prazni rezonator. To je indicacija da su sve apsorbirajuće čestice iz plazmenog oblaka napustile os rezonatora. Dakle, primjena CRDS tehnike na laserski induciranu plazmu omogućuje praćenje njene vremenski promjenjive apsorpcije unutar vremena proleta ablatiranih čestica kroz os rezonatora. Time je omogućeno ne samo praćenje vremenski promjenjive apsorpcije ablatiranih elemenata, nego i atoma i molekula stvorenih u ablacijskom oblaku raznim fizikalnim procesima. Primjena CRDS tehnike na laserski induciranu plazmu detaljnije je prikazana u [7, 9, 10, 195-197].

Gustoća apsorbirajućih čestica proporcionalna je integralu apsorpcijske linije, odnosno integralu mjerenih gubitaka po valnim duljinama [198]:

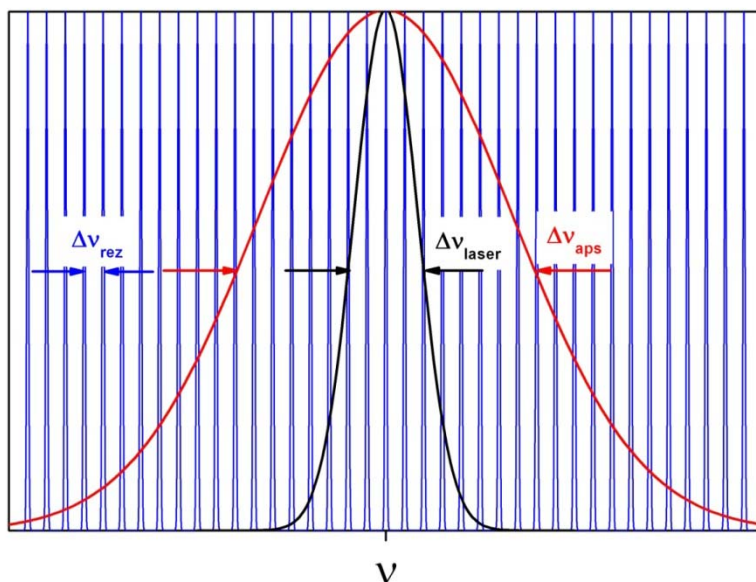
$$\int k_\nu \cdot d\nu = \frac{\lambda_0}{8 \cdot \pi} \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{N}{T} \cdot \quad (3.13)$$

k_ν je apsorpcijski koeficijent za danu frekvenciju, λ_0 je centralna valna duljina apsorpcijske linije, g_1 i g_2 su statističke težine donjeg i gornjeg energetskog nivoa, T je prirodno vrijeme života energetskog nivoa od interesa, N je gustoća apsorbirajućih čestica. Relacija (3.13) neovisna je o mehanizmu širenja apsorpcijske linije.

Da bi CRDS tehnika davala dobre apsorpcijske gubitke moraju biti ispunjena dva uvjeta. Prvi je da početni intenzitet laserskog snopa za apsorpciju ne uzrokuje efekt saturacije gdje bi apsorpcijski profili imali Lambova udubljenja. Ovaj efekt razmatran je u [199-201, 208]. Drugi uvjet je vezan uz poluširine apsorpcijske linije, laserskog pulsa [202] i modove rezonatora. Uvjet koji mora biti ispunjen da bi CRDS tehnika davala dobre apsorpcijske gubitke je:

$$\Delta\nu_{rez} < \Delta\nu_{laser} < \Delta\nu_{aps} , \quad (3.14)$$

gdje je $\Delta\nu_{rez}$ razmak vlastitih modova rezonatora, $\Delta\nu_{laser}$ spektralna poluširina laserskog pulsa za apsorpciju i $\Delta\nu_{aps}$ spektralna poluširina apsorpcijskog profila. U našem slučaju poluširina laserskog pulsa za apsorpciju bila je 6 GHz, dok je karakteristična poluširina apsorpcijskog profila iznosila 23 GHz (0.03 nm na 625.87 nm). Stoga je uvjet (3.14) zadovoljen. Poluširine iz uvjeta (3.14) prikazane su na slici 3.3 (iznosi poluširina preuzeti su iz karakterističnih eksperimentalnih vrijednosti).



Slika 3.3. Međusobni odnos spektralnih poluširina važnih za CRDS tehniku. $\Delta\nu_{rez}$ je razmak vlastitih modova rezonatora, $\Delta\nu_{laser}$ je poluširina laserskog pulsa za apsorpciju, $\Delta\nu_{aps}$ je apsorpcijska poluširina.

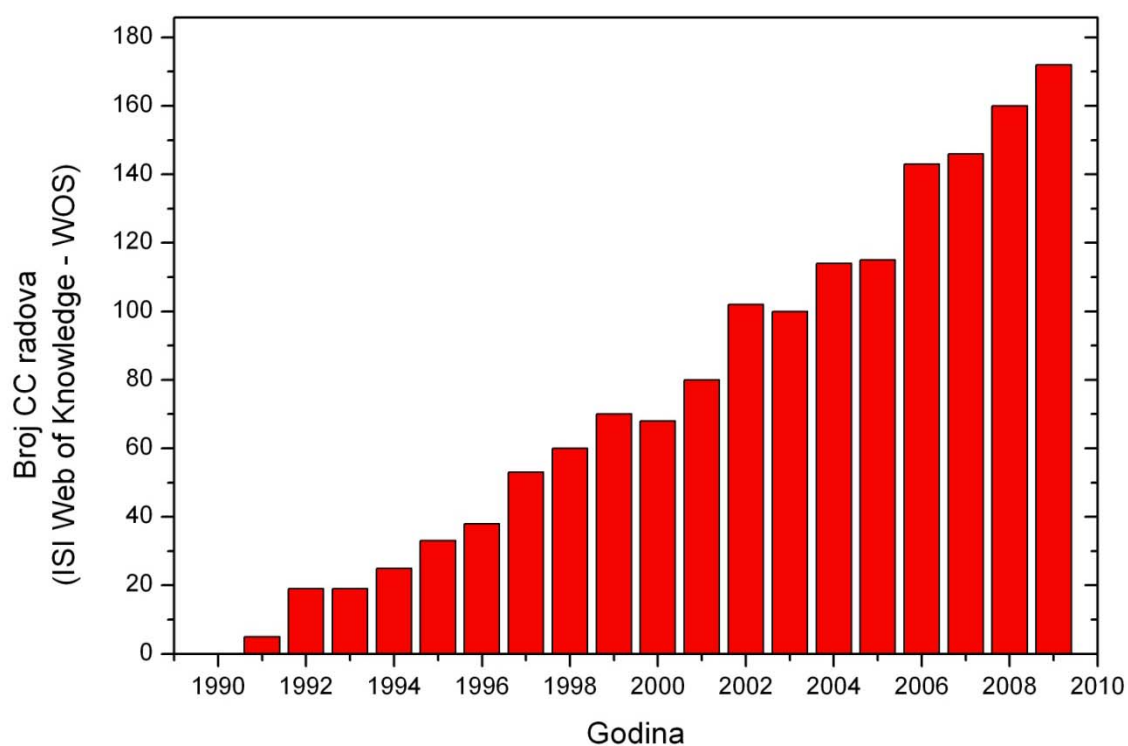
Ukupni mjereni apsorpcijski spektralni profil CRDS tehnikom zapravo je konvolucija doprinosa laserskog profila, apsorpcijskog profila (i eventualnog proširenja profila nekim od mehanizama širenja linija), te instrumentalnog profila na koji utječu vremenski prozori prilagodbe na jednoeksponecijalnu krivulju valne forme, te priroda CRDS uzorkovanja. Tako je ukupni eksperimentalni (izmjereni) apsorpcijski profil dan konvolucijom prema naprijed kako slijedi:

$$A_{eksp} = A_{aps,Doppler} \otimes A_{laser} \otimes A_{instr} . \quad (3.15)$$

A_{eksp} je mjereni apsorpcijski profil, $A_{aps, Doppler}$ je apsorpcijski profil koji može biti Doppler-proširen (najčešće u našem slučaju ablacije u vakuumu), A_{instr} je instrumentalni profil koji ovisi o pobuđenim modovima rezonatora, te o vremenskom prozoru evaluacije snimljenih valnih formi. Uz zadovoljenje uvjeta (3.14) dominantni član u konvoluciji je upravo $A_{aps, Doppler}$ pa je i zahtjev za dekonvolucijom, kako bi se dobio pravi apsorpcijski profil, nije od interesa.

Više o CRDS tehnici može se naći u mnogim radovima, tako se o uvjetima stabilnosti rezonatora može naći u [203, 204], osjetljivosti metode [205-207], linearnosti metode [186, 208, 209], utjecaju vremenski promjenjive apsorpcije na mjereni signal [210, 211], te raznim modifikacijama [212-220] i primjenama može se naći u [221-233].

Potražnja za CRDS tehnikom i njenim modifikacijama još uvijek je u porastu što se može zaključiti iz rastućeg broja objavljenih CC radova svake godine. Slika 3.3 prikazuje broj objavljenih CC radova po godinama preuzetih iz baze podataka ISI Web of Knowledge – Web of Science [234] uz ključne riječi 'CRDS', 'Cavity ring down spectroscopy' ili 'Cavity ring-down spectroscopy'. Zanimljivo je da su radovi vezani uz fundamentalna svojstva CRDS tehnike mahom objavljivani otprilike prije 2000. godine, dok su radovi vezani uz samu primjenu CRDS tehnike sve više objavljivani nakon 2000. godine. Također je s godinama u rastućem trendu i primjena CRDS tehnike i u područjima izvan polja fizike, kao što su medicina i biologija i to najčešće u analitičke svrhe što i je bitna snaga ove tehnike.



Slika 3.3. Broj objavljenih CC radova po godinama. Podaci preuzeti iz baze podataka ISI Web of Knowledge – WOS uz ključne riječi 'CRDS', 'Cavity ring down spectroscopy' ili 'Cavity ring-down spectroscopy'.

3.2. Laserska emisijska spektroskopija

Laserski induciranu plazmu karakterizira vrlo jako svjetlo. Emisijski sadržaj iz tako nastale plazme ovisit će o sastavu mete, svojstvima laserskog pulsa, tlaku i sastavu pozadinskog plina, te o mnogim fizikalnim i kemijskim procesima u samom ablacijskom oblaku. Ablacijski oblak evoluiru u vremenu što znači da je vrlo važan vremenski prozor unutar kojeg se snima signal. Vrlo su važni i geometrijski uvjeti prikupljanja signala budući da je sastav ablacijskog oblaka i prostorno ovisan. Stoga će se emisijska iz laserski inducirane plazme snimati s vremenskom, ali i prostornom razlučivosti.

Emisija iz laserski inducirane plazme motrit će se klasičnom emisijskom spektroskopijom uz pomoć monokromatora, gdje će se signal mjeriti u određenim vremenskim prozorima. Tako će se efekt dvostruke ablacije motriti ne samo kao pojačanje ili smanjenje intenziteta, nego će se također motriti i njegovo spektralno vremensko odvijanje. Emisija laserski inducirane plazme također će se pratiti uz pomoć fotomultiplikatora ispred kojega će se stavljati pojedini interferencijski filtri kako bi se izolirali pojedini dijelovi spektra karakteristični samo za atomsku odnosno samo za ionsku emisiju. Odredit će se ukupni relativni intenzitet signala kao i vremensko odvijanje signala iona i neutralnih atoma pri jednostrukoj i dvostrukoj laserskoj ablaciji. Na taj način odredit će se način nastanka pobuđenih atoma, odnosno iona, te mjesto njihova nastanka; u ablacijskom oblaku ili na samoj površini mete.

Kao što je poznato, ukupna emisija doprinos je spontane i stimulirane emisije, te apsorpcije i ovisi o mnogim radijativnim i sudarnim procesima koji utječu na populaciju pojedinog energetskeg nivoa. Intenzitet zračenja (spektralne linije) ovisi o koncentraciji atoma u gornjem energetskeg stanju n_j , te je u optički tankom sredstvu definiran sljedećim izrazom:

$$I = \varepsilon(\nu) \cdot h\nu_{ij} \cdot n_j \cdot A_{ji} \cdot V \cdot \frac{\Omega}{4\pi} , \quad (3.18)$$

gdje je $\varepsilon(\nu)$ spektralni odziv, V i Ω su volumen, odnosno prostorni kut iz kojih se mjeri zračenje, A_{ji} je Einsteinov koeficijent za spontanu emisiju, dok je $h\nu_{ij}$ energija prijelaza. U slučaju termodinamičke ravnoteže veza između donjeg i gornjeg (pobuđenog) energetske stanja, n_1 i n_2 , dana je s:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{h\nu/kT} . \quad (3.19)$$

Tu su g_1 i g_2 statističke težine donjeg i gornjeg energetske stanja. U ablacijskom oblaku uvjet termodinamičke ravnoteže vrijedi jedino lokalno, pa govorimo o lokalnoj termodinamičkoj ravnoteži, (*engl.* local thermodynamic equilibrium, LTE).

U hipotetičnom slučaju kada imamo samo četiri energetska stanja (osnovno, prvo i drugo pobuđeno i ionizirno stanje), te kada se pretpostavi da nema doprinosa sudarne de-ekscitacije, tada se koncentracije atoma u pobuđenim stanjima 1 i 2 može napisati kao [235]:

$$\frac{dn_1}{dt} = R_1 + n_2 \cdot A_{21} - n_1 \cdot A_{10} \quad (3.20)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = R_2 - n_2 \cdot A_{21} - n_2 \cdot A_{20} , \quad (3.21)$$

gdje su R_1 i R_2 koeficijenti za sudarno pobuđenje iz osnovnog stanja (pretpostavka je da nema sudarnog pobuđenja drugog stanja iz prvog). Ti koeficijenti dani su preko sudarnih presjeka $\sigma_{1,2}$ kao:

$$R_{1,2} = n_e \cdot n_0 \cdot \langle \sigma_{1,2} \cdot v \rangle , \quad (3.22)$$

gdje su n_e i n_0 koncentracije elektrona, odnosno atoma, a ν je sudarna frekvencija.

U realnom slučaju kod razmatranja gustoće atoma u obzir treba uzeti desetke radijativno vezanih energetske nivoa (jednadžbe kao 3.20 i 3.21) uz dodavanje članova koji opisuju sudarne procese koji pune, odnosno prazne pojedine nivoe. Tako se dođe do općenite tzv. *rate* jednadžbe u vektorskom obliku:

$$\frac{d\hat{N}(t)}{dt} = \hat{A}(t, N_e, N_i, T_e, T_i, \dots) \cdot \hat{N}(t) + \hat{S}(t) , \quad (3.23)$$

gdje je naseljenost dana u vektorskom obliku s:

$$\hat{N} = \begin{pmatrix} \vdots \\ \hat{N}_i \\ \vdots \end{pmatrix} . \quad (3.24)$$

U jednadžbi (3.23) prvi član s desne strane (tzv. *rate matrix*) podrazumijeva sve radijativne i sudarne procese uključene u punjenje danih energetske nivoa, dok drugi član (tzv. *source function*, $S(t)$) opisuje doprinos emisiji nekog vanjskog izvora kao što je sam laserski puls za ablaciju.

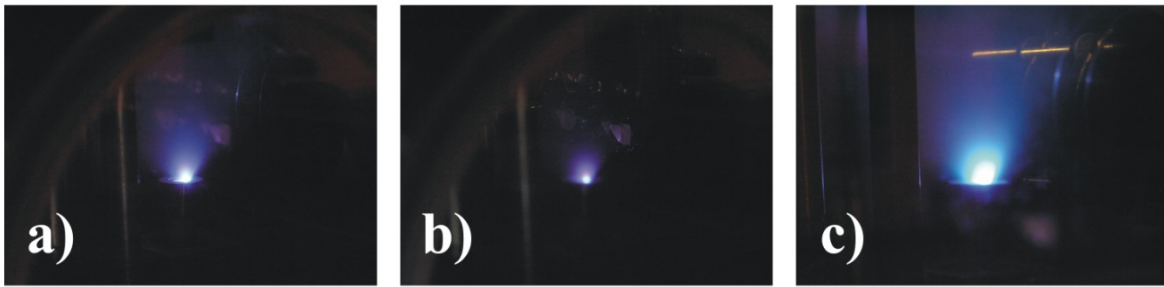
Jednadžba (3.23) za i -ti energetski nivo može se napisati i u sljedećem, detaljnijem obliku za sve energetske nivoe. Uz to dodaje se i član sudarne de-ekscitacije (R^{dex}), te se razlikuju sudari atoma s elektronima i atoma s atomima (R^e i R^h). Sumacije idu po svim stanjima nižih energija u odnosu na stanje i ($j < i$) i stanjima viših energija ($j > i$). U relaciju (3.25) uključena je i spontana i stimulirana emisija, te apsorpcija. Pretpostavljeno je također da imamo samo jednu vrstu atoma.

$$\begin{aligned}
\frac{dN_i}{dt} = & \sum_{j<i} N_j \cdot (R_{ji}^{e-exc} + R_{ji}^{h-exc} + B_{ji}^{p-exc}) \\
& + \sum_{j>i} N_j \cdot (R_{ji}^{e-dexc} + R_{ji}^{h-dexc} + A_{ji}^{sp-rad} + B_{ji}^{st-rad}) \\
& - N_i \cdot \sum_{j>i} (R_{ij}^{e-exc} + R_{ij}^{h-exc} + B_{ij}^{p-exc}) \\
& - N_i \cdot \sum_{j<i} (R_{ji}^{e-dexc} + R_{ji}^{h-dexc} + A_{ji}^{sp-rad} + B_{ji}^{st-rad}) + S_i
\end{aligned} \tag{3.25}$$

Kako bi se relacija (3.25) još unaprijedila treba dodati i članove koji opisuju i sudarna međudjelovanja (binarni sudari) danog atoma (s atomskim brojem Z) s ostalim vrstama atoma (s $Z' \neq Z$).

Općenito su moguće različite vremenske ovisnosti naseljenosti $N(t)$ gdje direktna elektronska pobuda ($A+e \rightarrow A^*+e$) uzrokuje brzi maksimum te funkcije, dok rekombinacijski procesi ($A^++e+M \rightarrow A^*+M$ ili $A_m^*+M \rightarrow A^*+M$, m -metastabilno stanje) uzrokuju sekundarni maksimum pomaknut u vremenu (kašnjenje emisije).

Na slici 3.4 prikazani su ablacijski oblaci titana u vakuumu inducirani jednostrukom ablacijom laserom-1, odnosno laserom-2, dvostrukom ablacijom s vremenom kašnjenja $\tau = 1 \mu s$.



Slika 3.4. Emisija laserski inducirane plazme titana u vakuumu dobivene a) jednostrukim pulsom laserom-1, b) jednostrukim pulsom laserom-2 i c) dvostrukim pulsom s vremenom kašnjenja $\tau = 1 \mu s$. Valna duljina laserskih pulseva je 1064 nm.

3.3. Mjerenje profila kratera nastalih uslijed dvostruke laserske ablacije

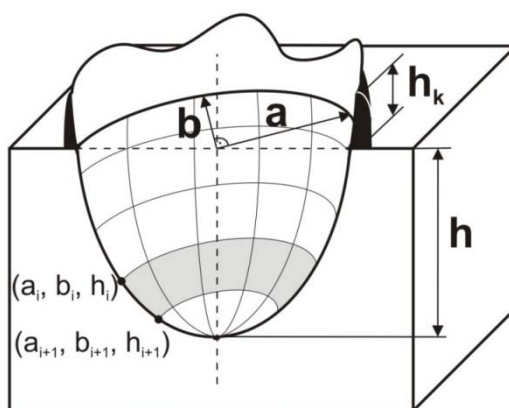
Kada laserski puls padne na površinu mete počinje proces ablacije što podrazumijeva ne samo stvaranje ablacijskog oblaka, nego i efekta bušenja mete, odnosno stvaranja kratera. Nastanak ablacijskog oblaka i njegov sastav ovisit će o karakteristikama kratera; o njegovoj dubini i radijusu, o količini materijala deponiranom na vrhu kratera (što čini tzv. krunu kratera), itd.

Volumen izbačenog materijala V_{in} računat je po sljedećim formulama:

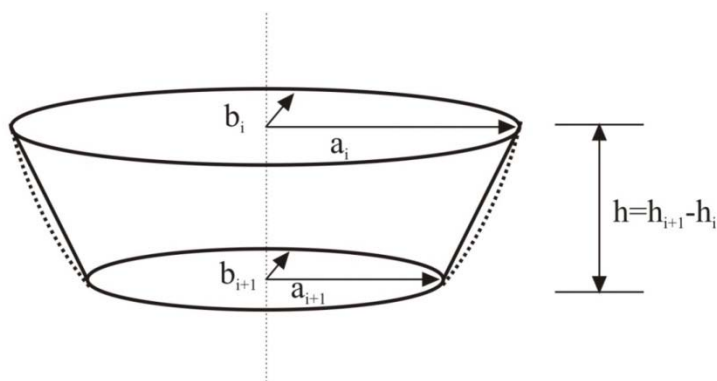
$$V_{in} = \sum_i V_i = \frac{\pi}{3} \sum_i (h_{i+1} - h_i) \left[a_i b_i + a_{i+1} b_{i+1} + \frac{1}{2} (a_i b_{i+1} + a_{i+1} b_i) \right] \quad (3.26)$$

$$h = \sum_i (h_{i+1} - h_i). \quad (3.27)$$

Dakle, ukupan volumen izbačenog materijala V_{in} shematski je prikazan na slici 3.5. Podijeljen je na niz volumena V_i koji su zapravo aproksimirani obrnutim krnjim stošcima kako je to prikazano na slici 3.6. Svaki stožac definiran je manjom i većom poluosi a_i i b_i te položajem baze h_i , odnosno visinom $h_{i+1} - h_i$. Ukupna dubina kratera h također je suma visina pojedinih krnjih stožaca kako je navedeno u formuli (3.27). Na slici 3.5 također je prikazana kruna kratera označena visinom h_k . Volumen krune nije računat zbog vrlo nepravilnog oblika. Referentni volumen V_{in} zapravo predstavlja volumen kratera ispod okolne površine mete. Sve navedene veličine mjerene su pomoću optičkog mikroskopa kako je to opisano u poglavljima 4.2, odnosno 6.4.



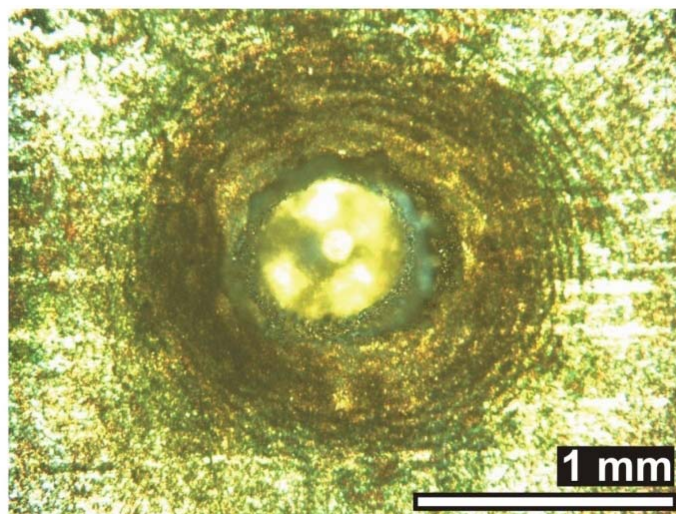
Slika 3.5. Shematski prikaz oblika kratera izbačenog materijala V_{in} . Prikazane su i veća i manja os elipse na površini mete a i b , ukupna dubina kratera h , visina krune na površini mete h_k , te poluosi unutarnjih elipsi.



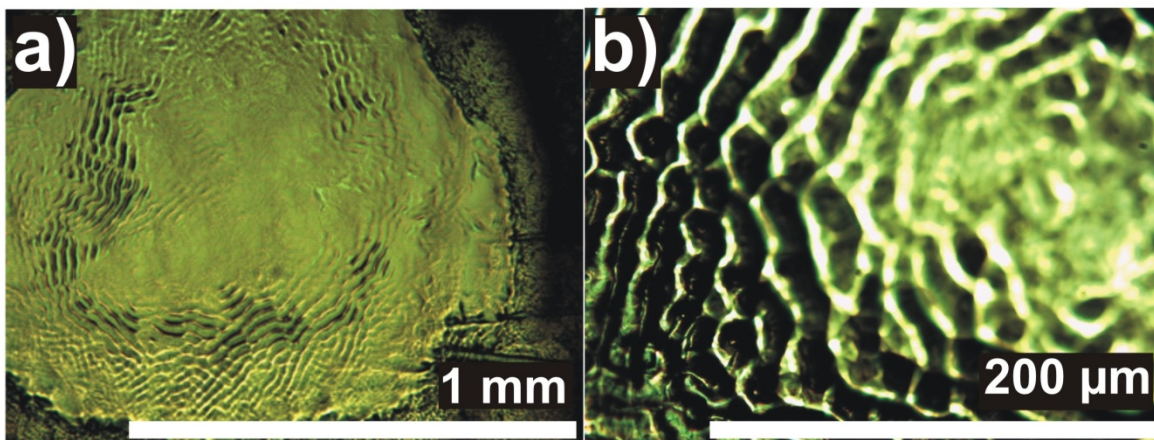
Slika 3.6. Prikaz jednog elementa volumena V_i aproksimiranog obrnutim krnjim stošcem s pripadajućim poluosima veće i manje baze, te visinom h . Crkane bočne linije predstavljaju pravi oblik unutarnjih zidova kratera, odnosno odstupanje od aproksimacije krnjog stošca.

Na slikama 3.7 – 3.10 prikazane su fotografije nastale pomoću optičkog mikroskopa. Slike prikazuju karakteristične efekte koji se javljaju prilikom ablacije na površini mete, odnosno na unutarnjoj površini kratera. Efekti su vezani uz propagaciju kružnih akustičnih valova na površini mete izvan samog područja ablacije i unutar tog područja (slike 3.7 i 3.8). Sam centar ablacije uvijek je zaglađen. Na slici 3.9 prikazan je detalj krune formirane iznad površine mete. Vidi se da je kruna optočena mikrometarskim kolčićima koji su nastali brzom resolidifikacijom ablatiranog materijala i nisu se uspjeli odvojiti od krune i dostići na površinu mete izvan kratera, odnosno dostići u sam ablacijski oblak u obliku mikrokapljica. Na slici 3.10 prikazano je

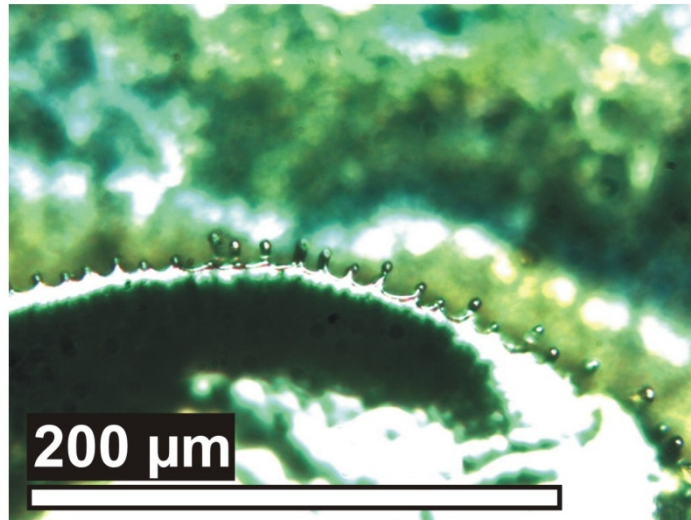
mnoštvo tako izbačenih mikropapljica u područje oko samog kratera. Nazire se i preferirana os izbačaja koja je okomita na smjer širenja akustičnih valova.



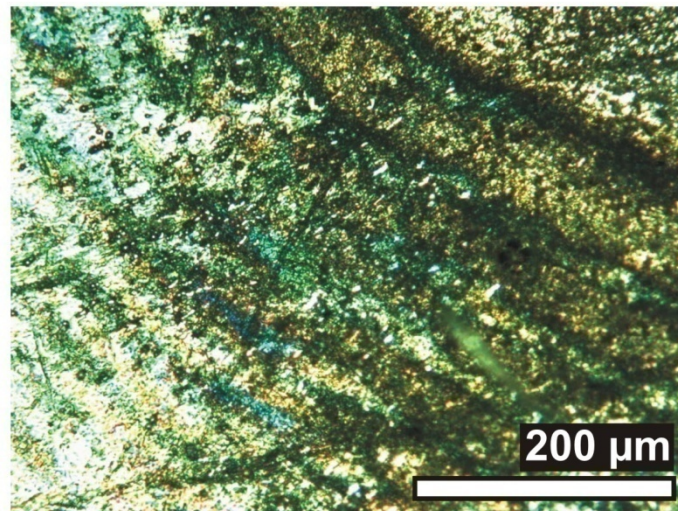
Slika 3.7. Krater na površini mete titana nastao uslijed laserske ablacije snimljen optičkim mikroskopom kada je fokus bio na površini mete. Na površini mete oko kratera vidi se valovita struktura nastala brzim (ns) termalnim stresom materijala (akustični valovi). Slika je nastala u dvostrukoj ablaciji s vremenom kašnjenja $\tau = 2 \mu\text{s}$ i s 1000 dvostrukih pulseva.



Slika 3.8. Valovita struktura unutarnje stjenke kratera, odnosno unutar spota laserskog pulsa pri ablaciji titana u vakuumu. Ablacija s a) 30 pulseva laserom-2 (100mJ) i b) 100 pulseva laserom-1 (350 mJ). Fokus laserskih pulseva bio je 3 cm iznad površine mete u oba slučaja.



Slika 3.9. Kruna izbačenog materijala (dijelom izvan fokusa). Vide se (u fokusu) mikrokapljice koje su brzo resolidificirane i kao takve ostaju na kruni. Slika je nastala nakon ablacije laserom-2 s 300 pulseva. Dimenzija jedne smrznute kapljice je oko 4 μm.



Slika 3.10. Mikrokapljice izbačene iz kratera prilikom ablacije s 300 pulseva u režimu dvostruke ablacije s vremenom kašnjenja $\tau = 1 \mu\text{s}$. Karakteristična dimenzija mikrokapljice je oko 5 μm.

4. Eksperimentalni postavi

U ovome poglavlju bit će detaljno opisani eksperimentalni postavi korišteni u našim mjerenjima laserski-inducirane plazme u vakuumu s jednostrukim ili dvostrukim laserskim pulsevima. Za potrebe usporedbe i same komplementarnosti rezultata rađene su razne modifikacije eksperimentalnog postava. Četiri osnovna eksperimentalna postava za mjerenje parametara laserski-inducirane plazme su onaj za mjerenje apsorpcije pomoću optičkog rezonatora, za mjerenje emisije, za mjerenje profila kratera, te za naparavanje tankih filmova.

4.1. Eksperimentalni postav za mjerenje apsorpcije i emisije iz laserski-inducirane plazme

Dvije su osnovne cjeline eksperimentalnog postava za mjerenje apsorpcije i emisije iz laserski-induciranog oblaka plazme: optički laserski sustav i vakuumska komora s optičkim rezonatorom. Laserski sistem sastoji se od lasera za izvođenje CRDS mjerenja i lasera za postizanje ablacije jednostrukim odnosno dvostrukim laserskim pulsevima.

Laserski sistem za izvođenje ablacije sastoji se od dva pulsna nanosekundna Q-switch Nd:YAG lasera (*engl.* neodimium-doped yttrium aluminium garnet; $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) koji su se koristili ili kao pojedinačni laseri ili kao sinkronizirani laseri s kontroliranim vremenom kašnjenja među pulsevima. Prvi laser za ablaciju u daljnjem tekstu bit će referiran kao laser-1 budući da puls iz tog lasera prvi upada na metu u režimu dvostruke ablacije. Komercijalno ime tog lasera je Brilliant, a neke njegove karakteristike su: izlazna energija pulsa 350 mJ, trajanje pulsa 5 ns, valna duljina pulsa 1064 nm. Drugi laser za ablaciju, komercijalnog imena Brio, nazivamo laser-2. Njegove karakteristike su: izlazna energija pulsa 100 mJ, trajanje pulsa 4 ns, valna duljina pulsa 1064 nm. Repeticija pulseva oba lasera može se mijenjati od 1 do 20 Hz. Najčešća korištena repeticija bila je 5 Hz.

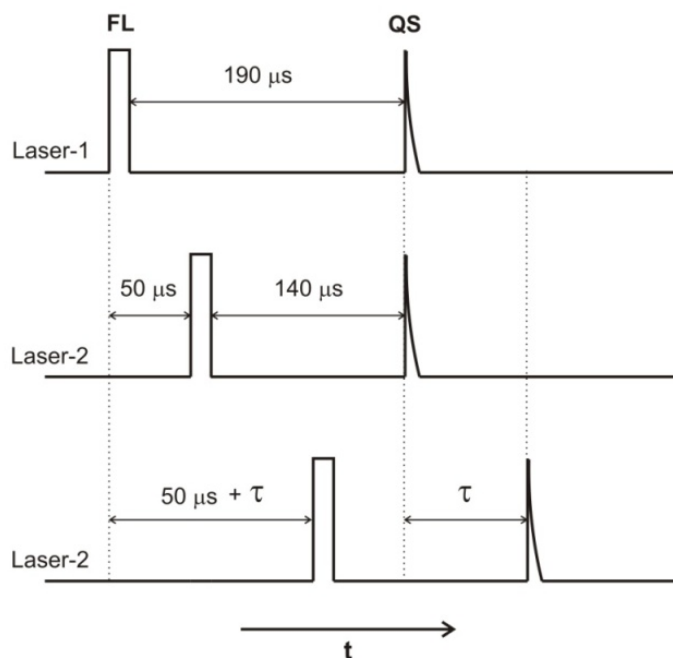
Za izvođenje apsorpcijskih mjerenja pomoću optičkog rezonatora (CRDS) korišteni su egzimerni laser (*engl.* excimer laser) (LPX 105E Lambda Physik, aktivni medij je XeCl dimer) koji pumpa laser organskih boja (*engl.* dye laser) (LPD 3002E Lambda Physik). Kao organska boja u dye laseru korišten je Rhodamine B otopljen u metanolu. Trajanje izlaznog pulsa iz dye lasera je 15 ns, a poluširina oko 6 GHz što daje spektralnu širinu linije od oko 0.008 nm na valnoj duljini od 630 nm. Prilikom izvođenja apsorpcijskih mjerenja paženo je da energija laserskog pulsa dye lasera bude dovoljno mala da se izbjegnu saturacijski efekti [208].

Laserska ablacija izvođena je u vakuumskoj komori. Za postizanje vakuuma u komori korišten je sistem pumpi koji se sastoji od rotacijske pumpe za postizanje predtlaka, te roots pumpe s brzinom pumpanja od $500 \text{ m}^3/\text{h}$. S takvim sistemom postizao se vakuum od otprilike 10^{-3} Torr-a. Meta korištena za ablaciju bila je disk titana promjera 10 mm i debljine 2 mm. Držač mete bio je montiran na X-Y translacijsko postolje, te se pomoću step motora mogao pomicati finim koracima (korak $10 \text{ }\mu\text{m}$) od i prema optičkoj osi u smjeru okomitom na os. Meta je također rotirala da se izbjegnu efekti bušenja i termalni efekti, te nije bila uzemljena (*engl.* floating potential).

Laserski pulsevi lasera-1 i lasera-2 vođeni su do vakuumske komore pomoću prizmi, te su upadali na leću fokalne duljine 33.5 cm koja ih je kroz kvarcni prozor fokusirala na površinu mete u komori. Laserski pulsevi upadali su na metu tako da su im optički putevi upada bili praktički paralelni, odnosno s malim kutom odklona (1.4°). Time su činili paralelnu konfiguraciju za dvostruku ablaciju. Poprečni presjek nefokusiranih laserskih snopova (*engl.* laser spot) bio je oko 5 mm. Nakon fokusiranja oni su iznosili $3.9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ za laser-1 i $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ za laser-2. Efektivna energija laserskih snopova pred vakuumskom komorom iznosila je 210 mJ za laser-1 i 40 mJ za laser-2 (mjerena uređajem za mjerenje energije Ophir NOVA II). To u konačnosti daje tokove energija laserskih pulseva od 54 J/cm^2 za laser-1 i 24 J/cm^2 za laser-2. Ono što je važno napomenuti, u režimu dvostruke ablacije, kada su se laserski spotovi prekrivali (upadali u istu točku na meti), efektivna površina s koje se odvijala ablacija bila je površina laserskog pulsa lasera-1. U režimu dvostruke ablacije efektivna energija predana meti je zbroj energija laserskih pulseva za ablaciju. Iz toga zaključujemo da se efektivni tok laserske energije u režimu dvostruke ablacije povećava, ali ne kao suma tokova nego manje ($64 \text{ J/cm}^2 \approx 13 \text{ GW/cm}^2$).

Vremenski slijed okidanja odvijao se kako je prikazano na slici 4.1. Kašnjenje između bljeskalice (*engl.* flash lamp, FL) i Q-switcha (QS) lasera-1 je $190 \text{ }\mu\text{s}$, dok to kašnjenje kod lasera-2 iznosi $140 \text{ }\mu\text{s}$. Stoga je vrijeme kašnjenja između bljeskalice lasera-1 i lasera-2 moralo iznositi $50 \text{ }\mu\text{s}$ da bi oba lasera okinula u isto vrijeme u režimu dvostruke ablacije i to s maksimalnim intenzitetom izlazne snage laserskih pulseva. Ipak najmanje kašnjenje laserskih pulseva iznosi 170 ns zbog intrinzičnog doprinosa

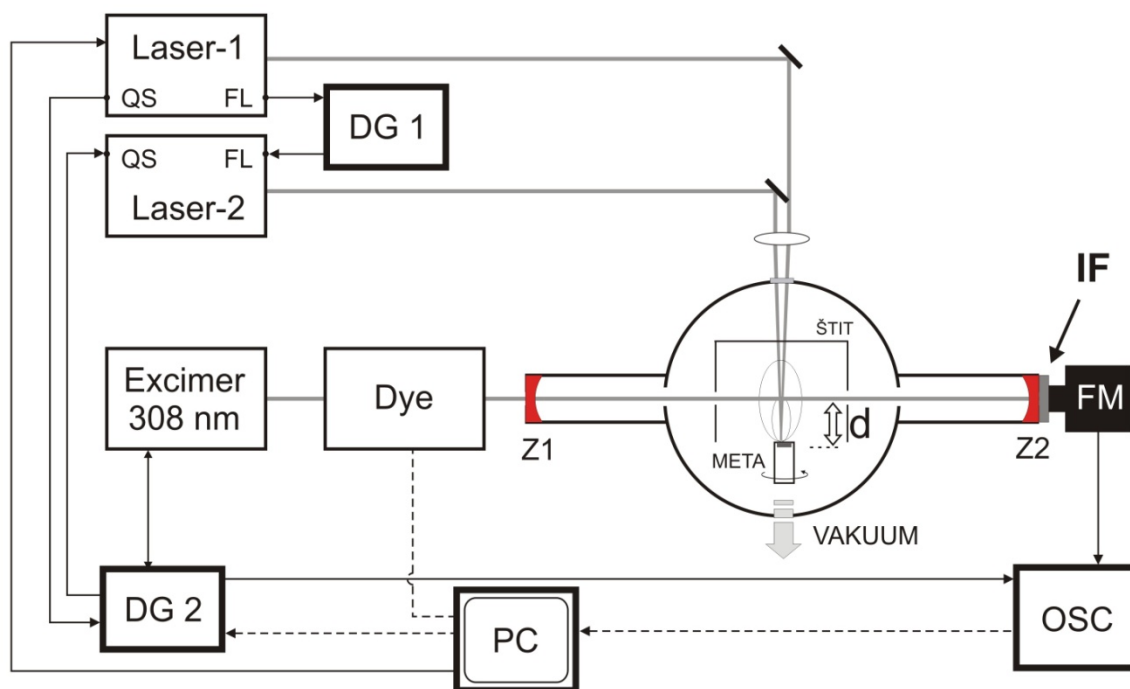
mikroelektroničkih elemenata eksperimentalnog postava. Kašnjenje između laserskih pulseva određeno je vremenom kašnjenja τ kako je to prikazano na slici 4.1. τ može poprimiti vrijednosti iz intervala od 0 do 50 μs što je određeno korištenim generatorom kašnjenja signala (ukupno kašnjenje koje daje je 100 μs).



Slika 4.1. Vremensko odvijanje okidanja laserskih pulseva za ablaciju.

4.1.1. Mjerenje apsorpcije laserski inducirane plazme pomoću optičkog rezonatora CRDS tehnikom

Schema eksperimentalnog postava za izvođenje apsorpcijskih i dijela emisijskih mjerenja dana je na slici 4.2. Uz pomoć vremenskog usrednjivača DG2 (*engl.* box-car averager, Stanford research), koji je korišten kao generator kašnjenja signala, bljeskalica lasera-2 kasnila je 50 μ s da se usklade vremenski pulsevi oba lasera. Q-switch lasera-1 korišten je kao okidač (*engl.* trigger) drugog digitalnog generatora kašnjenja signala DG1 (DG532) koji je kontrolirao Q-switch lasera-2 i okidanje egzimernog lasera. On je također okidao i digitalni osciloskop (8-bitni, 150 MHz, Hameg 1507-1) koji je spremao snimljene valne forme s fotomultiplikatora PM (RCA C31034). Laser-1, digitalni generator kašnjenja signala DG1 i osciloskop PM upravljani su preko osobnog računala PC uz pomoć računalnog programa napisanog u LabVIEW-u.



Slika 4.2. Eksperimentalni postav za mjerenje apsorpcije laserski-inducirane plazme jednostrukim ili dvostrukim pulsevima CRDS tehnikom. Oznake: QS – Q-switch, FL – bljeskalica (flashlamp), DG – generator kašnjenja signala (delay generator), PC – osobno računalo, OSC – osciloskop, FM – fotomultiplikator, IF – interferencijski filter, d – udaljenost mete od optičke (detekcijske) osi, Z1 i Z2 – visokorefleksivna CRDS zrcala.

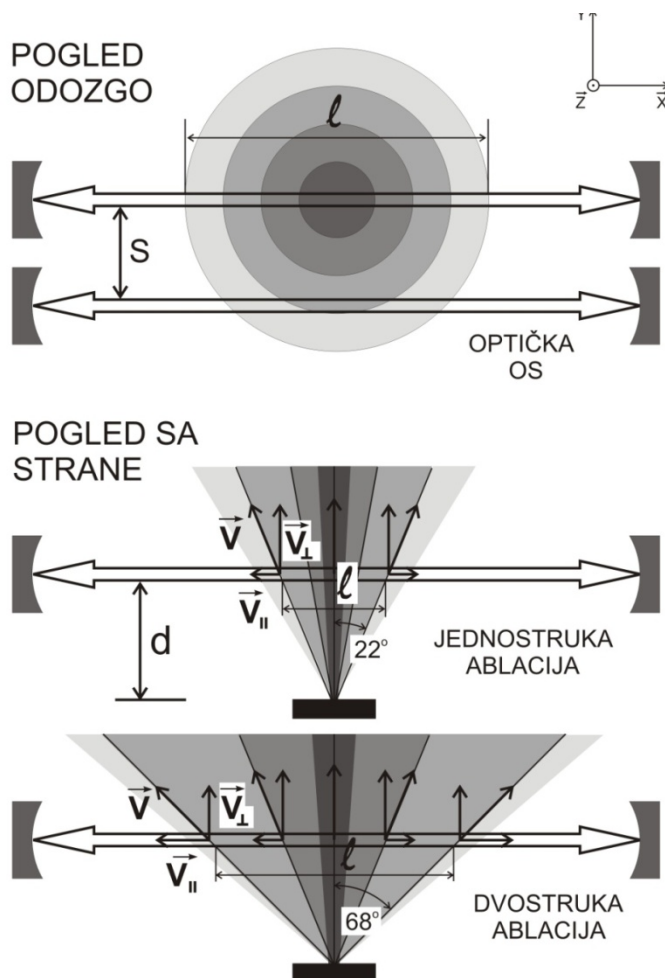
Dakle, da bi se postiglo vrijeme kašnjenja $\tau = 1.17 \mu\text{s}$ između dva laserska pulsa lasera-1 i lasera-2 za ablaciju potrebno je na DG1 namjestiti kašnjenje na $1 \mu\text{s}$ i na DG2 na $51 \mu\text{s}$. U obzir je uzet i intrinzični doprinos kašnjenju od 170 ns . To vrijedi redom i za sva ostala kašnjenja τ . Nije moguće namjestiti vremena kašnjenja tako da puls lasera-2 upadne prvi na metu.

Osnovni element za izvođenje mjerenja pomoću CRDS-a je optički rezonator. Optički rezonator sačinjavaju dva visokoreflektivna zrcala ($Z1$ i $Z2$) montirana na njegovim krajevima u vakuumskoj komori kao što se vidi na slici 4.2. Pomoću specijalnih držača, zrcala je moguće fino pomicati i tako dobiti da laserski puls putuje po optičkoj osi rezonatora bez većeg odstupanja. Radijus zakrivljenosti zrcala bio je 1 m . Refleksivnost zrcala iznosi 99.95% u dijelu spektra između 600 i 700 nm . Duljina optičkog rezonatora bila je 83 cm ($L = 83 \text{ cm}$). Karakteristična vremena fotona u optičkom rezonatoru bila su između 5 i $10 \mu\text{s}$. Između zadnjeg zrcala $Z2$ i fotomultiplikatora nalazi se odgovarajući interferencijski filter da zaustavi raspršeno svjetlo laserskog pulsa i svjetlo iz laserski-inducirane plazme izvan intervala optičke propusnosti zrcala.

Kao što je rečeno, meta i leća za fokusiranje laserskih pulseva mogu se sinkronizirano pomicati okomito u odnosu na optičku os rezonatora. Time je osigurano da su laserski pulsevi uvijek fokusirani na površinu mete bez obzira na njenu udaljenost od optičke osi, d. Leća za fokusiranje može se i samostalno pomicati za potrebe smanjivanja toka laserskog pulsa na površini mete. Tako se također mogu proučavati efekti fokusiranja pulsa na proces laserske ablacije. Laserski pulsevi za ablaciju upadaju na metu tako da okomito sijeku optičku os ($\hat{z}$ -os). Oni se mogu pomoću prizmi koje ih usmjeravaju na metu pomicati po meti bočno u odnosu na optičku os. Tako se definira parametar s koji ustvari označava lateralnu udaljenost oblačka plazme u odnosu na optičku os. Mijenjanjem tako definiranih parametara d i s , oblačak plazme može se mapirati u 2D.

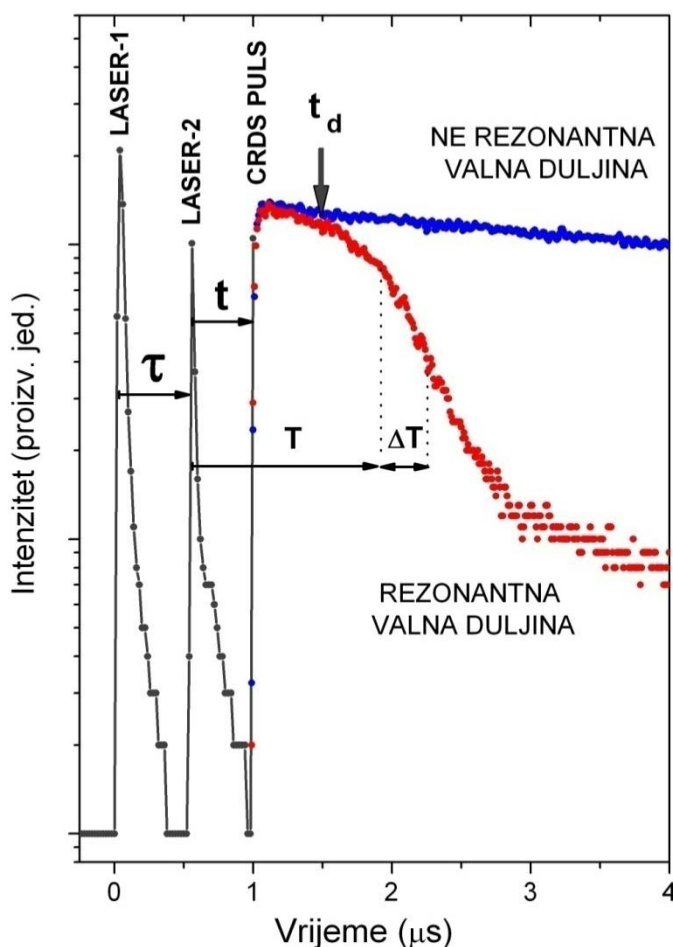
Slika 4.3 prikazuje shematski prikaz laserski-inducirane plazme gledano odozgo, te gledano sa strane u jednostrukom i dvostrukom režimu ablacije. Slika 4.3 također

ilustrira presjecišta laserski-inducirane plazme i optičke osi koje označavaju mjesta s kojih se snimao apsorpcijski spektar pomoću CRDS tehnike. Na slici su dani i vektori brzina ablatiranih čestica da se naglasi da je iznos paralelne komponente brzine veći u slučaju dvostruke nego jednostruke ablacije. Također je granični kut izbačaja čestica (*engl.* ejection angle), definiran kao kut između okomice na metu i ruba oblaka plazme, veći za slučaj dvostruke nego jednostruke ablacije. Dani kutovi određeni su i pomoću modela kao što će to biti opisano kasnije. Povećani kut ima za posljedicu da je efektivna duljina apsorpcije l veća u slučaju dvostruke ablacije što je vrlo važan parametar za evaluaciju podataka i računanje spektra i gustoća ablatiranih čestica. Također je važno reći da je volumen plazme značajno veći u dvostrukom režimu ablacije.



Slika 4.3. Shematski prikaz laserski-inducirane plazme. Oznake: l – duljina apsorpcije, s – lateralna udaljenost ablacijskog oblaka od optičke (detekcijske) osi, d – udaljenost mete od optičke osi. Dani su vektori brzina ablatiranih čestica, te kutovi izbačaja čestica za jednostruku i dvostruku ablaciju.

Za praćenje vremenske evolucije laserski-inducirane plazme koristili smo mogućnost evaluacije podataka dobivenih CRDS tehnikom u različitim vremenskim prozorima u odnosu na početak laserske ablacije [197, 205]. Karakteristična vremenska sekvenca eksperimenta dana je na slici 4.4. Tu se, osim CRDS valne forme, vide i dva intenzitetna maksimuma koje potječu od svjetla laserski-inducirane plazme koje se transmitira kroz interferencijski filtar. Upravo pojava tih intenziteta poslužila je kao indikator dolaska laserskih pulseva na metu i razmak među njima označava vrijeme kašnjenja τ laserskih pulseva za ablaciju.

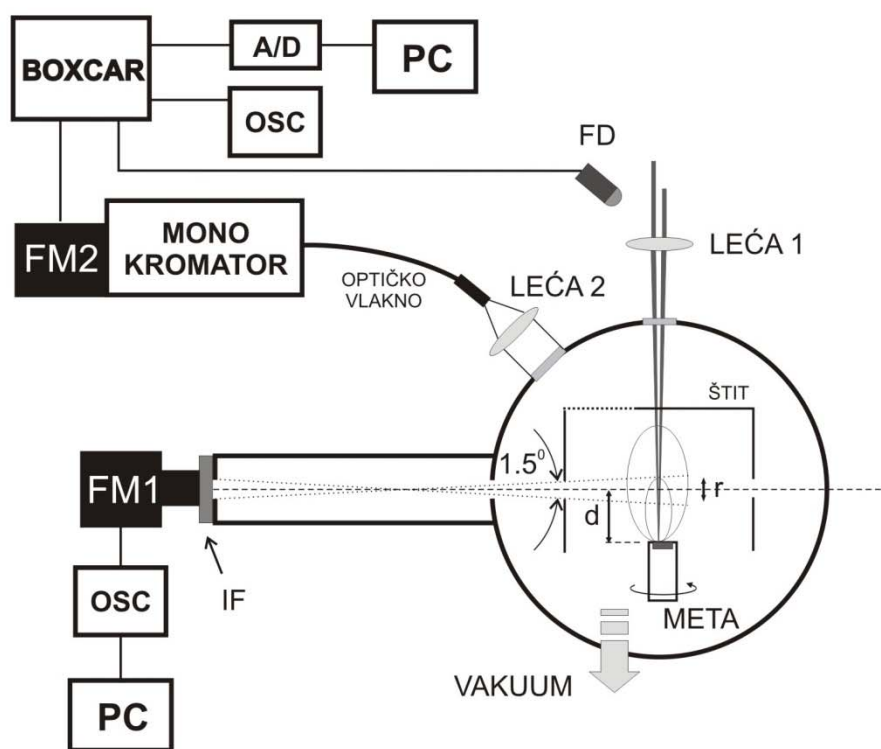


Slika 4.4. Karakteristična vremenska sekvenca eksperimenta dvostruke laserske ablacije i CRDS tehnike. Vidi se dolazak laserskih pulseva za ablaciju (siva linija), te dolazak CRDS pulsa; kada je na rezonantnoj valnoj duljini (crvena linija) i kada je van rezonancije (plava linija). Oznake: τ – vrijeme kašnjenja laserskih pulseva za ablaciju, t_d – vrijeme dolaska ablatiranih čestica do optičke osi, t – vrijeme dolaska CRDS pulsa u optičku os u odnosu na laser-2, $T + \Delta T$ – vremenski prozor za evaluaciju određen u odnosu na laser-2 gdje je T početak, a ΔT trajanje vremenskog prozora.

Kao što je prikazano na slici 4.4, puls lasera za apsorpciju upada u rezonator nakon t vremena u odnosu na drugi laserski puls. Puls lasera za apsorpciju oscilira između zrcala unutar rezonatora. Njegov intenzitet za slučaj praznog rezonatora ili kada valna duljina pulsa nije ugođena na neki apsorpcijski prijelaz ablatiranih čestica, mjereno fotomultiplikatorom, slijedi jedno-eksponencijalni pad u vremenu, što u log-lin skali daje pravac. Karakteristika ovakve valne forme je dugo vrijeme života fotona u rezonatoru ($5 - 10 \mu\text{s}$), odnosno mali gubici rezonatora. U slučaju apsorpcije u plazmenom oblaku, zbog njenog vremenski promjenjivog karaktera, jedno-eksponencijalna ovisnost intenziteta prelazi u složenu eksponencijalnu ovisnost. Valna forma karakterizirana je skraćenim vremenom fotona u rezonatoru. Tada u log-lin skali možemo odrediti vremenske prozore kao intervale istog nagiba pravca. Vremenski prozori definirani su tako da počinju T vremena nakon drugog pulsa i traju sljedećih ΔT vremena. S ΔT definira se vremenska razlučivost praćenja evolucije laserski-inducirane plazme. Najmanja vremenska razlučivost iznosila je tipično 100 ns , a to znači 10 točaka u prilagodbi prilikom evaluacije rezultata. Kao kriterij dobre prilagodbe na eksponencijalni oblik valne forme uziman je minimalni R^2 parametar [236]. Na slici 4.4 također se vidi da se u jednom trenutku nagibi valnih formi za prazni i rezonator s apsorbirajućim česticama počinju razlikovati. To znači da je bilo potrebno neko vrijeme ablatiranim česticama da dođu do optičke osi, odnosno da prevale put definiran s parametrima udaljenosti mete od optičke osi d i s . To vrijeme nazivamo vremenom dolaska (*engl.* arrival time), a označeno je s t_d . Variranjem udaljenosti d i mjerenjem vremena dolaska najbržih čestica do optičke osi možemo odrediti okomitu komponentu brzine najbržih ablatiranih čestica. Brzina ablatiranih čestica ovisi o masi ablatiranih čestica što tehnici CRDS daje karakter mjerenja vremena proleta ablatiranih čestica (*engl.* time-of-flight) [10, 205]. Tako će vremenski razlučeni spektri najprije pokazati prisutnost iona te lakših atoma u optičkoj osi, potom onih težih, te molekula, kao što je prikazano na slici 2.4.

4.1.2. Mjerenje emisije laserski inducirane plazme

Osnovni eksperimentalni postav za mjerenje emisije laserski-inducirane plazme u jednostrukom i dvostrukom režimu ablacije dan je na slici 4.5, a koristi se dio eksperimentalnog postava za mjerenje apsorpcije sa slike 4.2. Laserski pulsevi na jednak način upadaju na metu, te su na jednak način vremenski i prostorno kontrolirani kao što je to opisano u poglavlju 4.1.1. Najvažnija razlika je u tome što se sada mjeri emisija i to u cijelom području valnih duljina emitiranih iz plazmenog oblaka. Eksperimentalni postav za mjerenje emisije dijeli se u dva dijela kako je to prikazano na slici 4.5: za mjerenje intenziteta ukupnog emisijskog signala, te za mjerenje emisijskih spektara laserski inducirane plazme.



Slika 4.5. Eksperimentalni postav za mjerenje intenziteta emisije iz ablacijskog oblaka pomoću fotomultiplikatora FM1 i određenih interferencijskih filtara IF, te za mjerenje emisijskih spektara pomoću monokromatora i fotomultiplikatora FM2. d je udaljenost mete od optičke osi, a r određuje vertikalno razlučivanje prikupljanja emisijskog signala. Ostale oznake: OSC – osciloskop, A/D – analogno/digitalni pretvarač, FD – fotodioda za okidanje, PC – osobno računalo.

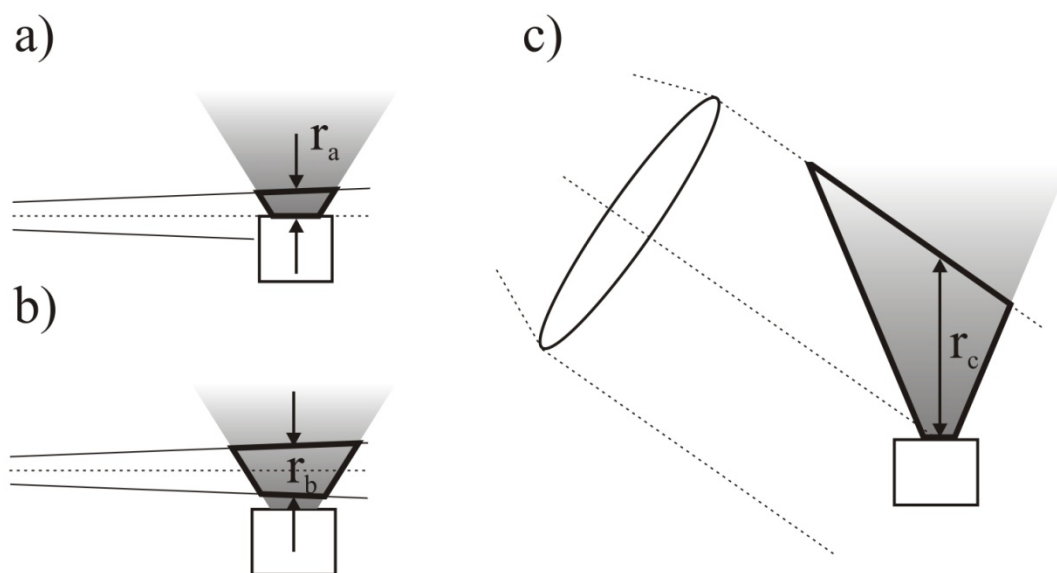
Za mjerenje intenziteta cjelokupnog emisijskog signala koristi se fotomultiplikator *FMI*. Da bi se ipak napravila određena selekcija emitiranih valnih duljina ispred *FMI* stavljaju se različiti interferencijski filtri *IF* koji propuštaju samo određene intervale valnih duljina. Time se vrši spektralna selektivnost i omogućuje neovisno praćenje intenziteta emisije neutrala, iona, molekula, kontinuuma, itd. Osim što je emisija iz ablacijskog oblaka spektralno ograničena pomoću *IF*-a, ograničen je i prostorno pomoću apertura kako je prikazano na slici 4.5. To u konačnici znači da je signal prikupljan iz kuta od 1.5° što ujedno definira prostorno razlučivanje mjerenja. Na određenoj udaljenosti mete od *FMI* (44 cm) slijedi da je parametar $r = 1.5$ cm, odnosno to je visina ablacijskog oblaka koja doprinosi detektiranom emisijskom signalu. Dakle, na određenoj udaljenosti mete od optičke osi d emisija je prikupljana iz područja ablacijskog oblaka $d \pm r/2$.

Eksperimentalni postav za mjerenje emisijskih spektara ablacijskog oblaka također je dan na slici 4.5. Svjetlo iz ablacijskog oblaka lećom se fokusira (leća 2) na optičko vlakno promjera 6 mm. Optičko vlakno bilo je nagnuto pod kutom 35° u odnosu na optičku os, te je dovodilo svjetlost na ulaznu pukotinu monokromatora (MDR 23, LOMO). Na taj se način svjetlost prikupljala iz cijelog ili barem dobrog dijela ablacijskog oblaka, bez prostornog razlučivanja. Karakterističan otvor pukotine monokromatora iznosio je 100 μm , a spektralno razlučivanje monokromatora po valnim duljinama iznosilo je 0.1 nm. Svjetlo razloženo na rešetci monokromatora upadalo je na fotomultiplikator *FM2*, te se signal s fotomultiplikatora detektirao na vremenskom usrednjivaču (*engl.* boxcar averager). Pomoću vremenskog usrednjivača i osciloskopa moguće je pratiti vremensko odvijanje signala mijenjajući vrijeme kašnjenja (*engl.* delay, δ) mjerenja signala u odnosu na početak ablacije i duljinu vremenskog prozora za integraciju signala (*engl.* gate width, w). Kao okidač za vremenski usrednjivač služi brza fotodioda *FD* koja detektira raspršeno svjetlo lasera-1 na optičkom elementu, što praktički koincidira s početkom laserske ablacije. Signal detektiran vremenskim usrednjivačem se preko A/D pretvarača (*engl.* analog-to-digital converter) pohranjuje u *PC* računalu. Osciloskop je služio da se prati emisijski signal i u odnosu na njega odrede vremenski prozori. Pomoću ove eksperimentalne konfiguracije također se moglo pratiti

vremensko odvijanje profila intenziteta emisije na pojedinoj valnoj duljini. Vremensko razlučivanje mjerenog signala (bilo da se radi o spektru ili profilu intenziteta emisije) definirano je parametrima vremenskog usrednjivača δ i w . Tako se dio cjelokupne emisije ablacijskog oblaka može promatrati u pojedinim vremenskim prozorima u odnosu na početak laserske ablacije.

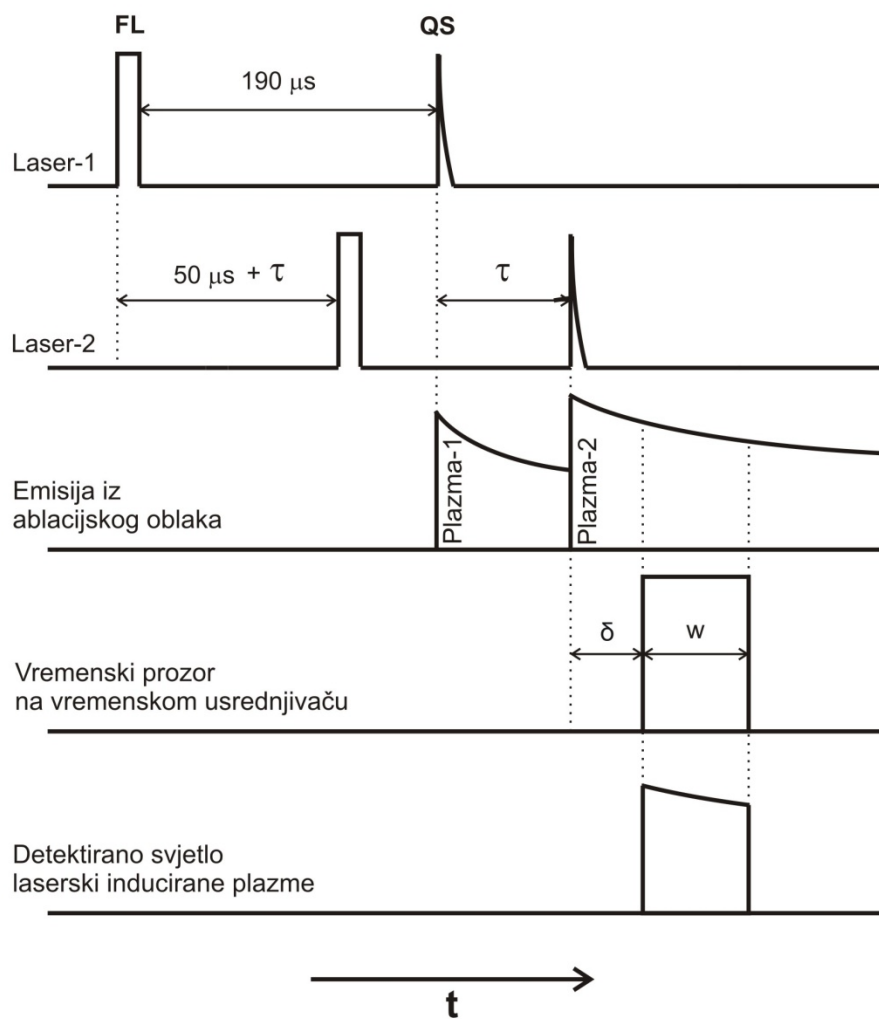
Samo mjerenje izvodilo se na način da se laser-1 i laser-2, u jednostrukom ili dvostrukom načinu ablacije, puste da okidaju s frekvencijom okidanja od 5 Hz. Za to vrijeme se rešetka monokromatora kontinuirano pomiče s pomakom od 0.02 nm, neovisno o okidanju samih lasera. Usrednjavanje više spektara ili vremenskih profila intenziteta na pojedinoj valnoj duljini vršeno je naknadno.

Budući da se emisija mjerila u dvije konfiguracije (svjetlost se skupljala paralelno površini mete i pod kutom 35°), dio ablacijskog oblaka iz kojeg se skuplja svjetlo u ta dva slučaja nije isti. Kada se svjetlo skuplja paralelno površini mete i kada je meta u položaju $d = 0$ tada je detektirana emisija iz područja tik uz površinu mete kako je to prikazano na slici 4.6 a). Kada je meta u položaju npr. $d = 10$ mm, tada emisija potječe iz samog oblaka plazme, slika 4.6 b). U tom slučaju veći volumen ablacijskog oblaka doprinosi emisiji nego što je to u a) slučaju. Kada se emisija opaža pod kutom 35° , tada je zahvaćen mnogo veći volumen ablacijskog oblaka nego u prethodnim slučajevima. Emisiji poglavito doprinosi sam ablacijski oblak, koji štoviše zasjenjuje emisiju sa same površine mete, slika 4.6 c).



Slika 4.6. Geometrijski uvjeti snimanja emisijskog signala: a) snimanje emisije paralelno površini mete kada je meta u položaju $d = 0$, b) snimanje emisije paralelno površini mete kada je meta u položaju $d = 10$ mm (meta odmaknuta od optičke osi) i c) snimanje emisije pod kutom 35° . Podebljanim četverokutom simbolično je označen doprinos emisijskom signalu, a slovom r označena je visina ablacijskog oblaka koja doprinosi snimljenoj emisiji.

Vremenski tijek mjerenja emisije laserski inducirane plazme prikazan je na slici 4.7. Dakle, laser-1 i laser-2 stvore plazmu-1 i plazmu-2 čiji intenzitet u vremenu eksponencijalno trne. Nakon što laser-2 okine, plazma stvorena laserom-1 još uvijek traje pa od tog trenutka imamo efekt plazme stvorene dvostrukim pulsom. Taj efekt ovisi o vremenu kašnjenja okidanja lasera τ , no vremena korištena u ovome radu daju taj efekt, odnosno nisu preduga da se efekt dvostruke ablacije može zanemariti (osim u posebnim slučajevima). Samo mjerenje izvodi se s obzirom na plazmu-2, odnosno vrijeme kašnjenja mjerenja signala δ odnosi se na početak ablacije s laserom-2. Emisijski intenzitet tako stvorene dvostruke plazme dalje se detektira unutar prozora širine w . Detektirani signal ovisi o trenutnoj valnoj duljini rešetke monokromatora, odnosno o spektralnom sastavu samog ablacijskog oblaka. Integrirani intenzitet unutar širine w po valnim duljinama daje emisijski spektar ablacijskog oblaka. Vremensko praćenje signala emisije jednako je i za plazmu stvorenu jednostrukom ablacijom.

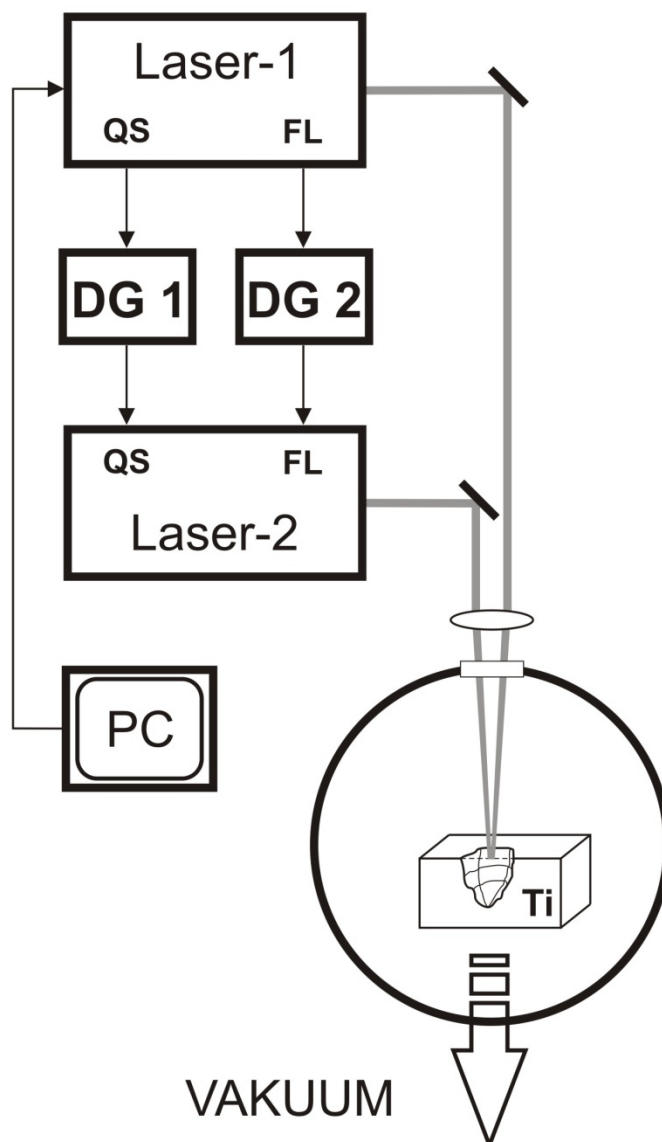


Slika 4.7. Vremensko odvijanje mjerenja emisijskog signala laserski inducirane plazme pomoću vremenskog usrednjivača.

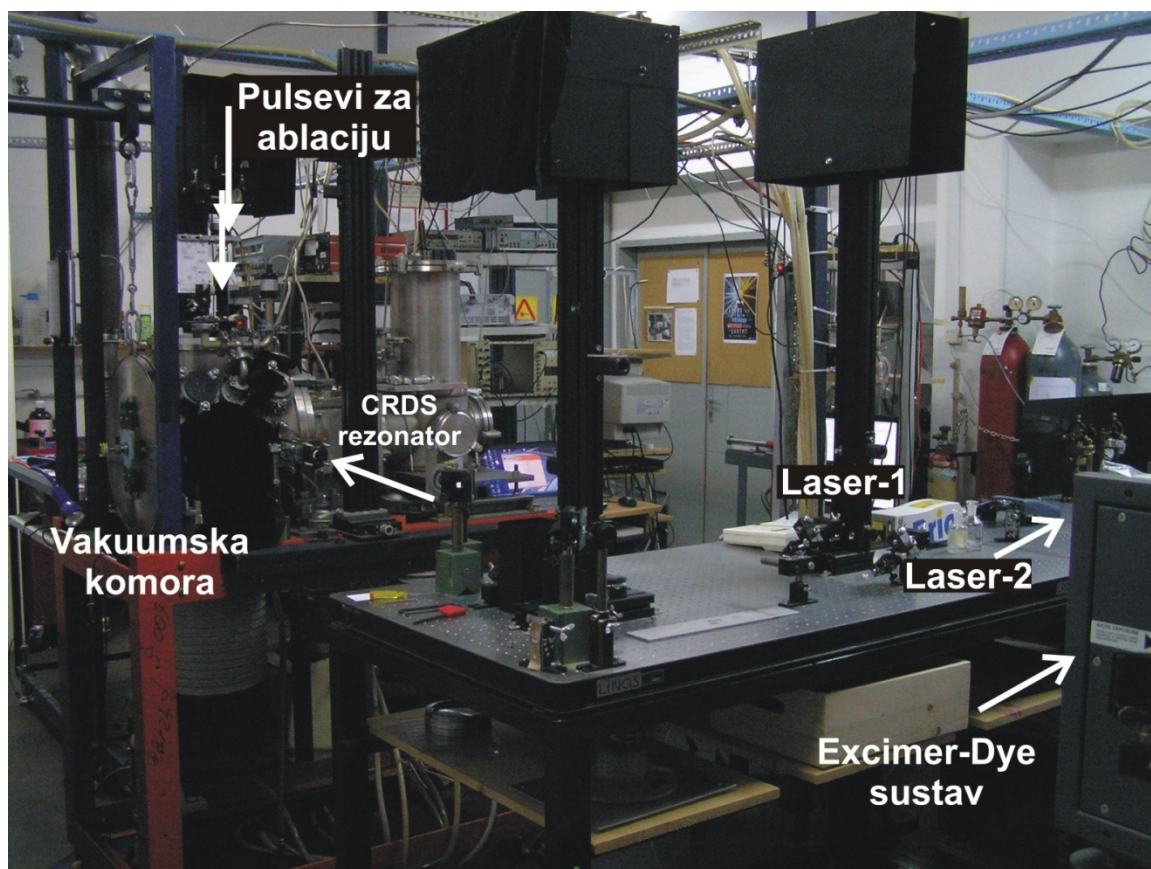
4.2. Eksperimentalni postav za mjerenje profila kratera nastalih laserskom ablacijom

Eksperimentalni postav za mjerenje profila kratera nastalih laserskom ablacijom temelji se na dijelu postava za izvođenje mjerenja apsorpcije, odnosno emisije laserski-inducirane plazme. Eksperimentalna shema dana je na slici 4.8. Laserski pulsevi za ablaciju upadaju na metu u paralelnoj konfiguraciji. Oni su pomoću leće fokusirani na površinu mete, ali i do 3 cm iznad mete kako bi se proučavali efekti fokusiranja laserskih pulseva. Meta je bila pločica titana (industrijske čistoće) dimenzija $3 \times 10 \times 0.3$ cm, učvršćena na horizontalnom translatoru, te nije bila uzemljena. Laserska ablacija izvođena je u vakuumu (10^{-3} Torr-a).

Mjerenja dimenzija kratera izvođena su optičkim mikroskopom (LEITZ (Leica) ARISTOMET u reflektirajućoj rasvjeti). Slike su snimljene pri optičkim povećanjima od 50/100/200 puta digitalnom kamerom Leica E3 s razlučivanjem od 2.6, 1.3 ili 0.64 $\mu\text{m}/\text{pixel}$. Mjerenje profila izvođeno je na način da se najprije odredi položaj nule, tj. položaj u kojem je površina mete u fokusu. Tada bi se snimila slika i odredio radijus kratera r (odnosno poluosi elipse). Onda bi se fokus pomaknuo prema unutrašnjosti kratera za određeni korak (obično za 20 do 50 μm), te se ponovno snimila slika iz koje bi se odredio radijus kratera na danoj dubini. Ovaj postupak se ponavljao sve dok se ne bi došlo do dna kratera kada bi se odredila dubina h . Također je razmatrana i količina izbačenog materijala koji se deponirao iznad kratera i formirao tzv. krunu, te je određivana i njena visina i radijus. To je rađeno tako da je fokus pomican iznad mete s određenim korakom. Na svakom koraku snimljena je slika iz koje su određivani ti parametri. No, budući da je kruna izbačenog materijala u pravilu vrlo nepravilnog oblika nije bilo moguće odrediti i njen volumen, pa je referentni volumen V_{in} ustvari volumen kratera ispod površine mete. Tako određeni profili nastalih kratera na uzorku, te volumen izbačenog materijala V_{in} , dubina h i radijus r kratera dani su u korelaciji s parametrima laserske ablacije kao što će to biti detaljnije opisano u sljedećim poglavljima.



Slika 4.8. Eksperimentalni postav za lasersko stvaranje kratera na meti u jednostrukom i dvostrukom (paralelna konfiguracija) načinu ablacije. Oznake su kao i na slici 4.1. Leća za fokusiranje laserskih pulseva za ablaciju može se pomicati okomito na površinu mete i mijenjati položaj fokusa laserskih pulseva. Mjerenja su rađena za položaj kada su laserski pulsevi fokusirani na površinu mete i kada su 3 cm iznad površine mete.



Slika 4.9. Dio Laboratorija za spektroskopiju hladna plazme za obradu materijala.

5. Model izračuna apsorpcijskih profila mjerenih CRDS tehnikom

Prostorno-vremenska evolucija apsorpcije iz laserski inducirane plazme mjerena je CRDS tehnikom. Ova tehnika daje nekoliko karakterističnih odrednica. Prvo, mjerenje apsorpcije čestica iz laserski inducirane plazme odvija se unutar volumena određenog profilom laserskog pulsa za apsorpciju, odnosno strukom laserskog pulsa w . Struk laserskog pulsa definira prostornu razlučivost. Drugo, variranjem udaljenosti između optičke osi i površine mete (d i s parametri) i varijacijom vremenskih prozora (T i ΔT parametri) za evaluaciju mjerenih podataka postiže se separacija ablatiranih čestica po brzini. Parametar ΔT definira vremensku razlučivost. Treće, fotoni lasera za apsorpciju putuju unutar optičke osi između zrcala u jednom i drugom smjeru, okomito na glavnu komponentu brzine ablatiranih čestica. CRDS je osjetljiv na čestice s paralelnom komponentom brzine, što se manifestira kao Dopplerovo proširenje apsorpcijskih linija u mjerenom spektru. Stoga se mijenjanjem položaja optičke osi u odnosu na centar ablacije (parametar s) i površinu mete (parametar d) može odrediti raspodjela brzine ablacijskog oblaka.

Da bi se razumjela priroda CRDS mjerenja i omogućilo bolje razumijevanje eksperimentalnih podataka, te da bi se dobili podaci o prostornim i vremenskim karakteristikama plazmenog oblaka razvijen je model za izračunavanje apsorpcijskih profila linija. Rezultati izračuna uspoređivani su sa mjenim profilima linija i na taj način je provedena tzv. konvolucija prema naprijed (*engl.* forward convolution).

Glavna nit vodilja prilikom prilagodbe modela na eksperimentalne podatke bila je usporedba apsorpcijskih poluširina eksperimentalnih apsorpcijskih profila linija i profila linija dobivenih modelom za zadane početne geometrijske parametre i parametre koji određuju vremenske prozore evolucije laserski-inducirane plazme. Kao jedan od dva glavna slobodna

parametra koji ulazi u model, a najviše utječe na prilagodbu modela na eksperimentalne podatke, je svakako oblik raspodjele brzina ablatiranih čestica. Drugi važan slobodni parametar je oblik, tj. prostorna funkcija gustoće ablatiranih čestica (anizotropna funkcija).

Eksperimentalna mjerenja i model koji simulira sam eksperiment međusobno su komplementarni, a kao ukupni rezultat imamo detaljniji opis dinamike laserski-inducirane plazme. Tako smo, za usporedbu, CRDS tehnikom direktno iz mjerenih krivulja uspjeli odrediti okomitu i paralelnu komponentu brzine najbržih ablatiranih čestica, no ne i raspodjelu brzina i karakter raspodjele, što smo utvrdili modelom. Nadalje, iz raspodjele brzina odredili smo i kinetičke temperature ablatiranih čestica. Pomoću modela odredili smo egzaktni oblik oblaka plazme, a iz parametara prilagodbe potvrdili smo i kut izbačaja. Parametri korišteni u modelu dani su u tablici 5.1. Dije se na: fiksne koji preslikavaju uvjete iz eksperimenta i slobodne koji služe za prilagodbu modela mjerenim podacima. Slobodni parametri opisuju oblik raspodjele brzina ablatiranih čestica ili funkciju gustoće ablacijskog oblaka. Treći niz parametara vezan je uz vremensko praćenje apsorpcije ablacijskog oblaka i oni definiraju vremenski prozor unutar kojeg se vrši prilagodba valne forme na pravac.

Fiksni parametri	Slobodni parametri	Parametri vremenske prilagodbe
Vertikalna udaljenost mete od optičke osi, d	Oblik raspodjele brzina, MB , $MB2$, <i>Thompson</i>	Početak prilagodbe, T
Lateralna udaljenost mete od osi, s	Translacijske temperature ablatiranih atoma, T_1 , T_2	Trajanje prilagodbe, ΔT
Struk laserskog pulsa, w	Pomaci brzina, u_1 , u_2	
Prag za detekciju	Težinski udio pojedine komponente raspodjele brzina, w	
Masa atoma, m	Maksimalna brzina, v_{max}	
Poluširina laserskog pulsa za apsorpciju	Oblik funkcije raspodjele gustoće ablatiranih atoma	
Valna duljina laserskog pulsa	Eksponent u funkciji gustoće, n	
	Oblik profila linije za prilagodbu, <i>Gaussov</i> ili <i>Lorentzov profil</i>	

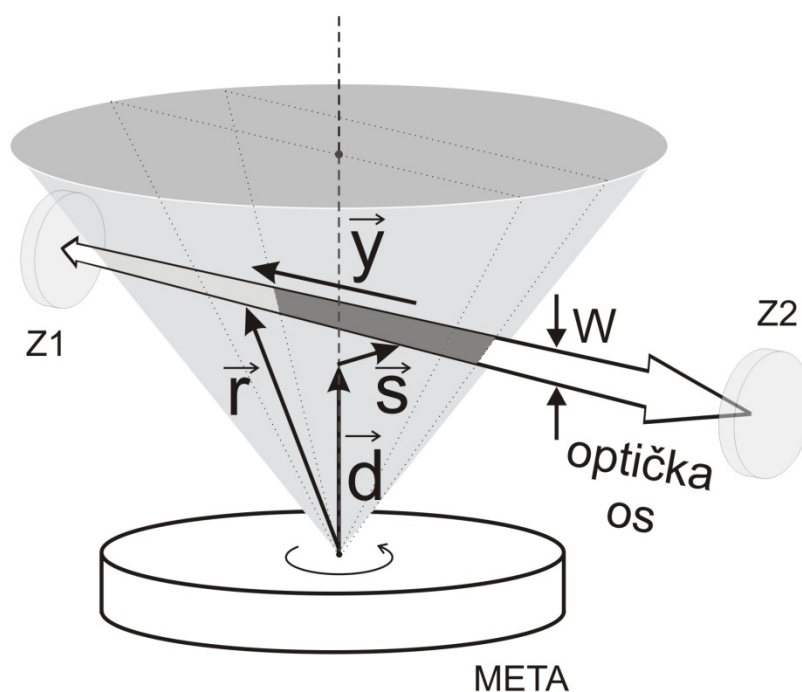
Tablica 5.1. Parametri korišteni u modelu. Dije se na fiksne, slobodne i parametre za vremensku prilagodbu.

Fiksni parametri su oni parametri koji su preuzeti iz geometrijskih uvjeta samog eksperimenta, a to su udaljenost mete od optičke osi d i lateralna udaljenost centra oblaka plazme

od optičke osi s . Ovi parametri ujedno definiraju prostornu rezoluciju 2D mapiranja laserski-induciranog oblaka plazme. Sljedeći fiksni parametar je i debljina struka laserskog pulsa w na sredini rezonatora koji ovisi o duljini rezonatora i zakrivljenosti zrcala, te o promjeru snopa na zrcalima. Njime je definirana prostorna razlučivost mjerenja. Prag za detekciju je također fiksni parametar preslikan iz eksperimenta u model. On definira i samu osjetljivost CRDS metode. Fiksni parametar je i masa atoma, u ovom slučaju radi se o atomskoj masi titana.

5.1. Geometrijski i vremenski parametri modela

Cilj modela bio je da što vjernije opiše prirodu apsorpcijskih linija dobivenih pomoću CRDS apsorpcijske tehnike laserski-induciranoj plazmi. Zbog toga je važno najprije odrediti zadane početne geometrijske i vremenske uvjete u modelu koji su uvelike definirani fiksnim parametrima. Položaj optičke (detekcijske) osi u odnosu na ablacijski oblak plazme, kao i svi ostali geometrijski parametri korišteni u modelu i dani prethodno u tablici 5.1, ilustrirani su na slici 5.1.



Slika 5.1. Položaj optičke (detekcijske) osi u odnosu na ablacijski oblak plazme. Dio optičke osi ispunjena tamno-sivom bojom predstavlja apsorpcijsku duljinu l odnosno volumen apsorpcijskog sredstva. Oznake: Z1 i Z2 – visokoreflektivna CRDS zrcala, w – duljina struka laserskog pulsa za apsorpciju, $\vec{d}$ – udaljenost površine mete od optičke osi, $\vec{s}$ – lateralna udaljenost centra mete od optičke osi, $\vec{y}$ – položaj točke unutar optičke osi koju ablatirane čestice mogu doseći, $\vec{r}$ – vektor položaja ablatiranih čestica na optičkoj osi (ovisi o $\vec{y}$).

Položaj površine mete u odnosu na optičku os može varirati. Time se dobiva mogućnost mjerenja signala na raznim visinama u vertikalnom smjeru u odnosu na površinu mete, odnosno 1D prikaz. Veličina koja određuje tu udaljenost označena je s $\vec{d}$. Područje ablacije može se pomicati i horizontalno u odnosu na optičku os. Tada se centar simetrije oblaka laserski inducirane plazme više ne poklapa s optičkom osi, a taj pomak u lateralnom smjeru u odnosu na optičku os označen je s $\vec{s}$. Uvijek vrijedi $\vec{d} \perp \vec{s}$. Mijenjanjem parametra $\vec{s}$ oblak plazme može se skenirati u lateralnom smjeru što u kombinaciji s vertikalnim skenom u konačnici daje 2D prikaz plazmenog oblaka. Pretpostavka je da svi ablatirani atomi dolaze s površine mete iz iste točke (ablacija iz jedne točke) na koju je fokusiran laserski puls za ablaciju. Također pretpostavljamo da atomi zadržavaju tijekom ablacije svoj početni smjer širenja s obzirom da se slobodno šire u vakuumu pa se eventualni sudari koji bi doveli do promjene smjera širenja mogu zanemariti [7]. Dakle, ablatirani atomi gibaju se pravocrtno iz jedne točke prema optičkoj osi tvoreći konusni oblik ablacijskog oblaka. Položaj bilo koje točke na optičkoj osi koje ablatirani atomi mogu doseći označava se s $\vec{y}$. Položaj atoma na optičkoj osi dan je s $\vec{r}$, gdje vrijedi $\vec{r} = \vec{d} + \vec{s} + \vec{y}$.

Struk laserskog pulsa za apsorpciju definiran je veličinom w i predstavljen je cilindričnim oblikom konstantnog radijusa unutar cijele optičke osi. To je samo aproksimacija budući da je struk najuži na sredini optičke osi, a najveći na zrcalima. No, za model je važan samo onaj dio struka laserskog pulsa koji prolazi kroz oblak plazme (sivi dio laserskog snopa na slici 5.1) pa je aproksimacija da je struk konstantan opravdana. Debljina struka mjerena je u [195] i iznosila je 2.13 mm na valnoj duljini laserskog snopa od 477 nm. Debljinu struka važno je dobro definirati zbog toga što o njoj ovisi koliko će određeni atom provesti vremena unutar optičke osi, odnosno koliko će puta biti skeniran laserskim pulsom za apsorpciju. O tome ovisi doprinos pojedinog atoma ukupnoj apsorpciji. Debljina struka u modelu najčešće je iznosila 1 mm, kao što je i eksperimentalno bilo utvrđeno opstrukcijom optičke osi za valnu duljinu laserskog pulsa od 625 nm.

Budući da laserski-inducirana plazma evoluira u prostoru i vremenu, potrebno je odrediti i vremenske prozore unutar kojih se računaju koeficijenti apsorpcije, odnosno profili apsorpcijske linije. Za definiranje vremenskih prozora koristimo sljedeće parametre; T označava početak vremenskog prozora u odnosu na početak procesa laserske ablacije, a ΔT označava

trajanje vremenskog prozora odnosno trajanje mjerenja apsorpcije. S ΔT se definira i vremenska razlučivost eksperimenta odnosno modela. Mijenjanjem ovih parametara može se promatrati vremensko odvijanje apsorpcije laserski inducirane plazme. U kombinaciji s 2D prikazom dobijemo prostorno-vremensko odvijanje apsorpcije laserski induciranog oblaka plazme. Da bi se ispravno pratilo vremensko odvijanje signala u modelu pretpostavljamo da je CRDS puls prisutan prije odabranog vremena T i da traje najmanje još ΔT , odnosno da traje unutar tako definiranog vremenskog prozora. Tada se za svaku točku na optičkoj osi može izračunati parametar $m(v, w, r(y), T, \Delta T)$ koji pokazuje koji segment raspodjele $N(v)$ doprinosi apsorpcijskom profilu za odabrani set parametara. Parametar m je funkcija brzine atoma, struka laserskog pulsa, udaljenosti r , te vremena koji definiraju vremenski prozor. Egzaktni izraz za funkciju m dan je relacijom (5.1) gdje je udaljenost r definirana kao $\|\vec{r}(y)\|$.

$$m(v, w, r(y), T, \Delta T) = \frac{\max\left[\min\left(\frac{r+w}{v}, T+\Delta T\right) - \max\left(\frac{r}{v}, T\right), 0\right]}{\Delta T} \quad (5.1)$$

Ovakvom funkcijom opisujemo doprinos onih atoma koji za zadane parametre prolete kroz optičku os za vrijeme trajanja vremenskog prozora isključujući doprinos presporih odnosno prebrzih ukupnom apsorpcijskom signalu. Stoga je očito zašto funkcija m jako ovisi o izabranom vremenskom intervalu, brzini ablatiranih atoma te širini laserskog struka.

5.2. Raspodjela brzina ablatiranih čestica

Izlazna brzina ablatiranih čestica ovisi o energiji kojom su bili vezani za rešetku i energiji koju su primili sudarnim procesima preko elektrona koji absorbiraju energiju laserskog pulsa za ablaciju. No, elektroni apsorbiranu energiju ne predaju svi jednako fononima rešetke, budući da laserski puls traje mnogo duže od vremena sudara elektrona. Oni stoga bivaju pumpani energijom laserskog pulsa što utječe na njihovu trenutnu energiju. Također i izlazni rad nije isti za sve istovjetne čestice ako se uzmu u obzir nesavršenosti kristala. Nadalje, tijekom procesa ablacije, a pogotovo tijekom eksperimenta gdje se ablacija vrši s mnogo uzastopnih pulseva, mijenja se koeficijent refleksije (odnosno apsorpcije) površine mete s obzirom na valnu duljinu upadnog laserskog svjetla što također utječe na elektron-foton, a time i na elektron-fonon međudjelovanje. Treba se također uzeti u obzir i zvonoliki (Gaussov) vremenski profil laserskog pulsa za ablaciju. To znači da će elektroni primiti manje energije u početku i na kraju trajanja laserskog pulsa za ablaciju, a najviše energije primit će u sredini trajanja laserskog pulsa. Sve u svemu, brzine kojima čestice izlijeću iz površine mete zapravo podliježu određenoj raspodjeli. Najčešća raspodjela brzina ablatiranih čestica je Maxwell-Boltzmannova raspodjela dok se ponekad koristi i Thompsonova raspodjela.

Maxwell-Boltzmannova jednadžba korištena u modelu bila je sljedećeg oblika i predstavlja gustoću čestica s brzinama iz intervala $(v, v+\Delta v)$:

$$N(v) \sim v^3 e^{-mv^2/2kT} \quad (5.2)$$

gdje je v brzina ablatiranih čestica, m atomska masa ablatiranih čestica, k Boltzmannova konstanta i T translacijska temperatura ablatiranih čestica (koja ustvari odgovara temperaturi mete). Relacija (5.2) vrijedi kako za kontinuirane tako i za pulsne izvore čestica. Ova relacija češće se upotrebljava kod isparavanja mete laserom, ali vrijedi i za lasersku ablaciju gdje je inducirana plazma manjih gustoća i gdje se ablatirane čestice gibaju bez sudara i uvijek s

pozitivnom komponentom brzine okomite na metu. No, kada je gustoća ablatiranih čestica dovoljno velika ili kada se ablacija vrši pod okolnim tlakom, tada se sudari među česticama ne mogu zanemariti. Formira se tanki Knudsenov sloj iznad mete (*engl.* Knudsen layer) unutar kojeg se odvijaju neravnotežni sudarni procesi pa se relacija (5.2) mora dopuniti sljedećim članom:

$$N(v) \sim v^3 e^{-m(v-u)^2/2kT} \quad (5.3)$$

gdje je uvedena brzina u koja predstavlja brzinu centra mase ablatiranog oblaka koja je okomita na površinu mete (ili brzina toka, *engl.* flow velocity). Sada v predstavlja brzinu okomitu na površinu mete (u smjeru $\hat{z}$ -osi), te može imati i negativne vrijednosti. Temperatura T u relaciji (5.3) predstavlja translacijsku temperaturu ablatiranih čestica, ali ona više nije jednaka temperaturi mete, nego je u pravilu manja. Prijelazom s relacije (5.2) na relaciju (5.3) zapravo prelazimo s razmatranja gustoće na razmatranje raspodjele toka ablacijskog oblaka s pomakom u brzini u (*engl.* flux-weighted shifted Maxwell-Boltzmann distribution, kratica u ovom radu: MB) [237, 238]. Dakle, prelazimo s procesa isparavanja gdje je kinetička energija čestica u ablacijskom oblaku nasumična, na proces ablacije gdje širenje ablatiranih čestica poprima karakter uniformnog toka s preferiranom osi širenja okomitoj na površinu mete. To je razlog zašto se na brzinu u početnoj Maxwell-Boltzmannovoj raspodjeli dodaje korekcija brzine toka u . Režim koji opisuje ovakvo širenje ablacijskog oblaka naziva se režim jakog širenja (*engl.* strong expansion regime) [239]. Da bi prijelaz s relacije (5.2) na relaciju (5.3) bio ispunjen katkada je dovoljan i mali broj sudara u Knudsenovom sloju koji može služiti kao sapnica kroz koju izlijeće tok ablatiranih čestica. Drugim riječima, Knudsenov sloj služi kao točkasti izvor iz kojeg se ablacijski oblak adijabatski širi. Adijabatsko (i izotropno) širenje čestica ablacijskog oblaka slično je širenju supersoničnih molekularnih snopova [240]. No, raspodjela brzine ablatiranih čestica može imati i takav karakter u kojem će se brzine čestica grupirati oko dvije komponente, brže i sporije. Tada govorimo o bimodalnoj MB raspodjeli brzina čestica (kratica: MB2). U

ekspanziji ablacijskog oblaka svaka komponenta brzine može imati svoj pomak u_s i u_f . Takva raspodjela dana je izrazom [241, 242]:

$$N(v_1, v_2) \sim A \cdot v_1^3 \cdot e^{-m(v_1 - u_s)^2 / 2kT_s} + B \cdot v_2^3 \cdot e^{-m(v_2 - u_f)^2 / 2kT_f} \quad (5.4)$$

gdje su v_1 i v_2 spora i brza komponenta brzine ablatiranih čestica, u_s i u_f spora i brza komponenta brzine toka ablacijskog oblaka, T_s i T_f su pripadne temperature čestica dok su A i B normalizacijske konstante.

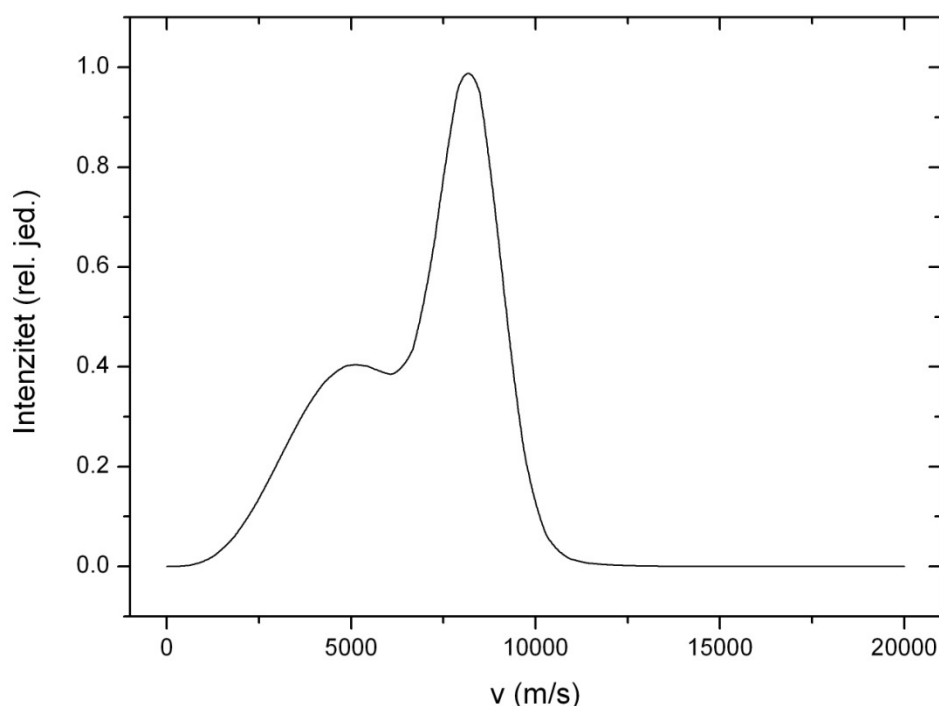
Priroda bimodalnog karaktera leži u vremenu nastanka čestica u odnosu na laserski puls za ablaciju, te o prirodi samih čestica (neutrali ili ioni). Naime, prvi dio laserskog pulsa za ablaciju daje čestice veće brzine i time doprinosi brzoj komponenti brzine toka ablacijskog oblaka. Drugi dio laserskog pulsa za ablaciju izbacuje čestice iz mete kada su iznad mete već prisutne čestice ablatirane prvim dijelom pulsa, pa se one sudarima usporavaju i time doprinose sporij komponenti brzine toka ablacijskog oblaka [12]. Također, čestice ablatirane na samom početku i na samom kraju laserskog pulsa za ablaciju imaju manju kinetičku energiju zbog Gaussovog oblika pulsa, što dodatno utječe na učestalost sudara u ablacijskom oblaku. Drugi način nastanka bimodalne raspodjele javlja se kada iz mete izlijeću teže, a time i sporije čestice kao što su nanočestice, ionizirani [56] ili neutralni [14] klasteri ili nano- i mikrokapljice. One mogu poslužiti kao prekursori za daljnju disocijaciju u promatrane čestice od interesa [243]. Disocijacija se može ostvariti sudarnim procesima ablatiranih čestica ili međudjelovanjem prekursora sa ostatkom laserskog pulsa za ablaciju. Stoga čestice koje se promatraju dobiju i tu sporiju komponentu brzine u MB raspodjeli. Ovo razmatranje može se primijeniti i na određivanje brzina novonastalih čestica, npr. ablacijom kompozitnog materijala možemo pratiti određene molekule koje dijelom mogu biti ablatirane direktno iz mete, a dijelom mogu nastati i kao posljedica sudarnih procesa ablatiranih čestica i čestica prisutnih u okolnoj atmosferi. Pojavnost promatranih molekula nastalih i na jedan i na drugi način ne mora biti na istoj vremenskoj skali (ali i na istim prostornim koordinatama) što može rezultirati doprinosu bržoj,

odnosno sporijoj komponenti brzine *MB2* raspodjele. Što se samih iona tiče, oni također mogu nastati direktno ablacijom s površine mete, ali i u samom ablacijskom oblaku dodatnom ionizacijom (međudjelovanje ostatka laserskog pulsa za ablaciju s već ablatiranim česticama) ili disocijacijom metalnih oksida. Ioni u pravilu izlijeću iz mete prije neutralnih atoma. Naime, prvi dio laserskog pulsa za ablaciju (općenito unutar 100 ps) izbaci lokalne elektrone iz područja mete gdje upada laserski puls (ili malo šire ako se uzme u obzir vrijeme trajanja pulsa i difuzija topline u okolno područje). Iza njih ostane pozitivno nabijena meta, pa na pozitivne ione djeluje odbojni potencijal koji ih dodatno ubrzava i dodatno doprinosi njihovoj kinetičkoj energiji. No, lokalni naboj mete relaksira se okolnim elektronima i elektronima iz atmosfere, ako je prisutna, pa taj dodatni potencijal trne u vremenu. Ioni nastali u ablacijskom oblaku ionizacijom sporijih neutrala ili disocijacijom doprinose sporijoj komponenti brzine, dok oni nastali direktno ablacijom s površine mete doprinose bržoj komponenti brzine u *MB2* raspodjeli [244].

Egzaktan oblik formule korištene u modelu za izračunavanje raspodjele brzina ablatiranih čestica dan je sljedećim izrazom:

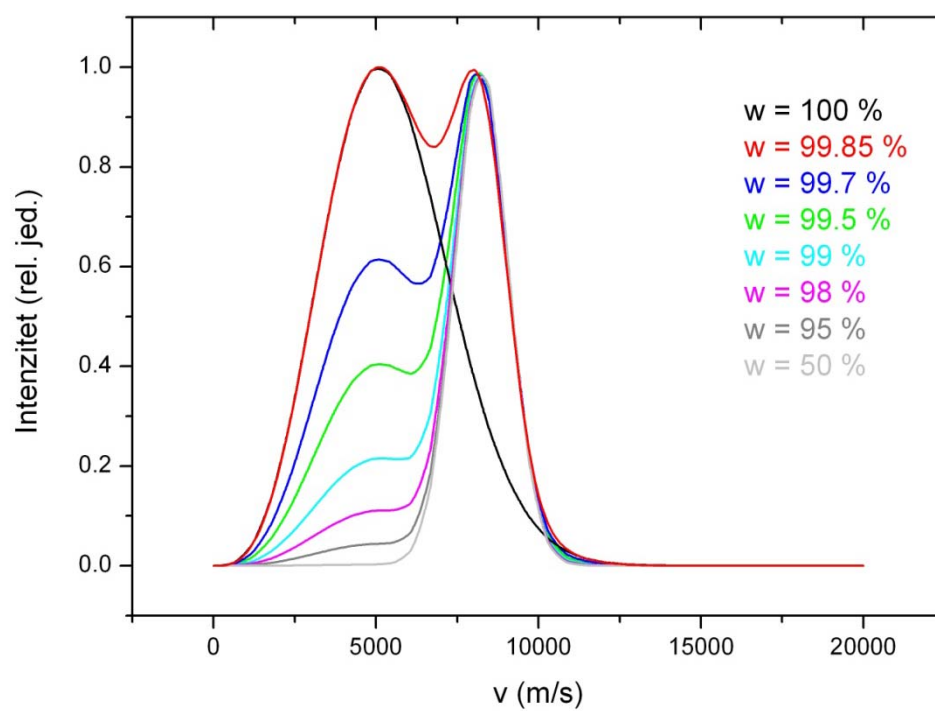
$$N(v_1, v_2) = w \cdot v_1^3 \cdot e^{-m(v_1 - u_1)^2 / 2kT_1} + (1 - w) \cdot v_2^3 \cdot e^{-m(v_2 - u_2)^2 / 2kT_2}, \quad (5.5)$$

gdje je w težinski udio pojedine komponente brzine, v_1 i v_2 su brzine ablatiranih čestica, u_1 i u_2 su pomaci brzina, T_1 i T_2 su translacijske temperature, a m je masa ablatiranih atoma, dok je k Boltzmannova konstanta. Raspodjela je dodatno normalizirana na 1. Karakterističan oblik *MB2* raspodjele s pripadajućim parametrima dan je na slici 5.2.



Slika 5.2. Karakterističan oblik MB2 raspodjele korištene u modelu. Parametri raspodjele su: $T_1 = 40000$ K, $T_2 = 4000$ K, $u_1 = 1000$ m/s, $u_2 = 8000$ m/s, $w = 99.5$ %. Maksimumi spore i brze komponente pomaka brzina pojavljuju se na 5050 m/s i 8280 m/s.

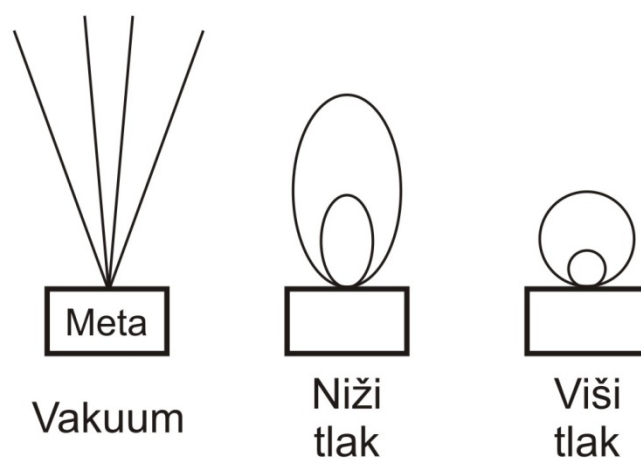
Ovisnost MB2 raspodjele o težinskom udjelu w pojedine komponente raspodjele dana je na slici 5.3. Parametri raspodjele su: $T_1 = 40000$ K, $T_2 = 4000$ K, $u_1 = 1000$ m/s i $u_2 = 8000$ m/s. Slučaj kada je $w = 100$ % znači da imamo praktički samo MB1 raspodjelu s parametrima T_1 i u_1 . Vidimo da mala promjena težinskog udjela w dovodi do velike promjene oblika MB2 raspodjele. Kada w iznosi tek 5 %, prvi član u relaciji (5.5) koji se skalira upravo s tih 5 % gotovo da iščezne. Kada je $w = 50$ % ili manje, potpuno dominira drugi član u relaciji (5.5), što znači da doprinos sporije komponente u MB2 raspodjeli iščezava.



Slika 5.3. Ovisnost MB2 raspodjele o težinskom udjelu w pojedine komponente raspodjele.

5.3. Prostorna funkcija gustoće ablatiranih čestica

Nakon što laserski puls udari na površinu mete, iznad nje se stvori oblak plazme čiji oblik ovisi o mnogo parametara. Prvenstveno ovisi o tlaku pozadinskog plina; u vakuumu je plazmeni oblak konusnog oblika, na manjem tlaku nekog pozadinskog plina je eliptičnog oblika, dok je na većem tlaku sferičnog oblika. Ova tri slučaja prikazana su na slici 5.4.

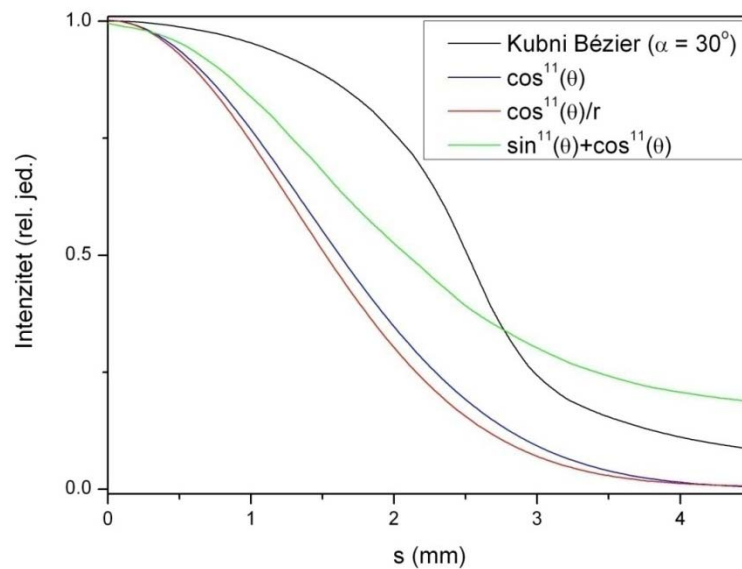


Slika 5.4. Oblik laserski induciranog oblaka u ovisnosti o tlaku okolnog plina.

U modelu je uzeto da je oblik plazmenog oblaka konusnog oblika, budući se pretpostavlja ablacija u vakuumu. Pretpostavka modela je također da ablatirane čestice počinju širenje iz točke (vrh obrnutog konusa) s određenim vektorom brzine. Preferirana os brzine ablatiranih čestica je okomita na površinu mete i doprinos te okomite komponente brzine u odnosu na paralelnu zapravo definira kut izbačaja čestica, a time i oblik ablacijskog oblaka, odnosno kut konusa. Kod dvostruke laserske ablacije kut izbačaja veći je nego kod jednostruke što znači da je oblik ablacijskog oblaka opisan tupljim konusom. Prostorna raspodjela gustoće ablatiranih čestica najčešće se opisuje trigonometrijskim (ili sličnim) funkcijama što je potvrđeno eksperimentalno [245-248] i teorijski [249] gdje je gustoća najveća na osi okomitoj na površinu mete (to je preferirana os ablacije), a opada prema krajevima ablacijskog oblaka. To ponajviše vrijedi za

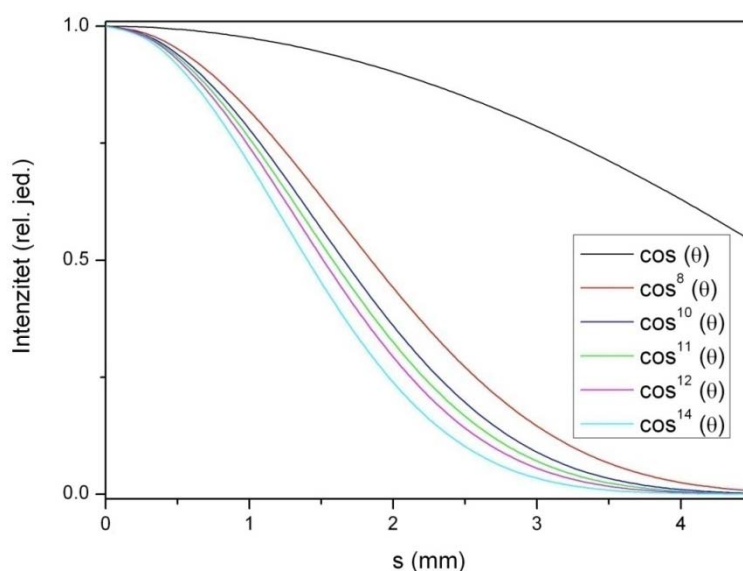
ablaciju u vakuumu. Za ablaciju u atmosferi nekog plina ablatirane čestice imaju izotropniju raspodjelu.

Za potrebe modela i usporedbe rezultata s eksperimentalnim, testirane su različite trigonometrijske funkcije za opisivanje prostorne raspodjele gustoće ablatiranih čestica. To su: $\cos^n\theta$, $\cos^n\theta/r$, $(\sin^n\theta + \cos^n\theta)$, $(\sin^n\theta + \cos^n\theta)/r$ te *kubna Bézierova funkcija*. Ovisnost danih funkcija o parametru s za neku visinu d dana je na slici 5.5. Sve funkcije normirane su na jedinicu. Što prostorna raspodjela gustoće ablatiranih čestica brže trne s s , to znači da je više atoma ablatiranih u smjeru okomitom na površinu mete. Stoga je njihova okomita komponenta brzine dominantna nad onom paralelnom. To je slučaj npr. za funkciju $\cos^{II}(\theta)/r$. Što je funkcija većeg intenziteta za veće s , to je i doprinos paralelnoj komponenti brzine veći (naravno, uz pretpostavku da se svi ablatirani atomi šire iz iste točke). Za slučaj kubne Bézierove funkcije paralelna i okomita komponenta brzine su sumjerljive kao što će biti prikazano u rezultatima. U tom slučaju imat ćemo i značajan doprinos Dopplerovom širenju apsorpcijske spektralne linije kod apsorpcijskih mjerenja CRDS tehnikom. Vidimo da krilo kubne Bézierove funkcije daje značajan doprinos gustoći ablatiranih atoma, i kad je $s = 4$ mm. To znači da ova funkcija opisuje gustoću ablatiranog oblaka kada atomi izlijeću iz mete pod velikim kutom izbačaja čestica definiranim na slici 4.3. U slučaju funkcije $(\sin^{II}(\theta) + \cos^{II}(\theta))/r$ vidimo da i kad je s veći od 4 mm imamo značajan udio ablatiranih atoma koji se šire u paralelnom smjeru optičkoj osi. Time je njihov doprinos paralelnoj komponenti brzine od danih funkcija najveći.



Slika 5.5. Ovisnost danih funkcija gustoće o lateralnoj udaljenosti s za neku danu visinu d .

Budući da oblik apsorpcijske linije jako ovisi o zadanoj funkciji gustoće ablatiranog oblaka, tu funkciju treba vrlo pažljivo odrediti. Dvije učestale funkcije gustoće korištene u ovome radu, kako ćemo kasnije vidjeti, su upravo $\cos^n\theta$ za opisivanje gustoće plazme dobivene jednostrukom, odnosno kubna Bézierova funkcija za opisivanje gustoće plazme dobivene dvostrukom ablacijom. Za finije podešavanje oblika funkcije gustoće $\cos^n\theta$ mijenja se njezin eksponent, odnosno u slučaju kubne Bézierove funkcije njen kut α definiran u daljnjem tekstu. Ovisnost funkcije gustoće $\cos^n\theta$ za dane eksponente n dana je na slici 5.6.



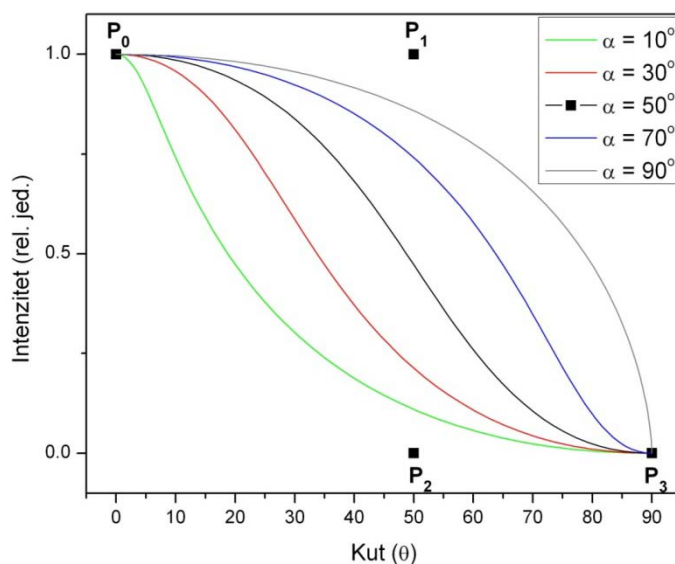
Slika 5.6. Ovisnost funkcija gustoće $\cos^n\theta$ o lateralnoj udaljenosti s za različite eksponente n .

Iz slike 5.6 vidi se značaj eksponenta dane trigonometrijske funkcije. Prikazani eksponenti izabrani su tako da opisuju realne slučajeve kao što će biti pokazano u rezultatima. Što je eksponent veći to funkcija brže trne s s , odnosno prema kraju ablacijskog oblaka (u lateralnom smjeru). To pak znači da se s većim eksponentom n opisuju oni ablacijski oblaci u kojima se ablatirane čestice više šire u smjeru preferirane osi okomite na površinu mete. U takvim ablacijskim oblacima čestice će imati manju paralelnu komponentu brzine, a time i manji doprinos Dopplerovom proširenju apsorpcijske linije. Što se ablacijski oblak više širi u lateralnom smjeru to će za opis njegove gustoće biti potreban manji eksponent. Tada će ablatirane čestice više doprinositi Dopplerovom proširenju apsorpcijske linije zbog veće paralelne komponente brzine. Općenito vrijedi da se za ablaciju u vakuumu oblaci više šire u preferiranom smjeru okomitom na površinu mete i time im se gustoća opisuje većim eksponentima. Za opis gustoće ablacijskog oblaka u atmosferi nekog plina općenito vrijede manji eksponenti.

Kubna Bézierova funkcija polinom je trećeg reda, a definira se kako slijedi:

$$B_3 = (1 - t)^3 \cdot P_0 + 3 \cdot (1 - t)^2 \cdot t \cdot P_1 + 3 \cdot (1 - t) \cdot t^2 \cdot P_2 + t^3 \cdot P_3, \quad (5.6)$$

gdje je t parametar koji ide od nula do jedan. Točke P_0 , P_1 , P_2 i P_3 određuju oblik same krivulje na način da krivulja generalno prolazi kroz prvu i zadnju točku, odnosno kroz P_0 i P_3 , dok točke P_1 i P_2 služe za zaglađivanje te krivulje (da ne izgleda kao step funkcija). Točke P_0 , P_1 , P_2 i P_3 definirane su na sljedeći način: $P_0 = (0, 1)$, $P_1 = (\alpha, 1)$, $P_2 = (\alpha, 0)$ i $P_3 = (90^\circ, 0)$, gdje kut α poprima vrijednosti od 0 do 90° . Izgled kubnih Bézierovih funkcija dan je na slici 5.7 za slučajeve kada je $\alpha = 10^\circ$, 30° , 50° , 70° i 90° , gdje x-os predstavlja dani kut α , a y-os normirani intenzitet. Za slučaj $\alpha = 50^\circ$, uz danu krivulju, prikazane su i točke P_0 , P_1 , P_2 i P_3 . Iz slike 5.7 vidi se da što je kut α veći to i kubna Bézierova funkcija poprima veće vrijednosti na y-osi, te je zaglađenija na samom vrhu (oko $x = 0$). Budući da kubna Bézierova funkcija predstavlja prostornu gustoću ablatiranih čestica sam model x-os skalira u geometrijski parametar, odnosno u s parametar, što je određeno zadanim početnim uvjetima u modelu. y-os ostaje i dalje intenzitet.



Slika 5.7. Kubna Bézierova krivulja za dane kuteve α . Točkama P_0 , P_1 , P_2 i P_3 određena je krivulja prikazana crnom bojom.

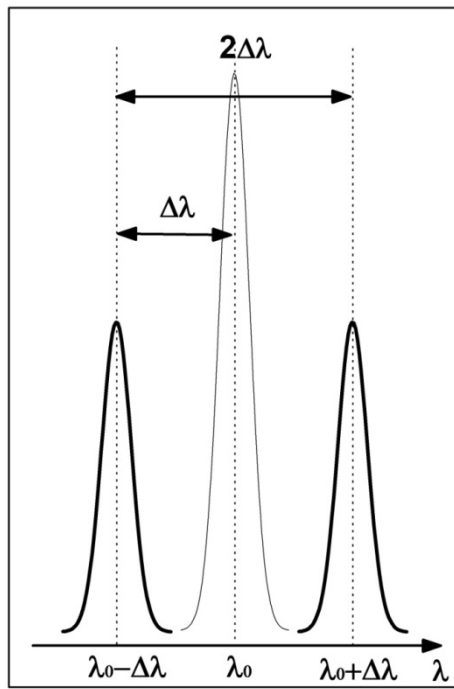
5.4. Oblici profila apsorpcijskih linija mjerenih CRDS tehnikom

Zbog svoje apsorpcijske prirode CRDS metoda može se primijeniti za mjerenje paralelne komponente brzine ablatiranih čestica (paralelne optičkoj osi, odnosno u našem slučaju i površini mete) iz Doppler-pomaknutih valnih duljina. Naime, u CRDS apsorpcijskoj tehnici laserski puls oscilira između dva visokorefleksivna zrcala u jednom i u drugom smjeru mnogo puta prije nego iščezne ili biva apsorbiran. Ablatirani atomi koji prolaze kroz optičku os apsorbiraju fotone laserskog pulsa na Doppler-pomaknutim valnim duljinama sukladno paralelnoj komponenti brzine koju imaju. Svaki atom doprinosit će pomaku apsorpcijske valne duljine i u plavo i u crveno zbog toga što će ga CRDS laserski puls mnogo puta preskenirati i u jednom i u drugom smjeru dok prolazi kroz njegov struk veličine w . Pomaci će biti to veći što je veća paralelna komponenta brzine atoma kako općenito slijedi u relaciji (5.7) preuzete iz reference [181]:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{|\vec{v}_{\parallel}|}{c} \quad (5.7)$$

gdje je $\Delta\lambda$ pomak u valnoj duljini, λ_0 apsorpcijska (centralna) valna duljina bez pomaka, $v_{\parallel}$ paralelna komponenta brzine, c brzina svjetlosti. U konačnosti, kod većih paralelnih komponenti brzina može doći ne samo do širenja linije nego i do cijepanja mjerene apsorpcijske linije oko centralne valne duljine λ_0 . Rezultat su dvije odvojene apsorpcijske linije čija je međusobna udaljenost upravo proporcionalna paralelnoj komponenti brzina ablatiranih atoma. Kod jakih pomaka intenzitet apsorpcijske linije na centralnoj valnoj duljini može i iščeznuti (nema atoma samo s okomitom komponentom brzine). No, treba biti vrlo oprezan budući da rascjep apsorpcijske linije može izazvati i evaluacija CRDS signala. Naime, valna forma na centralnoj valnoj duljini λ_0 može vrlo brzo trnuti i iščeznuti puno prije završetka izabranog vremenskog prozora za evaluaciju. U tom slučaju evaluacijom ćemo dobiti i puno manji apsorpcijski koeficijent što neće ocrtavati realnu sliku gustoće ablatiranih atoma u danom vremenu. Stoga je jako važno da se izabere pravilan vremenski prozor za evaluaciju unutar kojeg će se moći

napraviti dobra prilagodba valne forme na pravac. Izgled Doppler-pomaknutih apsorpcijskih linija skiciran je na slici 5.8 za slučaj cijepanja linije oko centralne valne duljine λ_0 .



Slika 5.8. Skica prikaza Dopplerovog cijepanja apsorpcijske linije oko centralne valne duljine λ_0 . Mjera pomaka označena je s $\Delta\lambda$. Svaki abaltirani atom koji ima paralelnu komponentu brzine doprinosi istovremeno i plavom ($\lambda - \Delta\lambda$) i crvenom ($\lambda + \Delta\lambda$) pomaku apsorpcijske valne duljine.

Uz poznate parametre modela kojima definiramo funkciju $m(v, w, r(y), T, \Delta T)$, koja je dana relacijom (5.1), te raspodjelu brzina ablatiranih atoma $N(v)$ definiranom relacijama (5.2-5.5) možemo izmodelirati oblik profila apsorpcijske linije. No, prije toga važno je uvesti još jedan parametar, a to je funkcija gustoće ablatiranih čestica $g(y, s, d)$ definirane u poglavlju 5.3. U ovom modelu ona je računata u sfernim koordinatama. Ta funkcija ovisi o prostornim koordinatama i ocrta oblik raspodjele gustoće ablatiranih atoma u ablacijskom oblaku. Oblik apsorpcijske spektralne linije u modelu računat je pomoću relacije (5.8):

$$S(\nu) = \iint N(\nu) \cdot m(\nu, w, r(y), T, \Delta T) \cdot g(y, s, d) \cdot [\delta(\nu - \nu_0 - \Delta\nu) + \delta(\nu - \nu_0 + \Delta\nu)] \cdot d\nu dy \quad (5.8)$$

gdje $\Delta\nu$ unutar delta funkcije predstavlja frekvencijski pomak, a ovisi $\nu_{\parallel}$ koja pak ovisi o $\vec{v}$ i o y slično kako je definirana relacija (5.7):

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{v_{\parallel}}{c}. \quad (5.9)$$

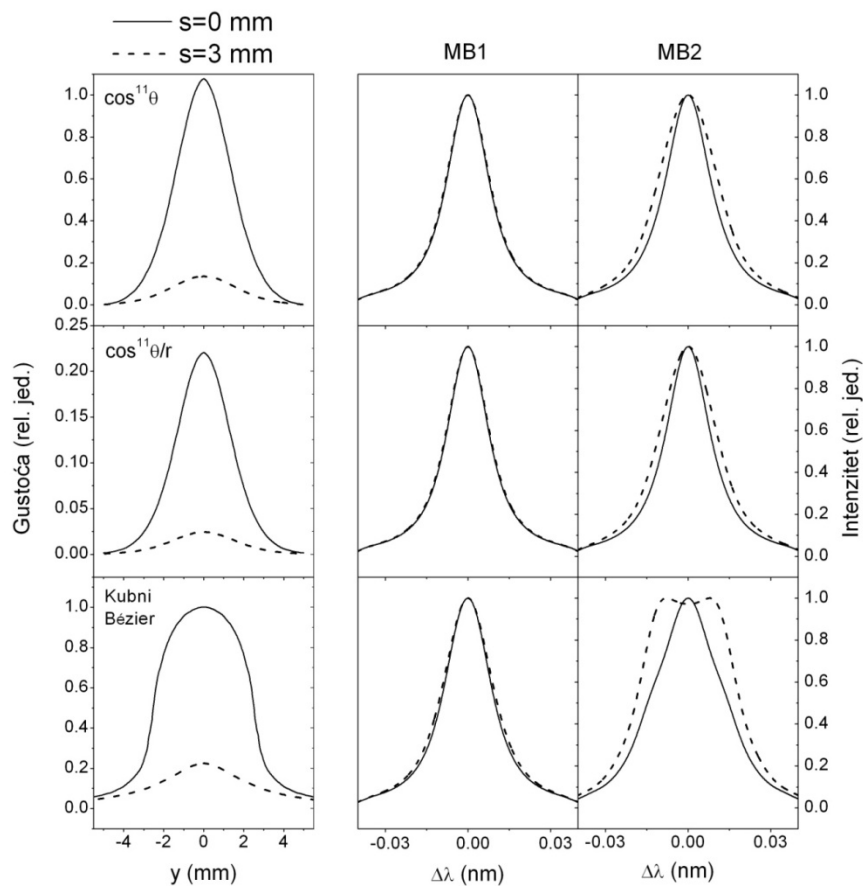
Iz relacije (5.8) računati su svi apsorpcijski profili spektralnih linija modela korišteni u ovom radu.

Kako se oblik funkcije gustoće ablacijskog oblaka reflektira na profil apsorpcijske linije imajući na umu jednostruku lasersku ablaciju za tri karakteristične funkcije gustoće prikazano je na slici 5.9. Za svaku funkciju gustoće prikazan je i pripadajući profil apsorpcijske linije dobiven modelom. Također je prikazana i ovisnost profila apsorpcijske linije o raspodjeli brzina, gdje su uzete u razmatranje *MB* i *MB2* raspodjele. Simulacija u modelu dana je za dvije lateralne pozicije ablacijskog oblaka u odnosu na optičku os; $s = 0$ i $s = 3$ mm, za konstantnu udaljenost površine mete od optičke osi; $d = 5$ mm. Ostali parametri korišteni u modelu izabrani su tako da odgovaraju eksperimentalnim parametrima, kao što će biti prikazano kasnije.

Evidentna je razlika oblika profila apsorpcijskih linija između izabranih raspodjela brzina za pojedine s parametre. Naime, za *MB* raspodjelu brzina profili apsorpcijskih linija gotovo se ne razlikuju za različite s parametre unutar pojedine funkciju gustoće. Kada je izabrana *MB2* raspodjela brzina, profili apsorpcijskih linija razlikuju se unutar pojedina funkcije gustoće za različite s parametre. Kada je s veći profili linija u širi. Ova ovisnost je najevidentnija kada je funkcija gustoće *kubni Bézier* gdje se nazire čak i cijepane apsorpcijske linije oko centralne valne duljine za veći s . Za širenje apsorpcijskih linija odgovoran je Dopplerov efekt, što znači da će proširenju apsorpcijskih linija doprinositi ablatirane čestice s većom paralelnom komponentom

brzine. Stoga će i širenje linije biti manje kada je funkcija gustoće kosinus budući da je više usmjerenija u smjeru okomitom na površinu mete. Kod *kubne Bézier* funkcije vidimo da je njena vrijednost značajno iznad nule za veće y ($y = \pm 4$ mm). To znači da će za veće y i prisutnost čestica s paralelnom komponentom brzine biti veće. Ako pogledamo omjer intenziteta gustoće na $y = 0$ i na $y = \pm 4$ mm za *kubni Bézier* kao funkciju gustoće dobijemo da je taj omjer 0.06 za $y = 0$ mm, odnosno 0.27 za $y = \pm 4$ mm. To znači da se omjer ablatiranih čestica s paralelnom komponentom brzine povećava u odnosu na broj čestica s okomitom brzinom kako idemo prema obodu ablacijskog oblaka (veći s , odnosno y). Upravo to relativno povećanje broja čestica s paralelnom komponentom brzine dovodi do povećanog širenja apsorpcijskih linija, odnosno do cijepanja linije za slučaj *kubne Bézier* funkcije.

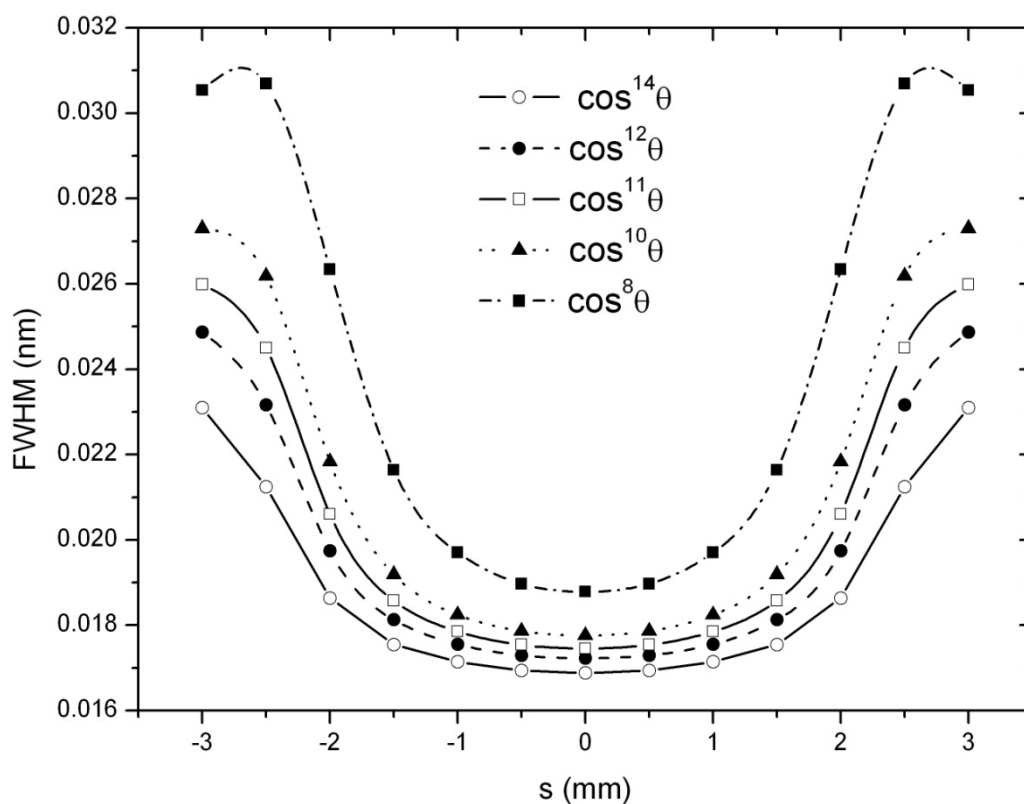
Analizom slike 5.9 može se zaključiti kako je od velike važnosti odrediti raspodjelu brzina ablatiranih čestica (MB ili $MB2$), te kako se profili apsorpcijskih linija mijenjaju u ovisnosti o položaju optičke (detekcijske) osi, odnosno o s i y parametrima. Također je važno odrediti kako profili apsorpcijskih linija ovise i o prostornom obliku funkcije gustoće ablatiranih čestica koja indirektno govori i o prostornoj raspodjeli komponenti brzina koje one posjeduju.



Slika 5.9. Različite funkcije gustoće laserski-induciranog oblaka plazme u usporedbi s profilima apsorpcijskih linija za dvije raspodjele brzina; MB i MB2. $s = 0$ mm (puna linija) i $s = 3$ mm (crtkana linija), $d = 5$ mm.

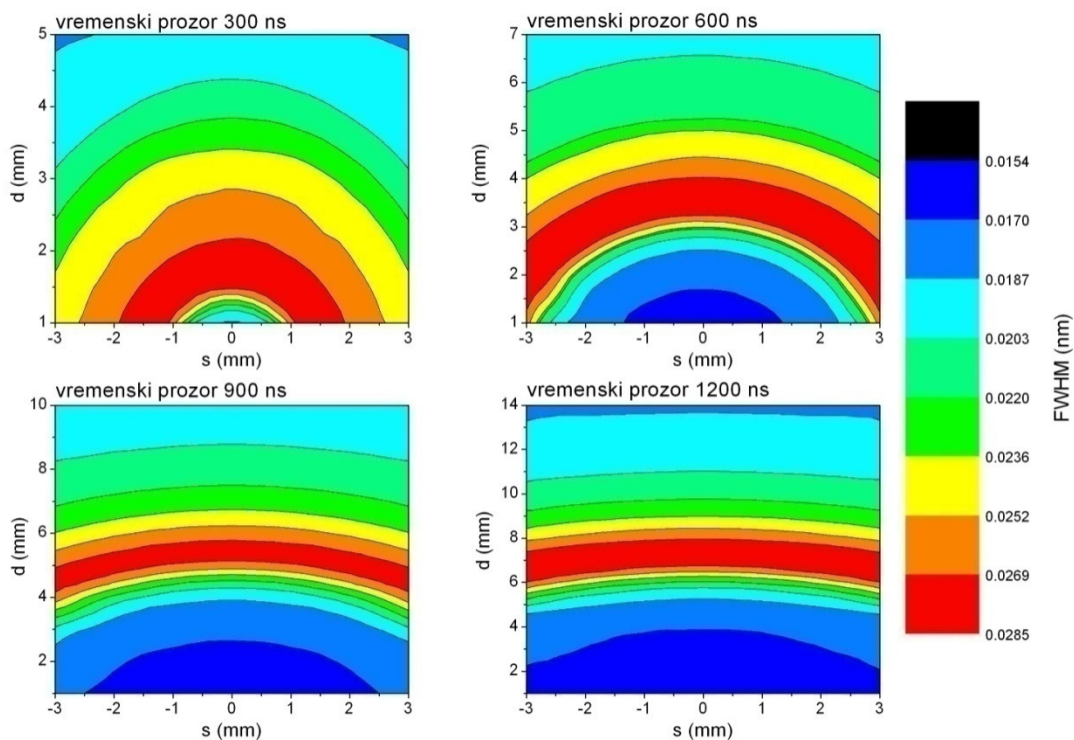
Budući da je, kao što ćemo vidjeti kasnije, jednostruka laserska ablacija popraćena formiranjem prostorno užeg ablacijskog oblaka za razliku od dvostruke ablacije, dobra funkcija gustoće za opisivanje takve plazme je upravo kosinus. Ta funkcija nam govori da će većina čestica biti ablatirana u smjeru okomitom na površinu mete, odnosno s malom paralelnom komponentom brzine. Za finije podešavanje te funkcije na konkretan slučaj jednostruke ablacije može se mijenjati eksponent n te funkcije, gdje će veći eksponent zapravo smanjivati paralelnu komponentu brzine (ablatirane čestice će biti usmjerene više unidirektno na površinu mete, odnosno bit će mali kut ablacije). Na slici 5.10 prikazane je ovisnost poluširine apsorpcijske linije (*engl.* full width at half maximum, *FWHM*) o eksponentu n funkcije kosinus dobivene

modelom ($\cos^n(\theta)$). Prikazani eksponenti izabrani su tako da otprilike opisuju konkretan eksperimentalni slučaj ablacije titana u vakuumu. Vidimo da, kako se n povećava, poluširina apsorpcijske linije se smanjuje upravo iz već navedenog razloga unidirektnijeg oblika ablacijskog oblaka, odnosno smanjene paralelne komponente brzine ablatiranih čestica. Kao što se vidi sa slike 5.10, $FWHM$ jako ovisi ne samo o eksponentu funkcije gustoće n , nego i o s parametru. Naime, što je s veći, u našem slučaju ± 3 mm, to je i $FWHM$ veći. To znači da je vrlo važna lateralna udaljenost optičke osi od centra ablacije, budući da se $FWHM$ može promijeniti za duplo kada se mjerenje vrši iz oboda ablacijskog oblaka u odnosu na kada se vrši iz centra oblaka. Stoga je vrlo važno odrediti položaj optičke osi u odnosu na centar ablacije u lateralnom smjeru (s parametar) prilikom apsorpcijskih mjerenja ablacijskog oblaka CRDS tehnikom.



Slika 5.10. Računati $FWHM$ vrijednosti u odnosu na lateralnu poziciju s za različite eksponente n funkcije gustoće ablatiranih čestica $\cos^n(\theta)$.

Kao što smo vidjeli iz rezultata modela prikazanih na slikama 5.9 i 5.10, osim prostornog oblika funkcije gustoće ablatiranih čestica, odnosno d i s parametara, $FWHM$ ovisi i o vremenu promatranja u odnosu na početak ablacije (CRDS vremenski prozor). Rezultati modela prikazani su na slici 5.11, gdje su prikazani rezultati za 4 vremenska prozora i to redom (300-600) ns, (600-900) ns, (900-1200) ns i (1200-1500) ns. Dakle, prvi vremenski prozor za evaluaciju počinje 300 ns nakon ablacije i traje sljedećih 300 ns, i tako redom ostali vremenski prozori. U modelu je pretpostavljena MB2 raspodjela brzina, te $\cos^{II}(\theta)$ kao funkcija gustoće ablatiranih čestica. Iz slike 5.11 vidi se da poluširine apsorpcijskih linija ovise o položajima ablacijskog oblaka d i s u odnosu na optičku os za pojedina vremenske prozore. Za dani s , poluširina apsorpcijske linije se prvo povećava s udaljenošću d , dostiže maksimum, te se nakon toga smanjuje prema početnoj vrijednosti. Maksimum poluširine javlja se na većim udaljenostima d za kasnije vremenska prozore. Iznos poluširine apsorpcijske linije je manje osjetljiva na promjenu lateralne udaljenosti s za kasnije vremenske prozore. Za dani d , poluširina se sve više povećava prema krajevima ablacijskog oblaka (veći s) u kasnijim vremenskim prozorima. To znači da se i količina ablatiranih čestica s paralelnom komponentom brzine relativno povećala u odnosu na broj čestica s okomitom komponentom. Ovakva ovisnost poluširine apsorpcijskih linija ablatiranih čestica posljedica je dinamike ablacijskog oblaka u kombinaciji s prirodom vremena-proleta (*engl.* time-of-flight) mjerenja CRDS tehnike. Mijenjanjem d i s parametara, eksperiment može dati važne informacije o dinamici širenja laserski inducirano ablacijskog oblaka. S druge strane, određivanjem parametara d , s , T i ΔT mogu se naći takvi uvjeti pod kojima se može postići optimalna spektralna razlučivost mjerenja. Stoga se modeliranjem ponašanja oblika apsorpcijskih linija može unaprijediti primjena CRDS tehnike na dijagnostiku laserski inducirane plazme.



Slika 5.11. Vremenska ovisnost poluširine apsorpcijskih linija računata u modelu na različitim d i s udaljenostima.

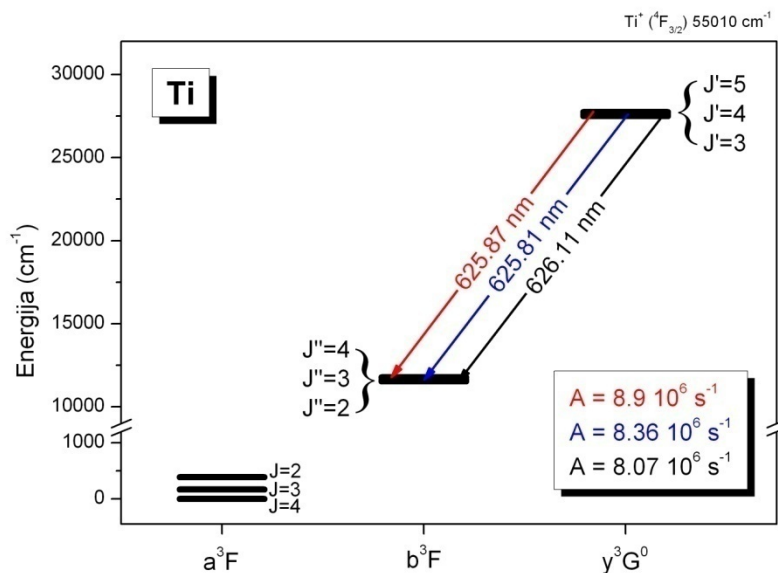
Rezultati prilagodbe modela na eksperimentalna mjerenja CRDS tehnikom pri jednostrukoj ablaciji titana u vakuumu prikazani su u poglavlju 6, a objavljeni su u [182, 183]. Također je model korišten i pri dvostrukoj ablaciji što je također prikazano u poglavlju 6, a dio tih rezultata objavljen je u [146].

6. Rezultati

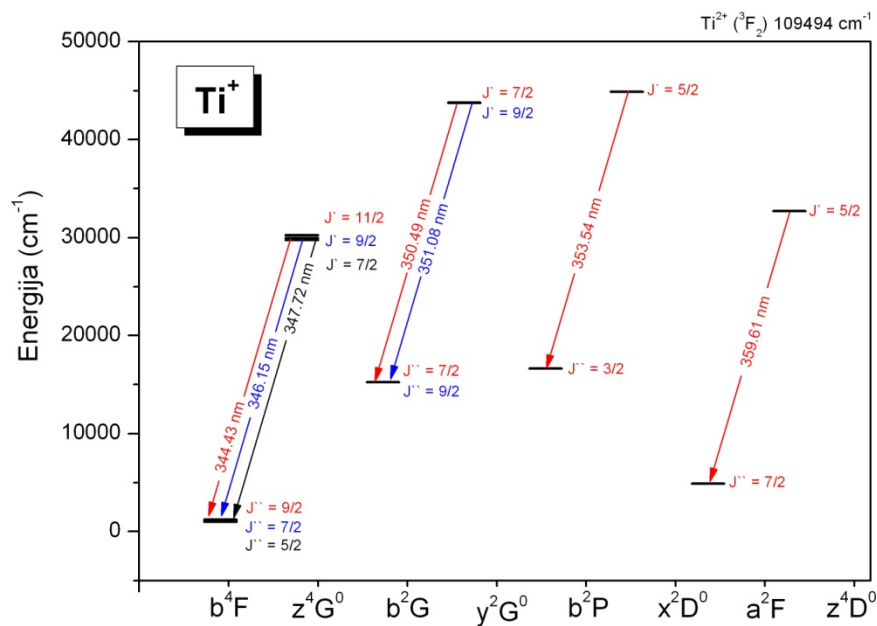
U ovome poglavlju bit će prikazani rezultati karakterizacije ablacijskog oblaka pomoću mjerenja apsorpcije i emisije, te kratera nastalih na površini mete prilikom procesa jednostruke odnosno dvostruke laserske ablacije.

Prikazani rezultati apsorpcijskih odnosno emisijskih mjerenja nastali su mjerenjima pojedinih spektralnih linija neutralnog odnosno ioniziranog atoma titana. Spektralne linije neutralnog titana promatrane su oko 625 nm i mjerene su i u apsorpciji i u emisiji. U tom spektralnom dijelu nalaze se tri linije titana; na 625.81, 625.87 i 626.11 nm i prikazane su na slici 6.1. Prve dvije poslužile za apsorpcijska mjerenja, dok su sve tri razmatrane u emisiji. Iz slike 6.1 vidi se da su prijelazi vezani uz metastabilno stanje b^3F . Pretpostavlja se da je gornje stanje naseljeno ili direktnim pobuđenjem sudarima elektrona i atoma ili radijativnim kaskadnim prijelazom s viših nivoa popunjenim procesima ionske rekombinacije. Ovaj dio spektra, s dvije promatrane linije u apsorpciji, je izabran jer omogućava jednostavnu kalibraciju valnih duljina, ali i daje dobar uvid u stabilnost i reproducibilnost samog procesa laserske ablacije.

Spektralne linije ioniziranog titana promatrane su oko 350 nm i mjerene su samo u emisiji. Na slici 6.2 prikazane su sve ionske linije titana mjerene u emisiji unutar promatranog dijela spektra. Kao baza korištenih neutralnih i ionskih atomskih linija titana, te njihovih spektroskopskih podataka služila je [250]. Dio prikazanih rezultata objavljen je u radovima [146, 147].



Slika 6.1. Spektralne linije neutralnog atoma titana korištene u apsorpcijskim i emisijskim mjerenjima. Dane su valne duljine prijelaza i Einsteinovi koeficijenti prijelaza među danim nivoima.



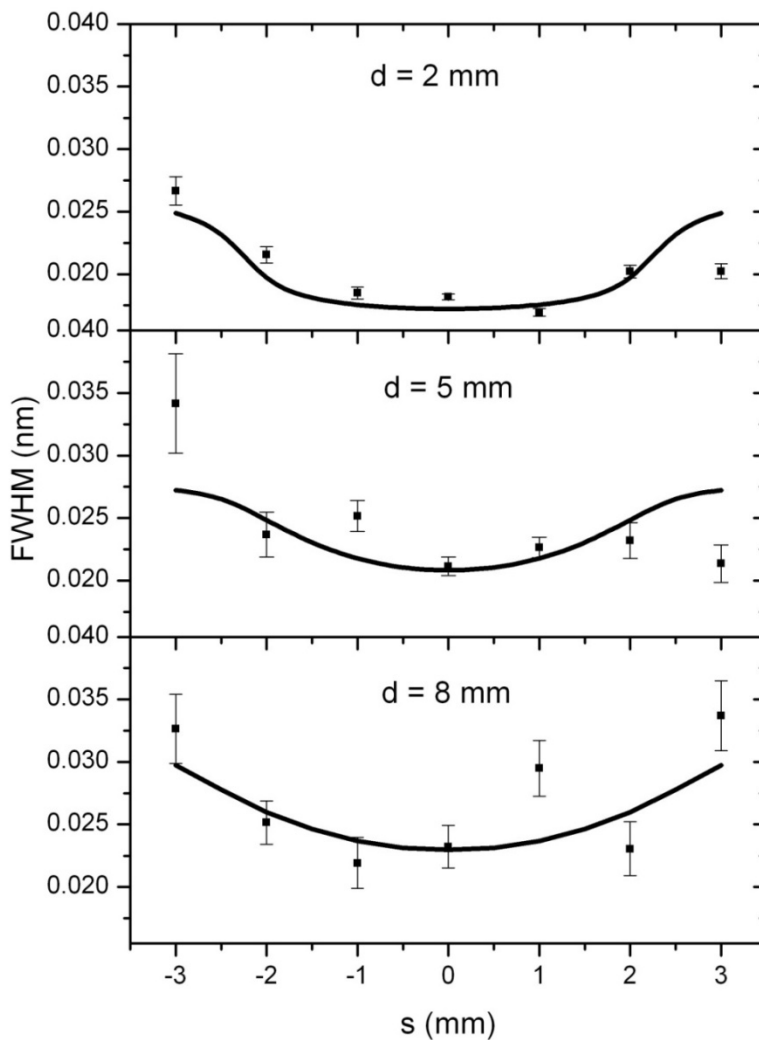
Slika 6.2. Spektralne linije jednostruko ioniziranog titana korištene u emisijskim mjerenjima. Dane su valne duljine pojedinih prijelaza.

6.1. Mjerenje apsorpcije u plazmi induciranoj jednostrukim laserskim pulsom

Profili spektralnih linija ovise o parametrima evaluacije signala mjerenog CRDS tehnikom, te o poziciji same optičke osi u odnosu na površinu i centralnu os mete. Nadalje, profili apsorpcijskih linija ovisit će i o karakteristikama samog ablacijskog oblaka kao što su dinamika i gustoća oblaka.

Kao što je već rečeno u poglavlju 5, glavna poveznica između modela i eksperimenta laserske ablacije titana u vakuumu pomoću CRDS tehnike bila je usporedba profila i poluširina apsorpcijskih linija. Na osnovu te usporedbe vršila se i prilagodba parametara modela na eksperimentalne. Na slici 6.3 prikazana je usporedba ovisnosti poluširine apsorpcijskih linija o položajima s i d dobivenih modelom, odnosno eksperimentom. Mjerenje obuhvaća spektralnu liniju titana na 625 nm, a izvedeno je pomoću lasera-2. Tok laserskog pulsa bio je 20 mJ/cm^2 , repeticijska stopa od 5 Hz i laserski puls bio je fokusiran na površinu mete. Rezultati prikazuju mjerenje za tri karakteristične udaljenost d površine mete od optičke osi; $d = 2, 5$ i 8 mm , dok je lateralna udaljenost s u intervalu od 3 do -3 mm. Vremenski prozori u eksperimentu određeni su tako da u svakom od njih dobijemo najveću apsorpciju (apsorpcijski koeficijent), uz konstantno trajanje vremenskog prozora od 300 ns, za pojedinu udaljenost d mete od optičke osi. Tako je za $d = 2 \text{ mm}$ vremenski prozor u intervalu (300-600) ns u odnosu na početak laserske ablacije, za ostala dva slučaja $d = 5$ i 8 mm vremenski prozori su redom (600-900) ns, odnosno (1100-1400) ns. Vremenski prozori korišteni za prilagodbu poluširine linija modela na eksperimentalne poluširine su sljedeći: (600-900) ns, (900-1200) ns i (1500-1800) ns za redom $d = 2, 5$ i 8 mm . Razlika u vremenskim prozorima između modela i eksperimenta implicira da su u eksperimentu brzine ablatiranih čestica veće za oko 30 % (brži vremenski prozori za iste udaljenosti). Također je na osnovu usporedbe poluširine apsorpcijskih linija prikazanih na slici 6.3 utvrđena i funkcija gustoće ablatiranih čestica u modelu i ona je bila oblika $\cos^{11}(\theta)$. Također je usporedba rezultata modela i eksperimenta bila najbolja kad je u modelu korištena MB2 raspodjela brzina. Vremenski prozor od 300 ns odabran je tako da se prilikom evaluacije eksperimentalnih podataka dobije odgovarajući omjer između mjerenog signala i šuma (S/N). Slični rezultati MB2 raspodjele brzina dobiveni su i u [238] gdje je ablatiran barij pod sličnim eksperimentalnim

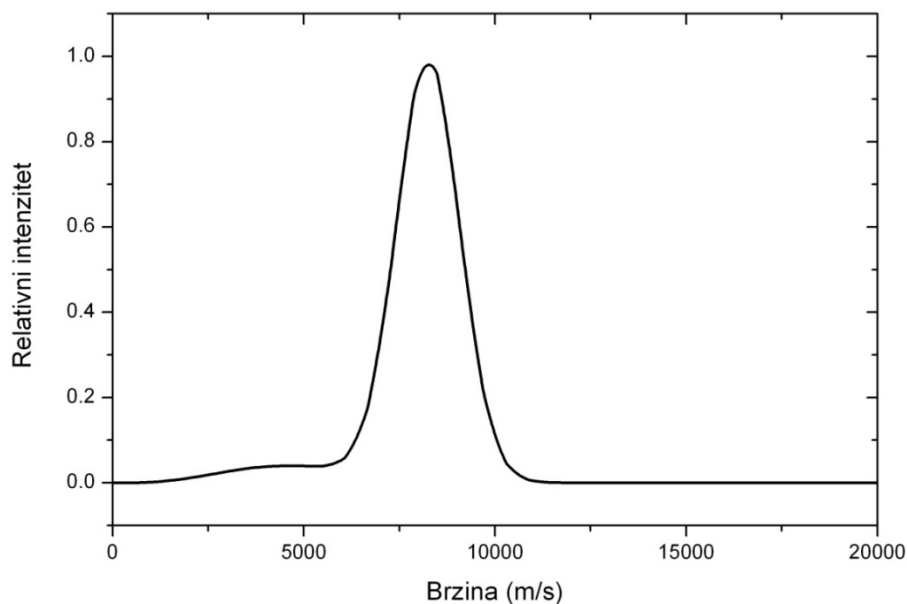
uvjetima kao što su bili i u ovom razmatranju ablacije titana. Svi parametri korišteni u modelu prikazani su u tablici 6.1, dok je oblik *MB2* raspodjele brzina s danim parametrima prikazan na slici 6.4. Vidimo da brža komponenta brzine dominira u takvoj raspodjeli i ima maksimum oko 8000 m/s, te je relativno široka. Spora komponenta vrlo je slabog intenziteta, te s maksimumom oko 4000 m/s. Takva karakteristika ove *MB2* raspodjele ukazuje na činjenicu da ablatirani atomi nastaju direktno na površini mete i kao takvi bivaju detektirani u ablacijskom oblaku. Mogućnost dodatnih procesa stvaranja atoma u ablacijskom oblaku jednostrukom ablacijom od drugih (težih) prekursora kao što su disocijacija, deeksitacija ili rekombinacija biva time bitno smanjena.



Slika 6.3. Usporedba apsorpcijskih poluširina dobivenih modelom (puna linija) i eksperimentom (puni kvadratići). Ablacija je izvedena laserom-2, tokom energije pulsa od 20 J/cm^2 , te repeticijskom stopom od 5 Hz.

Parametri raspodjele brzina	Ostali parametri
MB2 $T_1 = 40\,000\text{ K}$ $T_2 = 4\,000\text{ K}$ $v_{\max} = 20\,000\text{ m/s}$ $v_1 = 0$ $w = 97\%$ $v_2 = 8\,000\text{ m/s}$	Lorentzova prilagodba apsorpcijskih linija Struk laserskog pulsa = 1 mm $\cos^{11}(\theta)$

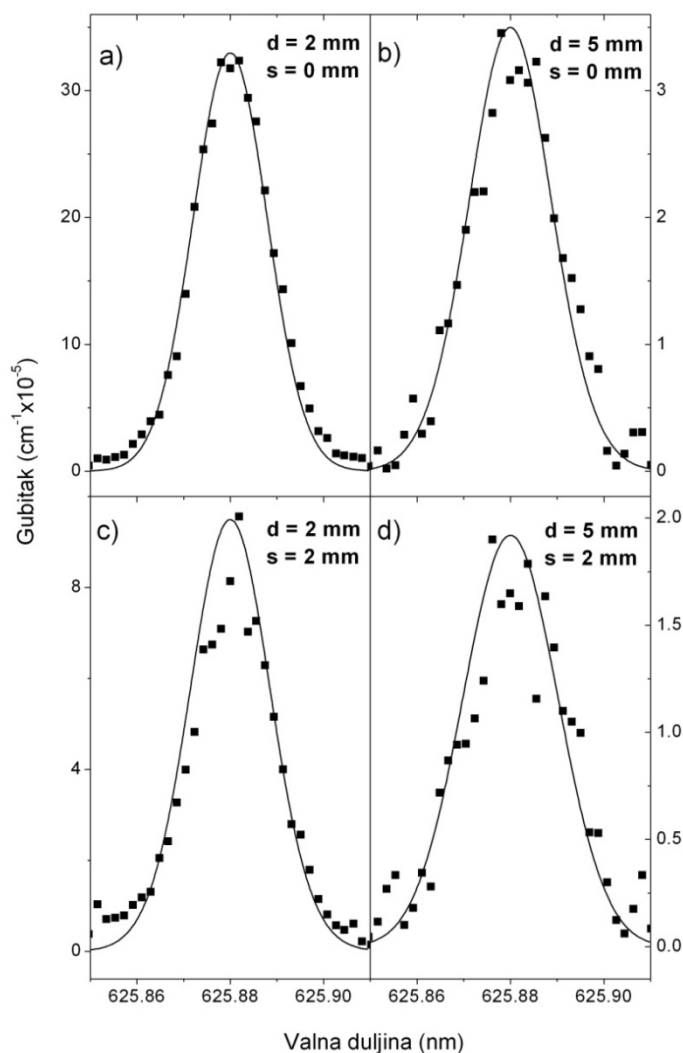
Tablica 6.1. Parametri korišteni u modelu za prilagodbu eksperimentalno dobivenim poluširinama apsorpcijskih linija.



Slika 6.4. MB2 raspodjela brzina za jednostruku ablaciju. Parametri raspodjele dani su u tablici 6.2.

Usporedba profila apsorpcijskih linija dobivenih modelom i eksperimentom na karakterističnim d i s pozicijama dana je na slici 6.5, gdje je prikazana apsorpcijska linija titana oko 625.88 nm. Vremenski prozori korišteni u modelu za računanje linija su (600-900) ns za $d = 2\text{ mm}$ i (900-1200) ns za $d = 5\text{ mm}$. Odgovarajući vremenski prozori korišteni za evaluaciju

eksperimentalnih podataka su (300-600) za $d = 2$ mm i (600-900) ns za $d = 5$ mm. Ostali parametri korišteni u modelu dani su u tablici 6.1. Iz slike 6.5. je vidljivo da prilagodba rezultata modela eksperimentalno dobivenim apsorpcijskim profilima zadovoljavajuća. Na način kako je to opisano u poglavlju 3.1 (pomoću formule (3.13)) iz apsorpcijskih profila izračunate su koncentracije titanovih atoma na danim d i s pozicijama i vremenskim prozorima kao iz slike 6.5. Rezultati su prikazani u tablici 6.2, a odgovaraju koncentracijama titanovih atoma u $4sb^3F$ stanju koje leži 11777 cm^{-1} iznad osnovnog stanja.



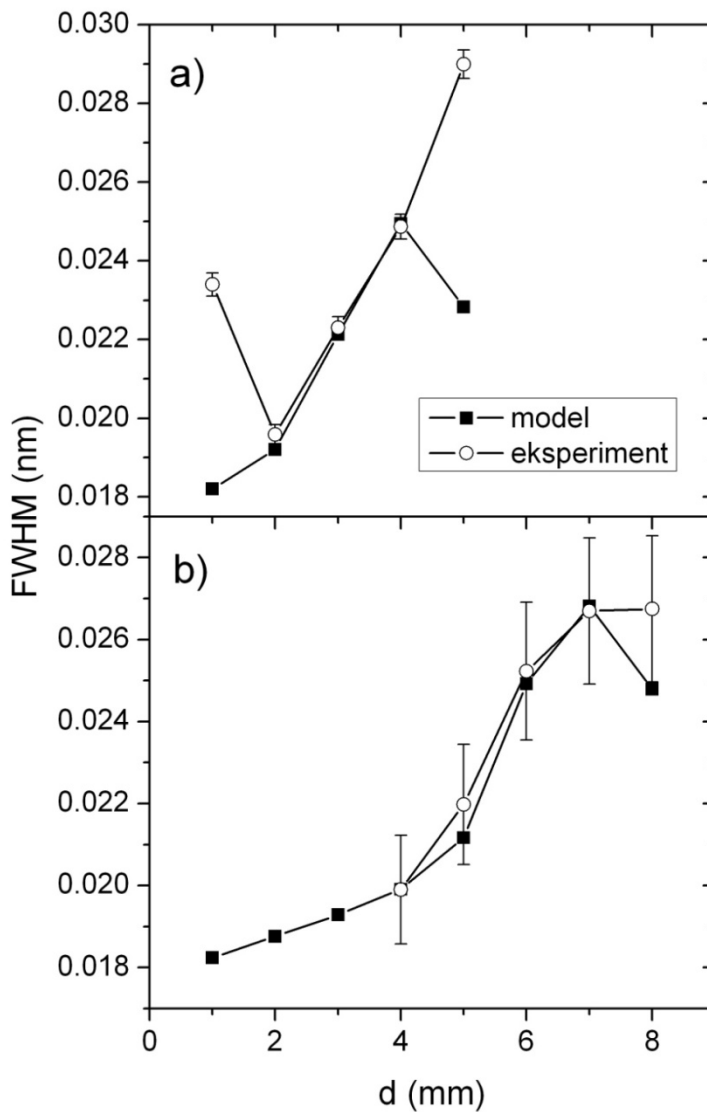
Slika 6.5. Profili apsorpcijskih linija dobiveni eksperimentom (puni kvadratići) i prilagodbom modela na eksperimentalne vrijednosti (puna linija) dobiveni na danim pozicijama d i s . Mjerenje je izvedeno laserom-2.

$d = 2 \text{ mm}, s = 0 \text{ mm}$	$d = 5 \text{ mm}, s = 0 \text{ mm}$	$d = 2 \text{ mm}, s = 2 \text{ mm}$	$d = 5 \text{ mm}, s = 2 \text{ mm}$
$4.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$	$5.6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$	$1.5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$	$3.5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$

Tablica 6.2. *Koncentracije atoma titana na utvrđene eksperimentom na danim d i s pozicijama. Koncentracije odgovaraju koncentracijama atoma titana u $4sb^3F$ stanju u danim vremenskim intervalima.*

Radi konzistentnosti usporedbe modela i eksperimenta, odnosno potvrde parametara korištenih za prilagodbu rezultata modela na eksperimentalne podatke određeno je i kako poluširine apsorpcijskih linija ovise od d parametru (za $s = 0$). Rezultati su prikazani na slici 6.6, a iz nje se također može dobiti potpunija slika dinamike ablacijskog oblaka i mjerenih apsorpcijskih poluširina. Na slici su prikazani rezultati usporedbe modela i eksperimenta za dva slučaja odabira vremenskih prozora i to a) (300-600) ns za evaluaciju eksperimentalnih podataka, (600-900) ns pripadajući vremenski prozor u modelu i b) (900-1200) ns vremenski prozor za evaluaciju eksperimentalnih podataka, (1250-1550) ns vremenski prozor u modelu. Vidimo da su vremenski prozori korišteni za evaluaciju eksperimentalnih podataka isti kao i oni prikazani na slici 6.4 za dvije različite visine d , dok se drugi vremenski prozor korišteni za prilagodbu modela eksperimentalnim podacima razlikuje od onog sa slike 6.5. Također se drugi vremenski prozor u modelu malo razlikuje od onog korištenog u slici 6.3 za $d = 5 \text{ mm}$ i $s = 0 \text{ mm}$ slučaj. Ova razlika u kasnijim vremenskim prozorima pojavila se uslijed određivanja takvog vremenskog prozora koji će dati odgovarajuće rezultate i za ostale d vrijednosti, a ne samo za pojedini slučaj kao što je to bilo za slike 6.3 i 6.5. Unutar istog vremenskog prozora skenirano je više visina d ($s = 0 \text{ mm}$ uvijek) i na osnovu takve evaluacije izvršena je i prilagodba modela na eksperiment. Tako je dobivena slika kako poluširine apsorpcijskih linija ovise o visini d u odnosu na površinu mete unutar istog vremenskog prozora, odnosno slika o dinamici same laserski inducirane plazme u smislu prostorne (ali i vremenske) promjene koncentracije ablatiranih atoma. Vidimo da se model i eksperiment ne slažu na točkama $d = 1 \text{ mm}$ i $d = 5 \text{ mm}$ na slici 6.6 b). To je zbog dva razloga. Prvi je upravo univerzalna prilagodba vremenskog prozora svim visinama. Druga je upravo ta što 1 mm iznad mete i 300 ns nakon laserske ablacije poluširina apsorpcijske linije može biti proširena i drugim mehanizmima širenja, a ne samo Dopplerovim. To je poglavito Starkovo širenje linija zbog prisutnosti veće koncentracije naboja u plazmi u prvim trenucima

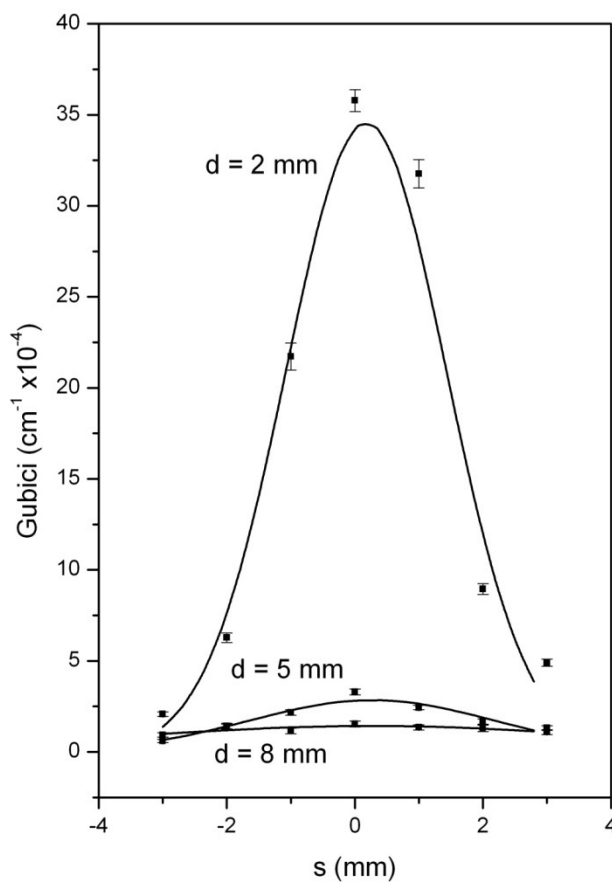
ablacije. Drugi mogući mehanizam širenja je sudarno širenje budući da je laserski inducirana plazma i početku evolucije vruća i gusta pa su i sudari češći. Kasnije u vremenu i prostoru pretpostavljamo da se ona ekspanzijski hladi i širi pravocrtno, pa za slučaj za $d = 5$ mm ova širenja ne vrijede (razlika nastaje samo zbog specifičnosti vremenskog prozora).



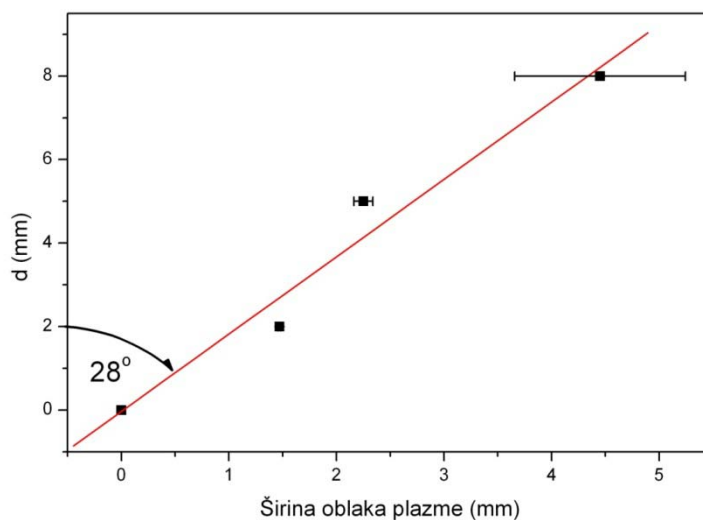
Slika 6.6. Poluširine profila apsorpcijskih linija dobivene eksperimentom (prazni kružići) i prilagodbom modela na eksperimentalne vrijednosti (puni kvadratići) u odnosu na visinu d ($s = 0$ mm) za dva različita vremenska prozora kako je dano u tekstu: a) rani vremenski prozor, b) kasniji vremenski prozor.

Mjerenjem gubitaka rezonatora za različite d i s položaje CRDS tehnikom moguće je odrediti širinu ablacijskog oblaka na nekoj visini d , odnosno kut ablacije α kako je definiran na

slici 4.3. To znači da je ustvari određen parametar l , odnosno duljina apsorpcije na pojedinoj visini, također prikazana na slici 4.3. To je, kao što je pokazano u poglavlju 3, vrlo važan parametar za određivanje koncentracija ablatiranih čestica budući su one obrnuto proporcionalne tom parametru. Budući da laserski inducirana plazma evoluira u prostoru i vremenu, odnosno mijenjaju joj se i oblik i koncentracije bilo ablatiranih, bilo čestica nastalih u ablacijskom oblaku raznim procesima, važno je da se apsorpcijska duljina odredi za pojedine setove prostorno-vremenskih parametara d i $T+\Delta T$. Primjer određivanja kuta ablacije, odnosno duljine apsorpcije prikazan je na slici 6.7. Za dane d i s parametre prikazani su mjereni gubici rezonatora. Prikazani rezultati evaluirani su u sljedećim vremenskim prozorima: (300-600) ns za $d = 2$ mm, (600-900) ns za $d = 5$ mm i (1100-1400) ns za $d = 8$ mm. Poluširina krivulje dobivene su Gaussovom prilagodbom na mjerene vrijednosti gubitaka rezonatora u odnosu na parametar s , i tako za sve tri d pozicije. Tako dobivene poluširine daju širinu ablacijskog oblaka, odnosno duljinu apsorpcije kako je to prikazano na slici 6.8. Iz prilagodbe pravca na rezultate ovisnosti širine ablacijskog oblaka o položaju d za dane vremenske prozore dobiven je kut ablacije koji iznosi 28° . Za ovu prilagodbu uzeta je i točka (0, 0) koja je ustvari pretpostavka modela da se laserski inducirana plazma širi iz jedne točke. Podrobniji rezultati izračunatih duljina apsorpcije za dane parametre dani su u tablici 6.3.



Slika 6.7. Mjereni gubici titana CRDS tehnikom na 625.88 nm u ovisnosti o d i s pozicijama.



Slika 6.8. Širina oblaka plazme za dane d udaljenosti uz pretpostavku da je širina plazme iznosi 0 za $d = 0$. Širina oblaka plazme u svakoj točki d računata je kao poluširina krivulje (Gaussov fit) ovisnosti mjerenog apsorpcijskog koeficijenta o s parametru kao što je prikazano na slici 6.9. Iz danog nagiba pravca moguće je odrediti i kut ablacije koji u ovom slučaju jednostruke laserske ablacije iznosi $28^\circ \pm 3^\circ$.

$d = 0 \text{ mm}$	$l = 0 \text{ mm}$ (pretpostavka)
$d = 2 \text{ mm}$	$l = (2.94 \pm 0.02) \text{ mm}$
$d = 5 \text{ mm}$	$l = (4.5 \pm 0.18) \text{ mm}$
$d = 8 \text{ mm}$	$l = (8.9 \pm 1.6) \text{ mm}$
$\Rightarrow \alpha = 28^\circ \pm 3^\circ$	

Tablica 6.3. Širina oblaka plazme za dane d udaljenosti d uz pretpostavku da širina plazme iznosi 0 kada je $d = 0$ (širenje ablacijskog oblaka iz točke).

6.2. Mjerenje apsorpcije u plazmi induciranoj dvostrukim laserskim pulsom

Kako smo vidjeli u poglavlju 5 i 6.1, CRDS tehnika pogodna je za prostorno-vremensku analizu laserski inducirane plazme. Tako se na osnovu ove tehnike može odrediti ne samo brzine ablatiranih čestica u danim vremenima, nego i njihova prostorno i vremensko ovisna koncentracija. CRDS tehnika primijenjena je i na dvostruku lasersku ablaciju, koja je u odnosu na jednostruku, složenija za prostorno-vremenski opis. Složenija je utoliko što se javljaju dodatno međudjelovanje između plazmenih oblaka induciranih prvim, odnosno drugim laserskim pulsom. Također se javlja i međudjelovanje drugog laserskog pulsa s primarno ablatiranom plazmom. Prilikom prostorno-vremenske analize signala treba biti pažljiv ne bi li se izolirao efekt dvostrukog pulsa i kao takav karakterizirao. Zato su svi rezultati mjerenja koji se odnose na opis efekta dvostruke laserske ablacije uspoređivani s rezultatima mjerenja jednostruke laserske ablacije pod istim eksperimentalnim uvjetima.

Slika 6.9 i 6.10 prikazuje usporedbu karakterističnog apsorpcijskog spektra dobivenog s jednostrukom i dvostrukom laserskom ablacijom. Spektri su snimljeni na dva položaja mete u odnosu na optičku os (različiti d i s parametri). Vrijeme kašnjenja pulseva u dvostrukoj laserskoj ablaciji bilo je $\tau = 1.17 \mu\text{s}$. Rezultati mjerenja prikazuju višestruko pojačanje signala dobivenog dvostrukom laserskom ablacijom u odnosu na jednostruku. Treba razlikovati nekoliko slučajeva pojačanja; pojačanje intenziteta apsorpcijske linije, integrala mjerenog signala (mjerenje gubitaka optičkog rezonatora) i koncentracije ablatiranih čestica. Slika 6.9 prikazuje mjerenja kada optička os prolazi kroz centar ablacijskog oblaka ($s = 0$) na relativno velikoj udaljenosti mete od osi ($d = 1 \text{ cm}$). Kada je optička os bliže meti ($d = 0.4 \text{ cm}$) i kada prolazi kroz kraj ablacijskog oblaka ($s = 2 \text{ mm}$) rezultati mjerenja pokazuju drukčiji karakter, slika 6.10. Naime, u tom slučaju javlja se cijepanje apsorpcijske linije u slučaju dvostruke laserske ablacije. Cijepanje apsorpcijske linije označeno je na slici s $\Delta\lambda$ i ovisi o paralelnoj komponenti brzine ablatiranih čestica.

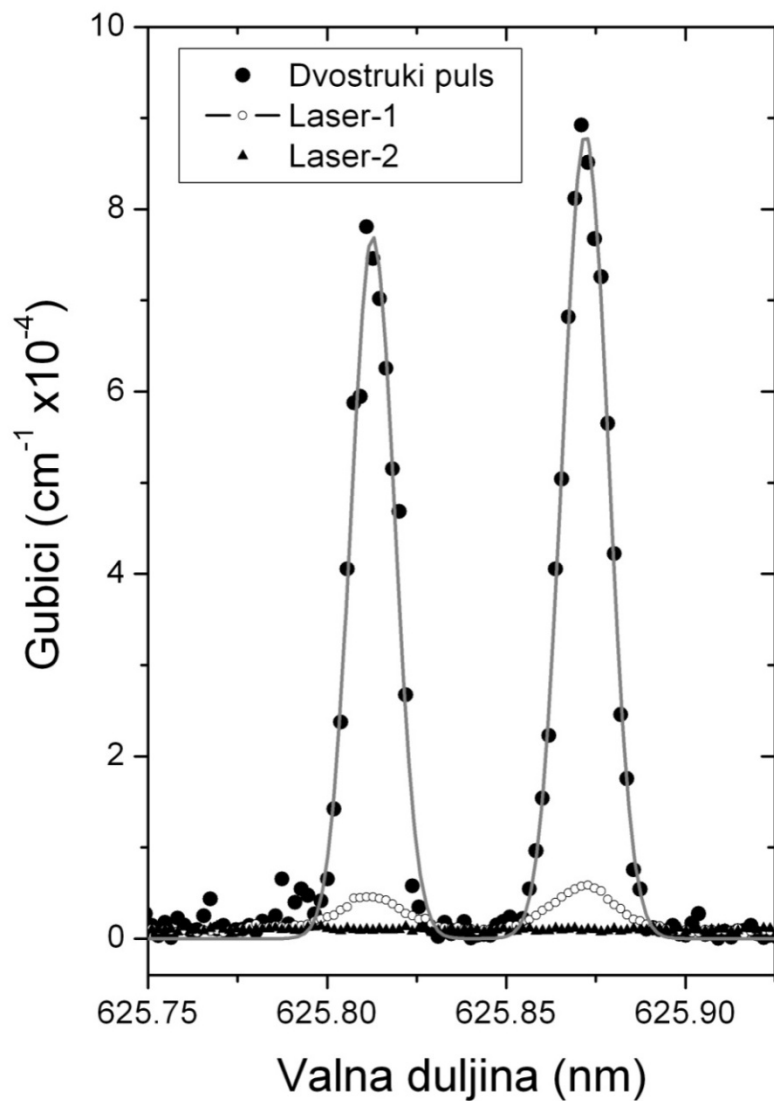
U oba slučaja jednostruke ablacije na slikama 6.9 i 6.10 signal je evaluiran u vremenskom prozoru $T = 200 \text{ ns}$ i $\Delta T = 400 \text{ ns}$, dok je za slučajeve dvostruke laserske ablacije signal evaluiran u vremenskom prozoru $T = 200 \text{ ns}$ i $\Delta T = 100 \text{ ns}$. Manja duljina vremenskog

prozora od 100 ns kod dvostruke laserske ablacije bila je posljedica velike gustoće čestica 200 ns nakon drugog laserskog pulsa pa je i CRDS signal brzo trnuo, odnosno vrijeme poluživota fotona lasera za apsorpciju bilo je kratko. Kod jednostruke laserske ablacije gustoća ablatiranih čestica je manja pa je i CRDS signal sporije trnuo. Vremenski prozor za evaluaciju kod jednostruke laserske ablacije je produžen na 400 ns da se postigne bolja prilagodba pravca na mjerenu valnu formu (da se postigne veći R^2). Stoga je i ovaj aspekt prikazanih rezultata usporedbe jednostruke i dvostruke laserske ablacije treba uzeti u obzir. Koncentracija ablatiranih atoma ne ovisi o duljini trajanja prozora za evaluaciju, nego samo o nagibu izmjerene valne forme unutar vremenskog prozora. Tome u prilog ide i činjenica da je duljina trajanja vremenskog prozora izabrana tako da nagib valne forme unutar njega bude upravo pravac.

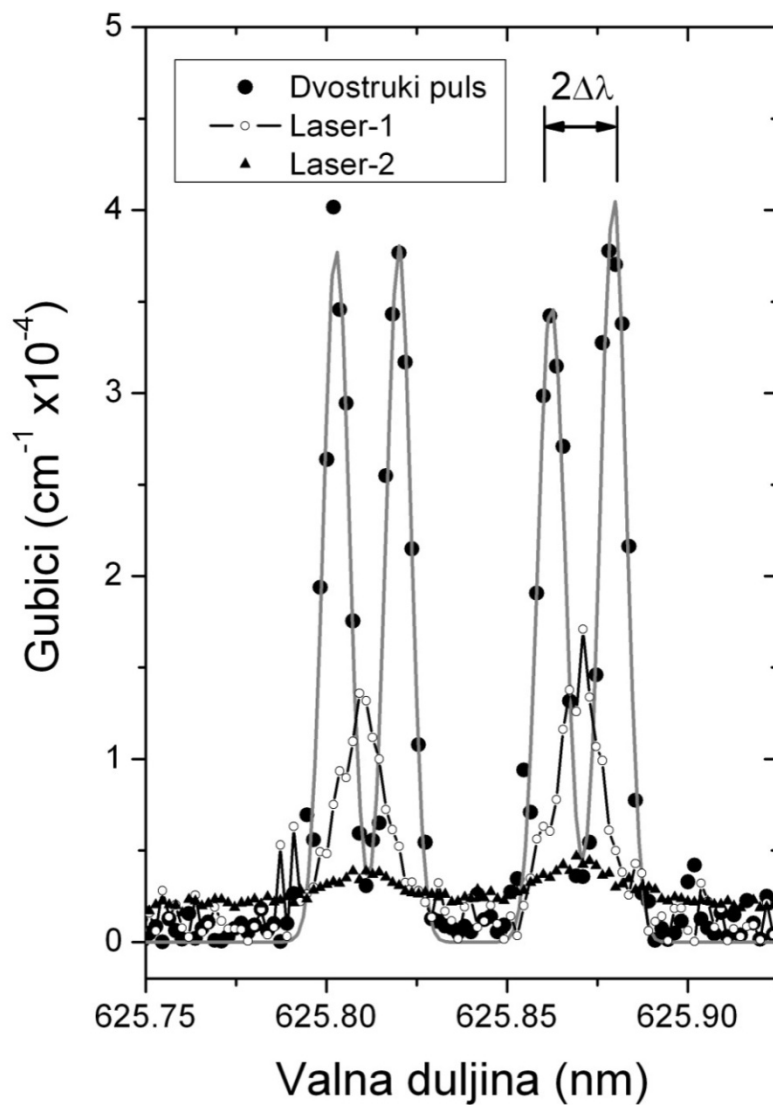
Iz slika 6.9 i 6.10 evidentno je da je mjereni signal postignut dvostrukom laserskom ablacijom mnogo veći nego jednostrukom. U slučaju $s = 0$ i $d = 1$ cm pojačanje intenziteta apsorpcijske linije (gubitaka optičkog rezonatora, $[\text{cm}^{-1}]$) u slučaju dvostruke laserske ablacije je oko 12 puta, dok u slučaju $d = 0.5$ cm i $s = 0.2$ cm pojačanje je 2.5 puta. Ako se integriraju prikazani gubici (integrira se u frekvencijskoj domeni, $[\text{cm}^{-1} \text{ s}^{-1}]$) sa slika 6.9 i 6.10 dobije se da je tako dobiveni signal kod dvostruke laserske ablacije veći 12 ($s = 0$ i $d = 1$ cm), odnosno 2.6 ($s = 0.2$ i $d = 0.5$ cm) puta u usporedbi s jednostrukom ablacijom postignutom s prvim laserom (laser-1). Jednostruka ablacija postignuta s drugim laserom (laser-2) u zadanim vremenskim prozorima i geometrijskim uvjetima ne daje značajan signal. U usporedbi s njom dvostruka laserska ablacija može poslužiti ne samo da poveća apsorpcijski signal, nego da ga i inducira i za one eksperimentalne uvjete kada je taj signal nemoguće dobiti samo s jednostrukom ablacijom laserom-2. Također je važno napomenuti da je i omjer između signala i šuma (S/N) kod dvostruke laserske ablacije mnogo veći nego kod jednostruke. Povećanje omjera signala (gubitaka optičkog rezonatora) i šuma iznosi 10, odnosno 2.6 puta kod dvostruke laserske ablacije za $s = 0$ i $d = 1$ cm, odnosno $s = 0.2$ i $d = 0.5$ cm, redom. To omogućava mnogo reproducibilnija mjerenja i pospješuje samu detekciju i razlučivanje mjerenog signala, te primjereniju evaluaciju dobivenih podataka.

Koncentracije ablatiranih atoma titana u stanju $^3F_{J=3,4}$ računate su na način kako je to opisano u poglavlju 3 (pomoću formule (3.13)) iz rezultata (apsorpcijskih linija) prikazanih na slikama 6.9 i 6.10. Pojačanje koncentracija dvostrukom laserskom ablacijom u odnosu na

jednostruku ne reflektira ono pojačanje koje je postignuto usporedbom integrala gubitaka po frekvencijama za dane prostorne i geometrijske uvjete. Naime, kod dvostruke laserske ablacije prostorna veličina plazme je mnogo veća što rezultira i većim apsorpcijskom putem l za puls dye lasera CRDS spektroskopije. Budući da se koncentracija skalira upravo obrnuto proporcionalno s apsorpcijskim putem, tada će efekt skaliranja dolaziti više do izražaja kod računatih koncentracija ablatiranih atoma dvostrukom ablacijom. Apsorpcijski put veći je otprilike 5-6 puta kod dvostruke laserske ablacije. To je ujedno i razlog zašto je koncentracija ablatiranih atoma titana manja za dvostruku nego za jednostruku lasersku ablaciju kada je $d = 0.5$ cm i $s = 0.2$ cm iako intenzitet odnosno integral gubitaka daju pojačanje od 2.5 odnosno 2.6 puta. Do ovakvih rezultata dolazimo iz činjenice da je apsorpcijski put računat na osnovu pretpostavke da je širenje ablatiranih čestica pravocrtno i da ono počinje iz jedne točke na površini mete. Ova aproksimacija točkastog izvora laserski inducirane plazme vrijedi za veće visine d , dok za manje visine treba uzeti u obzir da se plazmeni oblak širi s određene površine zahvaćene laserskim pulsom pa je moguće da se na manjim udaljenostima mete od optičke osi apsorpcijski put za jednostruku i dvostruku lasersku ablaciju puno ne razlikuje. Apsorpcijski put za jednostruku lasersku ablaciju dan je na slici 6.8 odnosno u tablici 6.3 za dane eksperimentalne uvjete, dok je za dvostruku lasersku ablaciju računat kako će to biti opisano kasnije u ovom poglavlju. Ukupnost pojačanja signala kod dvostruke i jednostruke laserske ablacije dan je u tablici 6.4, a prikazani rezultati odnose se na mjerenja i eksperimentalne uvjete iz slika 6.9 i 6.10. Uzeto je u obzir pojačanje intenziteta apsorpcijskih linija, integrala gubitaka po frekvencijama, te koncentracija ablatiranih atoma titana u navedenim atomskim stanjima. Prikazani su i omjer signala i šuma i duljina apsorpcijskog puta za jednostruku, odnosno dvostruku lasersku ablaciju.



Slika 6.9. Usporedba apsorpcijskih profila nastalih jednostrukom i dvostrukom laserskom ablacijom titana u vakuumu. Vrijeme kašnjenja laserskih pulseva u dvostrukoj ablaciji bilo je $\tau = 1.17 \mu\text{s}$. Vremenski prozor za evaluaciju mjerenja bio je $T = 200 \text{ ns}$ i $\Delta T = 400 \text{ ns}$ za jednostruku i $T = 200 \text{ ns}$ i $\Delta T = 100 \text{ ns}$ za dvostruku lasersku ablaciju. Geometrijski parametri bili su $s = 0$ (optička os prolazi kroz centar ablacijskog oblaka) i $d = 1 \text{ cm}$. Siva linija predstavlja Gaussovu prilagodbu i služi za bolji pregled prikazanih podataka.

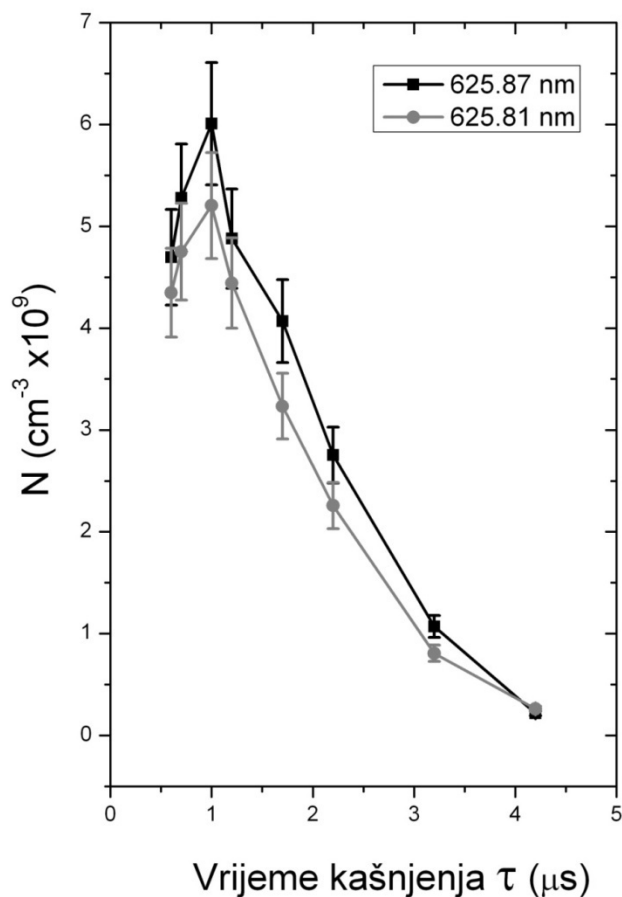


Slika 6.10. Kao uz sliku 6.9, samo što su geometrijski parametri bili: $s = 2\text{ mm}$ (optička os prolazi izvan centra ablacijskog oblaka) i $d = 0.4\text{ cm}$.

	l [cm]	S/N	Intenzitet [$\text{cm}^{-1} \times 10^{-4}$]			Integral gubitaka [$\text{cm}^{-1} \text{s}^{-1} \times 10^7$]			Koncentracija [$\text{cm}^{-3} \times 10^{10}$]		
			L	D	Ukupno	L	D	Ukupno	L	D	Ukupno
a)											
Dvostruka LA	5	50	7.9	9		1.1	0.9		1.1	1	
Jednostruka LA (laser1)	1.1	5	0.5	0.6		0.08	0.09		0.31	0.48	
Pojaćanje		10	16	15	16	14	10	12	3.5	2.1	2.8
b)											
Dvostruka LA	2.5	31	3.8	3.7		0.52	0.53		0.52	0.6	
Jednostruka LA (laser1)	0.45	12	1.4	1.7		0.19	0.21		0.78	1.3	
Pojaćanje		2.6	2.7	2.2	2.5	2.7	2.5	2.6	0.7	0.5	0.6

Tablica 6.4. Usporedba mjerenih i izračunatih rezultata dobivenih jednostrukom i dvostrukom laserskom ablacijom titana u vakuumu. l označava apsorpcijsku duljinu, a S/N omjer mjenog signala i šuma. Oznake L i D označavaju mjerene apsorpcijske linije titana na 625.81 i 625.87 nm („lijeva“, $J=3 \rightarrow 4$ i „desna“, $J=4 \rightarrow 5$ linija u spektru). Koncentracija je dana za atome titana u $^3F_{J=3,4}$ stanju. Prikazani rezultati dobiveni su iz mjerenja vezanih uz sliku a) 6.9 ($d = 1 \text{ cm}$, $s = 0$) i b) 6.10 ($d = 0.5 \text{ cm}$, $s = 0.2 \text{ cm}$).

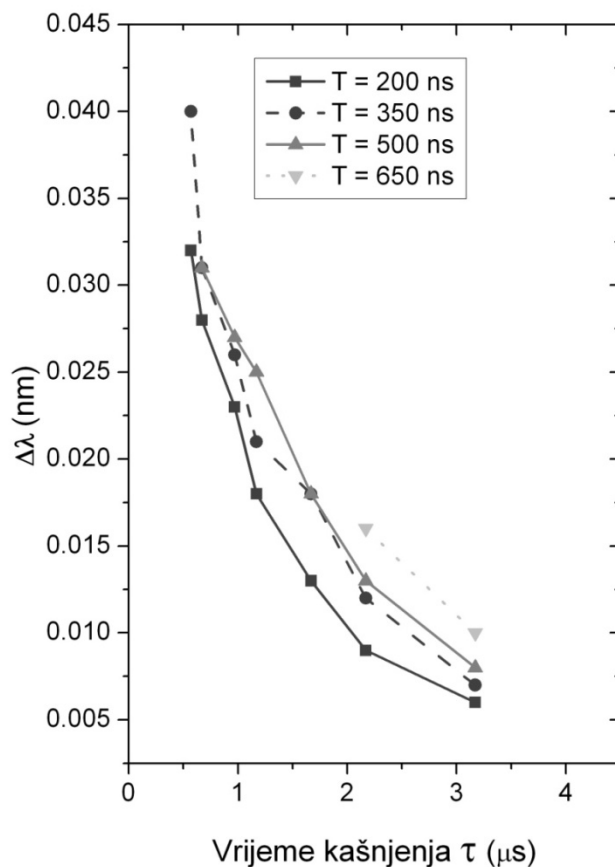
Mnogi parametri plazme inducirane dvostrukom laserskom ablacijom ovise upravo o vremenu kašnjenja između dva pulsa τ . Tako je na slikama 6.11 i 6.12 prikazana ovisnost koncentracije ablatiranih čestica, te iznosa cijepanja apsorpcijske linije $\Delta\lambda$ o vremenu kašnjenja τ . Jedna od ključnih prednosti dvostruke laserske ablacije u odnosu na ablaciju s jednim pulsom je upravo povećanje ablacijske stope (*engl.* ablation rate) odnosno povećanje koncentracije ablatiranih čestica u ablacijskom oblaku. No, stopa ablacije ovisi o vremenu kašnjenja budući da se drugi puls za ablaciju dijelom zasjenjuje na plazmi stvorenoj s prvim pulsom. S druge strane, da se pospješi stopa ablacije, drugi laserski puls mora pasti na metu kojoj je smanjen prag za ablaciju prvim pulsom. Zbog te međuigre, a da bi se postigao optimalan signal, vrijeme kašnjenja između pulseva mora biti pravilno izabrano. Koncentracije su računate po formuli 3.13 iz mjerenih profila apsorpcijskih linija izmjerenih na $d = 0.5 \text{ cm}$ i $s = 0.2 \text{ cm}$ [196, 198]. Izmjereni profili apsorpcijskih linija bili su cijepani kao na slici 6.10. Vremenski prozor za evaluaciju bio je $T = 200 \text{ ns}$ i $\Delta T = 100 \text{ ns}$. Kako se vidi sa slike 6.11 maksimum koncentracije ablatiranih atoma titana u energetskim stanju $^3F_{J=3,4}$ postiže se kada je $\tau = 1 \mu\text{s}$.



Slika 6.11. Koncentracija ablatiranih atoma titana u stanju $^3F_{J=3}$ (sivi kružići) i $^3F_{J=3}$ (crni kvadratići) u ovisnosti o vremenu kašnjenja laserskih pulseva za ablaciju τ . Vremenski prozor bio je $T = 200$ ns i $\Delta T = 200$ ns. Spektri su snimljeni na $d = 0.5$ cm i $s = 0.2$ cm.

Na slici 6.12 prikazana je ovisnost iznosa cijepanja apsorpcijskih linija $\Delta\lambda$ definiranog na slici 6.10 i vremena kašnjenja između laserskih pulseva τ . Rezultati su prikazani u ukupno 4 točke evaluacije na svakom pojedinom τ , te prikazuju srednju vrijednost iznosa cijepanja apsorpcijskih linija na 625.81 i 625.87 nm. Parametri vremenske evaluacije bili su $T = 200, 350, 500$ i 650 ns s vremenom trajanja svakog prozora $\Delta T = 150$ ns. Geometrijski uvjeti isti su kao i na slici 6.13 kada je postignuta najveća koncentracija ablatiranih atoma titana za $\tau = 1$ μs . Ovisnost $\Delta\lambda$ o τ nema maksimuma, naime ona monotonno opada s povećanjem vremena kašnjenja. To pak znači da je paralelna komponenta brzine veća za manji τ što ima važnu ulogu za određivanje oblika ablacijskog oblaka za pojedine eksperimentalne parametre. Što je veći τ to će ablacijski oblak poprimiti oblik sličniji ablaciji s jednim laserskim pulsom, što je samo po sebi konzistentno.

Drugi trend koji $\Delta\lambda$ pokazuje je lagani rast s kasnijim vremenskim prozorima na pojedinim τ . Dakle, paralelna komponenta brzine veća je u kasnijim vremenskim prozorima na pojedinim τ . To je važno za određivanje evolucije ablacijskog oblaka, ali i za biranje takvih parametara vremenskih prozora za optimiziranje mjerenja.



Slika 6.12. Srednja vrijednost iznosa cijepanja apsorpcijskih linija ablatiranih atoma titana u stanju $^3F_{J=3,4}$ u ovisnosti o vremenu kašnjenja laserskih pulseva za ablaciju τ , te vremenskih prozora za evaluaciju. Vremenski prozori bili su $T = 200, 350, 500, 650$ ns i $\Delta T = 150$ ns. Spektri su snimljeni na $d = 0.5$ cm i $s = 0.2$ cm.

Uz pomoć CRDS tehnike moguće je izmjeriti okomitu komponentu brzine najbržih ablatiranih čestica mjereći vrijeme njihova dolaska do optičke osi u ovisnosti o udaljenosti osi od površine mete [197]. Vrijeme dolaska t_d određuje se iz točke promjene nagiba valne forme u odnosu na nagib valne forme za prazni rezonator. Vrijeme dolaska označeno je na valnoj formi na slici 4.4 gdje je dan i detaljniji opis mjerenja. Slika 6.13 prikazuje ovisnost vremena dolaska o udaljenosti mete od optičke osi za atome titana ablatirane u vakuumu jednostrukom, odnosno

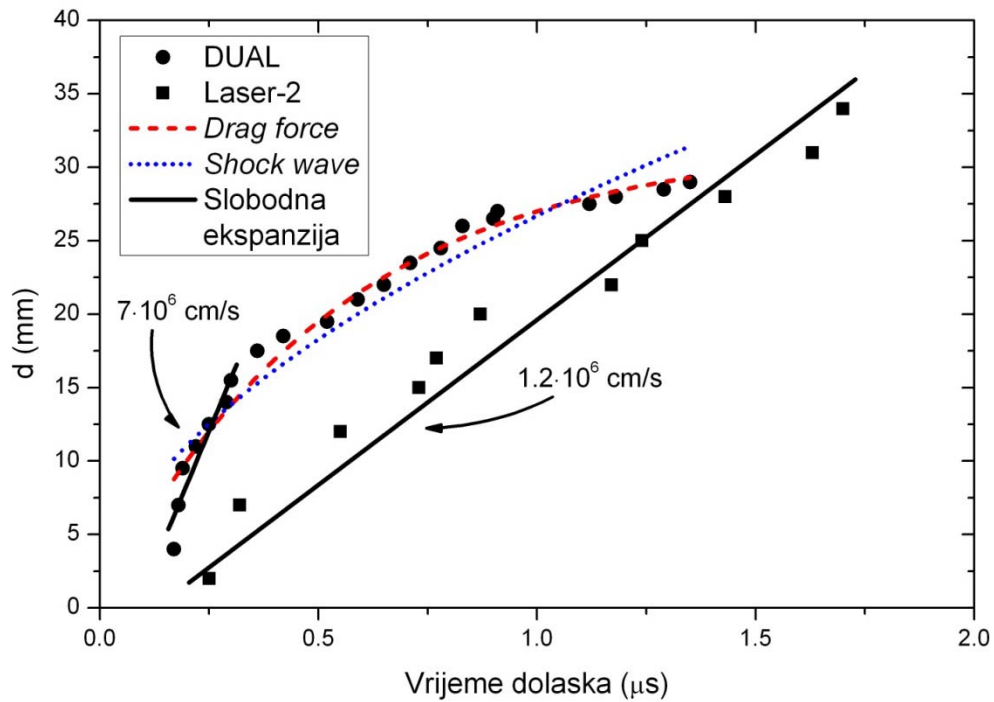
dvostrukom laserskom ablacijom. Iz nagiba danih pravaca određena je i njihova okomita komponenta brzine za dva režima ablacije. Kod dvostruke laserske ablacije vrijeme kašnjenja pulseva τ bilo je 1 μ s. Rezultati za jednostruku lasersku ablaciju dobiveni su laserom-2. Kao što se vidi iz slike 6.13, rezultati prikazuju linearnu ovisnost prijeđenog puta o vremenu kod jednostruke laserske ablacije što i jest karakteristika širenja ablacijskog oblaka u vakuumu [7]. To ukazuje na slobodno širenje laserski inducirane plazme u vakuumu, sve do mjerenih 3 cm udaljenosti mete od optičke osi. Izračunata okomita komponenta brzine za jednostruku lasersku ablaciju iznosi $1.2 \cdot 10^6$ cm/s. Kod dvostruke laserske ablacije razlikujemo dva područja ovisnosti prijeđenog puta o vremenu. U prvom dijelu (do otprilike $d = 1.5$ cm) vidimo da je dana ovisnost pravac i to puno strmiji u odnosu na slučaj jednostruke laserske ablacije. Iz nagiba tog pravca slijedi da je okomita komponenta brzine $7 \cdot 10^6$ cm/s, što je oko 6 puta veća brzina nego kod jednostruke laserske ablacije. Slični rezultati postignuti su i u eksperimentima laserske ablacije na zraku [121]. Nakon što je oblak plazme iniciran dvostrukim laserskim pulsom prešao određeni put (u ovom slučaju 1.5 cm) vidimo da se prijeđeni put s vremenom postupno smanjuje i ta ovisnost nije više linearna. Dakle, u početku laserske ablacije plazma se puno brže širi dvostrukom ablacijom, te oblak plazme značajno naraste. Nakon nekog vremena brzina ablacijskog oblaka opadne. Razlog tome je što prilikom dvostruke laserske ablacije sekundarno ablatirane čestice gube energiju sudarajući se s sporim, primarno ablatiranim česticama. Tako dolazi do nestabilnosti u širenju oblaka plazme. Stoga na većim udaljenostima i kasnijim vremenima dinamika plazme dobivene dvostrukom laserskom ablacijom postaje slična dinamici plazme dobivene jednostrukom ablacijom. No, bitna značajka je u tome što primarno ablatirana plazma zapravo predstavlja tlak za sekundarnu plazmu, te se daljnje širenje ablacijskog oblaka može opisati tzv. *drag force* ili *shock wave* modelima [66]. Tako je *shock wave* model dan s:

$$d = \xi_0 \cdot (E/\rho_0)^m \cdot t^n \quad (6.1)$$

gdje je d prijeđeni put, ξ_0 je konstanta koja ovisi o specifičnoj toplini materijala, E je energija koja se oslobodi u pozadinskom plinu gustoće ρ_0 . *Drag force* model dan je s:

$$d = d_0 \cdot (1 - e^{-\beta \cdot t}) \quad (6.2)$$

gdje je d_0 najveća dimenzija plazmenog oblaka koju on može doseći, β je koeficijent usporavanja.

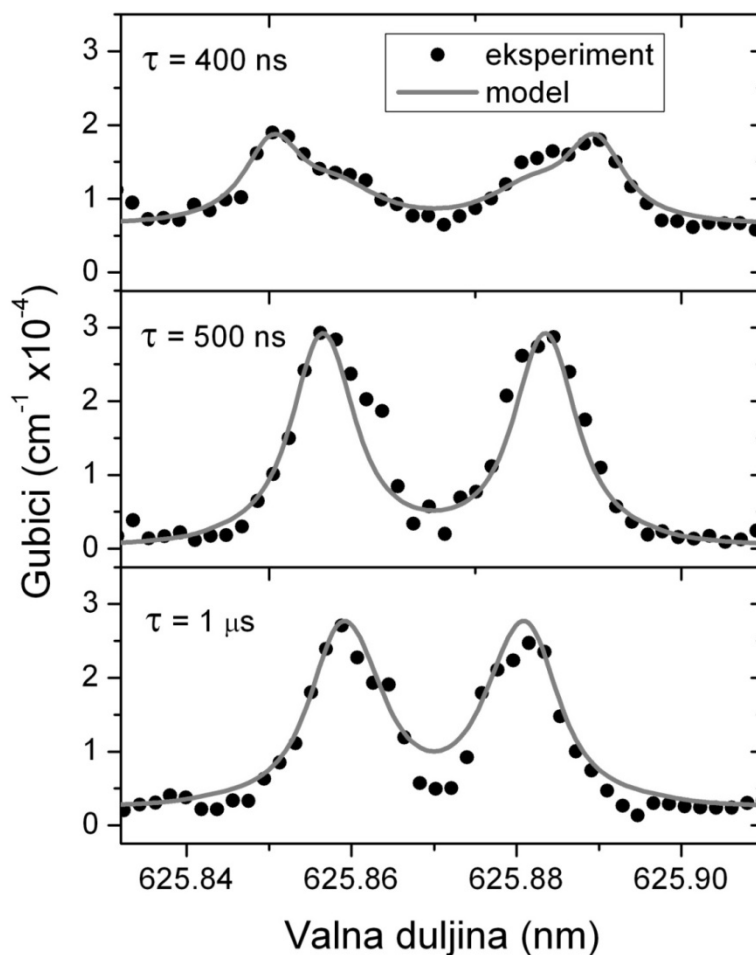


Slika 6.13. Vrijeme dolaska najbržih atoma titana ablatiranih u vakuumu u odnosu na udaljenost mete od optičke osi d u slučaju jednostruke i dvostruke laserske ablacije. Vrijeme kašnjenja laserskih pulseva u dvostrukoj laserskoj ablaciji bilo je $\tau = 1 \mu\text{s}$. Dane su okomite komponente brzina $v_{\perp}$ za oba slučaja laserske ablacije.

Prilagodba modela (6.1) i (6.2) prikazana je na slici 6.13. Prilagodba je dana za drugi dio ovisnosti prijednog puta o vremenu za slučaj dvostruke ablacije. Vidi se da *drag force* model više odgovara danoj ovisnosti s $R^2=0.97$, dok je za *shock wave* $R^2=0.92$. Iz parametara prilagodbe (6.2) slijedi da je $d_0 = 3.1 \text{ cm}$. Općenito vrijedi da prilagodba (6.1) daje bolje rezultate za manje tlakove pozadinskog plina, dok (6.2) za veće, ali i za kasnija vremena evolucije ablacijskog oblaka. Točka u kojoj dolazi do promjene načina širenja ablacijskog oblaka iz

slobodnog u širenje opisano *drag force* modelom pri dvostrukoj ablaciji je $d = 1.5$ cm. To je otprilike ona točka koju dosegnu čestice ablatirane prvim pulsom (s brzinom od $1.2 \cdot 10^6$ cm/s u vremenu od 1 μ s).

Slika 6.14 prikazuje ovisnost eksperimentalnih apsorpcijskih profila dobivenih dvostrukom laserskom ablacijom za tri vrijednosti kašnjenja laserskih pulseva $\tau = 400$ ns, 500 ns i 1 μ s.

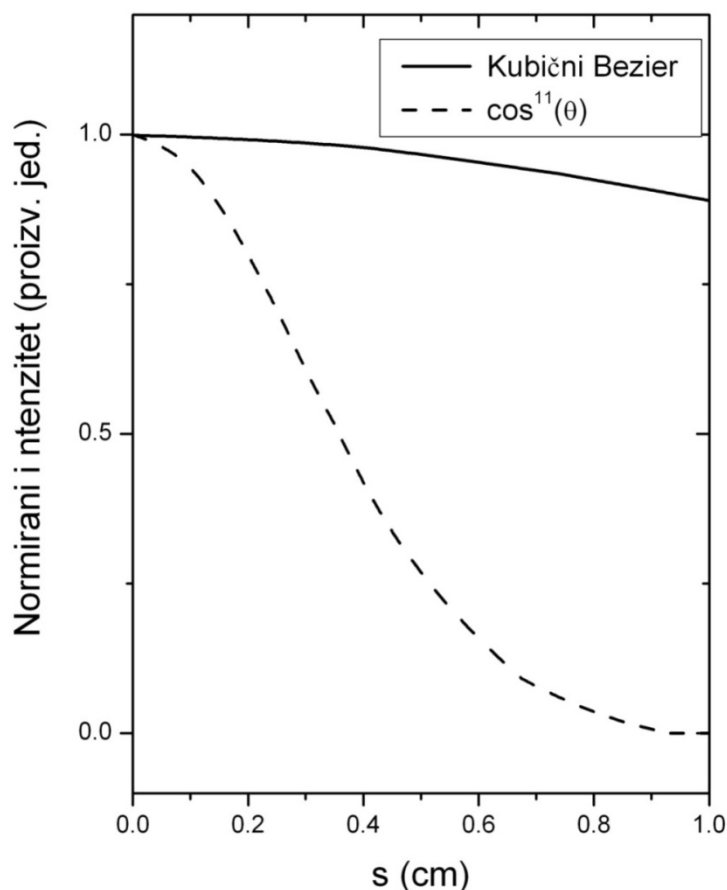


Slika 6.14. Usporedba eksperimentalnih i rezultata prilagodbe konvolucije modela apsorpcijskih profila dobivenih za tri vremena kašnjenja laserskih pulseva $\tau = 400$ ns, 500 ns i 1 μ s na $d = 0.4$ cm i $s = 0$. Vremenski prozori za evaluaciju bili su $T = 200$ ns i $\Delta T = 200$ ns.

Dana je usporedba s rezultatima konvolucije apsorpcijskih linija modela. Spektri su snimljeni na $d = 0.4$ cm i $s = 0$ i bili su rascijepljeni oko centralne valne duljine na 625.87 nm.

Vremenski prozori za evaluaciju bili su $T = 200$ ns i $\Delta T = 200$ ns za sva tri slučaja τ prikazana na slici 6.14. Iz slike se vidi da je iznos cijepanja apsorpcijskih linija $\Delta\lambda$ najveći za najmanje vrijeme kašnjenja τ . To pak implicira da je paralelna komponenta brzine ablatiranih čestica najveća za najkraća vremena kašnjenja τ kao što je bio i rezultat vezan uz sliku 6.12.

Već je pokazano da na osnovu prilagodbe modela na eksperimentalne apsorpcijske profile kao dobra funkcija gustoće ablacijskog oblaka u jednostrukoj laserskoj ablaciji titana u vakuumu služi $\cos^{11}(\theta)$. No, kao što smo već vidjeli iz dosadašnjih rezultata ablacijski oblak induciran dvostrukom laserskom ablacijom mnogo je širi nego onaj dobiven jednostrukom. Stoga treba i odrediti adekvatnu funkciju koja će opisivati prostornu gustoću takvoga oblaka. Smanjivajući eksponent n funkciji $\cos^n(\theta)$, funkcija gustoće postaje sve šira, no nedovoljno da opiše prostornu raspodjelu gustoće plazmenog oblaka dobivenog dvostrukom ablacijom. Da bi se opisala funkcija gustoće plazmenog oblaka dobivenog dvostrukom ablacijom korištena je *kubna Bézierova* funkcija definirana u poglavlju 5. Odnosno, korištenjem navedene funkcije, prilagodba konvolucije modela na eksperimentalne apsorpcijske profile davala je najbolje rezultate. Normirane funkcije gustoće (*kubni Bézier* za dvostruku, odnosno $\cos^{11}(\theta)$ za jednostruku lasersku ablaciju) u odnosu na lateralnu udaljenost optičke osi od centra ablacije s prikazane su na slici 6.15. Udaljenost mete od optičke osi d bila je 1 cm. Iz dane ovisnosti može se odrediti poluširina dane funkcije gustoće koja po pretpostavci odgovara širini ablacijskog oblaka, odnosno duljini apsorpcijskog puta l . Dobije se da je $l = 0.8$ cm za jednostruku, odnosno $l = 5$ cm za dvostruku ablaciju. Na osnovu dane visine d i dobivene širine ablacijskog oblaka može se odrediti i kut izbačaja čestica za ova dva slučaja; on iznosi 22° za jednostruku odnosno 68° za dvostruku lasersku ablaciju kao što je i označeno na slici 4.3. Ponovno se kao rezultat dobije da je ablacijski oblak dobiven dvostrukom laserskom ablacijom značajno širi nego ablacijski oblak dobiven jednostrukom.

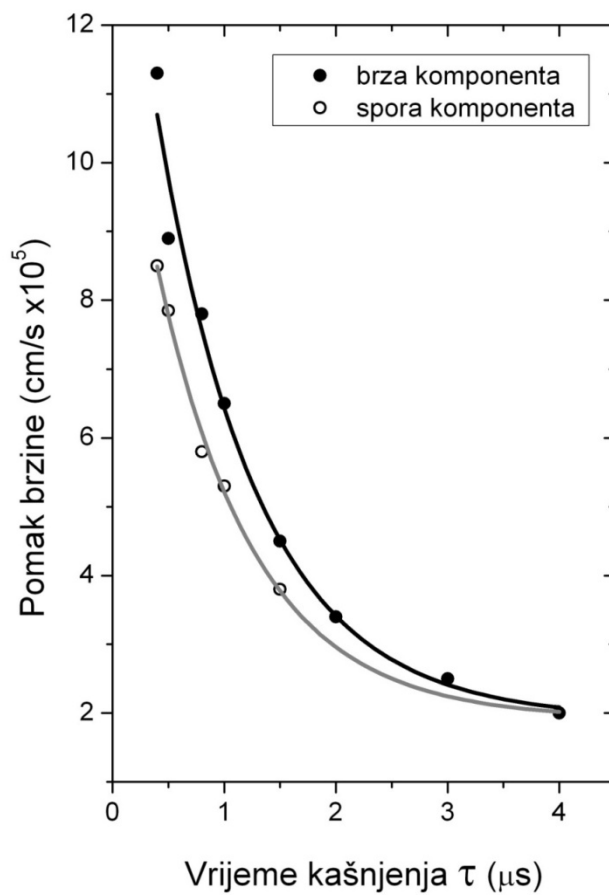


Slika 6.15. Funkcije gustoće ablacijskih oblaka dobivenih jednostrukom ($\cos^{11}(\theta)$) i dvostrukom (kubni Bézier) laserskom ablacijom dobivene kao najbolja prilagodba rezultata modela na eksperimentalne apsorpcijske profile.

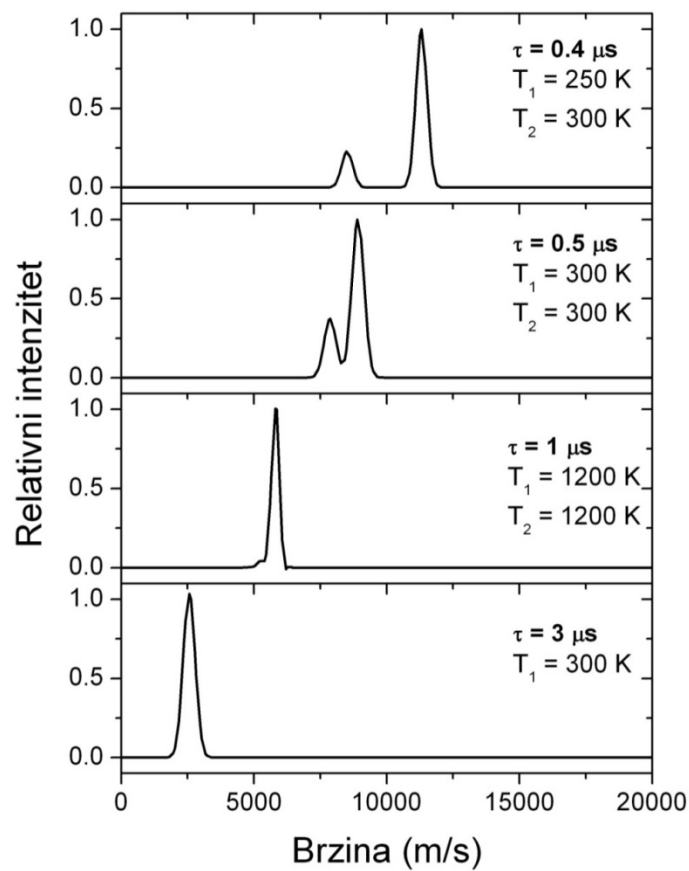
Kod prilagodbe modela na eksperimentalne podatke kao glavni parametar dolazi raspodjela brzina. Stoga je odabir *MB2* raspodjele bio krucijalan za prilagodbu prikazanu na slici 6.14 gdje su apsorpcijske linije bile rascijepljene. Odabir *MB2* raspodjele bio je posebno važan za opisivanje unutarnjeg dijela rascijepa apsorpcijske linije; između maksimuma oko centralne valne duljine. No, kao i drugi parametri i pomaci brzina *MB2* raspodjele ovise o vremenu kašnjenja τ laserskih pulseva za ablaciju. Ovisnost pomaka brzina v_1 i v_2 o τ prikazana je na slici 6.16. Za manja τ (do 1.5 μ s) težinski udio w prve komponente u *MB2* raspodjeli bio je 35%. Mijenjanjem temperatura T_1 i T_2 u *MB2* raspodjeli nije davalo značajnije promjene u rezultatima. To je pak posljedica CRDS načina snimanja spektara. Naime, pomoću CRDS tehnike spektar se snima samo iz određenog dijela ablacijskog oblaka, onog koji siječe optičku os, definiranog strukom dye laserskog pulsa i duljinom apsorpcijskog puta l . Nadalje, prikazani spektri su

posljedica evaluacije valnih formi u određenom vremenskom prozoru. Stoga parametar temperatura T_1 i T_2 određen modelom ne predstavlja odraz realnih temperatura, budući da CRDS tehnikom dobivamo prostorno-vremensko lokaliziranu spektralnu informaciju. Za potpunije određivanje temperatura brzinske raspodjele trebalo bi ablacijski oblak skenirati u mnogim prostornim d i s točkama, te podatke evaluirati u mnogo T i ΔT vremenskih prozora. Iz slike 6.18 vidimo da pomaci brzina mogu biti i do 6 puta veći za manja vremena kašnjenja, nego za veća. Budući da su pomaci brzina na neki način refleksija procesa nastanka atoma titana u ablacijskom oblaku vrlo je važno odrediti njihovu ovisnost o τ . Iz slike 6.16 također vidimo da se za veliki τ pomaci brzina v_1 i v_2 asimptotski približavaju.

Na slici 6.16 vidi se kako oblik *MB2* raspodjele brzina ovisi o vremenu kašnjenja τ . Rezultati prikazuju raspodjele vezane uz sliku 6.16. Za dana vremena kašnjenja dane su i temperature raspodjele koje su na sobnoj temperaturi, osim za $\tau = 1 \mu\text{s}$ kada obe iznose 1200 K. Do razlike dolazi zbog već navedene karakteristike CRDS snimanja spektara (prostorno-vremensko ograničene). Iz slike 6.17 također je indikativno kako se pomaci brzina međusobno približavaju s porastom vremena kašnjenja τ , te se istovremeno njihov iznos smanjuje.



Slika 6.16. Pomaci brzina MB2 raspodjele brzina u dobivene iz modela prilagodbom konvolucije na mjerene apsorpcijske profile u ovisnosti o vremenu kašnjenja τ . Prikazane su brza (v_1) i spora (v_2) komponenta pomaknutih brzina u MB2 raspodjeli.

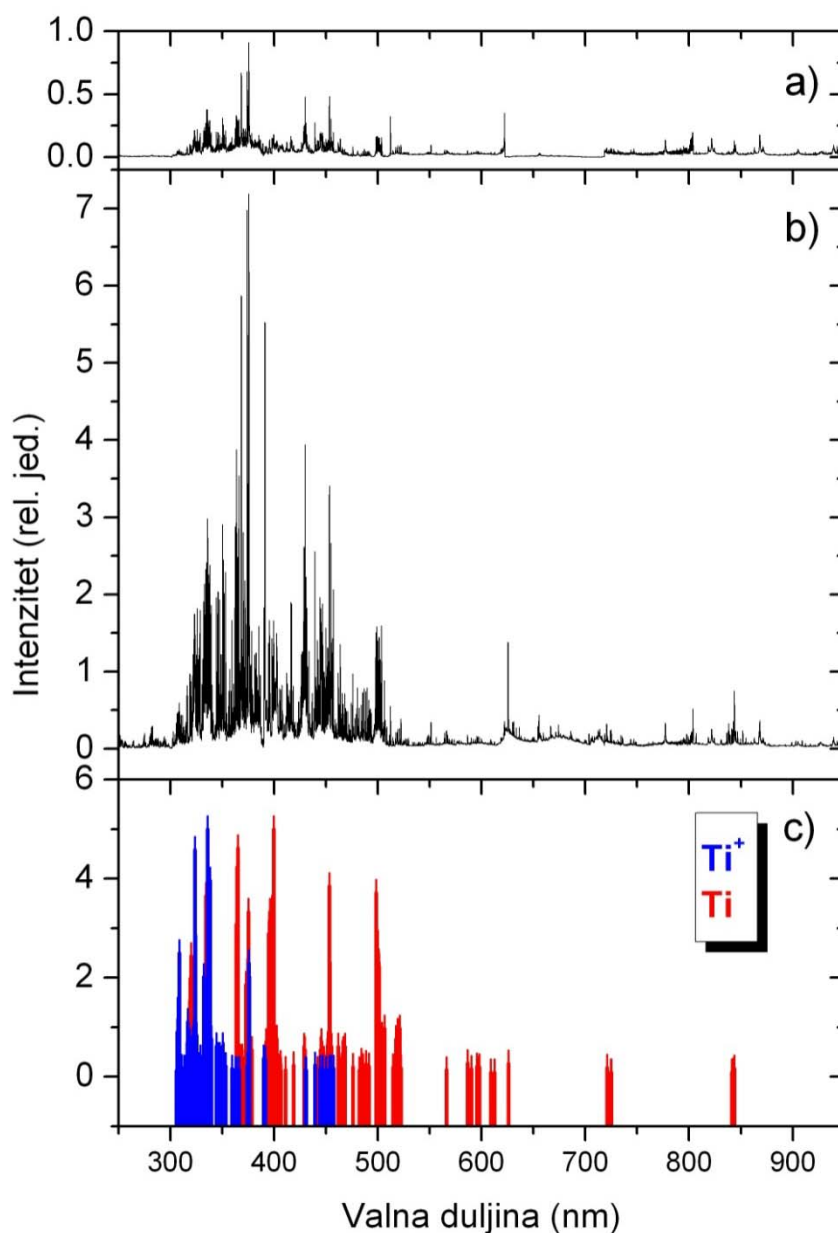


Slika 6.17. Oblici MB2 raspodjele brzina za dana vremena kašnjenja dobivene modelom. Dane su i temperature raspodjele T_1 i T_2 . Vidi se da se brža i sporija komponenta brzine pomaka v_1 i v_2 međusobno približavaju kako se τ povećava.

6.3. Mjerenje emisije u plazmi induciranoj dvostrukim laserskim pulsom

U poglavljima 6.1 i 6.2 opisana je prostorno-vremenska evolucija laserski inducirane plazme titana u vakuumu apsorpcijskom CRDS tehnikom. Ova tehnika je visokoreflektivnim zrcalima ograničena na relativno uski dio spektra (desetak nanometara). Dostupna zrcala bila su visokoreflektivna oko 625 nm što je omogućavalo mjerenje apsorpcijskih prijelaza samo neutralnih atoma titana u laserski induciranoj plazmi, budući da u tom dijelu spektra nema ionskih linija. No, uz pomoć emisijske tehnike bilo je moguće mjeriti emisiju i ionskih linija u ultraljubičastom području oko 350 nm, kao i, za usporedbu, onih neutralnih oko 625 nm. Mjerenja su se bazirala na dva dijela; mjerenju spektralnih linija neutrala i iona, te mjerenju njihovih vremenskih ovisnosti. Obe vrste mjerenja izvođene su pomoću interferencijskih filtara (*IF*) kako bi se mjerio cjelokupni emisijski signal iz spektralnog područja definiranog propusnošću interferencijskog filtra i pomoću monokromatora koji je služio za mjerenje samih spektara, ali i za mjerenje vremenske ovisnosti pojedinog prijelaza neutrala ili iona. Mjerenja u kojima su se koristili interferencijski filtri izvodila se tako da je detekcijska os bila okomita na površinu mete pa je jedan od parametara bila i udaljenost mete od optičke osi d . Kod mjerenja uz pomoć monokromatora emisijski signal prikupljao se pod kutom 45° u odnosu na optičku os. Također je dana usporedba rezultata za slučajeve kada meta rotira i kada ne rotira.

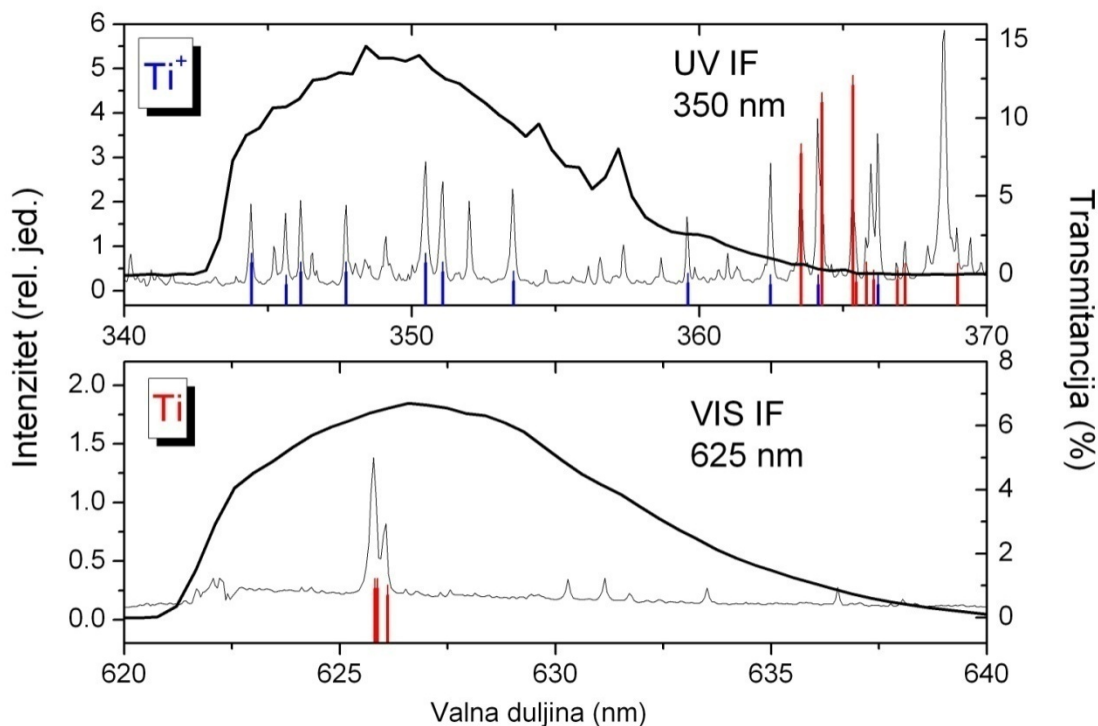
Na slici 6.18 prikazan je spektar titana ablatiranog na zraku u a) jednostrukom s laserom-1 i b) dvostrukom režimu ablacije s vremenom kašnjenja $\tau = 1 \mu\text{s}$. Spektri su snimljeni s CCD spektrometrom (LIBS2000+). U c) dijelu slike prikazani su mogući prijelazi titanovih neutrala i jednostrukih iona. Podaci su preuzeti iz [250] baze podataka, a intenziteti odgovaraju relativnim intenzitetima navedenim u danoj referenci. Iz slike se vidi evidentno pojačanje emisije u dvostrukom režimu ablacije u odnosu na jednostruki. Ako se integrira emisijski signal po valnim duljinama dobije se da to pojačanje iznosi 5.3 puta u. Treba napomenuti da signal s laserom-1 nije uzet u taj omjer.



Slika 6.18. Emisijski spektri titana na zraku. a) jednostruka ablacija s laserom-1, b) dvostruka ablacija, $\tau = 1 \mu\text{s}$, c) intenzivniji prijelazi neutralnog (plavo) i jednostruko ioniziranog (crveno) atoma titana, prema [250].

Iz slike 6.18 vidi se da se pomoću odgovarajućih interferencijskih filtara mogu izolirati pojedini dijelovi cjelokupnog emisijskog spektra gdje se nalaze samo ionski, odnosno prijelazi neutralnih atoma titana. Tako su za potrebe ovoga rada izabrana dva dijela spektra prikazana na slici 6.19 koja su izolirana interferencijskim filtrima *UVIF350* i *VISIF625*. Pomoću interferencijskog filtra *UVIF35* izoliran je dio spektra u ultraljubičastom dijelu oko 350 nm gdje

se nalaze samo prijelazi jednostrukih iona titana, dok je pomoću interferencijskog filtra *VISIF625* izoliran samo dio u vidljivom dijelu spektra oko 625 nm gdje se nalaze samo prijelazi neutralnog titana. U tom dijelu spektra nalaze se i linije na 625.81 nm i 625.87 nm koje su promatrane u apsorpciji *CRDS* tehnikom (poglavlje 6.2). Na slici 6.19 dana je i izmjerena transmitancija pojedinih interferencijskih filtara.

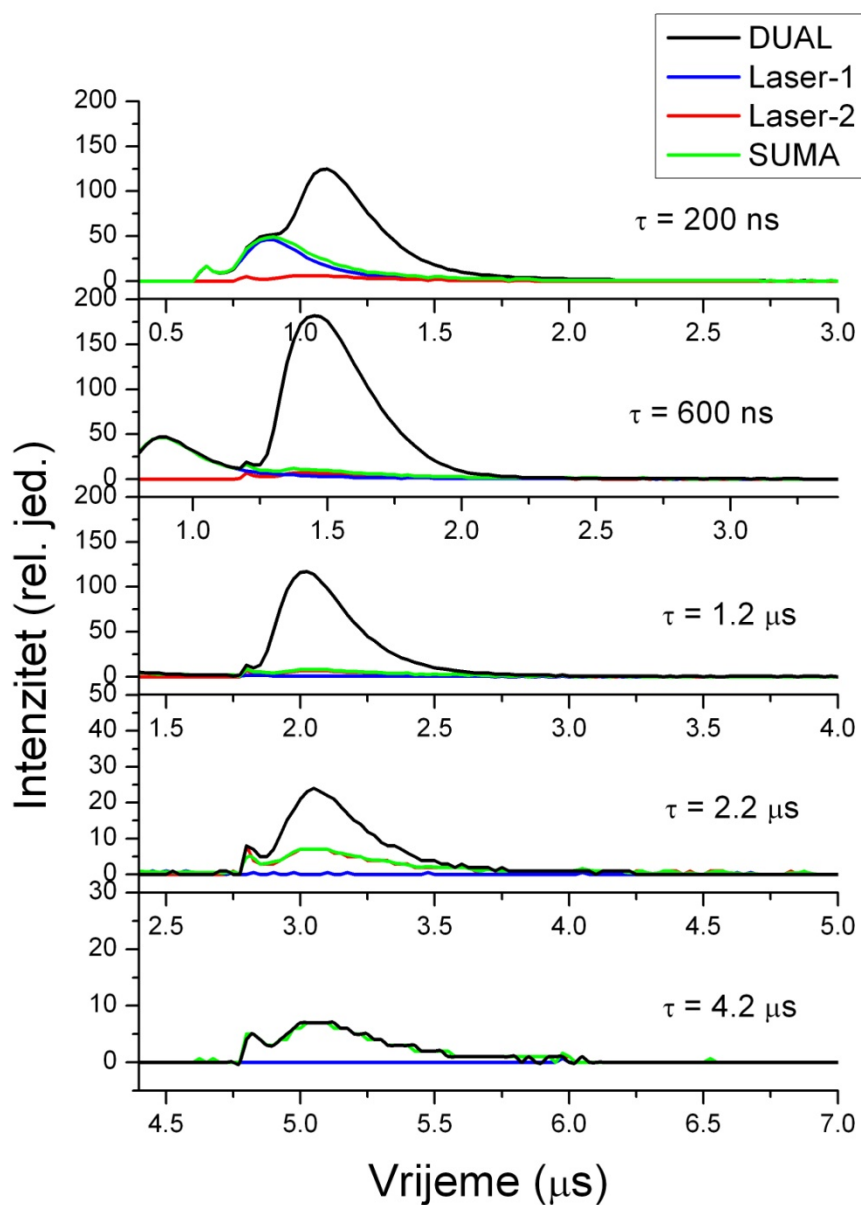


Slika 6.19. Dijelovi emisijskog spektra titana dobivenog dvostrukom ablacijom ($\tau = 1 \mu\text{s}$) na zraku izolirani pojedinim interferencijskim filtrima. Uz spektre prikazana je i izmjerena ovisnost transmitancije pojedinog filtra o valnim duljinama. Prikazani su i neki mogući prijelazi neutralnog (plavo) i jednostruko ioniziranog (crveno) atoma titana. Vidi se da cjelokupna emisija uz pojedine filtre daje samo doprinos jednostruko ioniziranog (gornja slika) i neutralnog (donja slika) atoma titana.

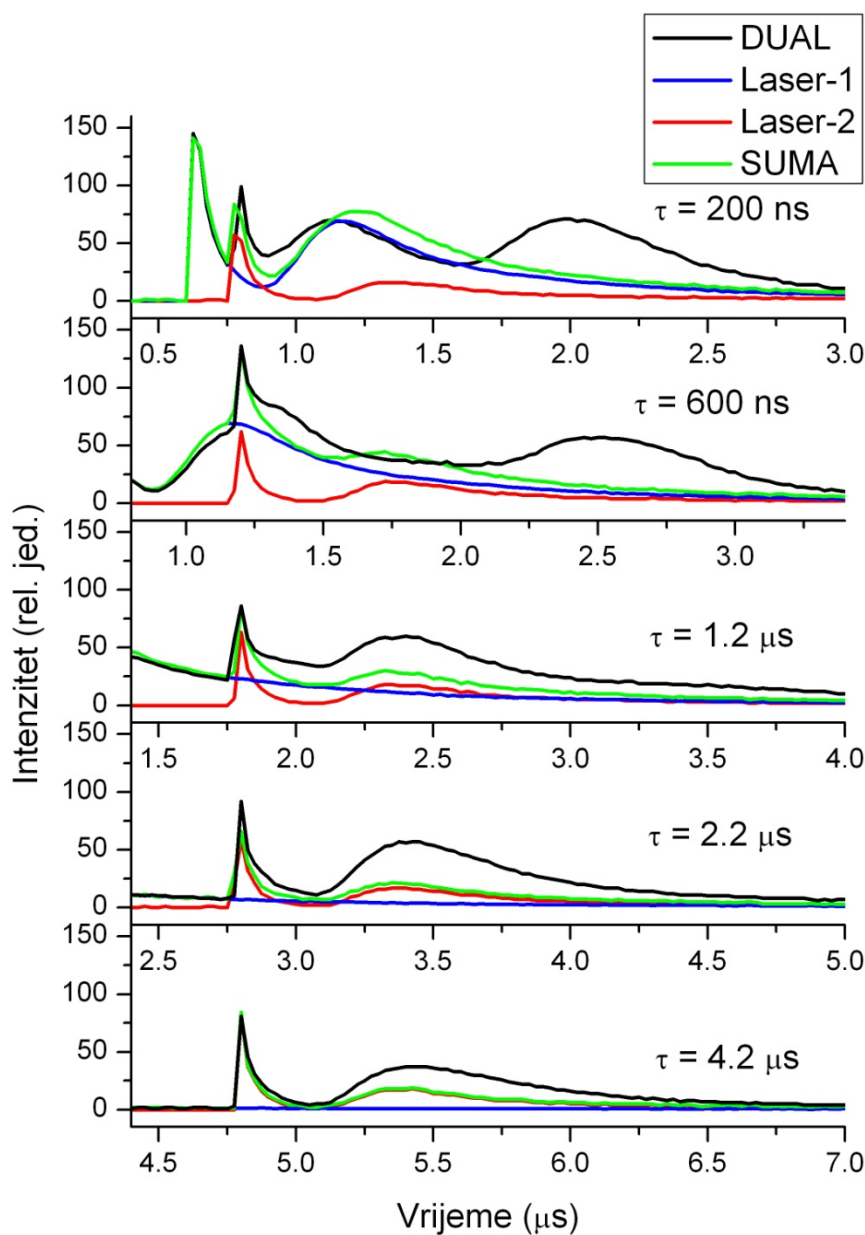
6.3.1. Emisija laserski inducirane plazme kada meta rotira

U ovome dijelu rada bavit ćemo se emisijskim mjerenjima iz ablacijskog oblaka titana u vakuumu za slučaj kada meta rotira da se izbjegnu efekti bušenja. Bit će razmatrana vremenska odvijanja emisije ionskih odnosno neutralnih atoma titana odabranog odgovarajućim interferencijskim filtrima. Također će biti prikazani i spektri snimljeni klasičnim monokromatorom u ultraljubičastom, odnosno vidljivom dijelu spektra gdje će se pratiti i vremenska odvijanja pojedinih prijelaza (pojedinih valnih duljina) iona i neutrala. Na osnovi usporedbe jednostruke, odnosno dvostruke ablacije bilo spektara, bilo integracijom signala iz dijela vremenskog profila cjelokupne emisije, odnosno pojedine valne duljine dobit će se uvid u prostorno-vremensko odvijanje laserski inducirane plazme s dvostrukim pulsom, te uvid u procese međudjelovanja drugog laserskog pulsa s prvotno stvorenom plazmom. To će ići u prilog boljem razumijevanju efekta dvostruke laserske ablacije.

Vremensko odvijanje (vremenski profil) emisijskog signala, snimljeno pomoću interferencijskog filtra *UVIF350*, koje odgovara emisiji jednostruko ioniziranih atoma titana prikazano je na slikama 6.20 i 6.21. Na slici 6.20 mjerenje je izvedeno na udaljenosti mete od optičke (detekcijske) osi $d = 0$ mm, a na slici 6.21 ta udaljenost iznosi $d = 20$ mm. Dakle, emisija je snimana iz različitih dijelova ablacijskog oblaka; prvi dijelom sa same površine mete, a drugi samo iz ablacijskog oblaka. Na svakom su grafu vremenski profili dani za jednostruku ablaciju laserom-1 (plava linija), odnosno laserom-2 (crvena linija), te za dvostruku ablaciju s danim vremenom kašnjenja τ (crna linija, oznaka *DUAL*). Za usporedbu dana je i suma vremenskih profila dobivenih jednostrukim ablacijama (zelena linija, oznaka *SUMA*), što je i korišteno prilikom usporedbe (omjera) s profilom dobivenim dvostrukom ablacijom. Svi profili prikazani su u odnosu na okidanje lasera-2. Profili su karakterizirani brzim signalom koji se pojavljuje u času upadanja laserskih pulseva na metu, a koji dijelom odgovara brzim ionima ablatiranih s površine mete drugim pulsom, a dijelom međudjelovanju drugog pulsa s prvotno stvorenom plazmom. Nakon toga javlja se sporiji signal koji daje značajan doprinos u dvostrukoj ablaciji, a koji je posljedica međudjelovanja ostatka drugog pulsa s stvorenim oblakom plazme, površinskih efekata smanjenja praga za ablaciju i sudarnih međudjelovanja ablatiranih čestica koje vodi do njihove dodatne ionizacije, odnosno pobuđenja.



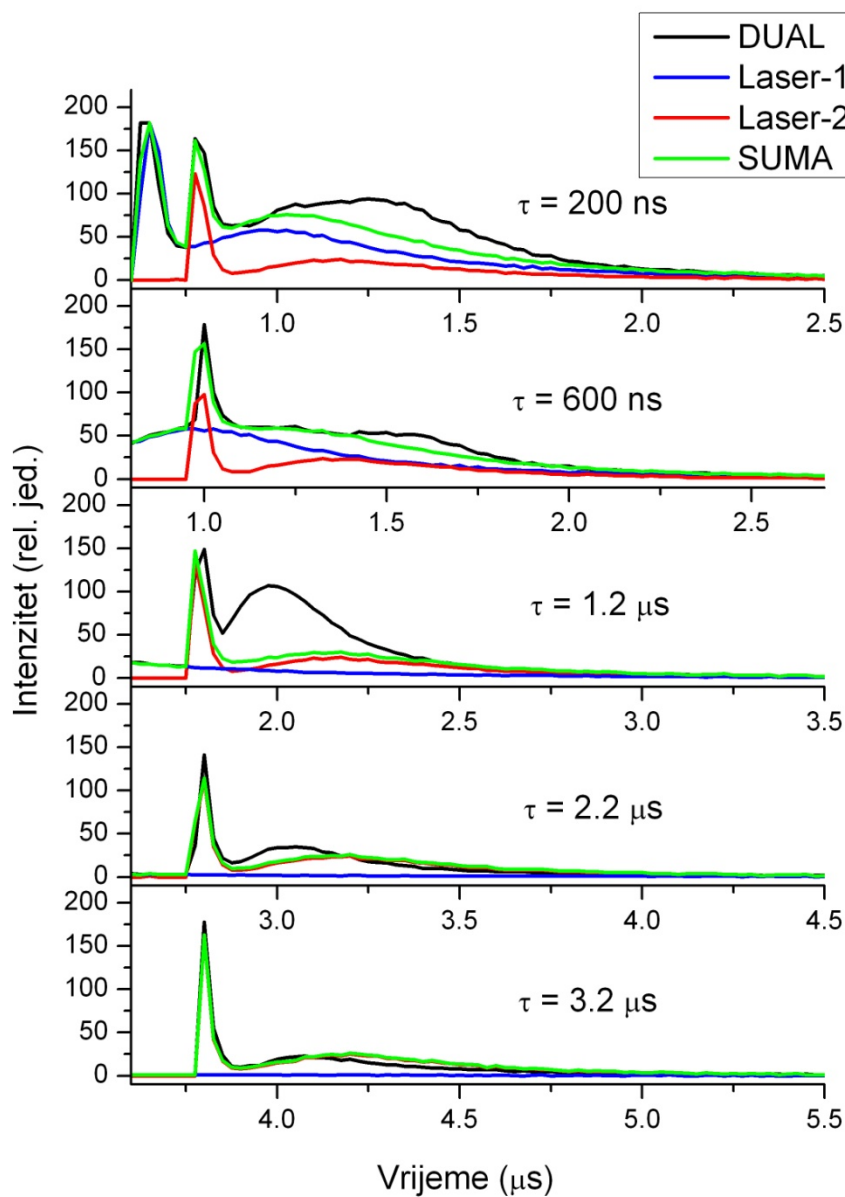
Slika 6.20. Vremenski profili emisije jednostruko ioniziranih atoma titana dobivenih pomoću interferencijskog filtra UVIF350. Na slici su dani vremenski profili dobiveni laserom-1 (plava linija), laserom-2 (crvena linija), dvostrukom ablacijom s danim vremenom kašnjenja τ (crna linija, DUAL) i suma profila dobivenih jednostrukim ablacijama (laser-1 + laser-2, zelena linija, SUMA). Profili su snimljeni na udaljenosti mete od optičke osi $d = 0$.



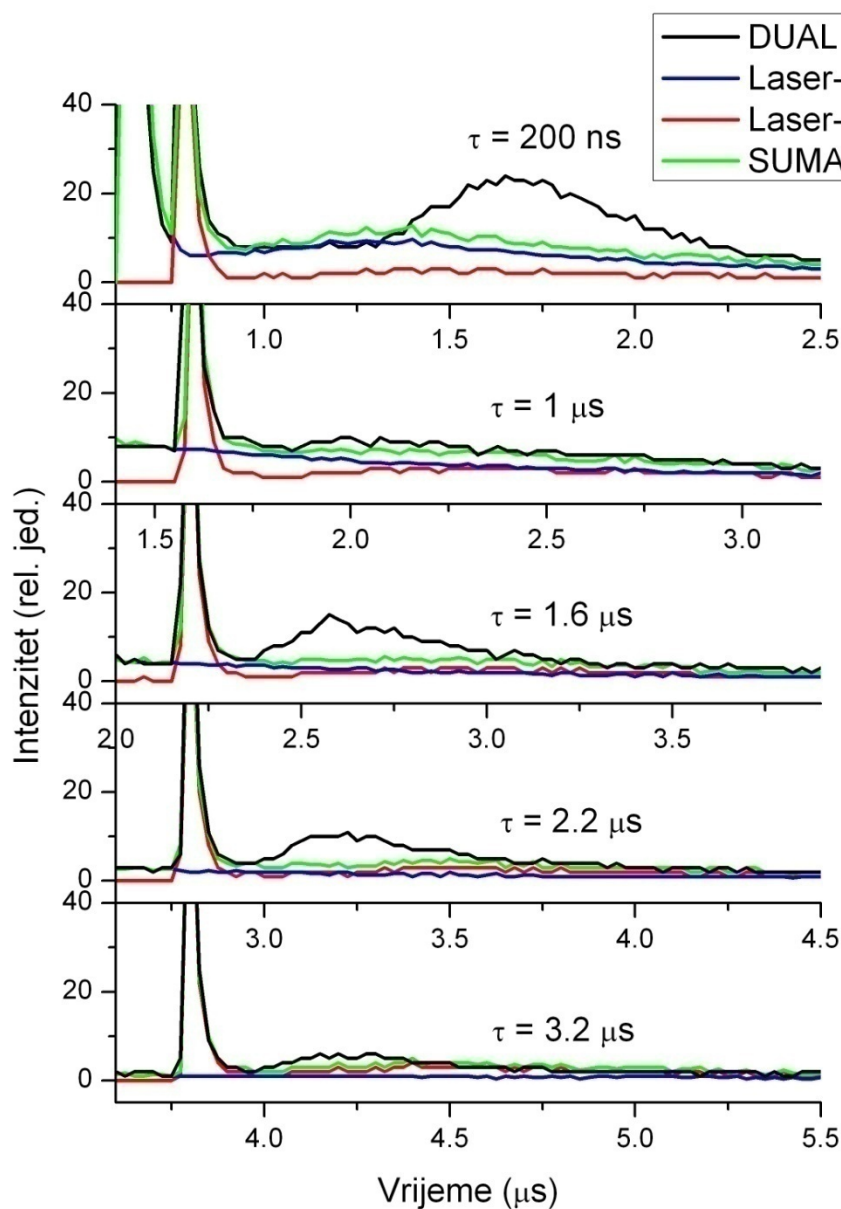
Slika 6.21. Isto kao slika 6.20, ali za $d = 20 \text{ mm}$.

Vremensko odvijanje emisije neutralnih atoma titana iz ablacijskog oblaka prikazano je na slikama 6.22 i 6.23. Snimljeno je pomoću interferencijskog filtra *VISIF625* koji propušta ukupan emisijski signal kako je to prikazano na slici 6.19. Na slici 6.22 mjerenje je izvedeno na udaljenosti mete od optičke (detekcijske) osi $d = 0 \text{ mm}$, a na slici 6.26 na udaljenosti $d = 10 \text{ mm}$. Na svakom su grafu vremenski profili dani za jednostruku ablaciju s laserom-1 (plava linija),

odnosno s laserom-2 (crvena linija), te za dvostruku ablaciju s danim vremenom kašnjenja τ (crna linija, oznaka *DUAL*). Za usporedbu je dana i suma vremenskih profila dobivenih jednostrukim ablacijama (zelena linija, oznaka *SUMA*). Vidi se da su vremenski profili emisije iz neutralnih atoma titana slični onima za dobivenih iz jednostruko ioniziranih atoma. No, detaljnijom analizom vidjet će se da razlika u dinamici laserski inducirane plazme ipak postoji, te da se razlika očitava i u stupnju pojačanja signala dobivenog dvostrukom ablacijom, te ovisi i o vremenu kašnjenja τ . Također, vremenski profili emisije jednostruko ioniziranih atoma titana pokazuju da emisija iz takve plazme traje dulje, te da su pojačanja signala dvostrukom ablacijom očitija i na većim udaljenostima d mete od optičke osi.



Slika 6.22. Vremenski profili emisije neutralnih atoma titana dobivenih pomoću interferencijskog filtera VISIF625. Na slici su dani vremenski profili dobiveni laserom-1 (plava linija), laserom-2 (crvena linija), dvostrukom ablacijom s danim vremenom kašnjenja τ (crna linija, DUAL) i suma profila dobivenih jednostrukim ablacijama (laser-1 + laser-2, zelena linija, SUMA). Profili su snimljeni na udaljenosti mete od optičke osi $d = 0$.

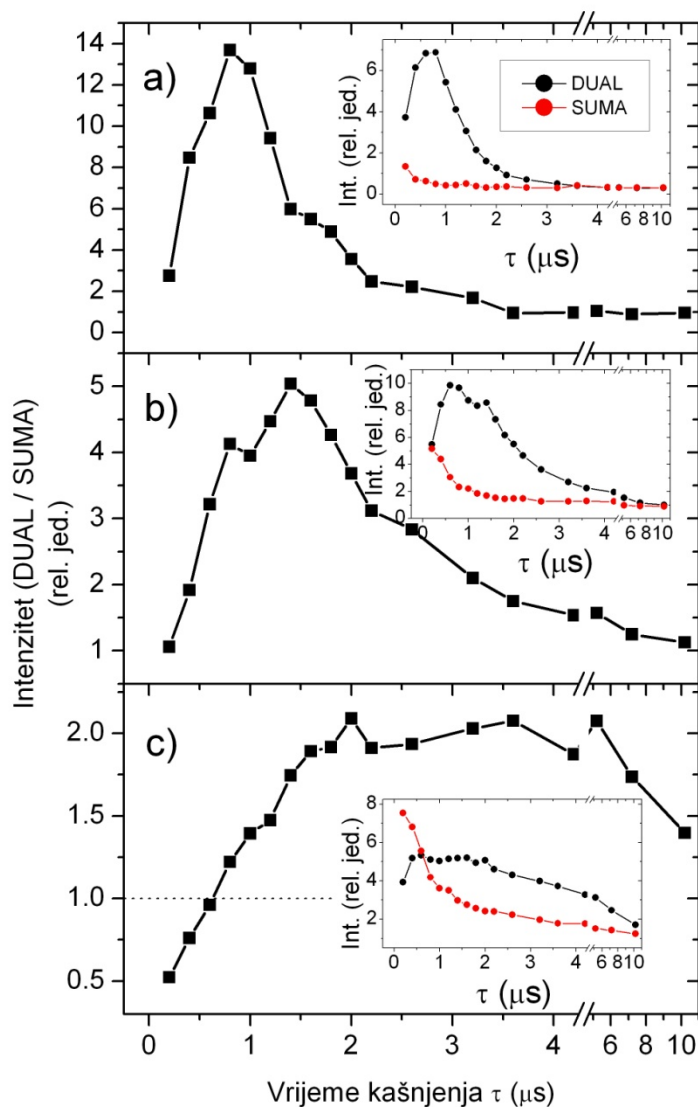


Slika 6.23. Isto kao uz sliku 6.22, ali za $d = 10$ mm.

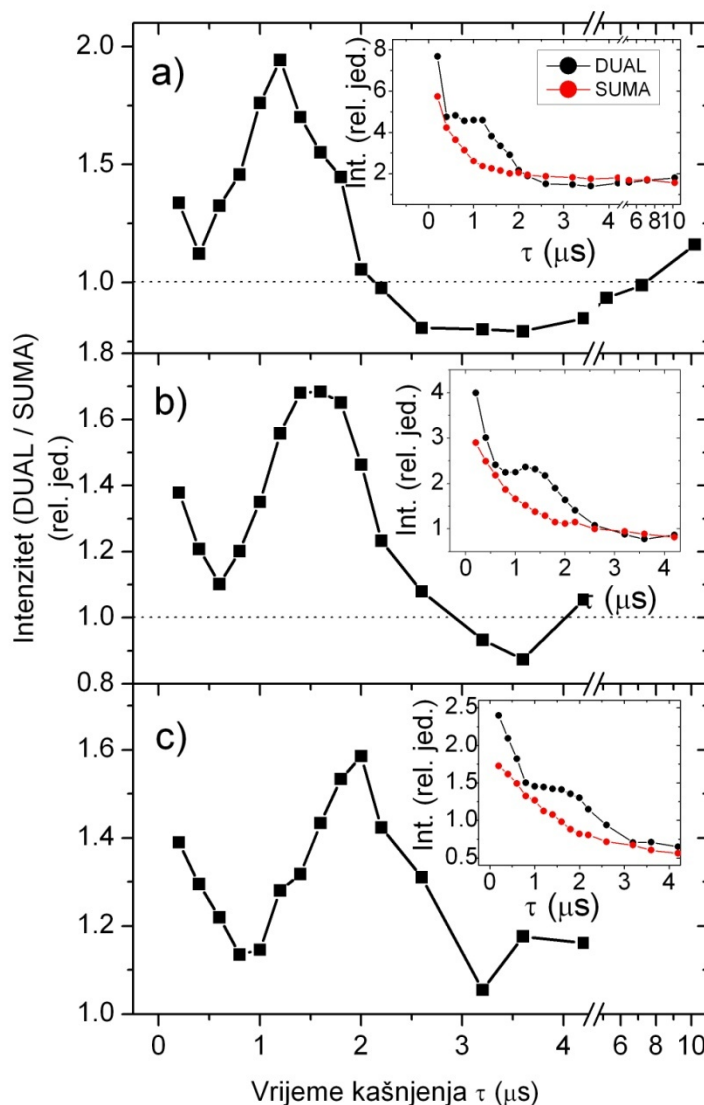
Kako bi se odredio stupanj pojačanja emisijskog signala dobivenog dvostrukom laserskom ablacijom u odnosu na signal dobiven jednostrukom intenzitet vremenskih profila prikazanih na slikama 6.20 – 6.23 integriran je u vremenskim prozorima koji počinju 100 ns nakon što okine laser-2 i koji traju sljedeće 2 μ s. Slika 6.24 prikazuje omjer tako dobivenih vrijednosti integracije signala dobivenog dvostrukom ablacijom za pojedina vremena kašnjenja τ i sumom signala dobivenih jednostrukom ablacijom, a odnosi se na emisiju iz jednostruko

ioniziranih atoma titana. Rezultati su prikazani za vremena kašnjenja τ od 0 do 10 μs . Slike 6.24 a), b) i c) prikazuju redom intenzitete danih omjera gdje je emisija snimana s položaja udaljenosti mete od optičke osi $d = 0, 10$ i 20 mm. Na sve tri udaljenosti d signal se ponaša tako da u početku raste povećanjem vremena kašnjenja τ , dosegne maksimalnu vrijednost, te opada s τ dosežući vrijednost 1 što znači da tada efekt dvostruke ablacije više ne doprinosi mjerenom signalu. Iz slike se vidi da je efekt dvostrukog pulsa najviše izražen kada je d najmanji ($d = 0$). Taj efekt ja sve manji kako se meta odmiče od optičke osi (d raste) i javlja se za sve veća vremena kašnjenja τ . Najveće pojačanje emisije dvostrukim pulsom dobije se za $d = 0$ i $\tau = 800$ ns i ono iznosi 14 puta. Za mala vremena kašnjenja τ u slici 6.24 c) vidi se da je omjer $DUAL/SUMA$ manji od jedinice što pak znači da je signal dobiven dvostrukom ablacijom manji nego suma signala dobivenih jednostrukom (na slici indicirano crtkanom linijom). U tom se slučaju dakle efekt dvostrukog pulsa očituje kao smanjenje emisijskog signala. U umecima slike 6.24 dane su vrijednosti integracije signala dobivenih dvostrukom, odnosno sumom jednostrukih ablacija s kojima su ulazile u prikazani omjer $DUAL/SUMA$ kako bi se dobio bolji uvid u dinamiku emisije iz ablacijskog oblaka.

Emisijski signal neutralnih atoma titana iz ablacijskog oblaka, odnosno omjer signala dobivenog integracijom mjenog emisijskog signala za slučajeve dvostruke i sume jednostrukih ablacija prikazan je na slici 6.25. Integracija je izvršena u vremenskom prozoru koji počinje 100 ns nakon okidanja lasera-2 i traje sljedećih 2 μs . U umecima slika dan je mjereni intenzitet emisije dobivene dvostrukom, odnosno sumom jednostrukih ablacija. Emisija je mjerena na tri različite udaljenosti mete od optičke osi d i to a) $d = 0$, b) $d = 5$ mm i c) $d = 10$ mm. Vidi se da se kao i u slučaju emisije iona maksimum pojačanja pomiče prema većim τ kako se meta udaljava od optičke osi. Također je indikativno da je najveće pojačanje dobiveno za $d = 0$ i $\tau = 1.2$ μs i ono iznosi 2 puta, što je puno manje nego pojačanje ionske emisije prikazano na slici 6.24 a). Nadalje, kako vrijeme kašnjenja τ raste omjer $DUAL/SUMA$ se najprije smanjuje, potom povećava, dosegne maksimum, pada ispod 1 opisujući svojevrsan minimum (prikazano crtkanom linijom), te se ponovno vraća na vrijednost iznad 1. To znači da se u ovome slučaju efekt dvostrukog pulsa za manja vremena kašnjenja očituje u pojačanju emisije, a za nešto veća vremena u jasnom smanjenju detektiranog emisijskog signala (do 20%).



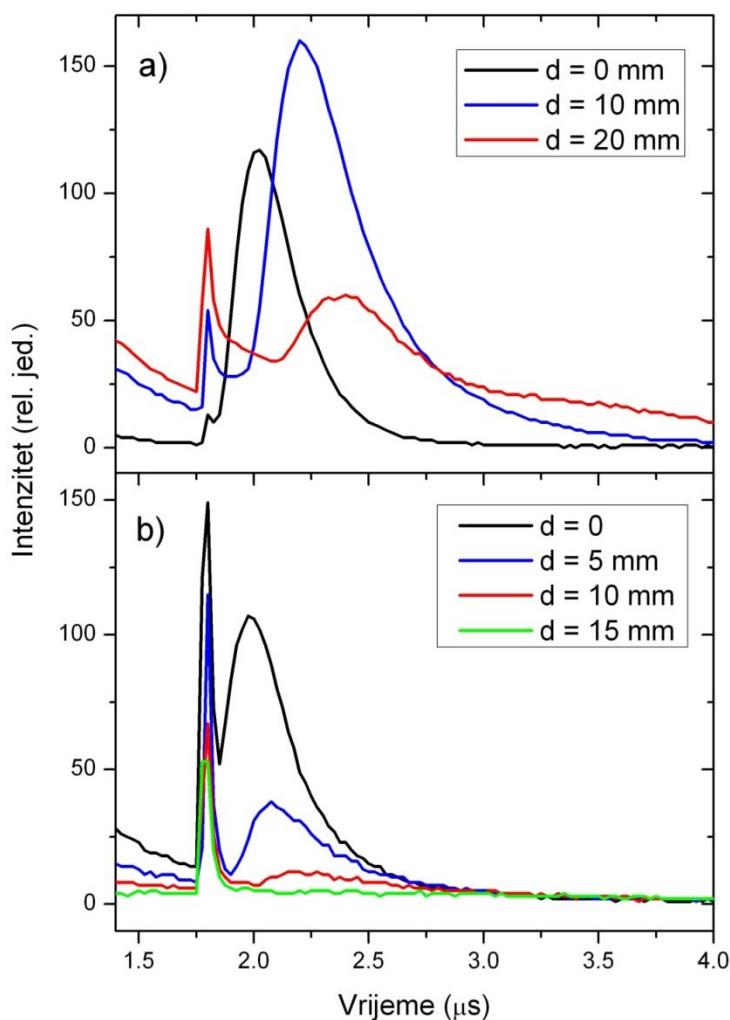
Slika 6.24. Omjer integriranog intenziteta emisijskih vremenskih profila dobivenih dvostrukom, odnosno sumom jednostrukih ablacija u ovisnosti o vremenu kašnjenja τ . Emisija se odnosi na jednostruko ionizirane atome titana. Vremenski prozor za integraciju počinje 100 ns nakon okidanja lasera-2 i traje 2 μs . Signal je prikupljan s tri različite udaljenosti mete od optičke osi: a) $d = 0$, b) $d = 10$ mm i c) $d = 20$ mm. Crtkana linija naglašava da je omjer manji od 1. Umeci prikazuju mjereni intenzitet emisije dobivene dvostrukom (crna linija), odnosno sumom jednostrukih (crvena linija) ablacija.



Slika 6.25. Isto kao uz sliku 6.24, osim što se emisija odnosi na neutralne atome titana, te je signal prikupljan s a) $d = 0$, b) $d = 5$ mm i c) $d = 10$ mm.

Kao što se vidi iz slika 6.22 i 6.23 vremenski profili karakterizirani su uskim prvim i drugim maksimumom čije se pojavljivanje poklapa s upadom pulsa lasera-1, odnosno lasera-2 na metu. Ti maksimumi nastaju zbog raspršenja laserskog svjetla na meti. Nakon maksimuma lasera-2 javlja se maksimum čije vrijeme pojavljivanja u dvostrukom režimu ablacije uvelike ovisi o položaju mete d , te o vremenu kašnjenja τ , a posljedica je emisijskih procesa u ablacijskim oblaku. Na slici 6.26 prikazani su vremenski profili za razne položaje mete, a dobiveni su dvostrukom ablacijom s $\tau = 1$ μs . Na a) dijelu slike prikazani profili odnose se na

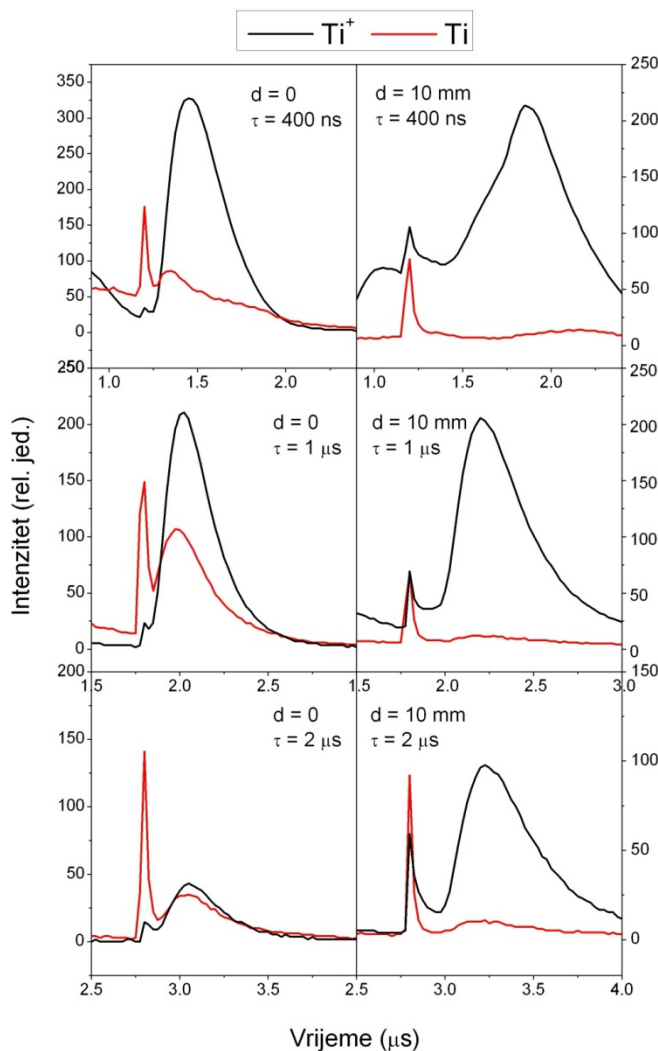
emisiju jednostruko ioniziranih atoma titana gdje je emisija snimljena sa tri položaja mete $d = 0$, 10 i 20 mm. Na b) dijelu slike prikazani su vremenski profili emisije neutralnih atoma titana na četiri položaja mete $d = 0$, 5, 10 i 20 mm. Iz slike 6.26 vidi se kako se maksimumi javljaju kasnije u vremenu za veće udaljenosti mete od optičke osi d . Pojavljivanje maksimuma u sličnim je vremenima i za ione i za neutrane, no emisija nešto dulje traje za ione (profili sporije trnu).



Slika 6.26. Usporedba vremenskih profila emisije a) jednostruko ioniziranih i b) neutralnih atoma titana za dane položaje mete d u dvostrukom režimu ablacije s $\tau = 1 \mu\text{s}$.

Usporedba profila za karakteristične d i τ parametre dana je na slici 6.27. Prikazani profili normirani su na napon fotomultiplikatora s kojim su mjereni, no nisu i na transmitanciju za

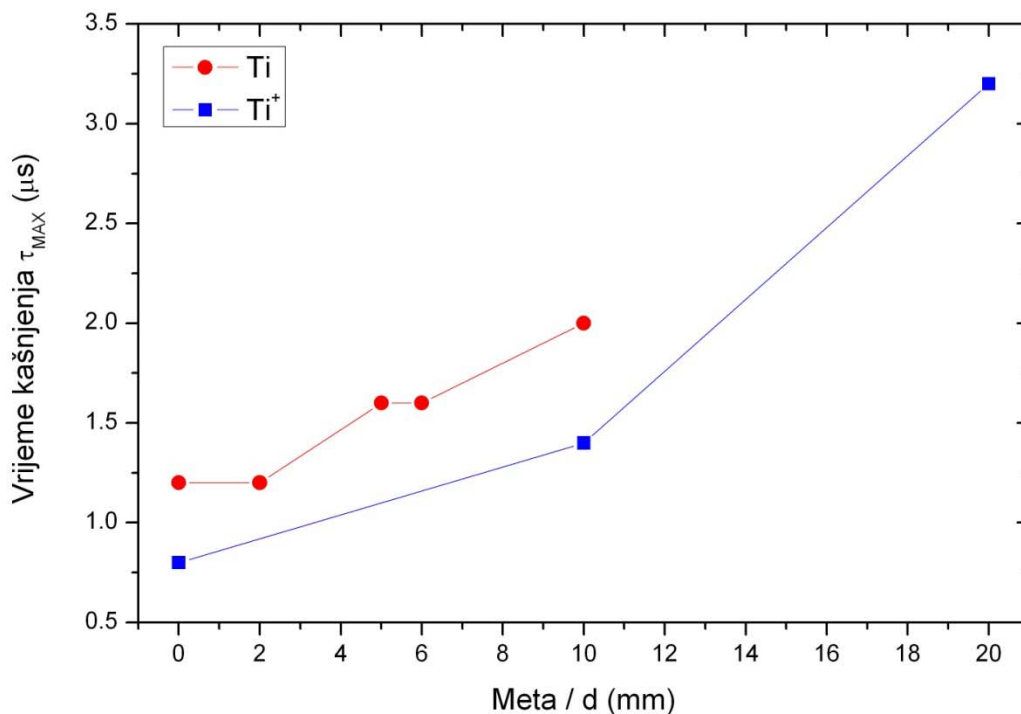
pojedini filter prikazanu na slici 6.19. Vidi se da je emisija puno manji za neutrane nego za ione kada je $d = 20$ mm i da maksimum nije dobro definiran. To znači da je emisija iona titana prisutna i na većim visinama u ablacijskom oblaku. Emisija iona titana bila je prisutna i na $d = 20$ mm što ovdje nije prikazano, dok nije bilo prisutne emisije iz neutrala za danu visinu.



Slika 6.27. Usporedba vremenskih profila emisije iz ablacijskog oblaka neutralnih (crvena linija) i jednostruko ioniziranih (crna linija) atoma titana za dane parametre d i τ .

Kao što je prikazano na slikama 6.24 i 6.25 maksimum omjera $DUAL/SUMA$, odnosno maksimum pojačanja emisije pomoću efekta dvostruke ablacije u odnosu na sumu jednostrukih ovisi o vremenu kašnjenja τ , ali i o položaju mete d . Vrijeme kašnjenja τ_{MAX} za koje je postignut

najveći omjer *DUAL/SUMA*, odnosno za koje je efekt dvostruke ablacije najveći, u ovisnosti o položaju mete *d* dano je na slici 6.28. Vidi se da signal dobiven dvostrukim pulsom ima maksimum za to veća vremena kašnjenja τ što je veći *d*. To vrijedi i za ione i za neutrane, s time da su ta vremena za ione općenito nešto manja.

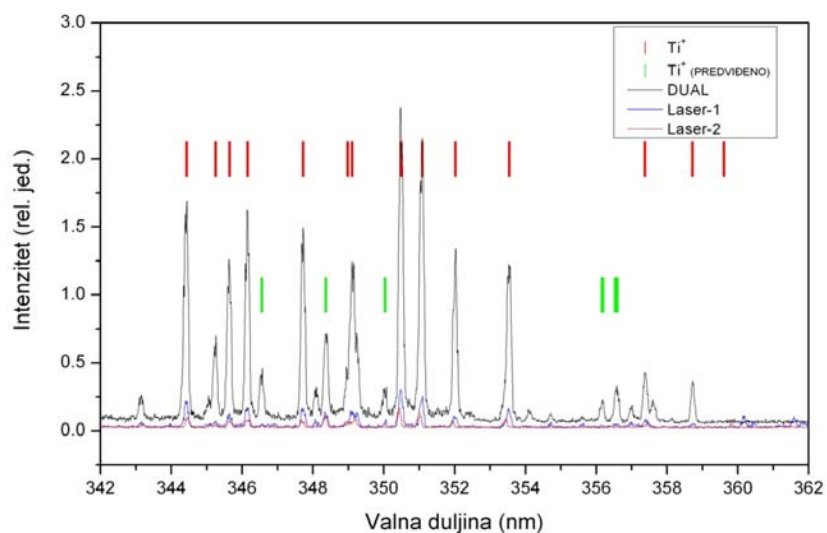


Slika 6.28. Vrijeme kašnjenja τ_{MAX} za koje se postiže najveće pojačanje emisijskog signala neutrala (crvena linija) i jednostruko ioniziranih (plava linija) atoma titana dobiveno dvostrukom ablacijom u odnosu na sumu jednostrukih u ovisnosti o položaju mete *d*.

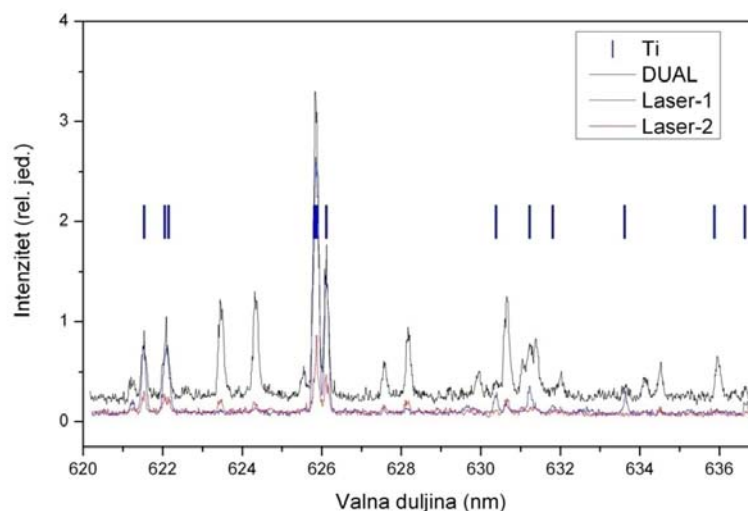
Na slikama 6.29 i 6.30 također su prikazani spektri u kojima dominira ionska odnosno emisija neutralnih atoma titana. Spektri su mjereni bez interferencijskih filtara, a uz pomoć monokromatora kako je to prikazano na slici 4.5. Emisijski signal upadao je pod kutom 35° u odnosu na površinu mete, a meta je bila u položaju $d = 0$. Kao što su interferencijski filtri korišteni za izoliranje pojedinog dijela spektra, za to sada služi rešetka monokromatora. Mjerenja s monokromatorom su komplementarna s prethodnim mjerenjima pomoću interferencijskih filtara.

Na slici 6.29 prikazan je UV dio emisijskog spektra iz ablacijskog oblaka gdje se vidi da dominiraju emisijske linije jednostruko ioniziranog titana. Na slici su prikazani spektri dobiveni dvopulsnom ablacijom s $\tau = 0$ (crna linija), kao i spektri dobiveni jednostrukom ablacijom laserom-1 (plava) i laserom-2 (crvena). Spektri su nastali sljedećim podešavanjem parametara vremenskog usrednjivača: vrijeme kašnjenja integracije signala u odnosu na okidanje lasera-2 $\delta = 100$ ns i duljina vremenskog prozora za integraciju signala $w = 2$ μ s. Na slici su također identificirani ionski prijelazi pomoću podataka dostupnih u bazi [250] koja daje već izmjerene vrijednosti (crveno) i one predviđene (zeleno). Ako se mjereni spektri integriraju po valnim duljinama dobije se koliko je pojačanje signala dobivenog dvostrukom laserskom ablacijom u odnosu na sumu jednostrukih. Ono iznosi 4.14. Značajka spektra dobivenog dvostrukom ablacijom je također i poboljšan omjer S/N (signala i šuma), te bolja reproducibilnost mjerenja. Također se, pogotovo u usporedbi s spektrom dobivenim laserom-2, vidi da se kod dvostruke ablacije javljaju neke linije u spektru koje nisu bile prisutne kod jednostruke ablacije.

Na slici 6.30 prikazan je dio vidljivog dijela spektra, a vezan uz emisiju neutralnih atoma titana laserski inducirane plazme. Parametri ablacije, odnosno integracije signala isti su kao i oni vezani uz sliku 6.29. Pojačanje signala dobivenog dvostrukom laserskom ablacijom sada iznosi 1.4 puta, te također vrijedi da je bolja reproducibilnost i S/N omjer kod spektra dobivenog dvostrukim pulsom.

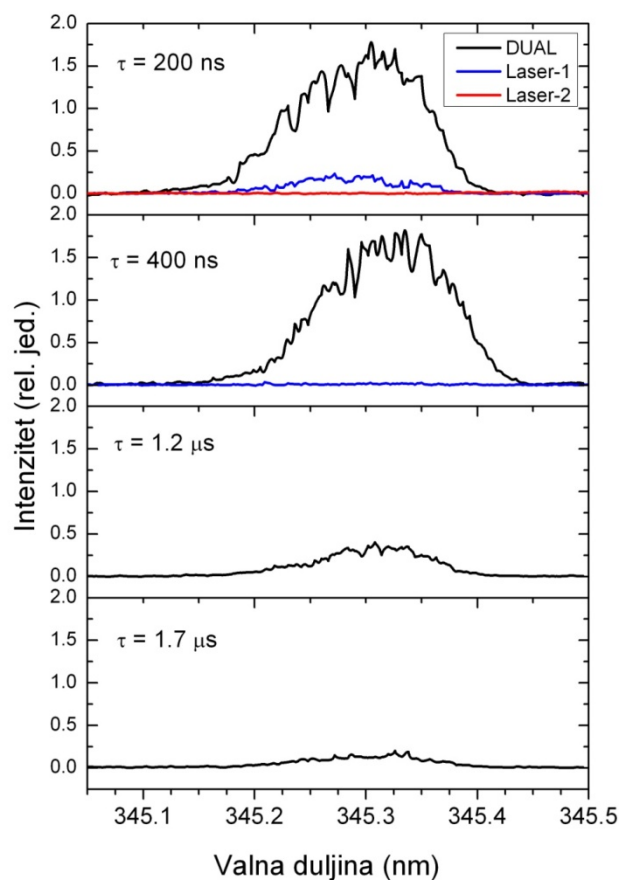


Slika 6.29. Emisijski spektar laserski inducirane plazme titana u vakuumu dobivene dvostrukom ablacijom (crna linija) i jednostrukom ablacijom pomoću lasera-1 (plava linija) i lasera-2 (crvena linija). Identificirani prijelazi jednostruko ioniziranih atoma titana prikazani su s okomitim crticama.



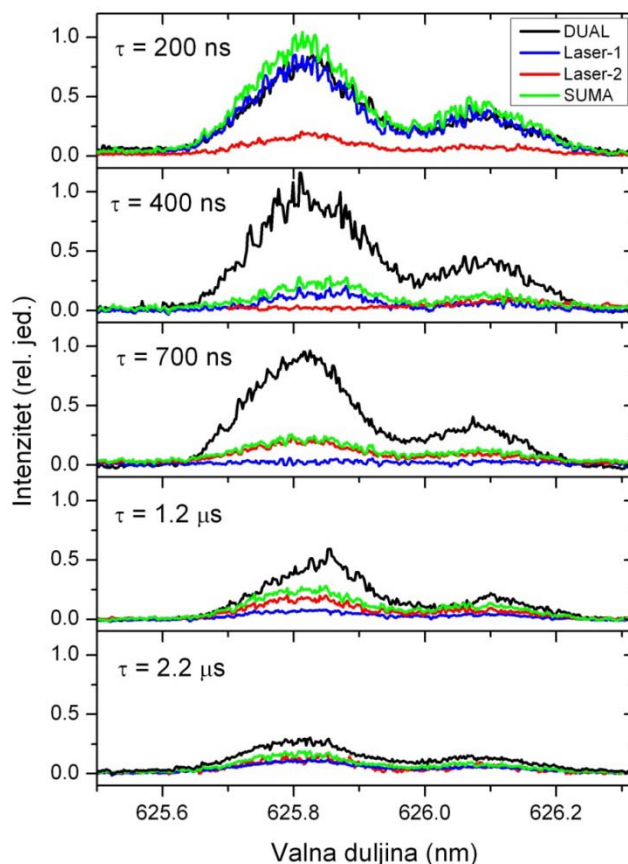
Slika 6.30. Emisijski spektar laserski inducirane plazme titana u vakuumu dobivene dvostrukom ablacijom (crna linija) i jednostrukom ablacijom pomoću lasera-1 (plava linija) i lasera-2 (crvena linija). Identificirani prijelazi neutralnih atoma titana prikazani su s okomitim crticama.

Kao što se vidi iz slika 6.29 i 6.30 dvostrukom laserskom ablacijom dobije se značajno pojačanje u intenzitetu snimljenih spektara kada je vrijeme kašnjenja bilo 1 μs . Kako se to pojačanje u intenzitetu emisijskih spektara za pojedine linije manifestira za razna vremena kašnjenja τ prikazuju slike 6.31 i 6.32. Na slici 6.31 prikazani su snimljeni spektri odabrane ionske linije atoma titana dobiveni dvostrukom ablacijom s raznim vremenima kašnjenja (navedenima na slici), te spektri dobiveni jednostrukom ablacijom laserom-1, odnosno laserom-2. Spektri su snimljeni u vremenskom prozoru koji počinje 100 ns nakon okidanja lasera-2 i koji traje 500 ns. Spektri dobiveni laserom-2 su zanemarivi za $\tau \geq 400$ ns pa nisu prikazani na slikama, kao i što nisu prikazani spektri dobiveni laserom-1 za $\tau \geq 1.2 \mu\text{s}$. Evidentno je pojačanje emisije dane linije kada imamo dvostruku ablaciju. Kako vrijeme kašnjenja raste, tako i intenzitet emisije opada.



Slika 6.31. Emisijski spektri jednostruko ioniziranih atoma titana za dana vremena kašnjenja τ dobiveni dvostrukom ablacijom (crna linija), te jednostrukim ablacijama laserom-1 (plava linija) i laserom-2 (crvena linija).

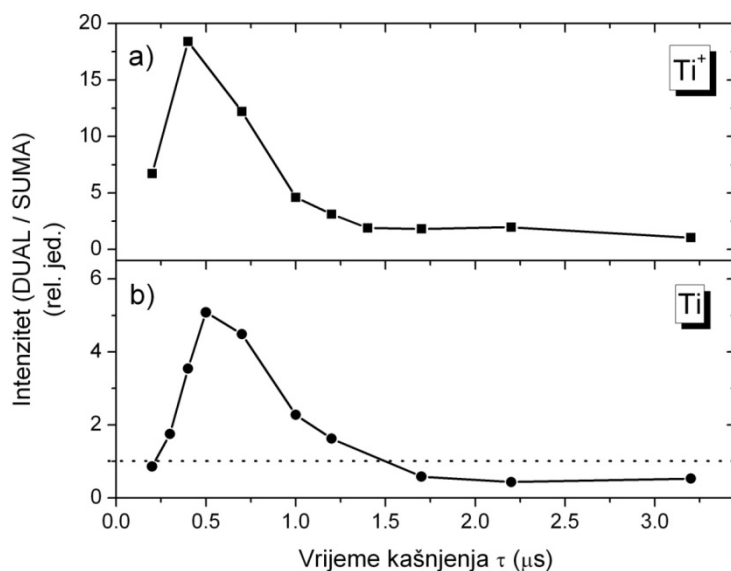
Emisijski spektri neutralnih atoma titana prikazanih su na slici 6.32. Spektri su snimljeni u vremenskom prozoru kao i spektri prikazani na slici 6.31. Na slici 6.32 se vidi da su linije na 625.81 nm i 625.87 nm stopljene zbog Dopplerovog širenja (lijeva linija u spektru) koje su inače bile razlučene prilikom mjerenja CRDS tehnikom što je prikazano u poglavlju 6.2. Desna linija u danom spektru odgovara prijelazu na 626.11 nm i nije bila razmatrana u apsorpciji. Za navedene spektre dana je i suma spektara dobivenih jednostrukim ablacijama.



Slika 6.32. Emisijski spektri jednostruko ioniziranih atoma titana za dana vremena kašnjenja τ dobiveni dvostrukom ablacijom (crna linija), te jednostrukim ablacijama laserom-1 (plava linija) i laserom-2 (crvena linija). Dana je i suma spektara dobivenih laserom-1, odnosno laserom-2 (zeleni linija).

Sa slika 6.31 i 6.32 vidi se da za određena vremena kašnjenja τ u dvostrukoj ablaciji emisijski signal je višestruko pojačan u odnosu na emisiju dobivenu jednostrukom kako za ione tako i za neutralne atome titana u ablacijskom oblaku. Detaljniji prikaz pojačanja emisije dvostrukim pulsom za jednostruko ionizirane atome titana dan je na slici 6.33 a), a za neutralne atome titana na slici 6.33 b). Pojačanje je računato na kao omjer integrala spektralnih profila (intenziteta emisije po valnim duljinama, integral krivulja prikazanih na slikama 6.31 i 6.32) dobivenih dvostrukom, odnosno sumom profila dobivenih jednostrukim ablacijama laserom-1 i laserom-2. Omjeri su prikazani u ovisnosti o vremenu kašnjenja τ . Tako se na slici 6.33 vidi da se maksimumi pojačanja i za ione i za neutrane dobiju za otprilike ista vremena kašnjenja; za ione je $\tau_{MAX} = 400$ ns i pojačanje iznosi 20 puta, za neutrane $\tau_{MAX} = 500$ ns i pojačanje iznosi 5 puta.

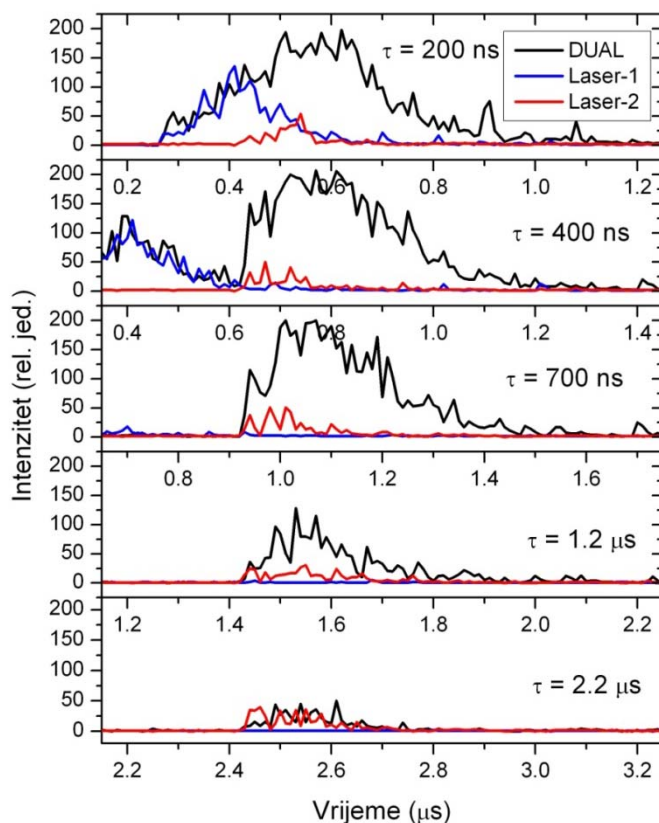
Dakle, općenito je naglašenije pojačanje ionske emisije dobivene dvostrukim pulsom u odnosu na emisiju neutralnih atoma titana iz ablacijskog oblaka. Kod emisije neutralnih atoma titana postiže se čak i stanovito smanjenje emisijskog signala dobivenog dvostrukim pulsom u odnosu na sumu emisijskih signala dobivenih jednostrukom ablacijom za vremena kašnjenja τ veća od $1.5 \mu\text{s}$ (indicirano je crtkanom linijom kada je omjer $DUAL/SUMA$ manji od 1). Ovakvo smanjenje emisije nije bio slučaj za jednostruko ionizirane atome titana. Također se vidi da pojačanje ionske emisije dobivene dvostrukim pulsom za najmanje vrijeme kašnjenja iznosi 7 puta, dok je ono kod neutrala gotovo isto kao i kod sume emisijskih signala dobivenih jednostrukim ablacijama.



Slika 6.33. Omjeri integriranih emisijskih spektara dobivenih dvostrukim pulsom ($DUAL$) i sumom jednostrukih pulseva ($SUMA$) u ovisnosti o vremenu kašnjenja τ za a) jednostruko ionizirane i b) neutralne atome titana. Crtkana linija naglašava da je omjer $DUAL/SUMA$ jednak 1.

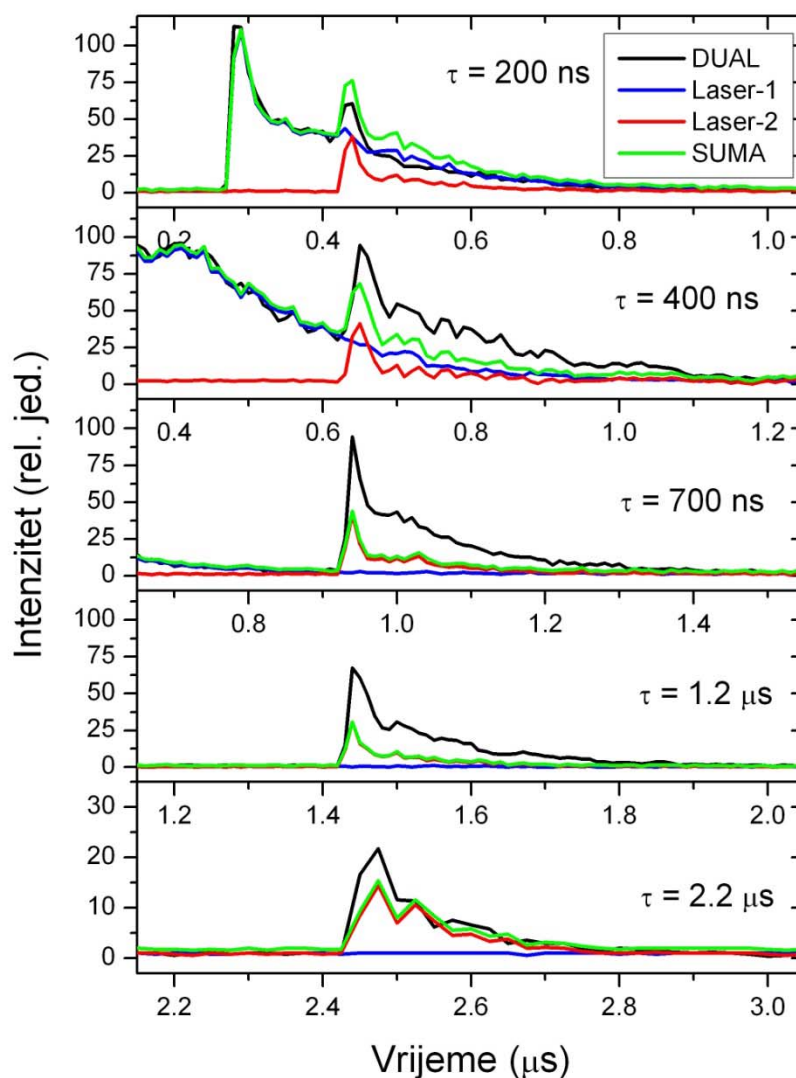
Na slikama 6.20 i 6.21, odnosno 6.22 i 6.23 bili su prikazani vremenski profili emisije ionskih, odnosno neutralnih atoma titana mjereni kao cjelokupni signal po svim valnim duljinama koje propušta pojedini interferencijski filter (s korekcijom funkcije propusnosti interferencijskog filtra po valnim duljinama prikazanoj na slici 6.19). Na slikama 6.34 i 6.35 prikazani su emisijski vremenski profili iona, odnosno neutrala titana snimani pomoću pukotine monokromatora za pojedinu valnu duljinu (u toj eksperimentalnoj konfiguraciji i pod 35° u

odnosu na optičku os). Tako je na slici 6.34 prikazan vremenski profil emisije linije na 344.43 nm koja odgovara ionu titana (slika 6.29). Rezultati prikazuju profile dobivene dvostrukim pulsom za dana vremena kašnjenja τ (crna linija), te jednostrukim pulsevima laserom-1 (plava linija) i laserom-2 (crvena linija). Suma profila dobivenih jednostrukim pulsevima nije dana jer je doprinos lasera-1 zanemariv.



Slika 6.34. Vremenski profili emisije iona titana na 344.43 nm dobivenih pomoću monokromatora. Na slici su dani vremenski profili dobiveni dvostrukom ablacijom s danim vremenom kašnjenja τ (crna linija, DUAL), laserom-1 (plava linija) i laserom-2 (crvena linija). Profili su snimljeni pod kutem 35° u odnosu na ravninu mete.

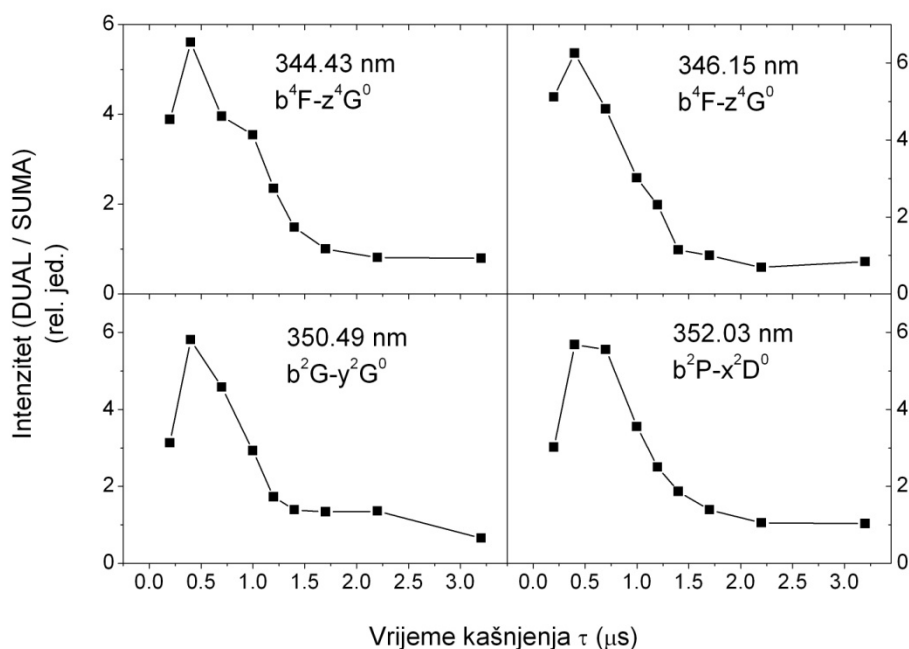
Na slici 6.35 prikazani su profili emisije neutralnog titana i to stopljenih linija na 625.81 nm i 625.87 nm zbog Dopplerovog efekta. Rezultati su dani za dvostruku ablaciju s danim vremenima kašnjenja τ (crna linija) i za pojedinačne jednostruke ablacije laserom-1 (plava linija) i laserom-2 (crvena linija). Dana je i suma profila jednostrukih ablacija (zelena linija).



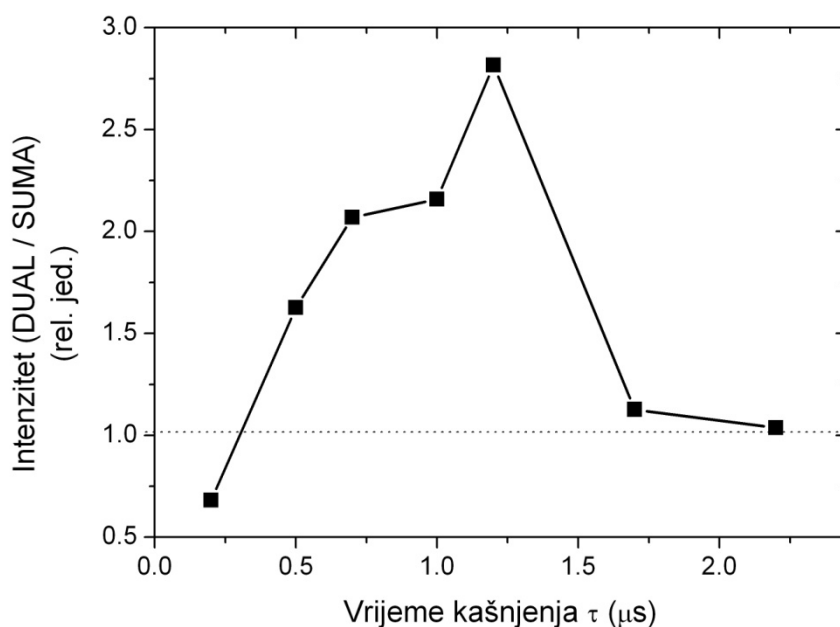
Slika 6.35. Vremenski profili emisije neutralnog titana na 625.81 nm dobivenih pomoću monokromatora. Na slici su dani vremenski profili dobiveni dvostrukom ablacijom s danim vremenom kašnjenja τ (crna linija, DUAL), laserom-1 (plava linija) i laserom-2 (crvena linija). Profili su snimljeni pod kutom 35° u odnosu na ravninu mete.

Iz snimljenih emisijskih vremenskih profila kao na slikama 6.34 i 6.35 računati su i omjeri integriranog emisijskog signala (DUAL/SUMA) u određenim vremenskim prozorima. Korišteni vremenski prozori imali su početak 100 ns nakon okidanja lasera-2 i trajali su sljedećih 2 μ s. Tako je određeno pojačanje signala dobivenog dvostrukim pulsom u odnosu na sumu jednostrukih.

Na slici 6.36 prikazani su omjeri $DUAL/SUMA$ za četiri izabrane emisijske linije jednostruko ioniziranog titana koje emitiraju fotone iz različitih energetskih nivoa navedenih u slici. Vidi se da svi omjeri slijede isti trend ovisnosti o vremenu kašnjenja τ , te da pojačanje signala dvostrukim pulsom iznosi oko 6 puta i to za sve četiri linije kada je $\tau = 400$ ns. To pak znači da je manifestacija pojačanja emisije mjerena interferencijskim filtrima jednaka kao i kod mjerenja pojedinih emisijskih linija. Na slici 6.37 dan je omjer emisijskog signala dobivenog dvostrukom i sumom jednostrukih ablacija za neutralni atom titana. Sada najveće pojačanje iznosi oko 3 puta za $\tau = 1.2 \mu\text{s}$, no za $\tau = 200$ ns ono je ispod 1.



Slika 6.36. Omjer integriranog intenziteta emisijskih vremenskih profila dobivenih dvostrukom, odnosno sumom jednostrukih ablacija u ovisnosti o vremenu kašnjenja τ . Emisija se odnosi na jednostruko ionizirane atome titana. Vremenski prozor za integraciju počinje 100 ns nakon okidanja lasera-2 i traje 2 μs . Signal je prikupljan pod kutem od 35° u odnosu na optičku os.



Slika 6.37. Kao i uz sliku 6.36, samo što se emisija odnosi na neutralne atome titana. Crtkana linija naglašava da je dani omjer manji od 1.

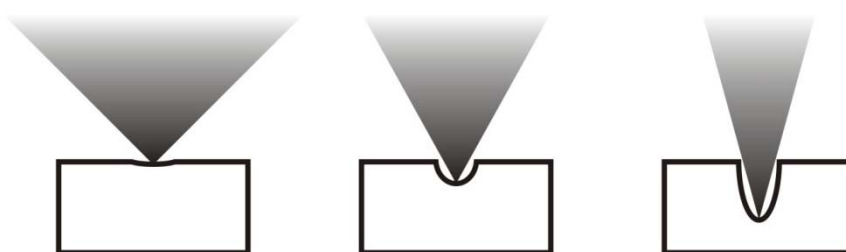
Pojačanje emisijskog signala dobivenog dvostrukom ablacijom u odnosu na sumu jednostrukih prikazano je na slikama 6.24, 6.25, 6.36 i 6.37. Pojačanje signala uvelike ovisi o vremenu kašnjenja τ i o položaju mete u odnosu na optičku os, odnosno kutu snimanja signala. U tablici 6.5 prikazani su ukupni rezultati pojačanja emisije. Za dane udaljenosti mete od optičke osi $d = 0, 5, 10$ i 20 mm podrazumijeva se mjerenje emisijskog signala pomoću fotomultiplikatora i odgovarajućih interferencijskih filtara. Pod kutom 35° podrazumijeva se mjerenje emisijskog signala pomoću monokromatora. U tablici su dana vremena kašnjenja τ_{MAX} za koja su postignuta najveća pojačanje emisijskog signala, te je dan i iznos toga pojačanja ($DUAL/SUMA$).

	Ti ⁺		Ti	
Položaj mete	τ_{MAX}	DUAL / SUMA	τ_{MAX}	DUAL / SUMA
a) vremenski profili				
35°	400 ns	6	1.2 μs	3
$d = 0$ mm	800 ns	14	1.2 μs	2
$d = 5$ mm	-	-	1.6 μs	1.7
$d = 10$ mm	1.4 μs	5	2 μs	1.6
$d = 20$ mm	3.2 μs	2	-	-
b) spektri				
$d = 0$ mm	400 ns	20	500 ns	6

Tablica 6.5. Najveća pojačanja emisijskog signala postignuta za dana vremena kašnjenja τ_{MAX} i položaje mete, odnosno kuta snimanja emisije. Dani su i iznosi tih pojačanja za jednostruko ionizirane i neutralne atome titana. a) pojačanja dobivena integracijom vremenskih profila, b) pojačanja dobivena integracijom spektara na danim položajima mete.

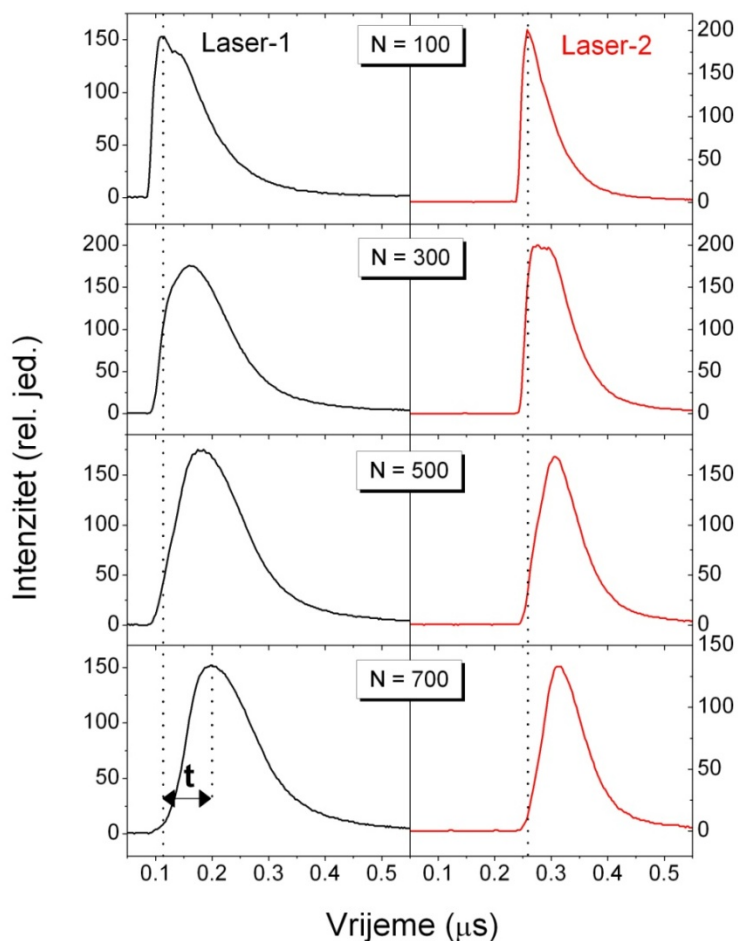
6.3.2. Emisija laserski inducirane plazme kada meta ne rotira

Dosadašnji rezultati emisije ablacijskog oblaka nastali su ablacijom mete titana koja rotira kako bi se izbjegli efekti bušenja mete koji su diskutirani u sljedećem poglavlju. To bi također imalo utjecaj i na sam oblik ablacijskog oblaka. Naime, kada bi na površini mete nastao krater iz kojega bi se ablacijski oblak širio, sami zidovi kratera djelovali bi kao sapnica. Tada bi ablacijski oblak bio više usmjeren okomito na površinu mete što bi uvelike utjecalo na kut izbačaja. Drugi efekt koji bi uslijedio bilo bi puno jače kontinuirano zagrijavanje mete nego kada se rotira. To zagrijavanje imalo bi za posljedicu smanjenje praga za ablaciju tijekom kontinuirane ablacije. Također bi plazma nastala prvim pulsom u dvostrukoj ablaciji bila ograničena stjenkama kratera. Tako bi drugi laserski puls nailazio na gusti oblak plazme i efekt zasjenjenja bio bi izraženiji. Bušeci dublji i dublji krater također bi se mijenjali i uvjeti fokusiranja pulseva što bi moglo dovesti do smanjenja stope ablacije. Na slici 6.38 ilustrirana su tri slučaja oblika ablacijskog oblaka u ovisnosti o dubini kratera. Prvi slučaj odgovara ablaciji i kada meta rotira jer se krater još nije formirao na površine mete. Drugi slučaj prikazuje ablaciju iz već formiranog kratera. Tu je kut izbačaja smanjen. Treći slučaj prikazuje ablaciju iz dubokog kratera gdje je ablacijski oblak znatno usmjeren okomito na površinu mete s malim kutom izbačaja.

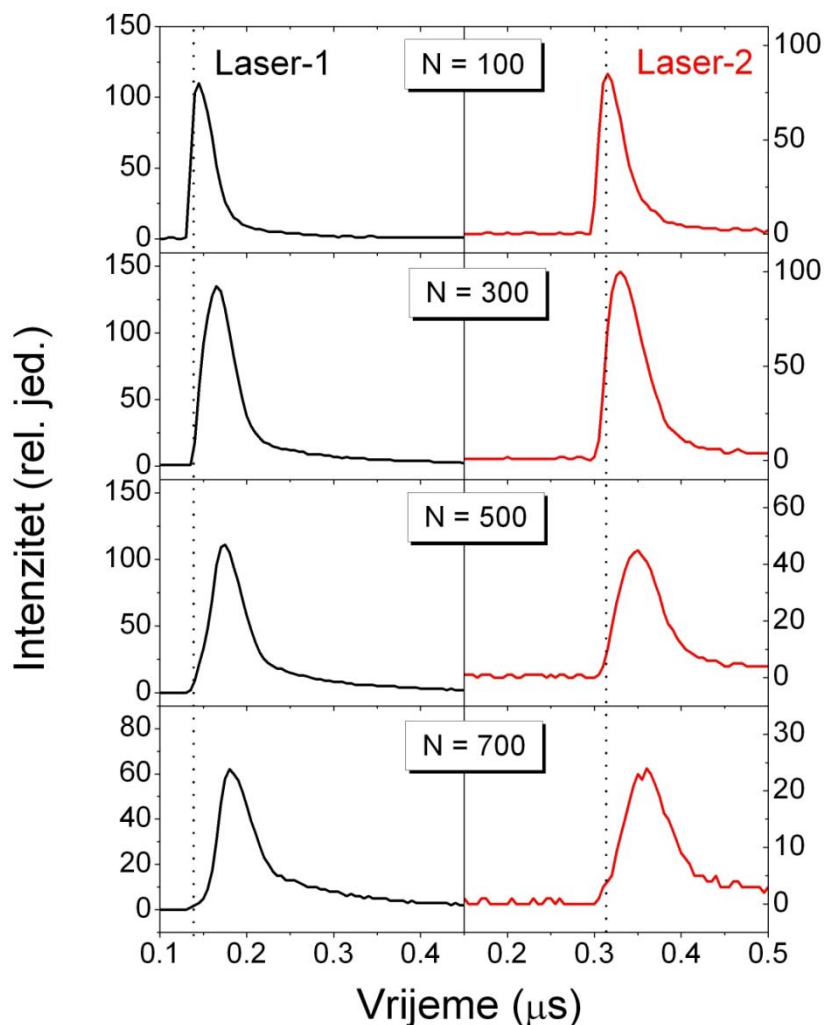


Slika 6.38. *Oblici ablacijskog oblaka u ovisnosti o dubini kratera.*

Kako emisijski signal mjeren pomoću interferencijskih filtara ovisi o broju pulseva (odnosno dubini kratera) kada meta miruje prikazano je na slikama 6.39 (jednostruko ionizirani atomi titana) i 6.40 (neutralni atomi titana). Mjerenja su prikazana za slučajeve jednostruke ablacije laserom-1 (crna linija), odnosno laserom-2 (crvena linija). Razlika između ablacije laserom-1 i laserom-2 je u tome što oni imaju različite tokove energija kao što je navedeno u poglavlju 4 (tok pulsa lasera-1 je 54 J/cm^2 , a lasera-2 24 J/cm^2). Laseri su okidali s repeticijom od 5 Hz. Vidi se da se s brojem pulseva N mijenja i intenzitet emisije, kao i to da pojava maksimuma s brojem pulseva kasni u odnosu na početnu (označenu okomitom crtkanom linijom).



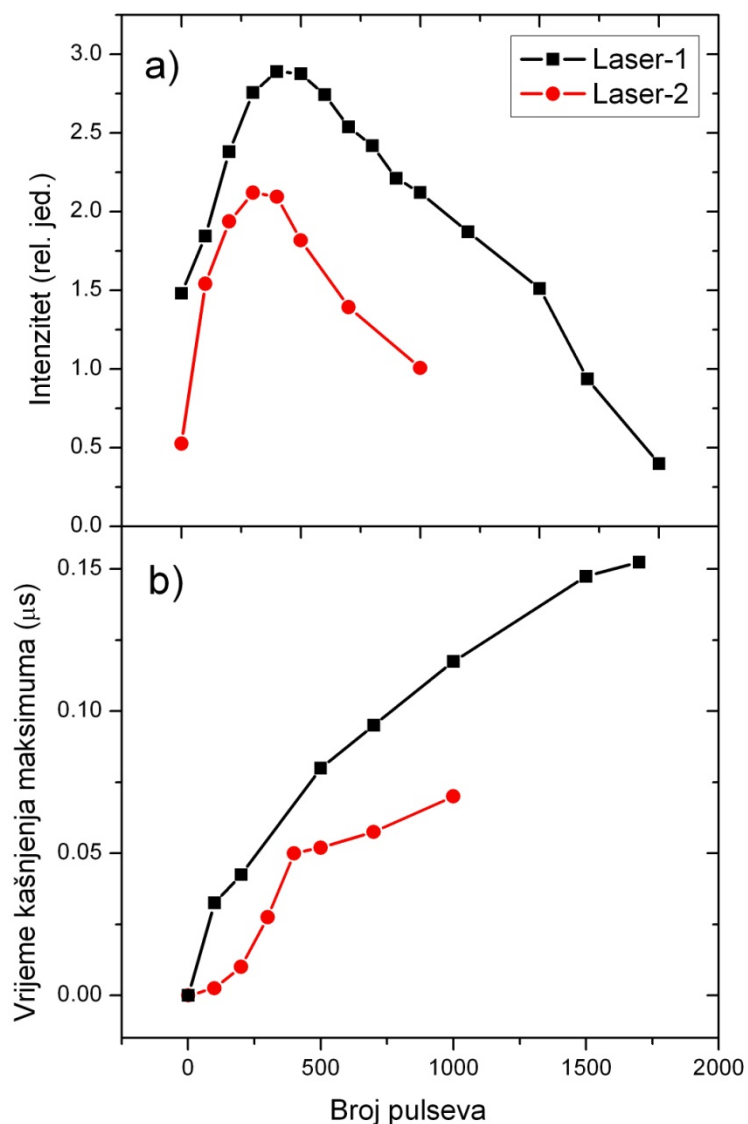
Slika 6.39. Vremenski profili emisije jednostruko ioniziranih atoma titana (UVIF350) iz laserski inducirane plazme dobivene jednostrukom ablacijom laserom-1 (crna linija) i laserom-2 (crvena linija) u ovisnosti o broju pulseva. Meta je fiksna. Repeticija laserskih pulseva 5 Hz. Okomita crtkana linija označava vrijeme pojave maksimuma emisije nakon 100 pulseva. S t je označeno vrijeme kašnjenja maksimuma u odnosu na njegovu pojavu za $N = 100$. $d = 0$.



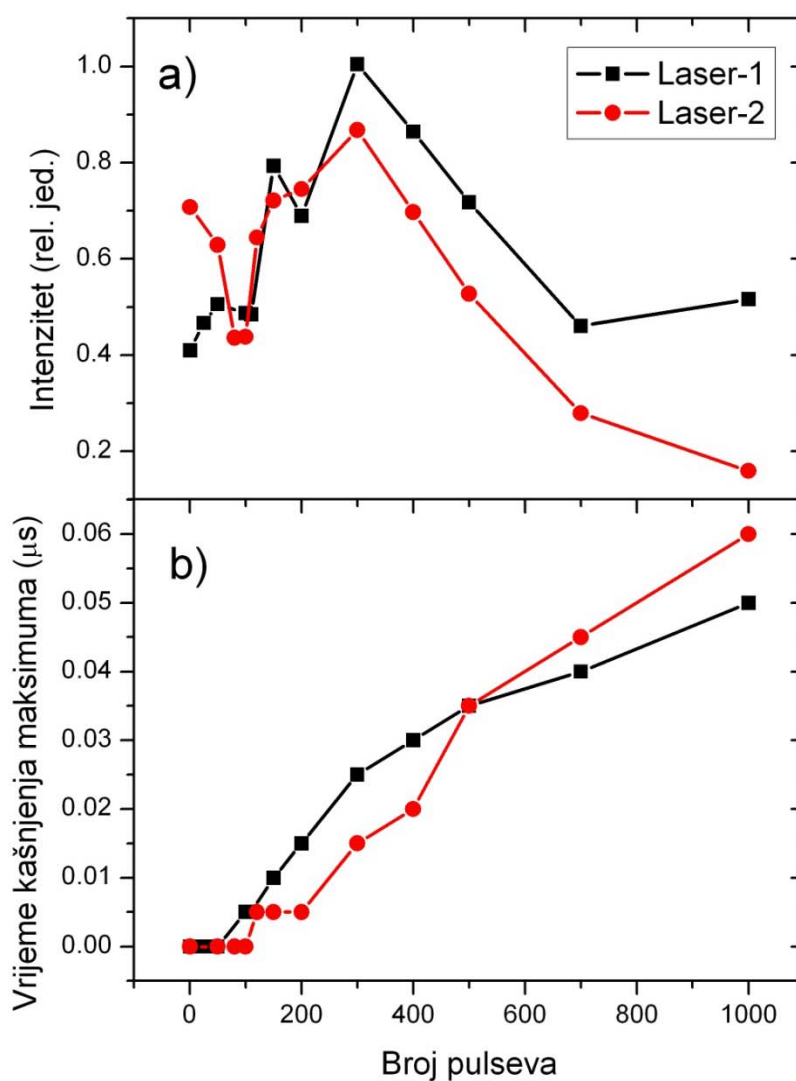
Slika 6.40. Vremenski profili emisije neutralnih atoma titana (VISIF625) iz laserski inducirane plazme dobivene jednostrukom ablacijom laserom-1 (crna linija) i laserom-2 (crvena linija) u ovisnosti o broju pulseva. Meta je fiksna. Repeticija laserskih pulseva 5 Hz. Okomita crkana linija označava vrijeme pojave maksimuma emisije nakon 100 pulseva. $d = 0$.

Detaljniji prikaz ovisnosti maksimuma emisije, odnosno vremena kašnjenja maksimuma u ovisnosti o broju pulseva dan je na slikama 6.41 (jednostruko ionizirani atomi titana) i 6.42 (neutralni atomi titana). Prikazani intenziteti u ovisnosti o broju pulseva N dobiveni su integracijom cjelokupnog vremenskog profila emisijskog signala spektralno ograničenog interferencijskim filtrima. Iz slika 6.41 a) i 6.42 a) vidi se da emisijski signal u početku raste, potom doseže maksimum, te nadalje opada s brojem pulseva. Maksimumi se postižu nakon 300-

400 pulseva i za ione i za neutrane. Nadalje, za veći broj pulseva, odnosno što je krater dublji to je i kašnjenje maksimuma emisijskog signala veće kako je to prikazano na slikama 6.41 b) i 6. 42 b). To znači da se emisija iz ablacijskog oblaka pojavljuje kasnije u optičkoj osi. Za veći broj pulseva krater je dublji, odnosno povećava se efektivna udaljenost mete od optičke osi d . Također su kašnjenja općenito više izražena kod ablacije s laserom-1 (veći tok energije pulsa), što pogotovo dolazi do izražaja kod iona.

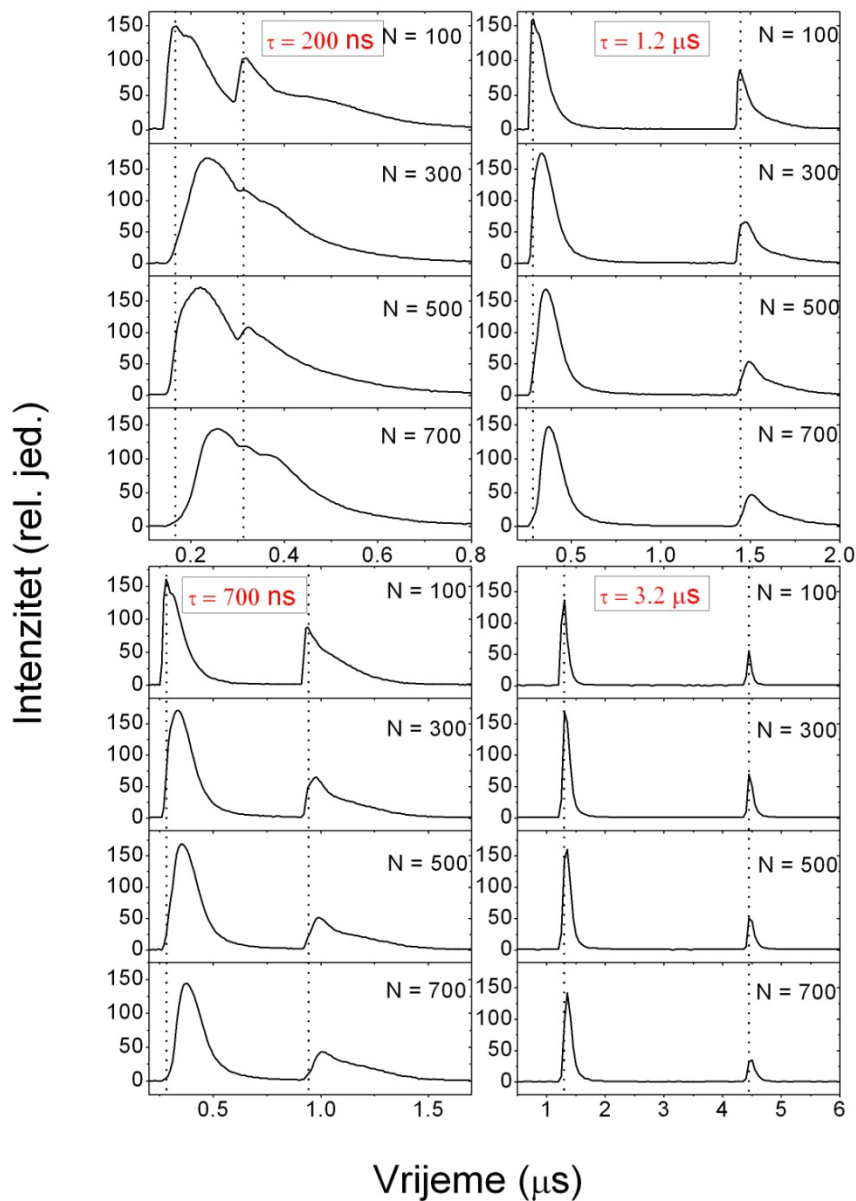


Slika 6.41. a) intenzitet emisije jednostruko ioniziranih atoma titana i b) vrijeme kašnjenja pojave maksimuma emisije u ovisnosti o broju pulseva. Meta je fiksna. Emisija je dobivena jednostrukom ablacijom laserom-1 (crna linija) i laserom-2 (crvena linija).

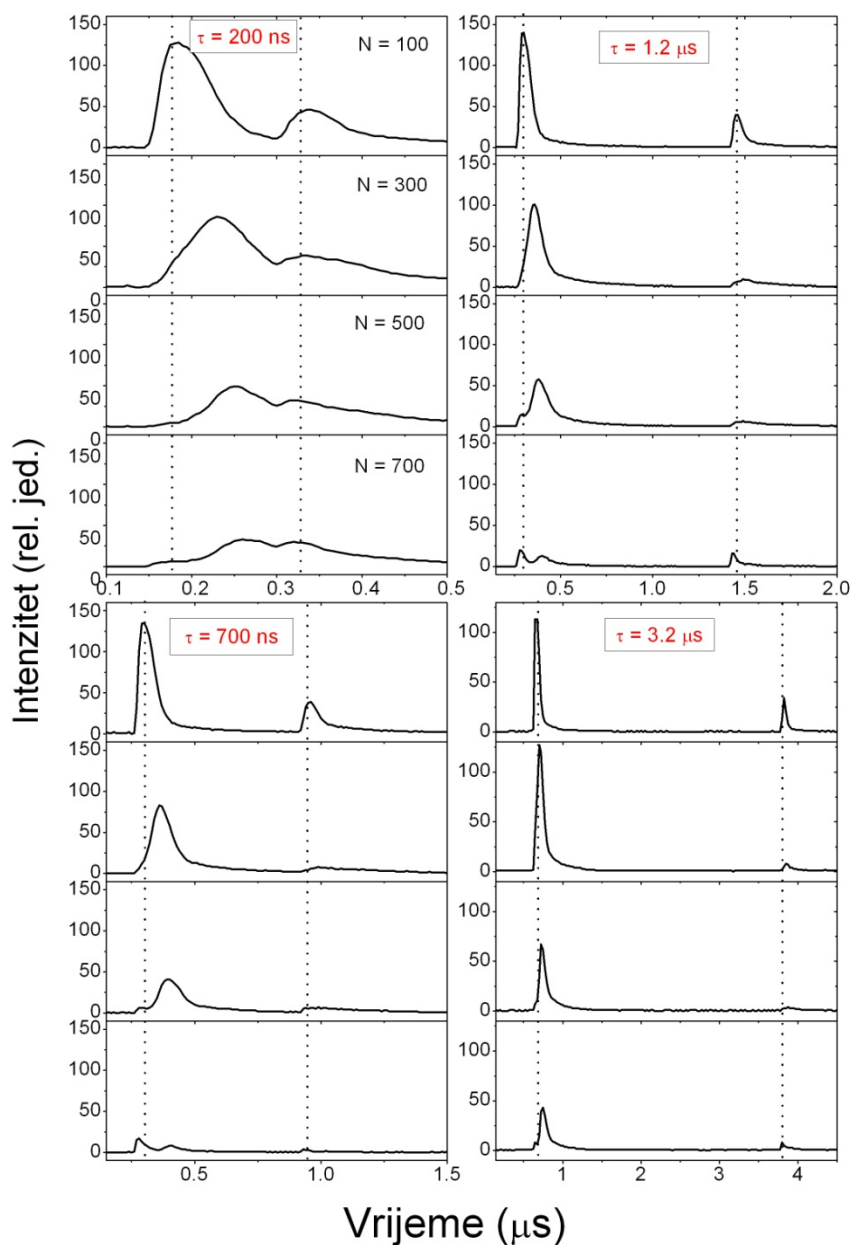


Slika 6.42. a) intenzitet emisije neutralnih atoma titana i b) vrijeme kašnjenja pojave maksimuma emisije u ovisnosti o broju pulseva. Meta je fiksna. Emisija je dobivena jednostrukom ablacijom laserom-1 (crna linija) i laserom-2 (crvena linija).

Mjerenja emisije pomoću interferencijskih filtara kada je meta bila fiksna izvedena su i u dvostrukoj laserskoj ablaciji. Tako su na slikama 6.43 (jednostruko ionizirani atomi titana) i 6.44 (neutralni atomi titana) prikazani emisijski profili u ovisnosti o broju pulseva N i danom vremenu kašnjenja τ . Iz vremenskih profila vidi se da se maksimumi u emisiji pojavljuju nakon što okine laser-1 i nakon lasera-2 što je efekt dvostruke ablacije.



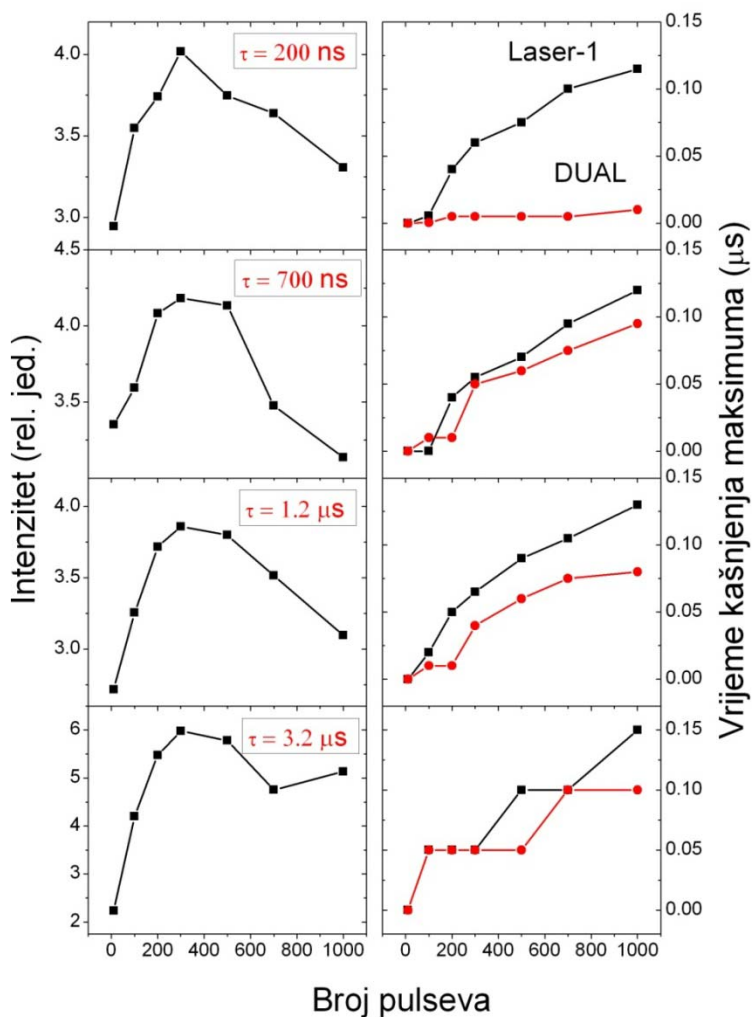
Slika 6.43. Vremenski profili emisije jednostruko ioniziranih atoma titana iz laserski inducirane plazme dobivene dvostrukom ablacijom s danim vremenima kašnjenja τ u ovisnosti o broju pulseva. Meta je fiksna. Repeticija laserskih pulseva 5 Hz. Okomita crtkana linija označava vrijeme pojave maksimuma emisije nakon 100 pulseva.



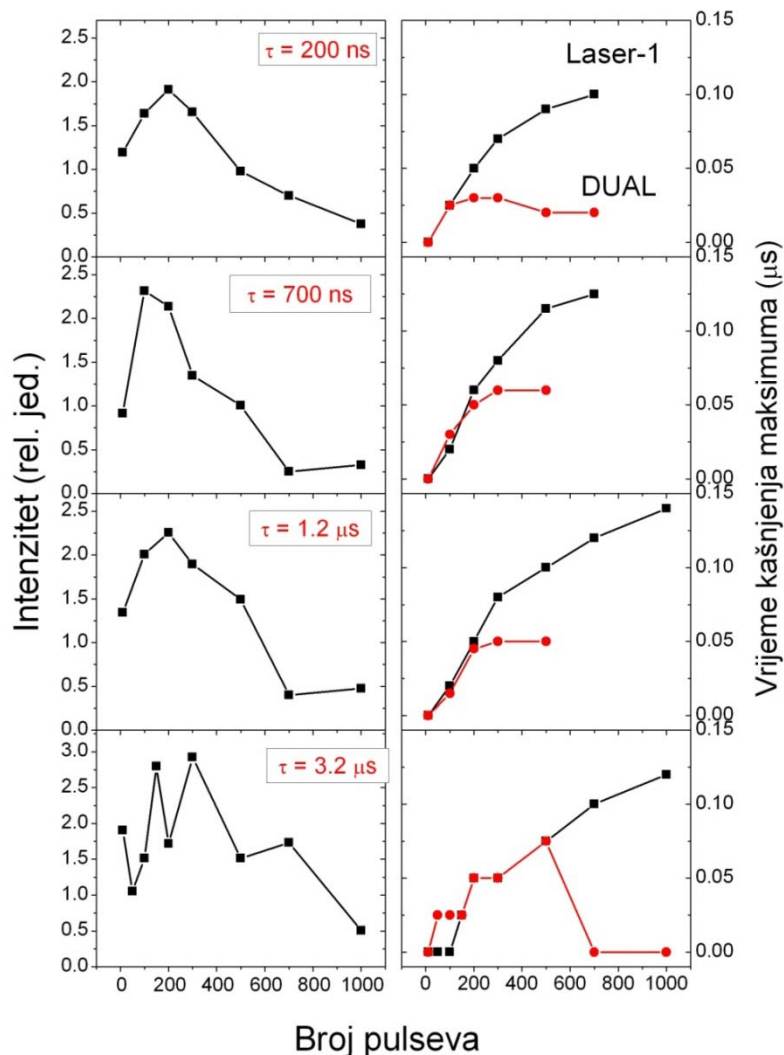
Slika 6.44. Kao uz sliku 6.43 samo za jednostruko ionizirane atome titana.

Na slikama 6.45 (jednostruko ionizirani atomi titana) i 6.46 (neutralni atomi titana) prikazani su intenziteti emisije, te vrijeme kašnjenja maksimuma emisije u ovisnosti o broju pulseva za dana vremena kašnjenja τ dobiveni iz vremenskih profila. Intenziteti su dobiveni integracijom cjelokupnog vremenskog profila emisijskog signala ograničenog odgovarajućim interferencijskim filtrima. Vidi se da je intenzitet u ovisnosti o broju pulseva najveći nakon 300

pulseva za sva vremena kašnjenja τ za ione, te nakon 200-300 pulseva za neutrane. Maksimum intenziteta postiže se u pravilu za najveće vrijeme kašnjenja τ i za ione i za neutrane. Vrijeme kašnjenja pojave maksimuma emisije odnosi se na kašnjenje prvog maksimuma nakon lasera-1 (crna linija) i na kašnjenje maksimuma nakon lasera-2, tj. nakon dvostrukog pulsa (crvena linija).



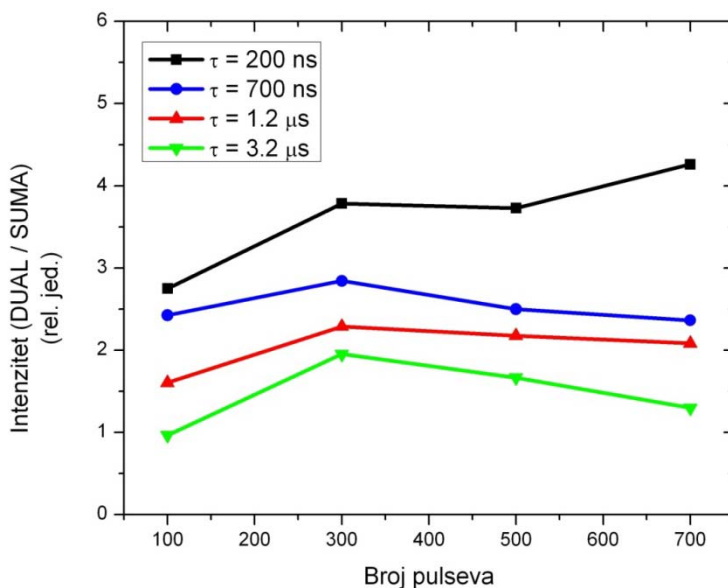
Slika 6.45. Intenzitet emisije jednostruko ioniziranih atoma titana i vrijeme kašnjenja pojave maksimuma emisije u ovisnosti o broju pulseva. Meta je fiksna. Emisija je dobivena dvostrukom ablacijom za dana vremena kašnjenja τ . Vrijeme kašnjenja maksimuma dano je za maksimume emisije nakon lasera-1 i nakon lasera-2 (DUAL).



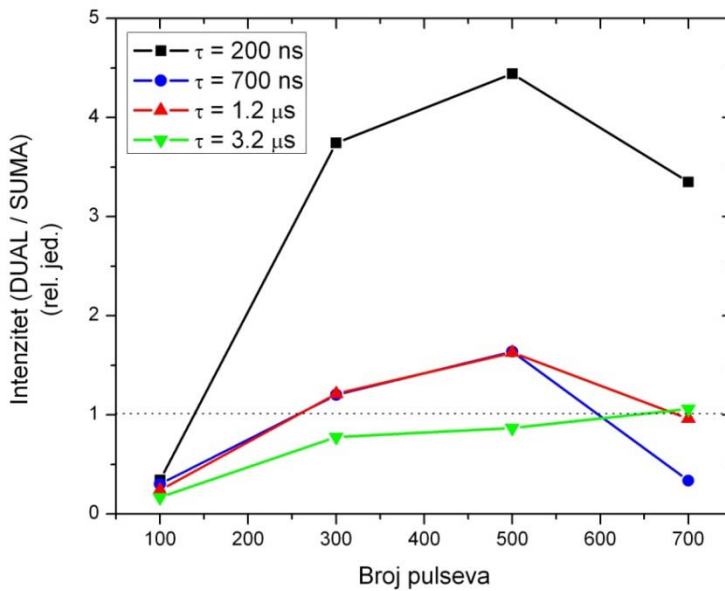
Slika 6.46. Intenzitet emisije neutralnih atoma titana i vrijeme kašnjenja pojave maksimuma emisije u ovisnosti o broju pulseva. Meta je fiksna. Emisija je dobivena dvostrukom ablacijom za dana vremena kašnjenja τ . Vrijeme kašnjenja maksimuma dano je za maksimume emisije nakon lasera-1 i nakon lasera-2 (DUAL).

Da bi se prikazao efekt dvostrukog pulsa emisijski vremenski profili integrirali su se u određenom vremenskom prozoru dobiveni jednostrukom, odnosno dvostrukom ablacijom. Vremenski prozor za integraciju počeo je u vrijeme maksimuma signala emisijskog profila dobivenog dvostrukom ablacijom nakon lasera-2 i trajao sljedećih 500 ns. Ekvivalentni prozori korišteni su kod integracije profila dobivenih jednostrukom ablacijom. Tako dobiveni intenziteti dobiveni dvostrukom ablacijom dijelili su se s sumom intenziteta dobivenih jednostrukim ablacijama (*DUAL* / *SUMA*). Rezultati pojačanja emisije dvostrukom ablacijom u ovisnosti o broju pulseva prikazani su na slikama 6.47 za jednostruko ionizirane atome titana i 6.48 za

neutralne atome titana. U dvostrukoj ablaciji korištena su vremenska kašnjenja $\tau = 200, 700$ ns, $1.2 \mu\text{s}$ i $3.2 \mu\text{s}$.



Slika 6.47. Omjer integriranog intenziteta emisijskih vremenskih profila dobivenih dvostrukom, odnosno sumom jednostrukih ablacija u ovisnosti o broju pulseva za dano vrijeme kašnjenja τ . Meta je fiksna. Vremenski prozor za integraciju počinje nakon pojave maksimuma emisije nakon okidanja lasera-2 i traje 500 ns. Korišteno vrijeme kašnjenja je $\tau = 0$ (crna linija), 500 ns (plava linija), $1 \mu\text{s}$ (crvena linija) i $3 \mu\text{s}$ (zeleno linija). Emisija se odnosi na jednostruko ionizirane atome titana.



Slika 6.48. Isto kao slika 6.50 samo što se emisija se odnosi na neutralne atome titana.

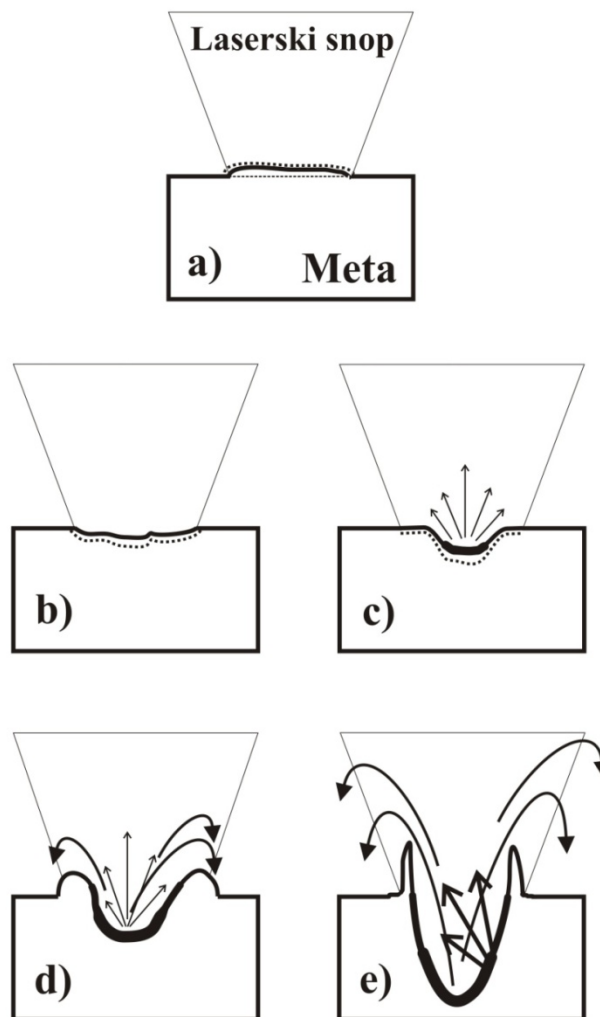
Iz slike 6.47 vidi se da pojačanje emisijskog signala dvostrukim pulsom jednostruko ioniziranog titana ne ovisi jako o broju pulseva, odnosno relativno je konstantno za pojedino vrijeme kašnjenja τ tijekom bušenja mete. Pojačanje je najjače za najmanje vrijeme kašnjenja i ono iznosi 2.7 za 100 pulseva, odnosno 4.2 za 700 pulseva. Ovisnost pojačanja o vremenu kašnjenja τ za svaki pojedini broj pulseva je takvo da je ono najveće za najmanji τ i kako τ raste pojačanje se smanjuje. Sva prikazana pojačanja emisijskog signala jednostruko ioniziranih atoma titana su iznad 1 (osim za 100 pulseva i $\tau = 3.2 \mu\text{s}$), što znači da se ablacijom dvostrukim pulsom u ablacijskom oblaku dobije više iona nego kod jednostrukih ablacija. Što se tiče pojačanja emisije neutralnih atoma titana iz ablacijskog oblaka ono jako ovisi i o broju pulseva i o vremenu kašnjenja kako je to prikazano na slici 6.48. Naime, za mali broj pulseva ($N = 100$) imamo smanjenje emisijskog signala dvostrukim pulsom za sva vremena kašnjenja, potom pojačanje raste iznad 1 ($N = 300$ i 500), te za najveći broj pulseva opet opada na vrijednost oko 1. Izuzetak je rezultat kada je vrijeme kašnjenja najveće ($\tau = 3.2 \mu\text{s}$); tu je vrijednost pojačanja ispod 1 za sve brojeve pulseva, tek za $N = 700$ se popne na 1. Ovisnost pojačanja emisijskog signala neutralnog titana o broju pulseva, za razliku od iona, ima maksimum i to za $N = 500$. Također je velika ovisnost pojačanja o vremenu kašnjenja τ , gdje je pojačanje najizraženije za najmanji τ i doseže vrijednost od 4.5 u maksimumu za $N = 500$.

Ova razmatranja emisije ablacijskog oblaka kada meta ne rotira važna su za LIBS dijagnostiku npr. arheoloških nalaza, u svrhu restauracije umjetnina, analizi većih uzoraka (u industriji), analizi uzoraka izvan laboratorija i sl. kada je realan zahtjev da je meta fiksna.

6.4. Profili kratera dobiveni dvostrukim laserskim pulsom

Shematski prikaz procesa nastanka kratera na površini mete titana uslijed laserske ablacije u vakuumu dan je na slici 6.49. Proces bušenja (*engl. drilling*) prikazan je u odnosu na duljinu ekspozicije mete (*engl. drilling time*), odnosno broju laserskih pulseva za ablaciju. Prikazana shema nastala je na osnovu proučavanja površine mete uz pomoć optičkog mikroskopa za razne brojeve laserskih pulseva za ablaciju. Javlja se pet karakterističnih situacija opisanih slikama 6.49 a) – e). Na slici 6.49 a) opisana je situacija kada samo nekoliko laserskih pulseva upadne na metu (1 do 10). Tada dolazi do efekta suprotnog očekivanom bušenju mete. Naime, uslijed brzog zagrijavanja površina mete i onaj dio volumena zahvaćen zagrijavanjem zbog difuzije topline se volumno šire i površina mete se lagano izdiže iznad ostale površine. Slijedi brzo hlađenje i meta se smrzne u trenutnom položaju. Ovaj efekt ovisi o uvjetima fokusiranja laserskog pulsa na metu, odnosno o efektivnom toku laserskog pulsa, te o pragu za ablaciju za pojedini uzorak mete [251-253]. No, do procesa ablacije dolazi i nakon prvog pulsa i iznad mete formira se ablacijski oblak. Također se na površini mete vidi i promjena u morfologiji. Nakon desetak ili nekoliko desetaka pulseva javlja se situacija prikazana na slici 6.49 b). Na cijeloj površini zahvaćenoj laserskim pulsom dolazi do promjene morfologije; formiraju se koncentrične kružnice oko centra ablacije koji je zaglađen. Koncentrične kružnice zapravo su smrznuti akustični valovi nastali zagrijavanjem površine laserskim pulsevima [254]. Centar ablacije je zaglađen zbog tlaka ablacijskog oblaka koji je najveći u sredini prostorne raspodjele laserskog pulsa gdje je i stopa ablacije najveća (ima Gaussov oblik). Zbog tlaka također se otopljeni materijal mete zatitra i širi radijalno od centra. Ukupni rezultat je stresni val koji se na koncu smrzne i ohladi. Zaglađeni centar ablacije nalazi se ispod površine mete; počinje lasersko bušenje mete. Koncentrične kružnice javljaju se s periodom od oko 10 – 20 μm i s amplitudom oko 10 μm ispod i iznad površine mete. Kako se proces laserske ablacije nastavlja, tj. povećava broj laserskih pulseva, i bušenje mete napreduje; dolazi do formiranja kratera. Ova situacija predstavljena je na slici 6.49 c) i tipična je za ablaciju s nekoliko desetaka laserskih pulseva. Glavna karakteristika početka bušenja mete je da je radijus nastalog kratera manji od radijusa laserskog spota na površini mete. Proces ablacije se stoga odvija s reduciranim radijusom s obzirom na površinu zahvaćenu laserskim pulsom. No, površina unutarnje stijenke formiranog

kratera može biti veća od površine zahvaćene laserskim pulsom, pa će efektivni tok laserskog pulsa biti ustvari smanjen. U našem slučaju difuzija topline nastale vezanjem laserskog pulsa i mete ne utječe na povećanje površine s koje se odvija proces ablacije. U nekim slučajevima može se dogoditi da je površina ablacije veća od laserskog spota na meti. To je karakteristično za dulje laserske pulseve; duljina trajanja pulsa nekoliko ms [255]. Na slici 6.49 d) prikazana je prolongirana ablacija, karakteristična za nekoliko desetaka do nekoliko stotina laserskih pulseva. Javlja se izraženo bušenje mete gdje nastaje krater ispod površine mete i formira se kruna iznad. Krater ima dobro definiranu dubinu i radijus na površini mete. Radijus kratera je i dalje manji od radijusa površine zahvaćene laserskim pulsom što u kombinaciji s veličinom unutarnje površine kratera vodi na zaključak da je laserski tok još više smanjen nego u prethodnom slučaju. To utječe na slabiju stopu ablacije. Centralni dio kratera i dalje je zaglađen, unutarnji zidovi i dalje imaju valovitu strukturu, dok je područje izvan kratera puno kapljica izbačenog materijala mikrometarskih dimenzija, te je formiran zid oko kratera nalik kruni. Na slici je izbačaj takvih kapljica predstavljen podebljanim strelicama. Nakon što se ablacija nastavlja s nekoliko stotina pulseva ili više, krater poprima takav oblik da mu je dubina puno veća od radijusa (*engl.* high-aspect ratio hole), slika 6.49 e). Takav oblik kratera može utjecati i na oblik ablacijskog oblaka iznad površine mete. Ablacijski oblak može biti smanjenog ablacijskog kuta i propagirati se kao u jet-ekspulziji (*engl.* jet expulsion). Oblik ablacijskog oblaka kao posljedica oblika kratera važan je i za emisijska mjerenja LIBS tehnikom [256]. Oblik ablacijskog oblaka ovisi još o dvije stvari. Prva je da se na površini može formirati kruna koja je po visini veća od same dubine kratera. Druga je činjenica da se dio čestica ablatiranih sa unutarnjih stjenki kratera može deponirati nazad na stjenku budući da je preferirana os laserske ablacije okomita na površinu s koje se ablacija vrši. Smjer ablacije tako redeponiranih čestica prikazan je na slici podebljanim ravnim strelicama. Što je krater dublji to će utjecaj na proces ablacije biti veći. Naime, povećavanjem dubine kratera mijenjaju se i uvjeti fokusiranja laserskog pulsa; puls postaje defokusiraniji i time se smanjuje laserski tok za ablaciju. Nadalje, ablacijski oblak je ograničeniji u dubljem krateru što ga čini gušćim, odnosno ne širi se slobodno zbog međudjelovanja s unutarnjim zidovima kratera. To dolazi kod izražaja kod dvostruke ablacije kada je drugi laserski puls zasjenjen gustom plazmom unutar kratera stvorenom prvim pulsom. Također se kod prolongirane ablacije oko kratera nalazi mnogo mikronskih kapljica koje su rasprostranjenije u većem području, puno više nego u prethodnom slučaju.

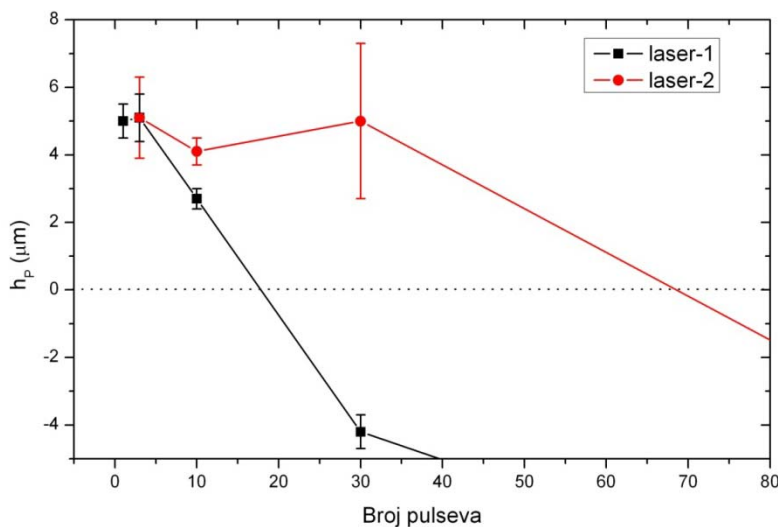


Slika 6.49. *Ilustracija raznih faza laserske ablacije ovisno o broju pulseva: a) početak ablacije (nekoliko pulseva) – promjena morfologije, izdizanje površine zahvaćene laserskim pulsem iznad okolne površine, b) početak bušenja mete (do nekoliko desetaka pulseva) – promjena morfologije; zaglađen centar ablacije i koncentrične kružnice smrznutih akustičnih valova oko, c) početak formiranja kratera (nekoliko desetaka do stotinjak pulseva) – reducirana površina ablacije, d) prolongirana ablacija (do nekoliko stotina pulseva) – formiranje krune, te mikronske kapljice oko kratera i e) ekstenzivna ablacija (nekoliko stotina pulseva i više) – veliki omjer dubine i radijusa kratera, redepozicija ablatiranih čestica na unutarne stijenke kratera, formiranje visoke krune oko kratera, izbačaj mnoštva mikronski kapljica oko kratera, defokusiranje laserskog pulsa.*

Kao što smo već vidjeli iz apsorpcijskih i emisijskih mjerenja proces laserske ablacije može biti znatno poboljšán dvostrukom laserskom ablacijom gdje je vrijeme kašnjenja τ između laserskih pulseva značajan parametar. No, i u procesu jednostruke laserske ablacije također je važan parametar vrijeme koje protekne između dva uzastopna pulsa budući da se meta

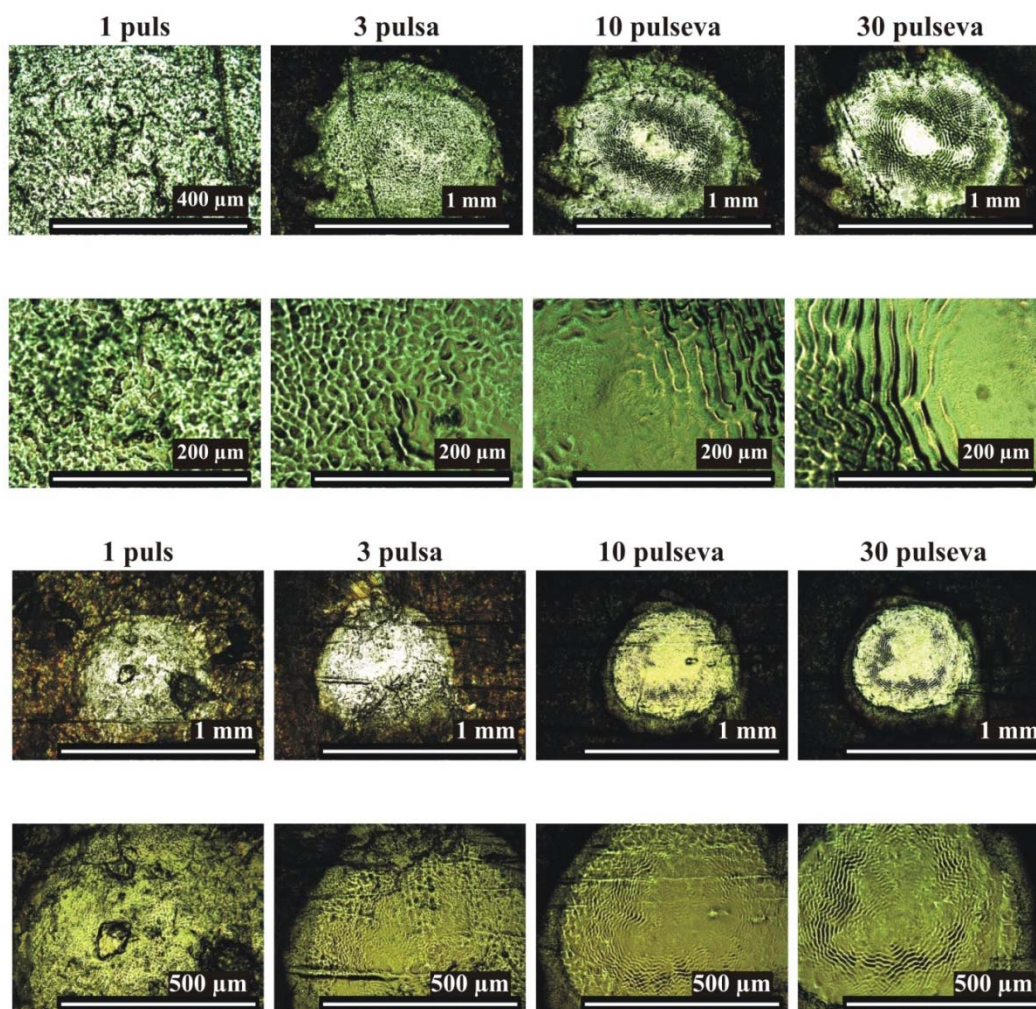
kumulativno zagrijava s vremenom ablacije. To je pogotovo važno kada se meta ne rotira, odnosno kada laserski pulsevi udaraju u istu točku i time značajno doprinose zagrijavanju mete, odnosno smanjenju praga za ablaciju. U ovome poglavlju gdje se proučavaju nastali krateri uslijed jednostruke i dvostruke laserske ablacije meta je bila fiksna.

Da laserska ablacija, izvedena samo s nekoliko pulseva, može imati i suprotan efekt bušenja površine mete prikazuju rezultati na slici 6.50. Rezultati prikazuju iznos uzdignuća platoa nastalih na površini mete u ovisnosti o danom broju pulseva u jednostrukaoj ablaciji. Površine platoa odgovarale su otprilike površini laserskog spota na meti. Mjerenje je izvođeno s fokusiranim laserskim pulsevima na površinu mete. Prikazani rezultati u skladu su s opisom slike 6.49 a). Iz slike se vidi da ablacija laserom-2 (crvena linija) daje uzdignuća za veći broj pulseva, nego laserom-1 (crna linija). Kako je već navedeno tok pulsa lasera-1 iznosi 54 J/cm^2 , dok tok lasera-2 iznosi 24 J/cm^2 , no upravo za pulseve manjeg toka uzdignuće je veće kako je prikazano na slici 6.50, odnosno kako je pokazano u [251] gdje se s nanosekundnim laserskim pulsevima ablatiralo transparentno staklo (*engl.* fused-silica) i izdignuća su dobivena za tokove manje od 0.5 J/cm^2 . Također je često da su izdignuti platoi prošarani tzv. protuberancijama (*engl.* protuberance) odnosno šiljastim ili cilindričnim mikro- ili čak nano-strukturama. U našem slučaju ablacije titana u vakuumu na površini uzdignuća stvorile su se smrznute valne strukture, dok je centar bio često zaglađen.



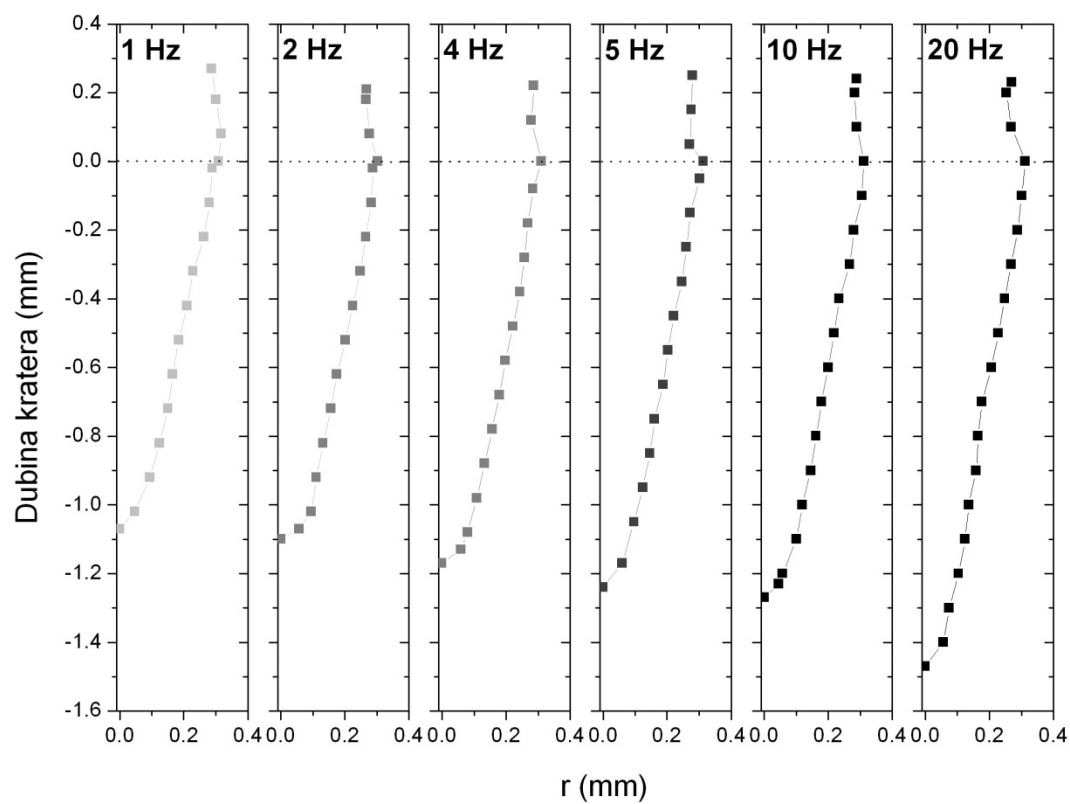
Slika 6.50. Iznos uzdignuća materijala h_p mete prilikom jednostruke laserske ablacije za mali broj pulseva. Repeticija 5 Hz, fokus na površini mete.

Slike izdignutih nivoa snimane odozgo pomoću optičkog mikroskopa prikazane su na slici 6.51. Nastale su ablacijom mete s rasponom pulseva od 1 do 30 i to u jednostrukoj ablaciji. Gornja slika odnosi se na laser-1, a donja na laser-2. Slike su prikazane u dva povećanja (kako je navedeno na samim slikama) da bi se vidio cijeli dio zahvaćen laserskim spotom, odnosno valovite strukture na površini. Očito je da već nakon prvog laserskog pulsa meta mijenja refleksiju i hrapavost, te je očišćena od oksidnog sloja i sloja nečistoća koji se nalaze na površini mete prije tretmana.

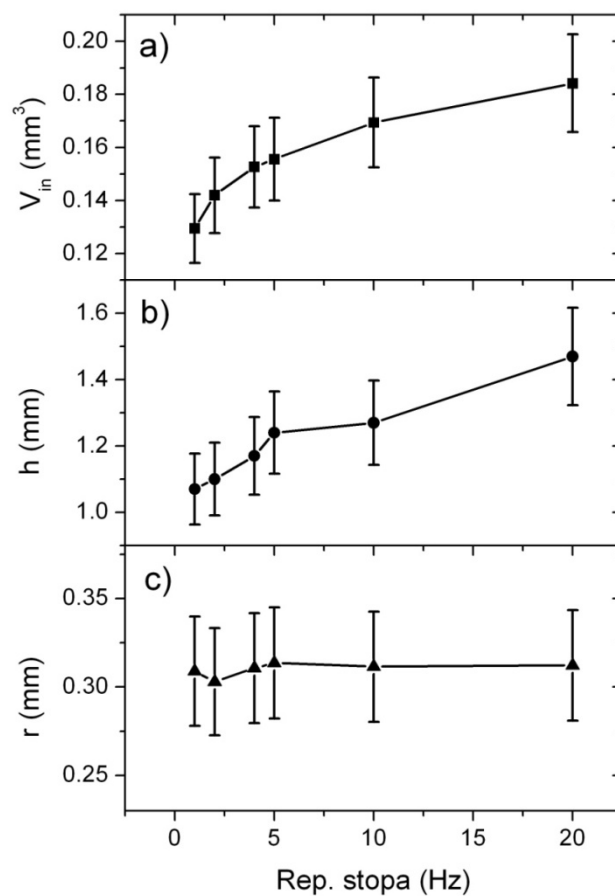


Slika 6.51. Fotografije izdignutih platoa nastalih jednostrukom laserskom ablacijom s laserom-1 (gornja slika) i laserom-2 (donja slika). Za svaku sliku dan je broj pulseva, te je prikazana u dva navedena mjerila. Sa slike se vide valovite strukture na površini, te zaglađenost centara. Tok energije laserskih pulseva bio je 54 J/cm^2 za laser-1 i 24 J/cm^2 za laser-2.

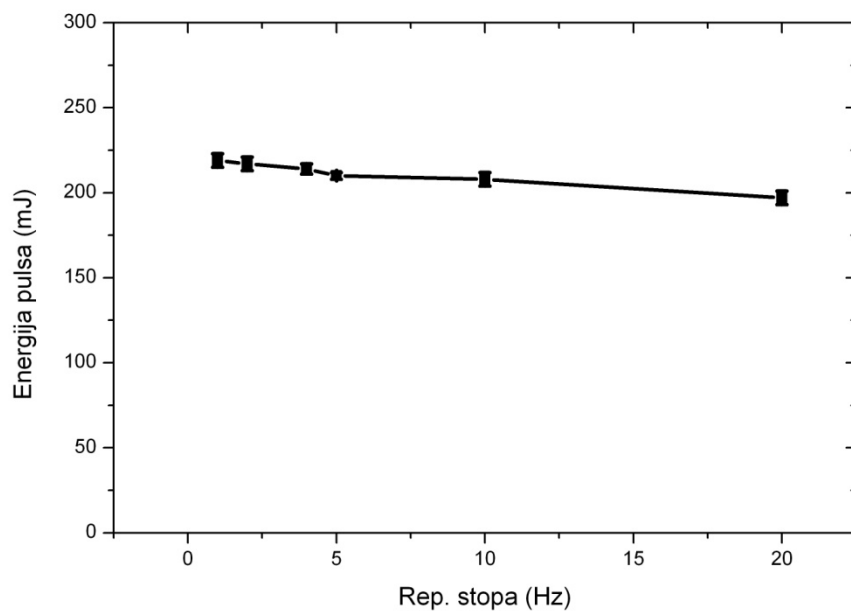
Slika 6.52 prikazuje oblik profila (odnosno poluprofila) kratera nastalih laserskom ablacijom za navedene repeticijske stope (*engl.* repetition-rate) odnosno učestalosti laserskih pulseva. Slike su nastale mjerenjima kratera pomoću optičkog mikroskopa kako je to opisano u poglavlju 4. Mjerenje je izvedeno laserom-1 u režimu jednostruke laserske ablacije i to s repeticijom između 1 i 20 Hz, odnosno izraženo u vremenu koje protekne između pulseva između 1 s i 50 ms. Ukupan broj pulseva koji je udario u metu bio je 1000, a bili su fokusirani na površinu mete. Detaljniju ovisnost procesa bušenja mete (volumen, dubina i radijus kratera) laserskom ablacijom o repeticijskoj stopi prikazuje slika 6.53. Tako je na slici 6.53 a) prikazano kako volumen kratera V_{in} ovisi o repeticijskoj stopi. Vidimo da je V_{in} najveći za najveću repeticijsku stopu i da ta ovisnost ima saturacijski karakter. Razlika između najvećeg i najmanjeg V_{in} postignutog s najmanjom repeticijskom stopom je 50 %. U nastavku slike 6.53 b) i c) pokazuju ovisnost dubine h i radijusa kratera r o repeticijskoj stopi. Vidimo da ovisnost dubine h o repeticijskoj stopi pokazuje slični trend kao i V_{in} , dakle krater je najdublji za najveću repeticijsku stopu i raste s povećanjem stope. U slučaju najveće repeticijske stope postignut je omjer radijusa i dubine kratera r/h od 1/5 što je pogodno u procesuiranju dobro definiranih rupa velike dubine s obzirom na radijus. Radijus kratera ne pokazuje znatnu ovisnost o repeticijskoj stopi. Radijus r zapravo je srednja vrijednost dobivenih poluosi elipse a i b prikazanih na slici 3.5, odnosno 3.6. Na slici 6.53 prikazano je kako energije laserskih pulseva ovise o repeticijskim stopama. Vidi se da se energija laserskih pulseva smanjuje kako se povećava repeticijska stopa i to za oko 10%.



Slika 6.52. Profili kratera nastalih jednostrukom laserskom ablacijom s 1000 pulseva u ovisnosti o repeticijskoj stopi laserskih pulseva. Vidi se da dubina kratera ovisi o repeticijskoj stopi, ali ne i radijus. x i y osi su prikazani u istoj skali.

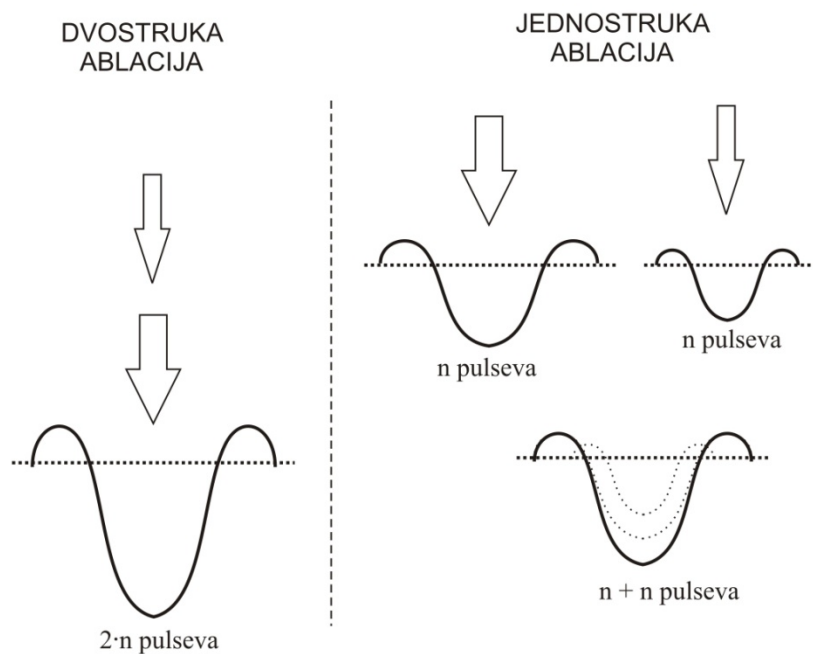


Slika 6.53. Ovisnost a) volumena V_{in} , b) dubine h i c) radijusa kratera o repeticijskoj stopi nastalih jednostrukom ablacijom laserom-1 s 1000 pulseva.



Slika 6.54. Ovisnost energije laserskog pulsa lasera-1 o repeticijskoj stopi.

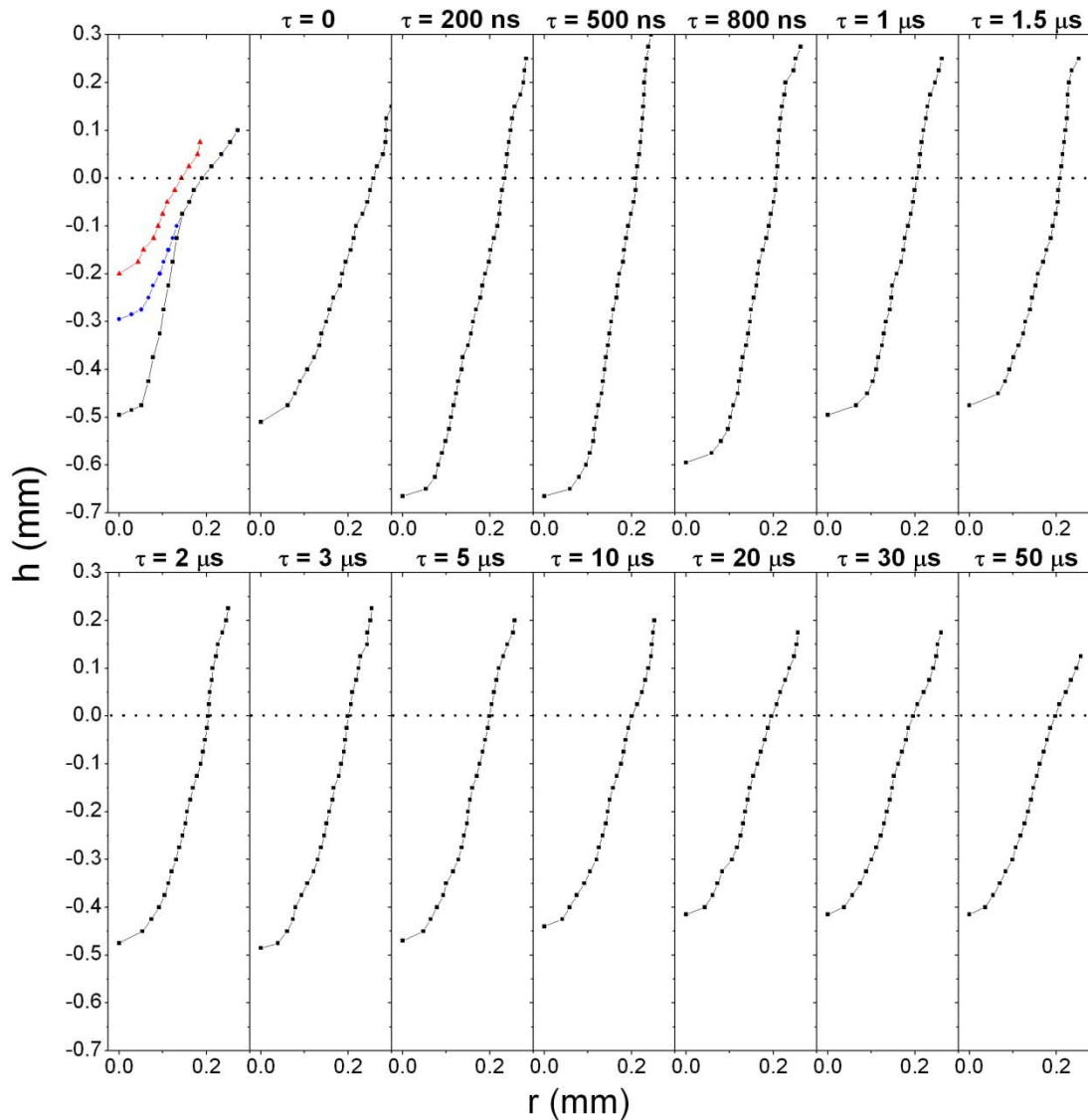
U sljedećim rezultatima mjerenja razmatrana je dvostruka laserska ablacija i usporedba s jednostrukom za iste eksperimentalne uvjete. Mjerenja su izvođena s repeticijskom stopom od 5 Hz koja je izabrana kao repeticijska stopa koja daje srednje vrijednosti za V_{in} s obzirom na rezultate prikazane na slici 6.53. Također treba napomenuti da su V_{in} , r i h kratera nastali dvostrukom laserskom ablacijom, s n dvostrukih pulseva, uspoređeni s sumom tih istih vrijednosti dva kratera nastalih s n jednostrukih pulseva kako je to shematski prikazano na slici 6.55. Tako da zapravo uspoređujemo krater nastao s $2 \cdot n$ pulseva (dvostruka ablacija) i sumu dva kratera nastalih s $n+n$ pulseva.



Slika 6.55. Shematski prikaz usporedbe kratera nastalih dvostrukom ($2 \cdot n$ pulseva) odnosno jednostrukom ($n+n$ pulseva) ablacijom. Krater nastao dvostrukom laserskom ablacijom uspoređivan je s sumom kratera nastalih jednostrukom.

Oblici profila kratera nastalih dvostrukom laserskom ablacijom s 300 dvostrukih pulseva dani su na slici 6.56. Vrijeme kašnjenja τ bilo je u rasponu od 170 ns do 50 μ s tj. od najmanje do najveće vrijednosti koje možemo doseći s korištenim eksperimentalnim aranžmanom. Na prvom grafu prikazani su profili kratera nastalih jednostrukom laserskom ablacijom s 300 jednostrukih

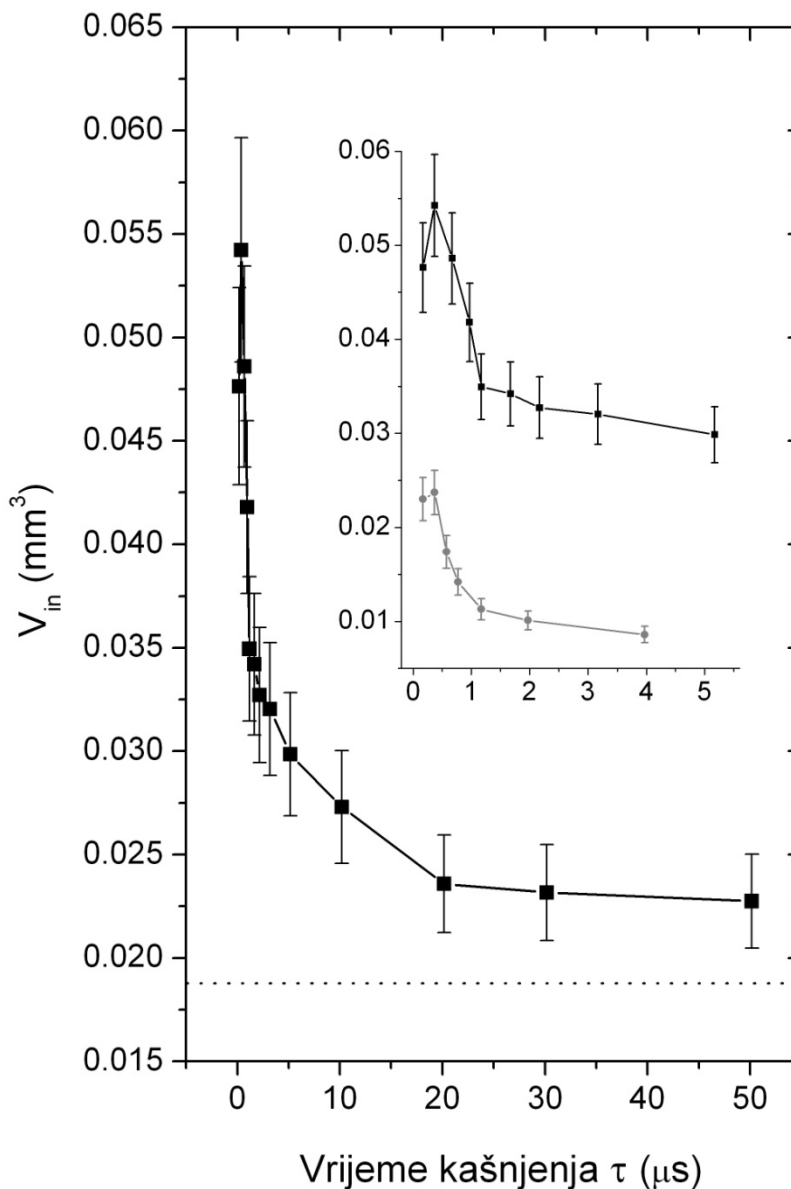
pulseva i to laserom-1 (plava linija) i laserom-2 (crvena linija), te je dana i suma ova dva slučaja (crna linija). Slika 6.56 predstavlja rezultate prikazane na sljedeće dvije slike u daljnjem razmatranju.



Slika 6.56. Profili kratera nastalih dvostrukom laserskom ablacijom s navedenim vremenima kašnjenja τ i s 300 dvostrukih pulseva. Na prvom grafu prikazani su profili kratera nastalih jednostrukom laserskom ablacijom s 300 jednostrukih pulseva kako slijedi: laser-1 (plava linija), laser-2 (crvena linija) i suma ta dva slučaja (crna linija). Točkasta horizontalna linija označava položaj površine mete ($h = 0$). x i y osi prikazani su u istoj skali.

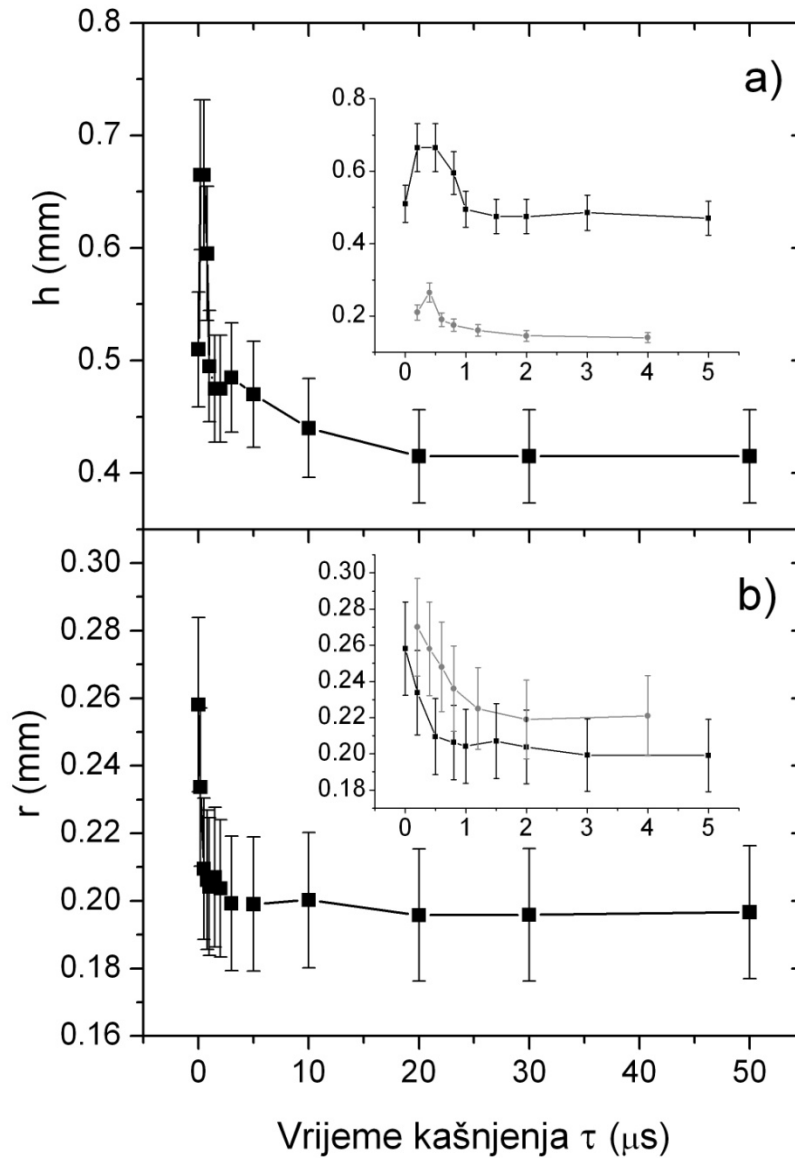
Na slici 6.57 prikazana je ovisnost volumena kratera V_{in} o vremenu kašnjenja pulseva τ u dvostrukom režimu ablacije. Krateri su nastali laserskom ablacijom s 300 dvostrukih pulseva (600 ukupno). Kao što se vidi iz slike, V_{in} je jako ovisio o τ . Maksimum u V_{in} postignut je za drugo najmanje vrijeme kašnjenja, $\tau = 370$ ns i iznosi $V_{in} = 0.055$ mm³. Kada je $\tau = 170$ ns (to je najmanje vrijeme kašnjenja koje je moguće postići) V_{in} je nešto manji od maksimalnog. Budući da se meta za vrijeme koje protekne između dva pulsa hladi za očekivati je da će V_{in} (tj. ablacijska stopa) biti najveći za najmanji τ kada se meta najmanje ohladi između pulseva. No, V_{in} poprima maksimum za $\tau = 370$ ns upravo zbog već prije spomenutog zasjenjenja drugog pulsa prvotno stvorenom plazmenom oblakom. Zato je i stopa ablacije smanjena jer tek dio drugog laserskog pulsa dopijeva do površine mete. Nakon što V_{in} dosegne maksimum njegova vrijednost eksponencijalno opada s povećanjem vremena kašnjenja τ . Za vremena kašnjenja veća od 30 μ s ta ovisnost se asimptotski približava vrijednosti od 0.023 mm³ ili oko 40 % maksimalne vrijednosti postignute za optimalni τ . Za usporedbu su dani i volumeni kratera dobivenih jednostrukom laserskom ablacijom s 300 pulseva i repeticijom od 5 Hz kako slijedi; V_{in} (laser-1) = 0.014 mm³ i V_{in} (laser-2) = 0.005 mm³. To u sumi daje V_{in} (suma) = 0.019 mm³, ukupan broj pulseva u sumi je 600 što je jednako kao i kod dvostruka laserske ablacije. To znači da je volumen kratera dobiven dvostrukom laserskom ablacijom s $\tau = 370$ ns oko 3 puta veći nego suma volumena dobivenih jednostrukom ablacijom pod istim eksperimentalnim uvjetima. Suma volumena dobivenih jednostrukom laserskom ablacijom prikazana je točkastom linijom na slici 6.60. Efekti laserske ablacije na meti upravo ovise o uvjetima fokusiranja laserskih pulseva za ablaciju [257]. Umetak u slici 6.57 pokazuje kako volumen kratera ovisi o vremenu kašnjenja τ za dva različita položaja fokusa laserskih pulseva za ablaciju. Gornji graf (crni kvadratići) predstavlja upravo opisani slučaj kada je fokus bio na površini mete. Donji graf (sivi kružići) predstavlja ovisnost V_{in} o τ kada je fokus bio 3 cm iznad površine mete. U tom slučaju je povećan spot laserskog pulsa na površini mete, a time je smanjen tok energije laserskog snopa za ablaciju, odnosno smanjena je stopa ablacije. Površina spota laserskog snopa na meti povećana je oko 30 - 40 %. Iz umetka se jasno vidi da je volumen kratera veći 2 do 4 puta kada je laserski snop fokusiran na površini mete iako je tok laserskog snopa veći za samo 30 - 40 %. Također je

indikativno da obje krivulje imaju sličan oblik ovisnosti o τ , za isti $\tau = 370$ ns imaju maksimume. Obje imaju zasjenjenje za najmanji τ , te pokazuju asimptotski karakter.



Slika 6.57. Ovisnost volumena kratera V_{in} nastalih dvostrukom laserskom ablacijom o vremenu kašnjenja laserskih pulseva τ . Repeticijska stopa iznosila je 5 Hz, a broj dvostrukih laserskih pulseva za ablaciju 300 (600 ukupno). Za usporedbu je dana i suma volumena kratera dobivenih jednostrukom laserskom ablacijom (točkasta linija). Umetak prikazuje kako V_{in} u dvostrukoj ablaciji ovisi o položajima fokusa snopa za ablaciju za dva slučaja: fokus na površini mete (crni kvadratići) i fokus 3 cm iznad površine mete (sivi kružići).

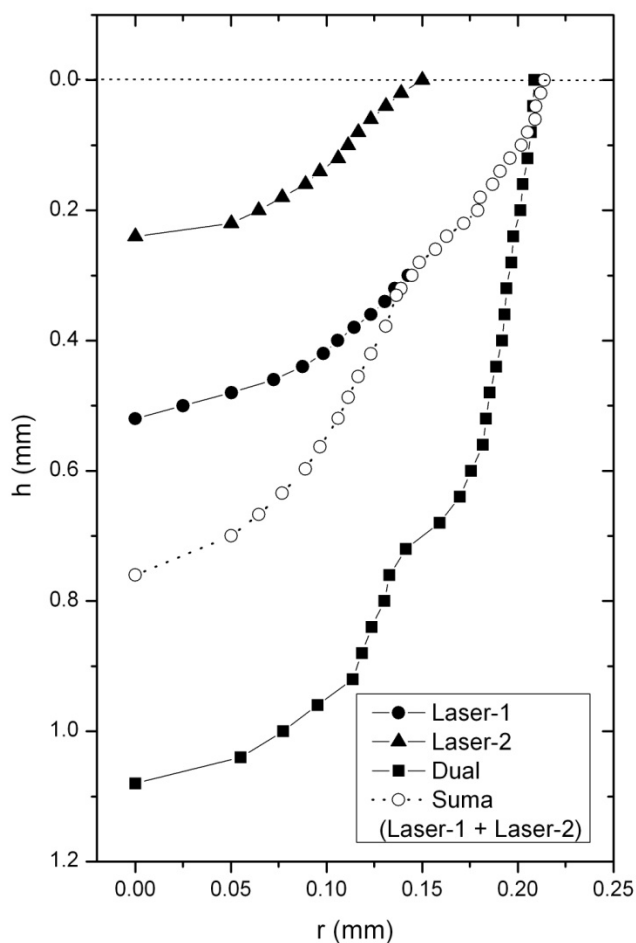
U dodatku karakterizacije volumena kratera nastalih dvostrukom laserskom ablacijom s 300 dvostrukih pulseva dolaze još dva parametra; dubina kratera h i radijus kratera na površini mete r . Rezultati ovisnosti tih veličina o vremenu kašnjenja τ dani su na slici 6.58 a) i b). Sa slike 6.58 a) vidimo kako dubina kratera h nastalog dvostrukom laserskom ablacijom ovisi o τ . Dubina ima maksimum za $\tau = 370$ ns i iznosi $h(\tau = 170 \text{ ns}) = 0.67$ mm. S druge strane, radijus r kratera ima maksimum za najmanje vrijeme kašnjenja $\tau = 170$ ns kako je to prikazano na slici 6.58 b). Nakon maksimuma r opada eksponencijalno s τ dok ne dosegne konstantnu vrijednost od 0.42 mm za $\tau = 20$ μ s. Za usporedbu su navedene i vrijednosti za jednostruku lasersku ablaciju s 300 jednostrukih pulseva kako slijedi: $h(\text{laser-1}) = 0.29$ mm i $h(\text{laser-2}) = 0.17$ mm, što u sumi daje $h(\text{suma}) = 0.46$ mm. Iz toga slijedi da je dvostrukom laserskom ablacijom s $\tau = 170$ ns dobiven krater dublji oko 50 % nego jednostrukom. No, za veće vremena kašnjenja τ dubina kratera je 0.42 mm što je pak 10-ak % manje nego dubina kratera dobiven jednostrukom laserskom ablacijom. Kao što je već konstatirano, bušenje kratera efektivno ovisi o uvjetima fokusa laserskog snopa za ablaciju. Tako su u umecima slike 6.58 a) i b) prikazani rezultati ovisnosti dubine, odnosno radijusa kratera o vremenu kašnjenja τ za dva položaja fokusa; kada je fokus na površini mete (crni kvadratići) i kada je fokus 3 cm iznad površine mete (sivi kružići). Vidimo da dubina kratera ocrta ovisnost volumena kratera o vremenu kašnjenja za oba slučaja fokusiranja. Maksimum dubina kratera kada je fokus 3 cm iznad površine mete također je dobiven za $\tau = 370$ ns kao i u slučaju kada je fokus na površini. Također se u odnosu na $\tau = 370$ ns dobiva manja dubina kratera za najmanje vrijeme kašnjenja $\tau = 170$ ns zbog već opisanog efekta zasjenjenja drugog laserskog snopa. Maksimalna dubina kratera kada je fokus 3 cm iznad površine mete je 0.27 mm što je oko 2.5 puta manje nego kada je fokus na površini mete. Što se tiče radijusa on je veći i to oko 15-20 % kada je fokus 3 cm iznad mete, što je i za očekivati.



Slika 6.58. Ovisnost a) dubine h i b) radijusa r kratera dobivenih dvostrukom laserskom ablacijom o vremenu kašnjenja τ . Maksimumi mjerenih veličina javljaju se za a) $\tau = 370$ ns i b) $\tau = 170$ ns. Umetak u slikama predstavlja usporedbu dubine, odnosno radijusa kratera za dva uvjeta fokusiranja: kada je fokus na površini mete (crni kvadratići) i kada je 3 cm iznad površine mete (sivi kružići). Repeticijska stopa iznosila je 5 Hz, a broj dvostrukih laserskih pulseva za ablaciju bio je 300.

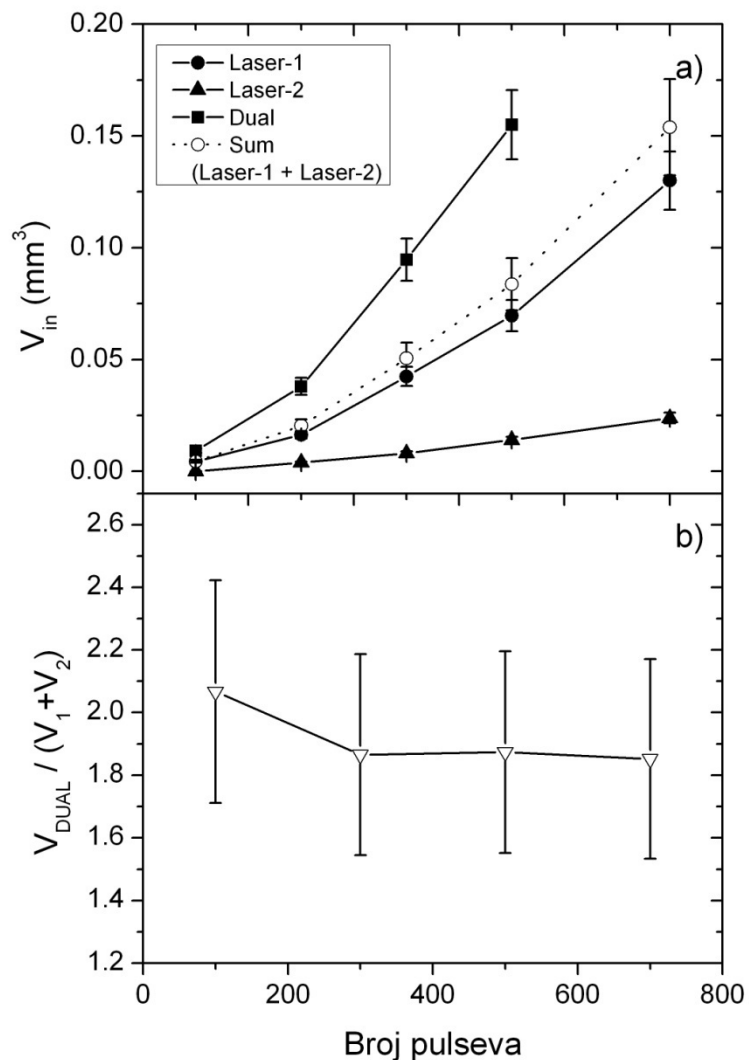
Za bolji uvid u oblik profila kratera dobivenih jednostrukom, odnosno dvostrukom laserskom ablacijom dana je slika 6.59. x i y osi nisu u skali. Krateri su dobiveni s po 500 pulseva u jednostrukoj (crni križići – laser-1, crni trokutići – laser-2), odnosno u dvostrukoj (crni kvadratići) ablaciji s $\tau = 1.17$ μ. Za usporedbu s dvostrukom ablacijom profili kratera dobiveni jednostrukom ablacijom su zbrojeni (prazni kružići). Iz slike se vidi da krater dobiven

dvostrukom laserskom ablacijom ima radijus isti kao i krater dobiven laserom-1. No do razlike dolazi u unutarnjim radijusima koji su veći za krater dobiven dvostrukom ablacijom gdje je gornji dio kratera nalik cilindru. Tada su unutarnje stjenke gotovo okomite što znači da je rupa kratera dobro definirana što pak povoljno utječe na bušenje rupa u materijalu s niskim omjerom r/h . To se posebno traži u obradi materijala za mikroelektroničke svrhe. Povećanje unutarnjih stjenki kod dvostruke laserske ablacije neminovno povećava i volumen kratera V_{in} . Oblik unutarnjih stjenki kratera može utjecati i na sam proces laserske ablacije, te na oblik ablacijskog oblaka iznad mete kako je već navedeno uz crteže na slici 6.59.



Slika 6.59. Oblik profila kratera dobivenih jednostrukom (laser-1 i laser-2) i dvostrukom (dual) laserskom ablacijom s $\tau = 1.17 \mu s$ i 500 jednostrukih odnosno dvostrukih pulseva. Suma profila kratera dobivenih jednostrukom ablacijom prikazana je praznim kružićima. x i y osi nisu u skali.

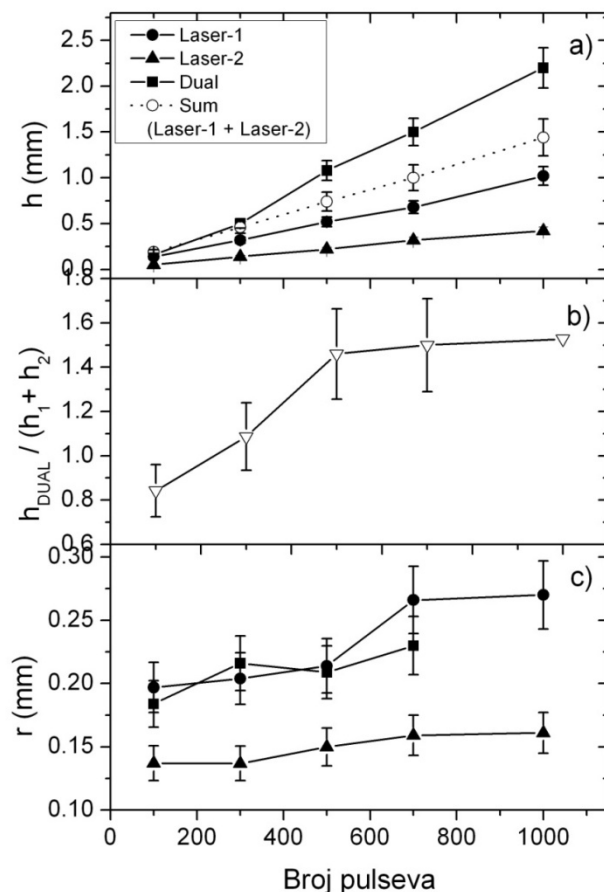
Budući da se meta kumulativno zagrijava između uzastopnih pulseva za ablaciju, broj pulseva je važan parametar za sam proces laserske ablacije. Učinak broja pulseva na volumen kratera dobivenih jednostrukom, odnosno dvostrukom laserskom ablacijom prikazan je na slici 6.60 a). Svi volumeni V_{in} pokazuju kvadratnu ovisnost o broju pulseva. V_{in} za 100 pulseva u dvostrukoj ablaciji nije bilo moguće dobiti zbog zasjenjenja kratera samom krunom iznad površine. U tom slučaju kruna je bila vrlo nepravilnog oblika i nadvijala se nad sam krater čineći ga nedostupnim za optički mikroskop, no dubinu samog kratera bilo je moguće odrediti. Da se u većoj mjeri izbjegne taj efekt vrijeme kašnjenja uzeto je $\tau = 1.17 \mu s$, a ne ono za koje je volumen maksimalan. Za usporedbu s dvostrukom dana je i suma volumena kratera dobivenih jednostrukom laserskom ablacijom (prazni kružići). Očito je da su volumeni dobiveni dvostrukom ablacijom veći od onih dobivenih jednostrukom za svaki broj pulseva za ablaciju. Na slici 6.60 b) dana je ovisnost omjera volumena dobivenih dvostrukom i sume volumena dobivenih jednostrukom ablacijom o broju pulseva. Taj omjer definira efikasnost primjene dvostruke ablacije u bušenju materijala. Vidi se da je bušenje najefektivnije za najmanji broj pulseva gdje omjer od 2.05 govori da se duplo veći volumen kratera dobiva dvostrukom ablacijom s 100 pulseva. Za veći broj pulseva taj omjer je konstantan i iznosi oko 1.85 što pak daje 85 %-tno povećanje volumena kratera dobivenog dvostrukom ablacijom.



Slika 6.60. a) volumen kratera V_{in} i b) omjer volumena kratera u ovisnosti o broju pulseva dobiven jednostrukom i dvostrukom ablacijom. $T = 1.17 \mu\text{s}$, repeticijska stopa 5 Hz.

Na slici 6.61 dana je ovisnost a) dubine h , b) omjera dubina kratera dobivenih jednostrukom, odnosno dvostrukom ablacijom i c) radijusa r kratera o broju pulseva. Dubina kratera ovisi linearno o broju pulseva i za slučaj jednostruke i za slučaj dvostruke ablacije. Dubine kratera dobivenih dvostrukom ablacijom su veće nego sume volumena kratera dobivenih jednostrukom ablacijom za sve brojeve pulseva za ablaciju. Omjer dubina kratera prikazan na slici 6.61 b) implicira da lasersko bušenje kratera ovisi o broju pulseva. Naime, za manje brojeve pulseva za ablaciju taj omjer je ispod jedinice što znači da je bušenje dvostrukom ablacijom uz $\tau = 1.17 \mu\text{s}$ manje učinkovito nego jednostrukom. Učinkovitija je za veći broj pulseva gdje za 1000

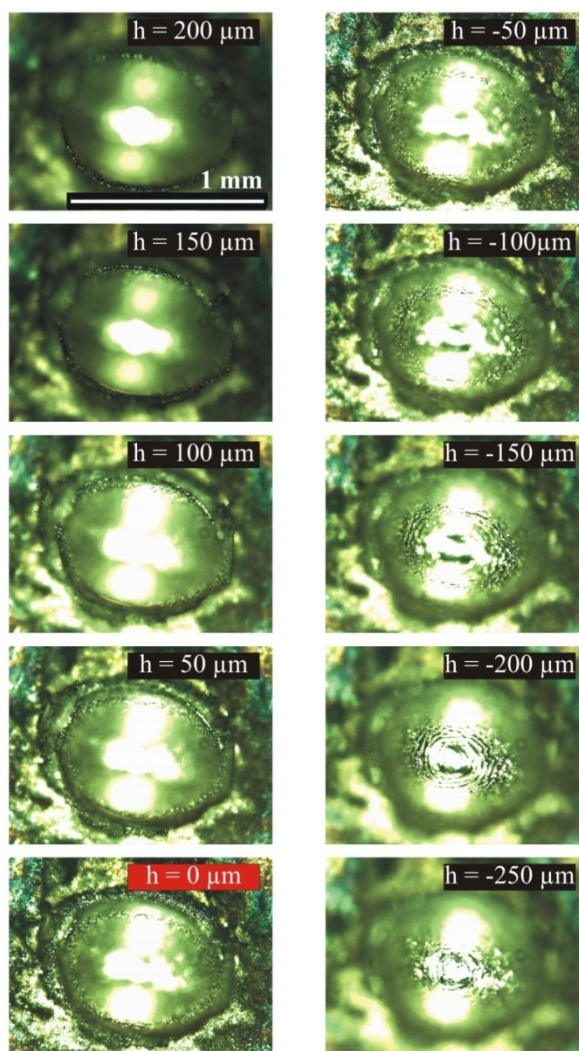
pulseva poprima 60 %-tno povećanje u odnosu na jednostruku ablaciju. Radijus kratera pokazuje manju ovisnost o broju pulseva, ali ipak raste s njihovim brojem i to za oba režima ablacije. Radijusi kratera dobivenih dvostrukom koincidiraju s radijusima kratera dobivenih jednostrukom ablacijom.



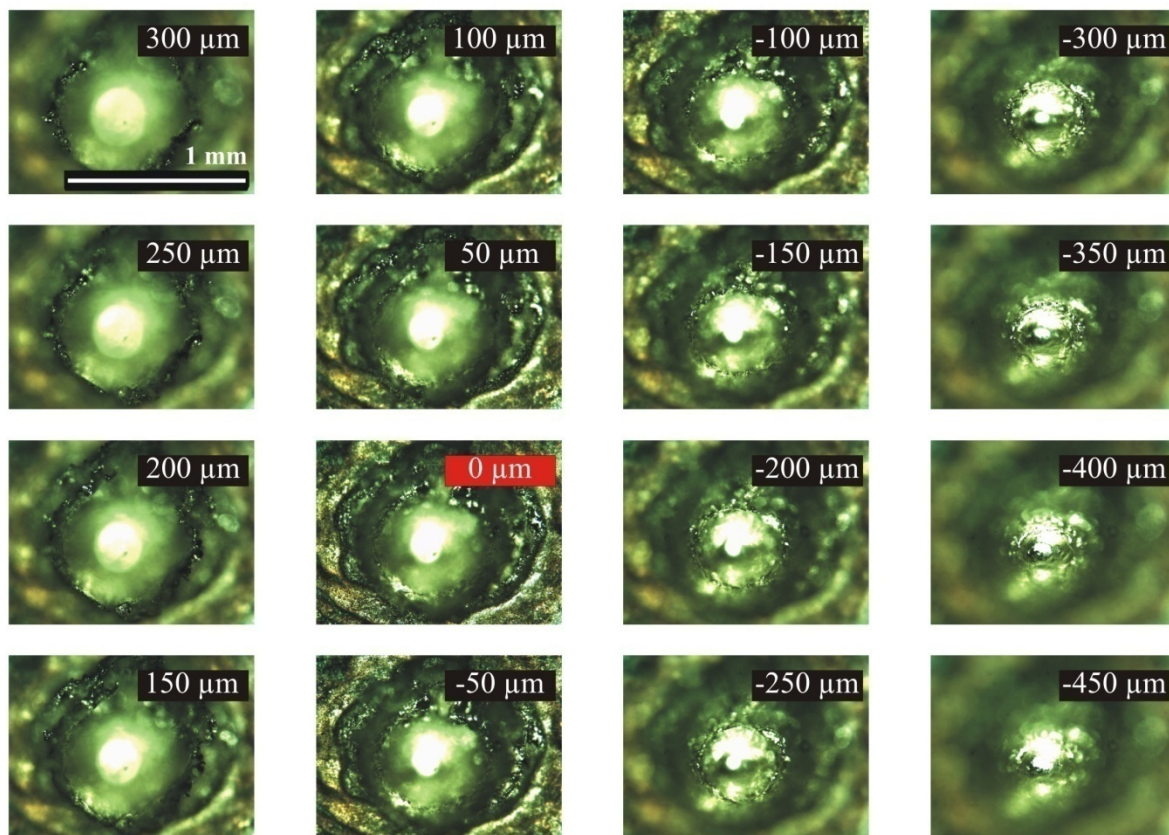
Slika 6.61. a) dubina h , b) omjer dubina i c) radijus kratera u ovisnosti o broju pulseva. $\tau = 1.17 \mu\text{s}$, repeticijska stopa 5 Hz.

Na slikama 6.62 i 6.63 prikazani su profili kratera gledani odozgo, odnosno snimljeni pomoću kamere optičkog mikroskopa. Na slici 6.62 krateri su nastali jednostrukom ablacijom laserom-1 s ukupno 1000 pulseva s repeticijom od 5 Hz, te položajem fokusa 3 cm iznad površine mete. Za svaki snimljeni profil naveden je i položaj h . Ukoliko je h pozitivan slika prikazuje krunu izbačenoga materijala, a ukoliko je negativan prikazuje unutarnji profil kratera. Crvenom bojom naglašen je položaj $h = 0$, odnosno položaj površine mete gdje se vidi da je

krater elipsastog presjeka. Upravo iz takvih slika ($h = 0$) određivani su radijusi kratera (kao srednja vrijednost veće i manje poluosi elipse). Krajnji h označava dubinu samog kratera. Iz slike 6.62 vidi se da je kruna relativno pravilnog oblika, a unutarnje stjenke kratera su valovite, te je samo dno kratera zaglađeno. Slično vrijedi i za profile nastale dvostrukom ablacijom s $\tau = 1.17$ μs prikazane na slici 6.63. Tu je kruna viša i nepravilnijeg oblika što je posljedica jačeg zagrijavanja mete tijekom ablacije. Također se vidi da je unutarnja stjenka kratera manje valovita nego kod jednostruke ablacije.



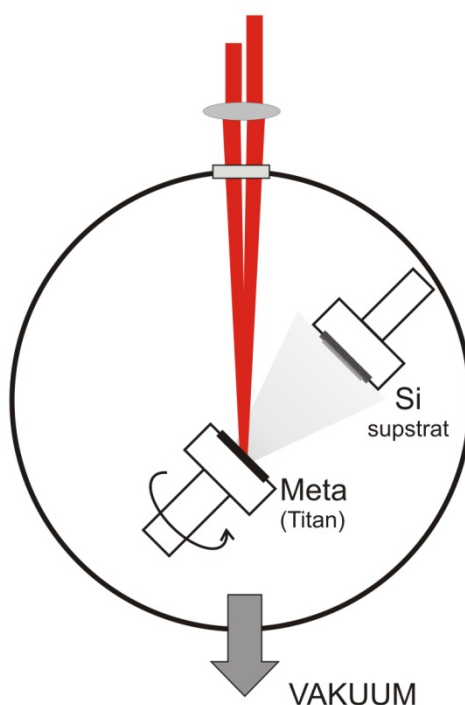
Slika 6.62. Profili kratera (pogled odozgo) snimljeni pomoću optičkog mikroskopa nastali jednostrukom ablacijom laserom-1 s 1000 pulseva, 5 Hz repeticijskom stopom i položajem fokusa 3 cm iznad površine mete. Profili su prikazani su za navedene položaje fokusa mikroskopa, odnosno dubine gdje je za pozitivni h prikazana kruna izbačenog materijala, a za negativni profil kratera. S crvenom bojom naglašen je $h = 0$ položaj, odnosno položaj površine mete.



Slika 6.63. Profili kratera (pogled odozgo) snimljeni pomoću optičkog mikroskopa nastali dvostrukom ablacijom s 1000 pulseva, vremenom kašnjenja $\tau = 1.17 \mu\text{s}$, 5 Hz repeticijskom stopom i položajem fokusa 3 cm iznad površine mete. Profili su prikazani su za navedene položaje fokusa mikroskopa, odnosno dubine gdje je za pozitivni h prikazana krana izbačenog materijala, a za negativni profil kratera. S crvenom bojom naglašen je $h = 0$ položaj, odnosno položaj površine mete.

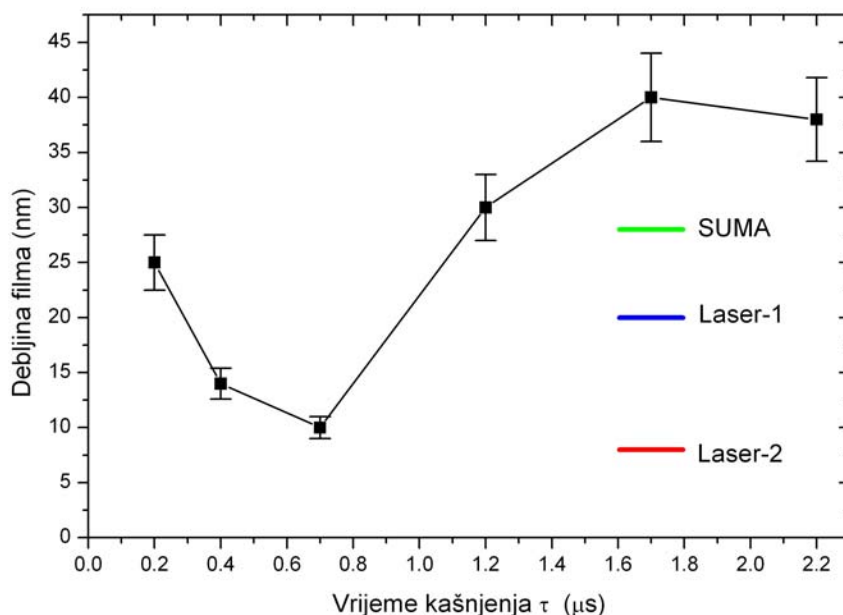
6.5. Naparavanje tankih filmova pomoću ablacije s dvostrukim pulsom

Kao što se vidi iz prethodnih rezultata, oblik ablacijskog oblaka ovisi o načinu ablacije, odnosno o tome je li ablacija bila izvedena s jednostrukim ili dvostrukim pulsom. Kod ablacije s dvostrukim pulsom ablacijski oblak prostorno je veći, čestice su mu višestruko brže i gustoća oblaka je homogenija. Sve ove geometrijske karakteristike važne su i za naparavanje tankih filmova pomoću laserske ablacije. Naparavanje tankih filmova izvedeno je pri ablaciji titana u vakuumu na silicijevu podlogu kao je to prikazano na slici 6.64. Meta je rotirala i bila je nagnuta pod kutom od 45° u odnosu na smjer upada laserskih pulseva. Podloga je bila udaljen 6.5 cm od mete. Laserski pulsevi bili su fokusirani na površinu mete i okidali su s repeticijom od 5 Hz. Naparavanje je izvršeno s 1000 dvostrukih pulseva (ukupno 2000), odnosno s 1000 pulseva u jednostrukoj ablaciji.



Slika 6.64. Eksperimentalna shema za naparavanje tankih filmova u vakuumu. Meta je bio titan, a podloga silicij.

Naparavanje (ablacija) se vršilo dvostrukim laserskim pulsom s danim vremenom kašnjenja ili jednostrukim laserskim pulsevima laserom-1, odnosno laserom-2. Napareni filmovi titana karakterizirani su profilometrom da se odredi debljina naparenog filma. Rezultati mjerenja debljine naparenog filma dobiveni dvostrukom ablacijom s danim vremenom kašnjenja τ prikazani su na slici 6.65.



Slika 6.65. Debljina naparenog filma u ovisnosti o vremenu kašnjenja τ u dvostrukoj ablaciji. Za usporedbu su prikazane i debljine filmova dobivene jednostrukim ablacijama laserom-1 (plava linija) i laserom-2 (crvena linija), te suma debljina dobivenih jednostrukim ablacijama (zelena linija).

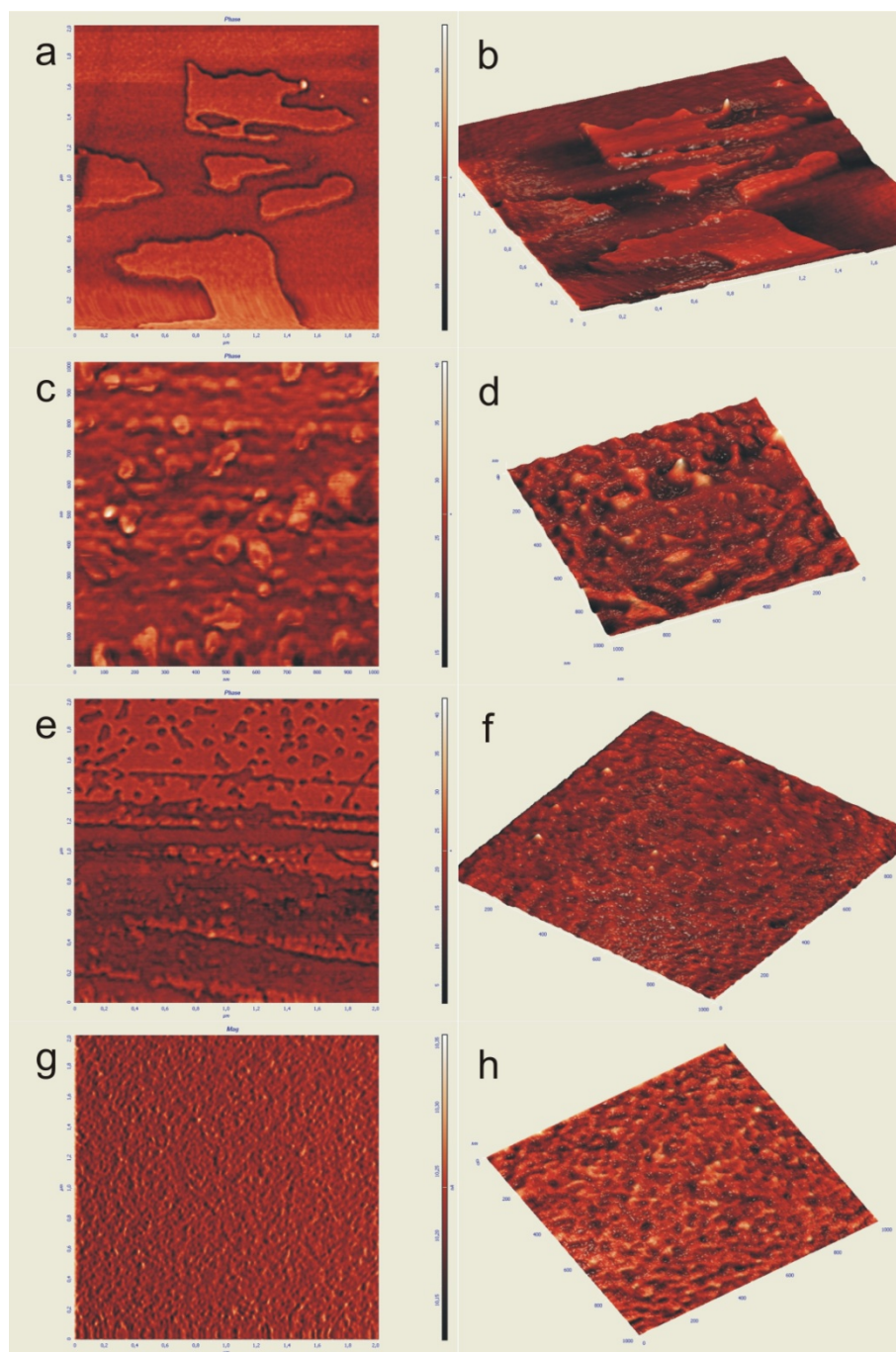
Iz slike 6.65 vidi se da debljina naparenog filma dosta ovisi o vremenu kašnjenja τ ; varira od 10 nm za $\tau = 400$ nm do 40 nm za $\tau = 1.7$ μs . Za usporedbu su dani i rezultati dobiveni jednostrukom ablacijom. Debljina naparenog filma dobivenog s laserom-1 iznosi 20 nm, odnosno 8 nm dobivenog laserom-2. Budući da u slučaju dvostruke ablacije imamo 1000 dvostrukih pulseva, a u slučaju jednostrukih po 1000 pulseva, za usporedbu dana je i suma debljina naparenih filmova jednostrukim ablacijama. Vidi se da je suma naparenih filmova veća od onih dobivenih dvostrukim pulsem s manjim vremenima kašnjenja ($\tau < 1.2$ μs). Također je

važno naglasiti da je debljina naparenog filma dobivenog dvostrukim pulsom za $\tau = 700$ ns otprilike jednaka onoj dobivenoj jednostrukom ablacijom laserom-2. U tom slučaju gotovo jednaka debljina filma dobivena je s 2000 pulseva gdje su pulsevi lasera-1 višestruko energetskiji od pulseva lasera-2 (oko tri puta) i s samo 1000 pulseva laserom-2 koji ima manju energiju pulsa.

Kako bi se analizirala površina naparenih filmova izvršena su mjerenja površinske hrapavosti pomoću AFM mikroskopa. Izmjerene hrapavosti za dane površine uzorka dane su u tablici 6.6 i izražene su u nanometrima. Izgled naparenih površina prikazan je na slici 6.66 za slučajeve jednostruke, odnosno dvostruke ablacije. Iz prikazanih površina vidi se da one imaju različitu površinsku strukturu, odnosno da im je površina međusobno različito hrapava.

Površina uzorka	1x1 μm	2x2 μm	5x5 μm	10x10 μm
Način ablacije	Hrapavost naparenog filma titana (nm)			
Laser-1	-	0.521	-	-
Laser-2	0.607	0.725	-	1.541
Dual $\tau = 400$ ns	0.617	0.664	-	0.636
Dual $\tau = 2.2$ μs	0.182	0.184	0.255	-

Tablica 6.6. Izmjerene površinske hrapavosti naparenog filma titana na silicij dobivenog jednostrukom ablacijom laserom-1 i laserom-2, odnosno dvostrukom ablacijom s $\tau = 400$ ns i $\tau = 2.2$ μs . Hrapavosti su izmjerene za razne dimenzije uzoraka površina naparenog filma i dane su u nm.



Slika 6.66. Površine naperenog titana na silicij snimljene AFM mikroskopom. a) jednostruka ablacija laserom-1, dimenzija slike $2 \times 2 \mu\text{m}$, b) jednostruka ablacija laserom-1, 3D prikaz, $1 \times 1 \mu\text{m}$, c) jednostruka ablacija laserom-2, dimenzija slike $2 \times 2 \mu\text{m}$, d) jednostruka ablacija laserom-2, 3D prikaz, $2 \times 2 \mu\text{m}$, e) dvostruka ablacija s $\tau = 400 \text{ ns}$, dimenzija slike $2 \times 2 \mu\text{m}$, f) dvostruka ablacija s $\tau = 400 \text{ ns}$, 3D prikaz, $1 \times 1 \mu\text{m}$, g) dvostruka ablacija s $\tau = 2.2 \mu\text{s}$, dimenzija slike $2 \times 2 \mu\text{m}$, h) dvostruka ablacija s $\tau = 2.2 \mu\text{s}$, 3D prikaz, $1 \times 1 \mu\text{m}$.

7. Diskusija

Pojedinačno prikazani rezultati apsorpcijskih i emisijskih mjerenja, te mjerenja volumena kratera na površini mete pokazuju efekt pojačanja (ali i smanjenja) mjerenog signala uslijed dvostruke laserske ablacije. Za bolji uvid u fizikalnu pozadinu problema prikazane rezultate potrebno je međusobno usporediti, te usporediti s sličnim rezultatima iz literature.

7.1. Apsorpcija u plazmi induciranoj jednostrukim laserskim pulsom

U ovom poglavlju bit će govora o usporedbi eksperimentalnih karakteristika laserski inducirane plazme titana u vakuumu i karakteristika pretpostavljenih, odnosno dobivenih modelom. Karakteristike oblaka laserski inducirane plazme promatraju se na udaljenostima većim od 2 mm, te u vremenima većim od 300 ns. To odgovara procesu širenja plazme u slobodnoj ekspanziji, te za vrijeme njenog hlađenja. Kao posljedica takvih prostorno-vremenskih prozora mjerenja nameće se pretpostavka zanemarivanja Starkovog širenja apsorpcijskih linija mjerenih profila [151], na osnovu kojih je i rađena usporedba eksperimenta i modela.

Brzine ablatiranih čestica opisane su s dvije raspodjele i to jednostrukom i dvostrukom Maxwell-Boltzmannovom raspodjelom (*MB* i *MB2*). Kao što se vidi sa slike 5.9 rezultati jako ovise o izabranoj raspodjeli za iste geometrijske i vremenske uvjete. Generalno, rezultati dobiveni modelom uz *MB* raspodjelu pokazuju loše slaganje s eksperimentalnim rezultatima, pogotovo za veće d i s prostorne parametre i za kasnije vremenske prozore. To zapravo govori da paralelna komponenta brzine $v_{\parallel}$ ablatiranih atoma, koja doprinosi Dopplerovom proširenju apsorpcijske linije, nije dobro opisana *MB* raspodjelom. Kod *MB2* raspodjele veći je broj atoma s $v_{\parallel}$ i stoga je i veći doprinos Dopplerovom proširenju apsorpcijske linije, pogotovo za veće s parametre. To je evidentno sa slike 5.9 za $s = 3$ mm slučajeve.

Kao što je opisano u poglavljima 5 i 6 kao funkcija gustoće čestica ablatiranih jednostrukim laserskim pulsom razmatrana je funkcija oblika $\cos^n(\theta)$. Uz tu funkciju apsorpcijski profili dobiveni modelom pokazivali su općenito dobro poklapanje s eksperimentalnim profilima što je u skladu s [243]. U tom radu ablatiran je ZnO u 10 mTorra kisika s jednostrukim i dvostrukim pulsem (sustav ekscimernog i CO₂ lasera). Rezultati su pokazali da je eksponent $n = 21$ za jednostruku ablaciju, a $n = 12$ ili $n = 21$ za dvostruku ablaciju (ovisno o toku drugog pulsa). To potvrđuje činjenicu da je plazmeni oblak formiran jednostrukim ablacijom jako usmjeren u smjeru okomice na površinu mete (mali kut ablacije), dok je oblak formiran dvostrukom ablacijom širi u lateralnom smjeru što pokazuje relativno visoki eksponent n . Povećanjem eksponenta n iznos poluširine apsorpcijskih linija u odnosu na parametar s postaje manji na rubovima ablacijskog oblaka (veći s) kako je to prikazano na slici 5.10. Razmatrani su

i drugi mogući oblici ablacijskih oblaka. Tako npr. funkcija $\cos^n(\theta)/r$ kao funkcija gustoće daje slično ponašanje poluširine apsorpcijskih linija u ovisnosti o lateralnoj udaljenosti s za dani d kao i $\cos^n(\theta)$, no u ovom slučaju poluširine dobivene modelom razlikuju se od eksperimentalnih poglavito na većim s i d udaljenostima (manje su). Također su uzete u obzir i funkcije tipa $(\sin^n\theta + \cos^n\theta)$, $(\sin^n\theta + \cos^n\theta)/r$ no rezultati nisu bili zadovoljavajući, osim u iznimnim slučajevima za male s i d parametre. Kubna Bézierova funkcija također je kod jednostruke ablacije titana u vakuumu davala nedovoljno dobro slaganje s eksperimentom, no u slučaju dvostruke ablacije, ablacijski oblak bio je njome dobro opisan. Kubna Bézierova funkcija je u odnosu na $\cos^n(\theta)$ šira na rubovima (ima veći intenzitet za pojedini s parametar na danoj udaljenosti d) i time atomi opisani ovom funkcijom imaju veću paralelnu komponentu brzine $v_{\parallel}$ što doprinosi boljem slaganju modela i eksperimenta prilikom usporedbe danih apsorpcijskih profila i njihovih poluširina.

Preostale razlike između modela i eksperimenta vezane su uz geometrijske uvjete definirane modelom. Naime, kut izbačaja čestica definiran je kao kut između okomice na površinu mete i ruba ablacijskog oblaka. Za ablaciju u vakuumu taj kut iznosi oko $20^\circ - 30^\circ$, dok je sam oblik ablacijskog oblaka aproksimiran obrnutim konusom [248, 258]. No, apsorpcija iz ablacijskog oblaka prisutna je i na poziciji $d = 2$ mm i $s = 3$ mm kako je to prikazano na slici 6.3. Ti geometrijski uvjeti bi implicirali mnogo veći ablacijski kut od očekivanog (oko 40°). Radi se o tome da se proces ablacije ne odvija iz točke kao što je to pretpostavljeno modelom, nego je površina područja ablacije definirana presjekom laserskog snopa na površini mete, odnosno uvjetima fokusiranja. Mjereni radijus laserskog spota (laser-1) iznosi oko 0.2 mm (kako je navedeno u poglavlju 6.4). Stoga je područje ablacije bitno drukčije nego što je pretpostavljeno modelom. To za posljedicu također ima činjenicu da se sudari ablatiranih atoma u samom početku procesa ablacije, odnosno formiranja ablacijskog oblaka, ne mogu potpuno zanemariti. Mogu se sudariti atomi ablatirani pod raznim kutovima iz raznih dijelova područja ablacije. To pak dodatno utječe na oblik ablacijskog oblaka za male d i s parametre i rana vremena promatranja. Treba također naglasiti da sam rub ablacijskog oblaka nije oštar što se također pretpostavlja u modelu. Stoga je opravdano računati širinu ablacijskog oblaka na pojedinim visinama d kao poluširinu izmjerene funkcije ovisnosti mjerenih gubitaka o lateralnoj udaljenosti

s kako je to opisano uz slike 6.5, odnosno 6.6. Za veće udaljenosti i kasnija vremena promatranja ablacijski oblak je dobro aproksimiran obrnutim konusom.

Tijekom eksperimenta laserske ablacije meta je rotirala tako da je laserski puls uvijek upadao na novu, prethodnim pulsem nezahvaćenu, površinu mete. To bitno utječe na reproducibilnost mjerenja. No, nakon dužeg vremena ablacije na meti se formira kanal izbušen laserskim pulsevima, čija se širina definira dimenzijom laserskog spota. Bušenje mete utječe i na promjenu fokalne duljine između leće za fokusiranje pulsa za ablaciju i same površine. Ovaj efekt bušenja mete u modelu se ne uzima u obzir, pa to čini dodatno odstupanje od eksperimenta. Bušenje mete također utječe i na sam oblik ablacijskog oblaka. Naime, kako se meta buši kut ablacije je sve manji i manji i time se mijenja prostorni oblik ablacijskog oblaka, ali i oblik apsorpcijskih profila jer dolazi do smanjenja paralelne komponente brzine $v_{\parallel}$ ablatiranih atoma. Efekt bušenja, odnosno smanjenja kuta izbačaja čestica, utječe i na smanjenje apsorpcijskog puta l kod CRDS mjerenja, a time i na koncentracije ablatiranih atoma računate po formuli (3.13). Dakle, ovaj efekt ima najveći utjecaj kada se CRDS signal skuplja s ruba ablacijskog oblaka (veći s parametri). Ukupna pogreška mjerenja uzrokovana efektom bušenja mete koja rotira može se procijeniti na 10 %, budući da je dubina izbušenog kanala mikroskopske dimenzije, a širina oko 0.5 mm. Efekt bušenja mete puno je više izražen kada meta ne rotira (laserski pulsevi upadaju uvijek na isto mjesto) kako je to opisano u poglavlju 6.3.2. Na grešku mjerenja utječe i određivanje d i s parametara koji su određivani s tolerancijom od oko ± 0.2 mm. Dakle, neodređenosti vezane uz određivanje geometrijskih parametara utječu na sistemsku pogrešku u određivanje vremenskih prozora za evaluaciju mjerenja. To se vidi iz npr. različitih vremenskih prozora korištenih za usporedbu rezultata modela i eksperimenta vezanih uz sliku 6.3, gdje je razlika iznosila oko 300 ns. Dakle, mijenjanjem početka i trajanja vremenskih prozora u modelu u odnosu na eksperimentalne, razlike uzrokovane navedenim nepravilnostima određivanja geometrijskih parametara mogu se minimizirati. Pravilnim odabirom vremenskih prozora, rezultati modela i eksperimenta pokazuju dobro slaganje.

Nit poveznica prilikom usporedbe rezultata modela i eksperimenta bila je poluširina, odnosno oblik Doppler-proširenih apsorpcijskih profila. Budući da oni jako ovise o paralelnoj komponenti brzine, odnosno o geometrijskim d i s parametrima, važno je dobro odrediti vremenske prozore za evaluaciju mjerenih podataka, odnosno vremenske prozore u modelu. No,

budući da ablacijski oblak evoluira kako u prostoru, tako i u vremenu, apsorpcijski profili također će ovisiti o poziciji s koje se signal mjeri (d i s parametrima), odnosno o odabranom vremenskom prozoru ($T, \Delta T$). Kako se vidi iz slike 5.11, poluširina apsorpcijske linije jako ovisi o izabranom vremenskom prozoru za dane d i s parametre. Poluširina apsorpcijske linije veća je prema krajevima ablacijskog oblaka i u kasnijim vremenskim prozorima te na većim visinama d . Također je ovisnost apsorpcijske poluširine o lateralnoj udaljenosti s više izražena za ranije vremenske prozore, dok je za one kasnije ta ovisnost gotovo konstantna. To je potvrđeno i eksperimentom kako je prikazano na slici 6.3, gdje vidimo da su poluširine veće za veći s , odnosno d , te kasniji vremenski prozor. Kako apsorpcijska poluširina ovisi o udaljenosti d prikazano je i na slici 6.6.

7.2. Apsorpcija u plazmi induciranoj dvostrukim laserskim pulsom

U ovome poglavlju bit će govora o efektu dvostruke laserske ablacije, odnosno ablacije s dva, vremenski korelirana, laserska pulsa. Bit će dana i usporedba s jednostrukom ablacijom kako bi se opisao efekt dvostrukog pulsa. Diskutirat će se ne samo apsorpcija ablacijskog oblaka dobivenog jednostrukom i dvostrukom ablacijom, a mjereno CRDS tehnikom, nego i neposredni rezultati koje CRDS omogućuje mjeriti. To su prvenstveno prostorno-vremenska evolucija, odnosno oblik ablacijskog oblaka, brzine ablatiranih čestica, funkcija gustoće ablacijskog oblaka, itd. Ovom usporedbom komplementarnih podataka dobit će se bolji uvid u fenomen dvostrukog pulsa na proces laserske ablacije.

Efekt dvostruke ablacije očituje se u povećanoj gustoći ablacijskog oblaka zbog povećane stope ablacije koja je uzrokovana smanjenjem praga za ablaciju za drugi laserski puls. Povećana gustoća ablacijskog oblaka uzrokuje veće apsorpcijske gubitke prikazane na slikama 6.9 i 6.10, odnosno povećane i ostale mjerene parametre prikazane u tablici 6.4. Efekt koji se javlja kod dvostruke ablacije je također i cijepanje apsorpcijskih linija kada se signal prikuplja iz krila ablacijskog oblaka ($s > 0$) (slika 6.10). To je posljedica doprinosa apsorpciji onih ablatiranih atoma s velikom paralelnom komponentom brzine pa se, zbog CRDS načina mjerenja, apsorpcijska linija cijepa zbog Dopplerovog efekta. Kada se signal prikuplja iz centra ablacijskog oblaka ($s = 0$) do tog cijepanja ne dolazi. U tom slučaju će apsorpcijska linija biti Doppler proširena oko centralne valne duljine što znači da će ablatirane čestice s dominantnom okomitom komponentom brzine najviše doprinosti apsorpciji. Pomicanjem optičke osi prema krilu ablacijskog oblaka pomičemo se zapravo u područje s atomima sa sve većom paralelnom komponentom brzine u odnosu na okomitu. Takve raspodjela ablatiranih čestica po brzinama posljedica je horizontalne eksplozije ablacijskog oblaka prilikom upada drugog laserskog pulsa. To za posljedicu ima značajno povećanje samog ablacijskog oblaka kod dvostruke ablacije. Kako je navedeno u tablici 6.4 duljina apsorpcijskog puta l kod dvostruke ablacije (slučaj kada je $s = 0$) iznosi 5 mm, a kod jednostruke 1.1 mm. To daje oko 5 puta veći apsorpcijski put kod dvostruke ablacije, a time i značajno veći volumen ablacijskog oblaka. Povećani volumen ablacijskog oblaka u jedinici vremena kod dvostruke ablacije posljedica je općenito većih brzina

ablatiranih čestica. To povećanje brzina evidentno je iz slike 6.13. Iz nje se još vidi da je kod dvostruke ablacije paralelna komponenta brzine ablatiranih atoma usporediva s okomitom komponentom kod jednostruke ablacije. Također se vidi da ovisnost prijeđenog puta i vremena dolaska ablatiranih atoma do rezonatora kod dvostruke ablacije nije očekivano linearna funkcija što bi značilo da je ablacijski oblak uniformno raspoređenih čestica (uniformne raspodjele gustoće). Ta ovisnost karakterizirana je koljenom na određenoj visini ($d = 1.7$ cm). Takav koljenasti oblik ovisnosti prijeđenog puta o vremenu pokazuje da se atomi ablatirani dvostrukim pulsem u početku gibaju većim brzinama (za red veličine), a nakon nekog vremena brzina širenja ablacijskog oblaka pada i to na onu vrijednost koja je postignuta jednostrukom ablacijom. Takvo ponašanje širenja plazmenog oblaka nastalog dvostrukom ablacijom posljedica je sudarnog međudjelovanja čestica ablatiranih prvim odnosno drugim pulsem, te međudjelovanja drugog pulsa i prvotno ablatiranih čestica. Dakle, prvi puls koji upadne na površinu mete stvori ablacijski oblak s česticama s *MB* raspodjelom brzina. Taj oblak plazme slobodno se širi u prostoru i vremenu. Kada drugi puls upadne na metu, čestice koje on ablatira također imaju *MB* raspodjelu brzina, gdje su brzine općenito veće zbog smanjenog praga za ablaciju. Tada se događa sudarno međudjelovanje između prvotno ablatiranih sporih čestica i sekundarno ablatiranih brzih čestica što uzrokuje ne-uniformno daljnje širenje ablacijskog oblaka. Zbog tog međudjelovanja čestice dobivaju veću paralelnu komponentu brzine što se očituje u cijepanju apsorpcijskih linija. S prvotno ablatiranim oblakom također djeluje i sam drugi puls što samo dodatno daje doprinos ne-uniformnom daljnjem širenju ablacijskog oblaka. Kao što se vidi iz slike 6.12 i 6.14 paralelna komponenta brzine u dvostrukoj ablaciji lagano ovisi o vremenu kašnjenja τ i o vremenskom prozoru promatranja signala za dano vrijeme kašnjenja τ ($\Delta\lambda$ je mjera paralelne komponente brzine). Za manja vremena kašnjenja τ paralelna komponenta brzine je veća. To je zato što je utjecaj smanjenog praga za ablaciju prvim pulsem najveći što drugi puls prije upadne na metu (za najmanji τ). No, što se tiče mjerenja koncentracije ablatiranih čestica u ovisnosti o τ , slika 6.11, za najmanje vrijeme kašnjenja τ koncentracija nije očekivano najveća. Naime, drugi laserski puls za najmanji τ nailazi na najgušći prvotno stvoreni ablacijski oblak što ga zasjenjuje u odnosu na površinu mete. S druge strane, za najmanji τ međudjelovanje drugog pulsa i ablacijskog oblaka najveće je jer je sam oblak najgušći. Dakle, za najmanji τ koncentracija ablatiranih čestica nije najveća, ali su njihove paralelne komponente brzina najveće. To nam govori da je utjecaj međudjelovanja drugog laserskog pulsa i prvotno stvorenog

ablacijskog oblaka značajan. Nadalje, što se apsorpcija promatra u kasnijem vremenskom prozoru to i paralelna komponenta brzine poprima lagano veće vrijednosti. To je posljedica međudjelovanja prvotno i sekundarno ablatiranih čestica, gdje s vremenom sve više dolazi do izražaja ne-uniformnost gustoće ablacijskog oblaka (dakle, unutar nekoliko stotina nanosekundi). Daljnje međudjelovanje ablatiranih čestica uzrokuje to da čestice u sudarnim procesima gube energiju što uzrokuje i smanjenje brzine širenja ablacijskog oblaka. To je prikazano na slici 6.13 gdje vidimo da ovisnost prijednog puta o vremenu kod dvostruke ablacije za veće udaljenosti ablacijskog oblaka od površine mete (veći d) nema više karakter slobodne ekspanzije. Ta ovisnost opisuje se s *drag force* modelom koji se načelno koristi pri ablaciji u pozadinskome plinu. To znači da na većim udaljenostima, odnosno u kasnijim vremenima, dinamika širenja ablacijskog oblaka dobivenog dvostrukom ablacijom postaje sličnija onom dobivenom jednostrukom.

Vidjeli smo da je u jednostrukoj ablaciji raspodjela brzina ablatiranih čestica dana $MB2$ raspodjelom, no s izraženom (i široko razmazanom, te s težinskim faktorom $w = 97\%$) brzom i slabo izraženom sporom komponentom brzine, slika 6.4. Izgled takve raspodjele podsjeća na jednostruku MB raspodjelu čiji karakter preferira nastajanje detektiranih atoma na samoj površini mete. Kod dvostruke ablacije raspodjela brzina, odnosno brza i spora komponenta bitno ovise o vremenu kašnjenja τ , kako je to prikazano na slikama 6.16. i 6.17. Kako se vrijeme kašnjenja τ povećava, tako se i brza i spora komponenta sve više asimptotski približavaju i njihove ukupne vrijednosti smanjuju. To znači da za relativno velika vremena kašnjenja τ raspodjela brzina dvostruke laserske ablacije poprima karakter jednostruke. Odnosno, povećavajući vrijeme kašnjenja τ laserskih pulseva za ablaciju, sam proces širenja ablacijskog oblaka nastalog drugim laserskim pulsom odvija se sve više nezavisno o prvotno stvorenom oblaku. Dakle, za mali τ ablacijski oblak širi se općenito brže zbog toga što je prag za ablaciju još uvijek dovoljno smanjen kada upada drugi puls što uzrokuje veće brzine ablatiranih čestica. Tada je u $MB2$ raspodjeli brzina prisutna spora komponenta što je posljedica raznih procesa nastajanja atoma titana u samom ablacijskom oblaku kao što su deekscitacija, rekombinacija ili disocijacija od težih prekursora. Prekursori (molekule, nano- i mikro-kapljice) nastaju međudjelovanjem prvog laserskog pulsa i površine mete, no zbog svoje težine (a time i manje brzine širenja) ne dopijevaju do optičke osi, barem ne u korištenim vremenskim prozorima. Na njih upada drugi

laserski puls i kao produkt međudjelovanja (disocijacije) dobivamo manje čestice, odnosno promatrane atome. Prekursori mogu nastati i međudjelovanjem drugog laserskog pulsa i površine mete koja je još uvijek u tekućoj fazi (ili je barem otopljena) zbog djelovanja prvog pulsa. Daljnja disocijacija očituje se u međudjelovanju tako stvorenih prekursora i ostatka drugog pulsa. Kako se vrijeme kašnjenja τ povećava tako se i spomenuti procesi nastanka prekursora smanjuju. Naime, za veliki τ prekursori koji su nastali prvim pulsom imaju dovoljno vremena da se maknu iz područja laserskog spota (tada imamo razrijeđeniji ablacijski oblak) kada upada drugi puls pa nema ni međudjelovanja među njima. Povećanje vremena kašnjenja τ ima i za posljedicu to da se zbog povećanog praga za ablaciju za drugi laserski puls ablatirani atomi s površine mete gibaju s manjim brzinama. Dakle, za mali τ u raspodjeli brzina imamo i sporu i brzu komponentu brzina. Sporu komponentu daju oni atomi nastali spomenutim procesima u samom ablacijskom oblaku, a brzu oni nastali direktno na površini mete. Povećanjem vremena kašnjenja τ , raspodjela brzina ablacijskog oblaka gubi sporu komponentu, a ostaje samo ona brza, što znači da atomi nastaju na površini mete. Njihove brzine poprimaju manje vrijednosti nego za mali τ , jer je prag za ablaciju za drugi laserski puls sada povećan, pa ostaje manje energije za njihovu translaciju.

7.3. Emisija iz plazme inducirane dvostrukim laserskim pulsom

Emisijski spektar dobiven dvostrukom ablacijom pokazuje znatno veći intenzitet nego spektar dobiven jednostrukom kako je to prikazano na slici 6.18. To je ukupan spektar ablatiranog titana u zraku koji sadržava i neutralne i jednostruko ionizirane atome titana (višestruko ionizirani atomi titana nisu detektirani). No, prostorno-vremenska evolucija emisijskog signala samo neutrala, odnosno samo iona pokazuje drukčiju ovisnost. Takvi vremenski profili emisije neutrala i iona pokazuju međusobno drukčije vremenske ovisnosti, te ovisnosti o vremenu kašnjenja τ , i ovisnosti o položaju mete u odnosu na detekcijsku os (parametar d). Integracijom vremenskih profila (slike 6.20. – 6.23.) u određenim vremenskim prozorima za svaki položaj mete i vrijeme kašnjenja dobijemo kako pojačanje emisije neutrala, odnosno iona dobivenih dvostrukom ablacijom ovisi o tim parametrima (slike 6.24. i 6.25.). Sa slike 6.24. vidi se da pojačanje emisije ($DUAL/SUMA$) jednostruko ioniziranog titana u ovisnosti o vremenu kašnjenja τ za mala vremena najprije raste, potom dostiže maksimum, pa se asimptotski približava jedinici za velika vremena kašnjenja. Za najmanja vremena kašnjenja drugi puls zasjenjen je ablacijskim oblakom stvorenim prvim pulsom i to zasjenjenje je to manje što je vrijeme kašnjenja veće. Zasjenjenje nestaje za velika vremena kašnjenja kada ablacijski oblak stvoren prvim pulsom iščezne. Kako pojačanje emisije iona u početku raste s vremenom kašnjenja, to znači da i međudjelovanje drugog pulsa i površine mete raste (efekt zasjenjenja je sve manji). No, nakon što prvi puls upadne na metu, ona se brzo zagrije, te se potom počne hladiti. Stoga je važno za ablaciju vrijeme kašnjenja upada drugog pulsa također i s aspekta ovisnosti energetske praga za ablaciju o vremenu. Prag za ablaciju je za manji za drugi puls za najmanja vremena kašnjenja, te potom raste kako se meta hladi. Za velika vremena kašnjenja prag za ablaciju dostiže početnu vrijednost (do na vrijednosti kumulativnog zagrijavanja mete), pa u tom slučaju imamo ablaciju s dva nezavisna pulsa (to je vrijeme kada je omjer $DUAL/SUMA = 1$). U ovoj međuigri efekta zasjenjenja i efekta smanjenja praga za ablaciju na vremenskoj skali, postiže se optimalno vrijeme kašnjenja τ_{MAX} koje daje najveći signal neutralnih atoma titana. Dakle, ovisnost signala $DUAL/SUMA$ o vremenu kašnjenja τ za jednostruko ionizirane atome titana prikazanog na slici 6.24 govori da su ti ioni nastali direktnom ablacijom s površine mete i da je za oblik prikazane krivulje dane ovisnosti odgovoran samo efekt

zasjenjenja. Pomak maksimuma krivulje prema većim vremenima kašnjenja s udaljenošću mete od optičke osi (parametar d) govori da je međuigra smanjenog praga za ablaciju (pojačava signal) i efikasnosti procesa rekombinacije (smanjuje signal) iona titana ovisna o prostorno-vremenskom snimanju signala. Odnosno, rekombinacija je to manja što je vrijeme kašnjenja veće (ablacijski oblak stvoren prvim pulsom je rjeđi), no ablacijski prag je sve veći. Također je indikativno da je za male udaljenosti mete od optičke osi ($d = 0$) signal *DUAL/SUMA* povećan 14 puta za optimalno vrijeme kašnjenja, dok za veće udaljenosti ($d = 20$ mm) to povećanje iznosi tek 2 puta. To je također posljedica primarnog nastanka iona titana na površini mete, koji se kasnije brzo propagiraju ablacijskim oblakom i dosežu veće udaljenosti od samih neutralnih atoma.

Kod ovisnosti *DUAL/SUMA* o vremenu kašnjenja τ za neutralne atome titana situacija je drukčija, slika 6.25. Naime, dana ovisnost pokazuje da se za najmanja vremena kašnjenja τ omjer *DUAL/SUMA* najprije smanjuje, potom doseže minimum, pa za određeno vrijeme kašnjenja τ_{MAX} maksimum, te za veća vremena dalje opada. To znači da za mala vremena kašnjenja, kada je međudjelovanje drugog pulsa i prvotno stvorene plazme najveće zbog velike gustoće te plazme, pobuđenje neutralnog titana odvija se upravo kroz to međudjelovanje. Dio neutrala nastaje i direktno s površine mete, na što upućuje pad signala s vremenom kašnjenja nakon vremena τ_{MAX} . Na slici 6.25 a) vidi se da je omjer *DUAL/SUMA* manji od jedinice za τ veći od 2 μ s. To znači da dvostrukom ablacijom dobivamo manje signala nego jednostrukim ablacijama. Prilikom razmatranja apsorpcijskih spektara ustanovljeno je da za veća vremena kašnjenja i paralelna komponenta brzine neutralnih atoma titana je manja. To je indikacija manjeg širenja oblaka u lateralnom smjeru. S druge strane, nagib pravca ovisnosti vremena dolaska ablatiranih čestica do optičke osi o udaljenosti osi d od mete govori da se čestice brže gibaju na manjim udaljenostima, a na većim poprimaju brzine postignute jednostrukom ablacijom. Stoga se može dogoditi da prilikom snimanja signala (koji se snima iz određenog dijela ablacijskog oblaka definiranog u eksperimentalnom postavu) dobivenog dvostrukim pulsom, volumen ablacijskog oblaka koji doprinosi signalu je razrijeđen zbog povećanih brzina. To ima za rezultat smanjenje omjera *DUAL/SUMA*, što zapravo nije indikacija smanjenih procesa pobuđenja neutralnih atoma ili smanjenog međudjelovanja laserskih pulseva i mete/ablacijskog oblaka prilikom dvostruke ablacije. To je posljedica geometrije snimanja emisijskog signala. Druga stvar koja slijedi iz

slike 6.25 odnosi se na omjer $DUAL/SUMA$ za τ_{MAX} u ovisnosti o položaju mete d u odnosu na optičku os. Naime, taj omjer smanjuje se s povećanjem d , ali puno manje nego je to bio slučaj za ione. To znači da se neutralni atomi titana dijelom pobuđuju direktno s mete, a dijelom kao posljedica međudjelovanja drugog pulsa i prvotno stvorenog ablacijskog oblaka. No, ukupni emisijski signal opada s udaljenošću d , pa su se neutralni atomi mogli detektirati na manjim udaljenostima od površine mete nego ioni. Činjenici da neutrali titana nastaju dijelom s površine mete, s dijelom u ablacijskom oblaku ide i sljedeća usporedba. Prilikom apsorpcijskih razmatranja ablacijskog oblaka, odnosno prilikom modeliranja apsorpcijskih linija, važan parametar bio je raspodjela brzina ablatiranih čestica (neutralnog titana). Ta raspodjela bila je $MB2$ raspodjela gdje je brza komponenta opisivala atome titana ablatirane direktno s mete, a spora one u ablacijskom oblaku (koji su nastali rekombinacijom iona, deekscitacijom ili disocijacijom).

Vremenski profili emisijskog signala snimani su i pomoću monokromatora na pojedinoj valnoj duljini i prikazani su na slikama 6.34 i 6.35. Iz tih profila izračunat je omjer $DUAL/SUMA$ u ovisnosti o vremenu kašnjenja, slike 6.36 (ioni titana) i 6.37 (neutrali titana). Profili su snimani kada je optičko vlakno bilo nagnuto pod kutom 35° u odnosu na površinu mete tako da je glavnina prikupljenog emisijskog signala bila upravo ona iz samog ablacijskog oblaka (slika 4.6 c)). U danim slikama vidi se da omjer $DUAL/SUMA$ ima maksimum. No, sada u maksimumu taj omjer za ione iznosi 6 puta, za razliku kada je signal sniman tik do površine mete kad je to pojačanje bilo 14 puta. Što se tiče emisijskog pojačanja neutrala ono iznosi 3 puta što približno odgovara prethodnim slučajevima kada je signal sniman paralelno površini mete po visini ablacijskog oblaka. Stoga je konzistentna tvrdnja da jednostruki ionizirani pobuđeni atomi titana nastaju na površini mete i nema značajnijeg dodatnog pobuđenja drugim pulsom u ablacijskom oblaku. Pobuđenje neutralnih atoma odvija se na samoj površini, ali i u ablacijskom oblaku drugim pulsom za ablaciju.

Integracijom spektara prikazanih na slikama 6.31 (ioni) i 6.32 (neutrali) u ovisnosti o vremenu kašnjenja, slika 6.33, također se dobije maksimum omjera $DUAL/SUMA$ za dano vrijeme kašnjenja τ . Oblik prikazanih ovisnosti sličan je onima prikazanim na slikama 6.24 a) i 6.25 a) kada je također emisijski signal bio sniman okomito na površinu mete, s $d = 0$. Sada pojačanje emisije dvostrukim pulsom za ione iznosi oko 20 puta, dok je ono za neutrale 6 puta.

Dakle, i u ovome slučaju kada se snimao samo uski spektralni dio oko pojedinih emisijskih linija, ioni također pokazuju veće emisijsko pojačanje u odnosu na neutrane. Također se vidi da je omjer $DUAL/SUMA$ za neutrane manji od jedinice za vrijeme kašnjenja τ veće od $1.5 \mu s$ što je konzistentno s prijašnjim primjerom. U ovome slučaju još je više naglašena činjenica da jednostruko ionizirani atomi titana bivaju ablatirani direktno s površine mete budući da je njihovo emisijsko pojačanje 3 puta veće od emisije neutrala i budući da je emisijski signal sniman tik iznad površine mete (slika 4.6 a)).

Kada je meta fiksna, odnosno kada za vrijeme ablacije laserski pulsevi upadaju u istu točku i time buše metu, ovisnost emisijskog signala o broju pulseva (dubini kratera) je značajna. To je vrijedi za emisijski signal dobiven kako jednostrukom, tako i dvostrukom ablacijom, odnosno kako za ione, tako i za neutrane. Rezultati za slučaj jednostruke ablacije prikazani su na slikama 6.41 (ioni) i 6.42 (neutrali). Iz danih slika se vidi da emisijski signal najprije raste s brojem pulseva, doseže maksimum, te potom opada. Vrijeme kašnjenja maksimuma emisijskog signala, što je refleksija kašnjenja ablatiranih čestica u odnosu na početno vrijeme dolaska do optičke osi, raste s brojem pulseva. Taj rast vremena kašnjenja s brojem pulseva podjednak je za neutrane dobivene laserom-1 i laserom-2. Za ione je nešto drukčija situacija što je posljedica različitih kanala pobuđenja u odnosu na neutrane. Rast vremena kašnjenja emisijskog signala indikacija je bušenja mete, odnosno povećanja udaljenosti dna kratera i optičke osi (parametra d). Kod dvostruke ablacije, slike 6.45 (ioni) i 6.46 (neutrali), vrijeme kašnjenja maksimuma emisije za ione, odnosno neutrane, pokazuje drukčiji karakter. Naime, za slučaj $\tau = 0$ velika je razlika između kašnjenja emisijskog signala nakon lasera-1 i nakon lasera-2 (DUAL) u dvostrukoj ablaciji, kako za ione, tako i za neutrane. Kašnjenje je puno manje nakon drugog laserskog pulsa i pogotovo za ione. To znači da drugi puls ablatira ione titana s velikom brzinom za malo vrijeme kašnjenja τ (najmanji prag za ablaciju). Neutrali ablatirani prvim pulsom bivaju dodatno pobuđeni drugim pulsom pa je i maksimum emisije nakon drugog pulsa brži nego što je to bio slučaj kod jednostruke ablacije. Za veća vremena kašnjenja τ vrijeme kašnjenja maksimuma emisije nakon drugog pulsa javlja se za ione na otprilike istim vremenima kao i nakon prvog pulsa. To znači da nema dodatnog međudjelovanja između iona ablacijskog oblaka stvorenog prvim pulsom i drugog pulsa. Kod neutrala je situacija drukčija. Tu je kašnjenje maksimuma emisije manje nakon drugog pulsa, nego nakon prvog. To je znak da drugi puls

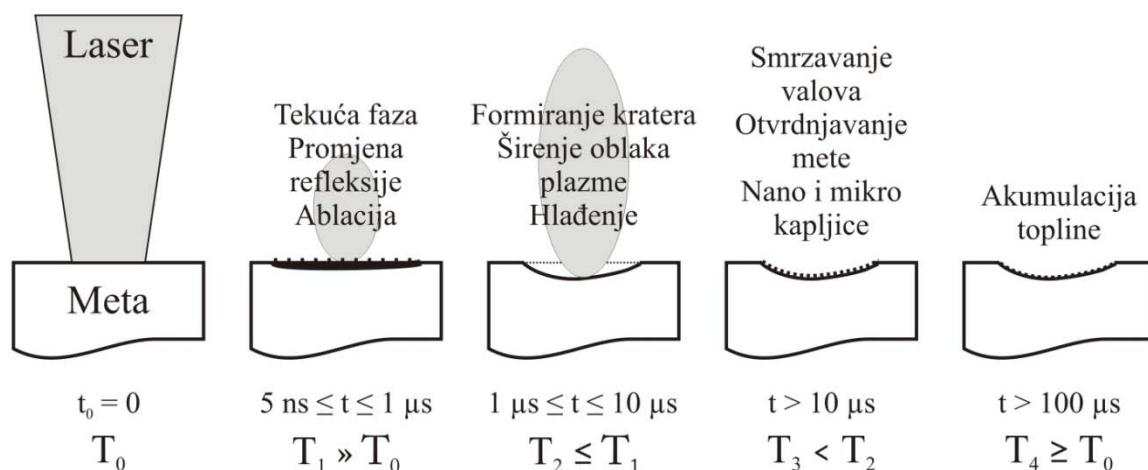
međudjeluje s neutralima iz ablacijskog oblaka stvorenog prvim pulsom (koji su već u osi za detekciju, ali nisu pobuđeni pa ih se u emisiji ne može detektirati) na način da ih dodatno pobuđuje. Na slikama 6.47 i 6.48 prikazani su omjeri $DUAL/SUMA$ integriranih intenziteta emisijskih profila za, redom, ione i neutrane. Vidi se da taj omjer za ione ne ovisi puno o broju pulseva, nego samo o vremenu kašnjenja τ . Što je vrijeme kašnjenja manje to je i pojačanje veće. Kod neutrala je pak drukčija situacija. Omjer $DUAL/SUMA$ ovisi i o broju pulseva, i o vremenu kašnjenja τ . Kako se broj pulseva povećava tako i raste pojačanje, potom doseže maksimum, te onda opada. To vrijedi za sva vremena kašnjenja, ali je najviše izraženo za $\tau = 200$ ns, kada je taj omjer najveći. Također u početku (prvih 100 pulseva) omjer $DUAL/SUMA$ je manji od jedinice za sva vremena kašnjenja. To ima veze s geometrijom snimanja emisije. Naime, kod jednostrukih ablacija oblak je puno manje rasprostranjen u lateralnom smjeru, nego kod dvostruke (kut ablacije kod jednostruke ablacije je $\alpha = 22^\circ$, a kod dvostruke $\alpha = 68^\circ$). To znači da će i volumen koji doprinosi detektiranoj emisiji kod jednostruke ablacije biti manji nego kod dvostruke, ali očito veće gustoće pobuđenih atoma. Kako se ablacija nastavlja (tj. bušenje mete) tako je ablacijski oblak dobiven dvostrukim pulsom više usmjeren okomito na metu (smanjuje se kut ablacije) zbog formiranja kratera koji djeluje prostorno ograničavajuće za ablatirane čestice. Kada imamo maksimum omjera $DUAL/SUMA$ (za 500 pulseva), drugi laserski puls upada na ablacijski oblak stvoren prvim pulsom koji je već dosta ograničen kraterom. Stoga će drugi puls upadati na prvotno stvoreni ablacijski oblak koji je gušći jer je ograničen zidovima kratera pa će i međudjelovanje puls-plazma (tj. neutrali titana) biti veća, što će davati emisijski maksimum. Kako se ablacija dalje nastavlja tako i krater postaje sve dublji pa dio ablacijskog oblaka neće doprinositi detektiranoj emisiji što će rezultirati njenom smanjenju. Ovdje se ponovno javlja tvrdnja koja je konzistentna s prijašnjom diskusijom, a to je da drugi laserski puls dodatno ne pobuđuje ione titana u ablacijskom oblaku, nego samo neutrane. Ukupnost procesa međudjelovanja između laserskih pulseva i ablacijskog oblaka s referencom na neutrane i jednostruko ionizirane atome titana, te međudjelovanje s elektronima ili među samim atomima dana je u tablici 7.1. Uz reakcije dan je i pripadni kratak komentar koji opisuje karakter danog međudjelovanja. Spominjanje prvog pulsa u tablici 7.1 referira se na kako jednostruko, tako i na prvi puls u dvostrukoj ablaciji, dok drugi puls referira na drugi puls u dvostrukoj ablaciji.

1. PRVI PULS		
1.1.	Međudjelovanje prvog pulsa i mete	
1.1.1.	$\text{Ti}_{\text{meta}} + h\nu_{\text{Laser-1}} \rightarrow (\text{Ti})^*$	Stvara sporije neutrane.
1.1.2.	$\text{Ti}_{\text{meta}} + h\nu_{\text{Laser-1}} \rightarrow (\text{Ti}^+)^* + e^-$	Stvara brze ione.
1.2.	Međudjelovanje prvog pulsa i ablacijskog oblaka	
1.2.1.	$\text{Ti}_{\text{abl. oblak}} + h\nu_{\text{Laser-1}} \rightarrow (\text{Ti})^*$	Izraženija, smanjen DUAL/SUMA omjer.
1.2.2.	$(\text{Ti}^+)_{\text{abl. oblak}} + h\nu_{\text{Laser-1}} \rightarrow (\text{Ti}^+)^*$	Zanemariva.
2. DRUGI PULS		
2.1.	Međudjelovanje drugog pulsa i mete	
2.1.1.	$\text{Ti}_{\text{meta}} + h\nu_{\text{Laser-2}} \rightarrow (\text{Ti})^*$	Daje pojačanje u emisiji.
2.1.2.	$\text{Ti}_{\text{meta}} + h\nu_{\text{Laser-2}} \rightarrow (\text{Ti}^+)^* + e^-$	Daje pojačanje u emisiji.
2.2.	Međudjelovanje drugog pulsa i ablacijskog oblaka	
2.2.1.	$\text{Ti}_{\text{abl. oblak}} + h\nu_{\text{Laser-2}} \rightarrow (\text{Ti})^*$	Daje pojačanje u emisiji.
2.2.2.	$(\text{Ti}^+)_{\text{abl. oblak}} + h\nu_{\text{Laser-2}} \rightarrow (\text{Ti}^+)^*$	Zanemariva, ne daje pojačanje u emisiji.
3. ELEKTRONI ABLATIRANI DRUGIM PULSOM		
3.1.	$\text{Ti}_{\text{abl. oblak}} + e^- \rightarrow (\text{Ti})^* + e^-$	Neodređen utjecaj.
3.2.	$\text{Ti}_{\text{abl. oblak}} + e^- \rightarrow (\text{Ti}^+)^* + 2e^-$	Ionizacija, neodređen utjecaj.
3.3.	$(\text{Ti}^+)_{\text{abl. oblak}} + 2e^- \rightarrow (\text{Ti})^* + e^-$	Rekombinacija, doprinos emisiji neutrala.
3.4.	$(\text{Ti}^+)_{\text{abl. oblak}} + e^- \rightarrow (\text{Ti}^{2+})^* + 2e^-$	Višestruki ioni nisu detektirani u emisiji.
4. ATOM – ATOM MEĐUDJELOVANJE		
4.1.	$\text{Ti}_{\text{abl. oblak, Laser-1, spori}} + \text{Ti}_{\text{meta, Laser-2, brzi}} \rightarrow (\text{Ti})^* + \text{Ti}$	Neodređen utjecaj na emisiju.
4.2.	$\text{Ti}_{\text{abl. oblak, Laser-1, spori}} + \text{Ti}_{\text{meta, Laser-2, brzi}} \rightarrow (\text{Ti}^+)^* + \text{Ti} + e^-$	
4.3.	$\text{Ti}_{\text{abl. oblak, Laser-1, spori}} + \text{Ti}^+_{\text{meta, Laser-2, brzi}} \rightarrow (\text{Ti})^* + \text{Ti}$	
4.4.	$\text{Ti}_{\text{abl. oblak, Laser-1, spori}} + \text{Ti}^+_{\text{meta, Laser-2, brzi}} \rightarrow (\text{Ti}^+)^* + \text{Ti} + e^-$	

Tablica 7.1. Neki fizikalni procesi koji se javljaju prilikom jednostruke, odnosno dvostruke ablacije titana u vakuumu.

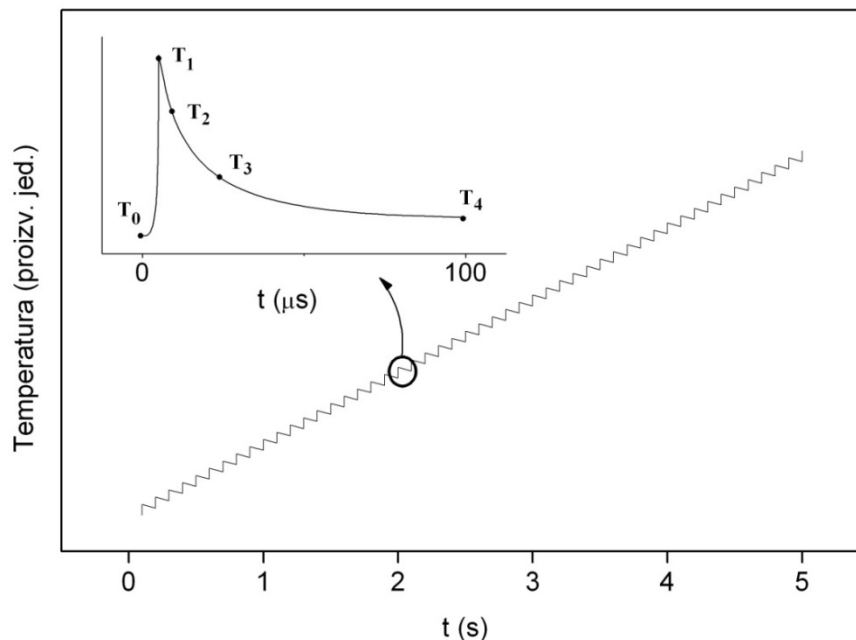
7.4. Profili kratera uzrokovanim dvostrukim laserskim pulsom

Proces laserske ablacije počinje ako je energija laserskog pulsa veća od energijskog praga za ablaciju koji je karakterističan za svaki pojedini materijal. Uzimajući u obzir dvostruku lasersku ablaciju, prvi laserski puls inducira regularni oblak plazme. Za vrijeme trajanja prvog laserskog pulsa površina mete se rapidno zagrijava i počinje topiti što posljedično smanjuje prag za ablaciju za drugi laserski puls. Površina otopljena prvim dijelom prvog laserskog pulsa mijenja svoju refleksivnost te tako može povećati apsorpcijski koeficijent za ostatak pulsa. Nakon što prvi laserski puls završi, meta se počinje hladiti te otvrdnjavati. Mi pretpostavljamo da drugi laserski puls upada na otopljeni sloj na površini mete, odnosno da meta potpuno ne otvrdne u trenutku τ . Sličan rezultat iznijet je u [259] također za slučaj dvostruke ablacije, ali aluminija u atmosferi. Nanosekundni laserski pulsevi relativno su dugi i često pri ablaciji proizvode otopljene strukture na površini mete, kao što su kapljice ili krune oko kratera [260]. Stoga je vrijeme pojave drugog laserskog pulsa vrlo važan parametar ne samo u dvostrukoj laserskoj ablaciji, nego i kod jednostruke ablacije s povećanom repeticijskom stopom. Na slici 7.1 dan je kratki vremenski slijed promjene temperature mete i pojava na njoj površini, te procesa ablacije između dva uzastopna laserska pulsa. U početku je mete na temperaturi T_0 i nakon što na nju upadne laserski puls ona se rapidno zagrije na $T_1 \gg T_0$ (za vrijeme trajanja laserskog pulsa, 5 ns), daleko iznad praga za ablaciju. Nakon toga slijedi promjena refleksije površine mete te promjene agregatnog stanja mete; iz krutog u tekuće (formira se Knudsenov sloj). Za to vrijeme počinje i proces laserske ablacije. Na površini se također rasprostiru akustični valovi. U vremenu od otprilike 1 do 10 μ s dolazi do formiranja kratera, te je taj period karakterističan za daljnje širenje oblaka plazme i hlađenje i mete i samog oblaka. Otprilike nakon 10 μ s ablacijski oblak se rasplina, na meti ostaje promijenjena površina sa smrznutim valovima, te nano i mikro kapljicama oko kratera. Pri dolasku sljedećeg pulsa meta se, po našoj pretpostavci, ne stigne ohladiti na početnu temperaturu T_0 što znači da je i prag za ablaciju smanjen za nadolazeći laserski puls, $T_4 \geq T_0$.



Slika 7.1. Vremenski slijed procesa ablacije na meti i promjene njene temperature između dva uzastopna laserska pulsa.

Kako se meta između pulseva sve više zagrijava [261], sve se više smanjuje i prag za ablaciju. To vrijedi kako za jednostruku ablaciju (vrijeme između pulseva je u milisekundnom području) tako i za dvostruku gdje je taj efekt izraženiji. Tu tezu podupire činjenica da je oko kratera nastalog dvostrukom ablacijom s manjim vremenima kašnjenja bilo opaženo mnoštvo izbačenog materijala u obliku mikrokaplja i manjih čestica, te je taj dio ujedno bio i zacrnjen prejakim zagrijavanjem. Shematski prikaz kumulativnog zagrijavanja uslijed ablacije mete nalazi se na slici 7.2. Vremenska skala je u sekundama što znači da slika implicira jednostruku ablaciju (repeticijska stopa od 1 do 20 Hz). U umetku slike 7.2 prikazano je kako se meta zagrijava između dva pulsa gdje su dane trenutne temperature mete u skladu s slikom 7.1. Iz umetka se također vidi kako je tempiranje laserskih pulseva u dvostrukoj ablaciji vrlo važno jer se temperatura mete za tipična vremena kašnjenja od 200 ns do nekoliko μs rapidno mijenja, odnosno ako drugi puls upada kada je meta na temperaturi npr. T_2 . Tada drugi laserski puls ne upada samo na zagrijanu metu prvim pulsom (i time smanjen ablacijski prag), nego i na metu s bitno promijenjenim fizikalnim i kemijskim svojstvima prikazanim na slici 7.1 (promjena faze i refleksije, zasjenjenje, itd.).



Slika 7.2. Kumulativno zagrijavanje mete uslijed jednostruke ablacije. Umetak prikazuje jedan korak u zagrijavanju (zagrijavanje nakon jednog pulsa). Meta se zagrijava s obzirom da je početna temperatura T_0 manja od konačne T_4 kada nailazi sljedeći puls.

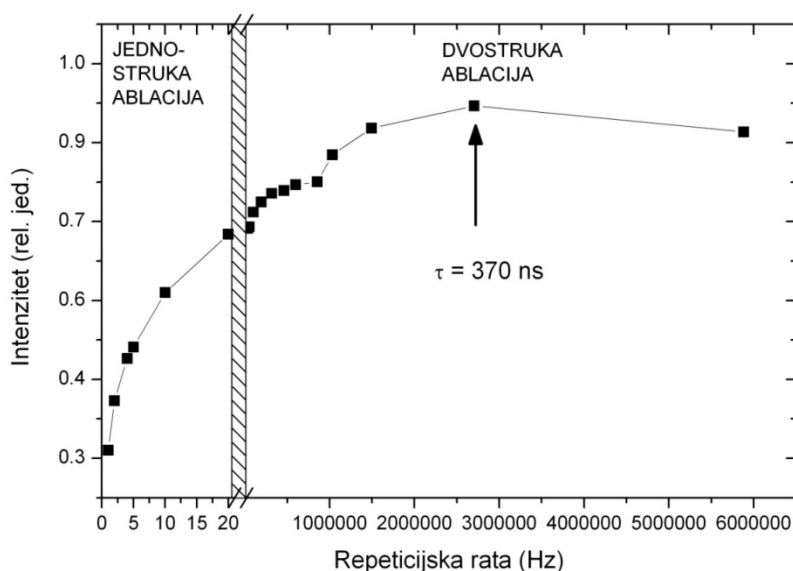
Kako je to prikazano na slici 6.53, volumen kratera V_{in} jako ovisi o repeticijskoj stopi u jednostrukoj ablaciji, čak i kada su vremena između pulseva velika (u milisekundnom području). Volumen kratera najveći je za najmanje vrijeme između pulseva (najveću repeticijsku stopu) što podupire tezu o konstantnom zagrijavanju mete, odnosno smanjenju praga za ablaciju. Kumulativno zagrijavanje mete, odnosno učinak zagrijavanja na dubinu kratera dobiveno je i pri jednostrukoj ablaciji i repeticijskoj stopi u milisekundnom području [262]. Kako se povećava repeticijska stopa (vrijeme između pulseva manje od 50 ms) tako i ovisnost volumena kratera V_{in} o repeticijskoj stopi ide u saturaciju. Povećanjem repeticijske stope dubina kratera h povećava se gotovo linearno, dok je radijus nastalih kratera r konstantan. Ovo zadnje govori da difuzija topline u okolini mete nije značajna s smanjenjem vremena između pulseva. Za potpuniji opis ponašanja ovisnosti V_{in} , h i r o repeticijskoj stopi trebamo puno manja vremena kašnjenja između pulseva. Zato ćemo se nadovezati na mjerenja V_{in} u ovisnosti o vremenu kašnjenja dobivenog dvostrukom ablacijom.

Već je rečeno da efekt dvostruke laserske ablacije jako ovisi o vremenu kašnjenja između pulseva τ , kada to vrijeme ide praktički od 0 do mikrosekundnog područja. Kao što je prikazano na slici 6.57, volumen kratera V_{in} maksimalan je ne za najmanje vrijeme kašnjenja kada je drugi laserski puls zasjenjen gustim ablacijskim oblakom ($\tau = 170$ ns), nego za prvo sljedeće ($\tau = 370$ ns) kada se oblak ekspanzijski prorijedi, a sama površina mete dovoljno ne ohladi. Ovakvo gledanje podržava pretpostavku da je efekt dvostrukog pulsa zapravo termalni efekt na površini mete (smanjen prag za ablaciju). Ova se pretpostavka također oslanja na mjerenja volumena kratera nastalih jednostrukom laserskom ablacijom s raznim repeticijskim stopama. Na efekt dvostrukog pulsa utječe i smanjenje reflektivnosti površine mete zbog povećane temperature nakon prvog pulsa. To pak utječe na bolje vezanje mete i drugog pulsa. Nakon što je prvi puls završio, površina mete se otopi i postane tekuća. Do dolaska drugog pulsa počinje proces ponovnog otvrdnjavanja. Što je manje vrijeme kašnjenja τ , to drugi puls upada na rastopljeniju i zagrijaniju površinu. Tako se veći broj mikrokapljica pojavljuje oko kratera za manja vremena kašnjenja pulseva za ablaciju. Za veća kašnjenja površina mete je već stvrdnjena kada drugi puls upada na nju što za posljedicu ima to da je oko kratera prisutan manji broj mikrokapljica. Za vremena kašnjenja veća od 20 μ s volumen kratera V_{in} doseže gotovo konstantnu vrijednost, odnosno asimptotski se približava vrijednostima dobivenim jednostrukom ablacijom. To ima za posljedicu da kako se vrijeme kašnjenja pulseva povećava tako se dvostruka laserska ablacija sve više može shvatiti kao jednostruka, odnosno kao ablacija nezavisna o prethodnom pulsu (do na kumulativno zagrijavanje mete). Ovisnost volumena kratera o vremenu kašnjenja pokazuje isti trend neovisno o tome je li fokus bio na površini mete ili 3 cm iznad nje. Maksimumi volumena kratera postignuti su za oba slučaja fokusiranja za isto vrijeme kašnjenja ($\tau = 370$ ns). Jedina razlika je u tome što kada je laserski puls fokusiran 3 cm iznad mete, odnosno kada je tok laserskog pulsa smanjen zbog veće površine laserskog spota na meti, stopa ablacije je manja, a time i volumeni kratera. U slučaju kada je fokus bio na površini mete tok laserskog pulsa bio je 40 % veći, no to je uzrokovalo povećanje volumena kratera V_{in} za 2.5 puta, te 2.5 puta dublji krater u odnosu na slučaj kada je fokus bio 3 cm iznad površine mete. Dakle, volumeni, odnosno dubina kratera ne ovise linearno o toku laserskog pulsa unutar danih eksperimentalnih parametara (povećali su se 6 puta više nego što bi to bilo da je ta ovisnost linearna). Pozicioniranje fokusa laserskih snopova za ablaciju važno je i za prostorno praćenje emisije ablacijskog oblaka budući da i o tome ovisi njegov oblik [263]. Karakteristika rapidnog

povećanja volumena ili dubine kratera (ili nekog drugog mjenenog parametra kao npr. emisije ili apsorpcije, količine nastalih nano i mikro čestica, itd) uslijed povećanja toka laserskog pulsa objedinjuje se u efektu tzv. eksplozije faze [264, 265]. Efekt eksplozije faze podrazumijeva zagrijavanje površine mete (nekoliko slojeva) do praktički kritične temperature što površinu čini nestabilnom i dekomponira je u mješavinu pare i vrućih kapljica. No u ovom slučaju ne radi se o efektu eksplozije faze budući je za oba položaja fokusa ovisnost volumena kratera o vremenu kašnjenja istog oblika (za manje tokove volumen kratera bio bi značajno manji nego što je dobiven eksperimentom). Dakle, nelinearno pojačanje ablacije s obzirom na tok laserskog pulsa također je termalni efekt, kao i efekt dvostruke ablacije (smanjen prag za ablaciju). Naime, kod manjeg toka laserskog pulsa, volumen zahvaćen spotom laserskog pulsa je veći pa dolazi do apsorpcije manje energije predane iz laserskog pulsa po jedinici volumena. Stoga će u prosjeku biti i manje smanjen prag za ablaciju. Pojava efekta dvostruke ablacije pitanje je međugre vremenskog kašnjenja pulseva i zasjenjenja drugog pulsa prvotno nastalim ablacijskim oblakom. Također njegova pojava ne ovisi o uvjetima fokusiranja laserskih pulseva, barem unutar danih eksperimentalnih uvjeta. Kao što je rečeno, za veća vremena kašnjenja drugi puls nije zasjenjen ablacijskim oblakom i upada na metu čija je trenutna temperatura daleko ispod one koju ima tik nakon ablacije prvim pulsom. To vodi na činjenicu da se dvostruka ablacija može razmatrati kao jednostruka. To se vidi također iz slike 6.57 za vremena kašnjenja veća od 30 μ s kada volumen kratera dostiže asimptotsku vrijednost. No, ta vrijednost je još uvijek 20 % manja od sume volumena kratera dobivenih jednostrukom ablacijom za jednak ukupni broj pulseva. To je zbog toga što je termalni efekt očito još uvijek izraženiji za dano kašnjenje u dvostrukoj ablaciji, nego u jednostrukoj za dane eksperimentalne uvjete.

Smanjenjem vremena između laserskih pulseva za ablaciju u formi jednostruke ablacije smanjuje se i prag za ablaciju za sljedeći puls. Meta se kumulativno zagrijava i svaki sljedeći puls upada na metu s sve manjim i manjim pragom za ablaciju što sve više pospješuje proces same ablacije. Isto vrijedi i kad se smanjuje vrijeme između pulseva u formi dvostruke ablacije s time što je termalni efekt više izražen s obzirom na manja vremena između pulseva. U konačnici, ako se rezultati prikazani na slikama 6.53 i 6.57 gdje je prikazano kako volumeni kratera ovise o repeticijskoj stopi u jednostrukoj, odnosno o vremenu kašnjenja u dvostrukoj ablaciji, prikažu na istoj vremenskoj osi, dobije se slika 7.3. Tu je, za potrebe usporedbe, vrijeme kašnjenja pulseva u

dvostrukoj ablaciji pretvoreno u repeticijsku stopu (npr. $\tau = 1 \mu\text{s}$ pretvoreno je u repeticijsku stopu od 10^6 Hz), te su iznosi volumena kratera pretvoreni u proizvoljne jedinice. Stoga se govori samo o trendu, a ne o apsolutnoj usporedbi. Vidimo da se trend povećanja volumena kratera u ovisnosti o repeticijskoj stopi dobiven jednostrukom ablacijom nastavlja na trend povećanja volumena kratera s repeticijskom stopom dobivenog dvostrukom ablacijom. Za danu repeticijsku stopu opisan je i maksimum, a za najmanju repeticijsku stopu slijedi pad.



Slika 7.3. Trend ovisnosti volumena kratera o repeticijskoj stopi. Vidimo da se taj trend ovisnosti dobiven jednostrukom nastavlja na trend dobiven dvostrukom ablacijom.

Sa slika 6.58 i 6.59 vidi se da, kao i u slučaju jednostruke ablacije, nema očite lateralne difuzije topline, radijus kratera r konstantan je za veća vremena kašnjenja τ . Za manja vremena kašnjenja radijus je povećan, a najveći je za najmanji τ i to za 30 % u odnosu na konstantnu vrijednost za velike τ . To je posljedica difuzije topline, ali i defokusiranja drugog pulsa na gustom, prvotno stvorenom ablacijskom oblaku. Taj efekt javlja se neovisno o položaju fokusa pulseva za ablaciju. Kod ovisnosti dubine kratera h o τ , tu je situacija ista kao i kod ovisnosti V_{in} o τ ; h je najveći za drugo najmanje vrijeme τ , dok je za najmanji τ prisutan efekt zasjenjenja. Dakle, difuzija topline podržana je dvostrukom ablacijom i to za mali τ i tu efekt zasjenjenja ne igra veliku ulogu. Kod samog bušenja mete zasjenjenje je važno za najmanji τ . Zaključak je da sam plazmeni oblak stvoren unutar volumena kratera V_{in} zasjenjuje metu od drugog laserskog

pulsa, jer sama površina mete nije zasjenjena. Ta pojava kod laserske ablacije znatno utječe na sam iznos ablatiranog materijala iz nastalog kratera i to više doprinosi ablaciji što je krater dublji. No, što je krater dublji javlja se i efekt redepozicije (slika 6.49 e) ablatiranog materijala nazad na unutarnju stjenku kratera što dodatno utječe na volumen kratera V_{in} .

Ovisnost volumena kratera V_{in} o broju pulseva za ablaciju pokazuje da je ablacija najefikasnija u dvostrukom režimu, slika 6.60. V_{in} u ovisnosti o broju pulseva pokazuje laganu eksponencijalnu ovisnost za dvostruku ablaciju (gdje se ta ovisnost očituje u povećanju r , odnosno unutarnjih stjenki kratera, a ne dubine h), odnosno eksponencijalnu za jednostruku. Omjer volumena dobivenog dvostrukom ablacijom i sume volumena dobivenih jednostrukom ablacijom, $V_{DUAL} / (V_1 + V_2)$, prikazan na slici 6.60 b) pokazuje da je ablacija najefikasnija za najmanji broj pulseva ($n = 100$). To ide u prilog činjenici da je efekt zasjenjenja manji za pliće volumene, odnosno da više dolazi do izražaja kada su volumeni dublji (kada je h veći). Ovaj efekt bušenja mete trebao bi biti najveći za najveći broj pulseva kada je u meti deponirano najviše topline, no zbog spomenutog efekta zasjenjenja koji je to veći što je meta dublja, rezultat je upravo suprotan. Iz slike 6.61 c) vidi se da se radijus r povećava s brojem pulseva što pokazuje da je difuzija topline lagano prisutna i kod jednostruke i kod dvostruke ablacije, dok dubina kratera h raste monotono. Te ovisnosti r i h o broju pulseva vode do zaključka da je zasjenjenje mete za drugi laserski puls najizraženije unutar samog kratera kada je on najdublji. Inače bi h s brojem pulseva imao eksponencijalnu ovisnost zbog efekta kumulativne depozicije topline. Iako je omjer $V_{DUAL} / (V_1 + V_2)$ najveći za najmanji broj pulseva, iz slike 6.61 b) vidimo da je omjer $h_{DUAL} / (h_1 + h_2)$ tada najmanji, odnosno bušenje mete dvostrukom ablacijom manje efikasno nego jednostrukom za oko 20 %. Kako se broj pulseva povećava tako i bušenje dvostrukom ablacijom postaje sve efikasnije i za 1000 pulseva efikasnije je 60 % nego jednostrukom. To je posljedica da volumenu kratera V_{in} više doprinosi povećanje unutarnjih radijusa kratera nego sam krajnji iznos dubine kratera h , kako je to prikazano na slici 6.59 gdje se vidi da krater dobiven dvostrukom ablacijom ima puno veće unutarnje radijuse od onih dobivenih jednostrukom.

Kod malog broja pulseva imamo efekt uzdizanja površine mete zahvaćene laserskim pulsem iznad okolnog dijela, slika 6.50. Ablacija, odnosno bušenje mete počinje kada se meta već malo zagrije, nakon desetak (ili nekoliko desetaka) pulseva, odnosno kada joj se promijeni koeficijent refleksije i s površine skine eventualni oksidni sloj ili sloj nečistoća.

7.5. Naparavanje tankih filmova pomoću ablacije s dvostrukim pulsom

Iz naparenih filmova dobivenih dvostrukom ablacijom vidljivo je da je njihova debljina najveća upravo za ona vremena kašnjenja τ (manje vrijednosti, oko 400-700 ns) kada jer optički signal najjači, odnosno kada su krateri najveći (najviše ablatiranog materijala). To je indicacija lateralnog širenja ablacijskog oblaka za dana vremena kašnjenja, pa je i količina materijala koja stigne do supstrata manja, iako je količina ablatiranog materijala za dana vremena kašnjenja veća. Za te uvjete debljina naparenog filma manja je čak i od debljine filma dobivene jednostrukom ablacijom kako laserom-1 tako i laserom-2 i to s duplo manje pulseva (pa tako i od njihove sume). Hrapavost naparenog filma ovisi o debljini naparenog filma, ali ne i o načinu ablacije (jednostruka ili dvostruka). Tako je najveća hrapavost postignuta kada je debljina filma bila najmanja, odnosno s ablacijom laserom-2. Potom slijedi manja hrapavost dobivena dvostrukom ablacijom s $\tau = 400$ ns, pa hrapavost dobivena laserom-1. Najmanja hrapavost dobivena je naparavanjem tankog filma pomoću dvostruke ablacije s vremenom kašnjenja $\tau = 2.2$ μ s.

Ovo razmatranje ide u prilog razmatranju širenja ablacijskog oblaka na osnovu mjerenja pomoću spektroskopskih tehnika danog u prijašnjoj diskusiji. Tako oblik ablacijskog oblaka nije samo utjecao na snimljeni apsorpcijski, odnosno emisijski signal, nego ima implikacije i na naparavanje tankih filmova.

8. Zaključak

Efekt dvostruke laserske ablacije proučavan u ovome radu manifestira se u pojačanju (a ponekad i smanjenju) apsorpcije kao i emisije iz ablacijskog oblaka, u povećanoj stopi ablacije na površini mete i na poboljšanoj produkciji tankih filmova pri njihovom naparavanju. Efekt se javlja zbog boljeg vezanja drugog laserskog pulsa za površinu mete i zbog boljeg međudjelovanja drugog pulsa s ablacijskim oblakom stvorenim prvim pulsom. Zato se kao najvažniji parametar za ovaj efekt javlja vrijeme kašnjenja između pulseva. Ovisno o vremenu kašnjenja između pulseva ablacijski oblak poprima različite oblike (opisane različitim funkcijama), brzine ablatiranih čestica poprimaju različite brzine i različite raspodjele brzina, gustoća ablatiranih čestica poprima različite vrijednosti, profili apsorpcijskih linija također ovise o vremenu kašnjenja kao i sam sastav ablacijskog oblaka (ioni i neutrali).

Apsorpcijski spektri laserski inducirane plazme titana u vakuumu mjereni su CRDS tehnikom. Tom tehnikom također je određena okomita komponenta brzine ablatiranih čestica, te njihova gustoća. Razvijen je i model koji simulira apsorpcijske linije dobivene CRDS tehnikom. Na osnovu prilagodbe profila linija dobivenih modelom na one dobivene eksperimentalno, moguće je odrediti parametre ablacijskog oblaka kao što su: raspodjela brzina ablatiranih čestica s pripadajućim brzinama i temperaturama, funkcija gustoće i dimenzija ablacijskog oblaka. Oblik profila apsorpcijskih linija ovisi o načinu ablacije (jednostruka ili dvostruka), ali i o karakteristikama ablacijskog oblaka (funkcija gustoće, raspodjela brzina ablatiranih čestica), te o CRDS parametrima (vremenski prozori). Kod dvostruke laserske ablacije na određenim pozicijama i unutar određenih vremenskih prozora profili apsorpcijskih linija su rascijepljeni. Cijepanje apsorpcijskih profila nije bio slučaj pri jednostrukoj ablaciji zbog nedovoljno velikih brzina. Rascijepljeni apsorpcijski profili posljedica su povećane paralelne komponente brzine, odnosno Dopplerovog efekta u kombinaciji s CRDS tehnikom mjerenja.

Na osnovu sistematskog mjerenja apsorpcijskih profila CRDS tehnikom za razne prostorno-vremenske parametre moguće je dobiti informaciju o evoluciji ablacijskog oblaka, odnosno o njegovom sastavu, gustoći, obliku i dinamici.

Kako je apsorpcija povećana dvostrukom ablacijom (maksimalno za oko 15 puta), odnosno koncentracija neutralnih atoma titana za oko 3 puta, tako je i emisija pojačana bilo da se radi o emisiji iona ili neutrala. Pojačanje se nadalje očituje bilo da se radi o pojačanju intenziteta emisijskog signala pojedinih spektralnih linija, o pojačanju ukupnog spektralnog signala ili o pojačanju emisijskog signala ograničenog interferencijskim filtrima. Kao značajan parametar pri mjerenju signala emisije javlja se vrijeme kašnjenja između pulseva. Emisijsko pojačanje uvelike ovisi i o prostorno-vremenskim parametrima kao što su vremenski prozor snimanja signala, udaljenost mete od detekcijske osi ili kut snimanja signala između mete i detekcijske osi. O tim parametrima također ovisi i dinamika iona, odnosno neutrala atoma titana. Značajna razlika u emisijskom signalu javlja se i u slučajevima kada meta rotira i kada meta ne rotira. Ta razlika nastaje zbog toga što kada meta rotira tada se ona kumulativno ne zagrijava tijekom ablacije, odnosno to zagrijavanje je znatno manje izraženo nego kada je meta fiksna i laserski pulsevi upadaju u istu točku. Razlika u ta dva slučaja se očituje i u tome što kada meta ne rotira na površini se formira krater koji utječe na samu ablaciju, zbog jačeg zasjenjenja drugog pulsa jer je plazma stvorena prvim pulsom ograničena stjenkama kratera. To ostavlja posljedice i na samu dinamiku i oblik ablacijskog oblaka.

Pojačanje apsorpcije, odnosno emisije dvostrukim pulsom u ablacijskom oblaku posljedica je termalnog efekta koji pak utječe na povećanje stope ablacije na površini mete. Naime, za drugi laserski puls prag za ablaciju je smanjen zbog zagrijavanja mete prvim laserskim pulsom. Efekt je to izraženiji što je vrijeme kašnjenja pulseva manje s jednom iznimkom. Naime, za najmanja vremena kašnjenja stopa ablacije nije najveća što je definirano efektom zasjenjenja površine mete za drugi puls prvotno stvorenim ablacijskim oblakom. Tako se dobije povećanje volumena kratera u odnosu na jednostruku ablaciju od 3 puta, odnosno dubine kratera od 1.5 puta kada je vrijeme kašnjenja optimizirano. Ablacijski prag smanjuje se i u procesu jednostruke laserske ablacije za svaki sljedeći puls tijekom eksperimenta zbog kumulativnog zagrijavanja mete. Tako se povećanjem repeticijske stope laserskih pulseva povećava i volumen nastalog kratera na površini mete. Kada je repeticijska stopa 20 Hz volumen

kratera je 50 % veći nego kada je 1 Hz za isti broj pulseva. Također se za mali broj pulseva dobije da se dio površine mete na koji upada laserski puls izdigne iznad nivoa ostale površine.

Pri naparavanju tankih filmova značajnu ulogu igra oblik, gustoća i sastav ablacijskog oblaka. Stoga se načinom ablacije (jednostrukim ili dvostrukim), odnosno izborom parametara može dobiti napareni film s poboljšanim karakteristikama. Tako se kod naparavanja titana na podlogu silicija dobiva najtanji film upravo za otprilike ona vremena kašnjenja kada je optički signal bio najjači. Debljina naparenog filma tada je 3 puta manja nego filma dobivenog jednostrukim ablacijama. Najveća debljina filma postiže se za veća vremena kašnjenja. Film s najmanjom hrapavošću dobiven je također u slučaju dvostruke ablacije, ali s relativno velikim vremenom kašnjenja. Hrapavost filma to je manja što je debljina filma veća.

Ablacijski oblak za manja vremena kašnjenja daje veći optički signal, na površini mete nastaju veći krateri što znači da je i više materijala ablatirano, no dobije se tanji i hrapaviji film naparenog titana. To znači da je ablacijski oblak širi (veća paralelna komponenta brzine ablatiranih čestica), odnosno rjeđi pa će i naparavanje biti manje efektivno. Kod malih vremena kašnjenja bit će prisutnih više mikro- i nanokapljica koje mogu povećavati hrapavost. Kod većih vremena kašnjenja, kada optički signal nije bitno povećan, napareni film je najdeblji, a hrapavost najmanja. U tom slučaju ablacijski oblak nije jako širok, ali je opet gušći nego u slučajevima jednostruke ablacije. To za posljedicu ima poboljšano naparavanje. Manja hrapavost javlja se zbog manje prisutnih mikro- i nanokapljica jer za veća vremena kašnjenja kada drugi puls upada na metu ona je već ponovno stvrdnuta (nije u tekućoj fazi kao za manja vremena kašnjenja).

U sklopu ovoga rada po prvi je puta primijenjena CRDS tehnika na plazmu induciranu dvostrukim pulsom. Štoviše, primjena apsorpcijskih mjerenja za karakterizaciju plazmenih oblaka proizvedenih laserom inducirani dvostrukim pulsom su rijetka. Usporedba mjerenih profila linija i onih dobivenih računom (konvolucija prema naprijed) pokazala je velike mogućnosti CRDS tehnike u prostornom i vremenskom razlučivanju. Također je po prvi puta napravljena usporedba apsorpcijskih i emisijskih mjerenja. Efekti dvostrukog pulsa određeni emisijom i apsorpcijom iz ablacijskog oblaka također su uspoređeni s efektima ablacije na površini mete (bušenje mete). Pomoću CRDS tehnike određena je okomita komponenta brzina čestica ablatiranih jednostrukom, odnosno dvostrukom ablacijom. Tim mjerenjima također je

određen karakter širenja ablacijskog oblaka (slobodno, odnosno širenje potisnuto okolnim tlakom). Svim tim rezultatima i usporedbama dana je komplementarnija slika procesa ablacije s dvostrukim pulsom. Razumijevanje procesa jednostruke, odnosno dvostruke ablacije omogućuje i njihovu bolju primjenu. To je pokazano pri naparavanju tankih filmova gdje se danim odabirom parametara ablacije može postići određena debljina filma, odnosno hrapavost.

Daljnje poboljšanje mjerenja optičkih svojstava laserski inducirane plazme bit će sadržano u uvođenju spektralno širokopojasnog izvora za apsorpciju u CRDS tehnici. Time će se izbjeći skeniranje pulsa za apsorpciju i vremenski skratiti mjerenje spektara. Tada će se apsorpcijski spektar moći snimiti sa samo jednim širokopojasnim pulsom što će otvoriti put 3D mapiranju plazmenog oblaka. Mogućnosti dvostruke laserske ablacije također će se primijeniti i na ablaciju u vodi kao aktivnom mediju za dobivanje nanočestica (npr. ablacija grafita u vodi u potrazi za grafenom).

Reference

- [1] M. Bereznai, I. Pelsöczy, Z. Tóth, K. Turzó, M. Radnai, Z. Bor, A. Fazekas, *Surface modifications induced by ns and sub-ps excimer laser pulses on titanium implant material*, Biomaterials **24** (2003) 4197–4203
- [2] F. Kokai, Koshio, M. Shiraishi, T. Matsuta, S. Shimoda, M. Ishihara, Y. Koga, H. Deno, *Modification of carbon nanotubes by laser ablation*, Diamond Relat. Mater. **14** (2005) 714–728
- [3] W. Pfleging, M. Bruns, A. Welle, S. Wilson, *Laser-assisted modification of polystyrene surfaces for cell culture applications*, Appl. Surf. Sci. **253** (2007) 9177–9184
- [4] F. J. C. Braga, R. F. C. Marques, E. A. de Filho, A. C. Guastaldi, *Surface modification of Ti dental implants by Nd:YVO₄ laser irradiation*, Appl. Surf. Sci. **253** (2007) 9203–9208
- [5] G. Miyaji, W. Kobayashi, K. Miyazaki, *Femtosecond-laser-induced nanostructure formation and surface modification of diamond-like carbon film*, Electrochim. Acta **53** (2007) 167–170
- [6] S. Costil, S. Lukat, C. Langlade, C. Coddet, *Surface modification of ceramic matrix composites induced by laser treatment*, Appl. Surf. Sci. **255** (2008) 2425–2432
- [7] I. Labazan, N. Krstulović, S. Milošević, *Observation of C₂ radicals formed by laser ablation of graphite targets using cavity ring-down spectroscopy*, J. Phys. D: Appl. Phys. **36** (2003) 2465–2470
- [8] O. Šedo, M. Alberti, J. Havel, *Laser ablation synthesis of new binary chalcogen molecules from the selenium–sulfur system*, Polyhedron **24** (2005) 639–644
- [9] N. Krstulović, I. Labazan, S. Milošević, *Study of Mn laser ablation in methane atmosphere*, Eur. Phys. J. D **37** (2006) 209–215
- [10] I. Labazan, N. Krstulović, S. Milošević, *Laser vaporization of LiAlH₄ solid samples*, Chem. Phys. Lett. **428** (2006) 13–17
- [11] F. Bozon-Verduraz, R. Brayner, V. V. Voronov, N. A. Kirichenko, A. V. Simakin, G. A. Shafeev, *Production of nanoparticles by laser-induced ablation of metals in liquids*, Quantum Electronics **33** (2003) 714–720
- [12] Y.-K. Choi, H.-S. Im, K.-W. Jung, *Laser ablation of graphite at 355 nm: cluster formation and plume propagation*, Int. J. Mass Spectrosc. **189** (1999) 115–123

- [13] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, M. Vitiello, X. Wang, G. Ausanio, V. Ianotti, L. Lanotte, *Generation of silicon nanoparticles via femtosecond laser ablation in vacuum*, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 4502-4504
- [14] R. Torres, M. Jadraque, M. Martin, *Silicon cluster formation in the laser ablation of SiO at 308 nm*, Appl. Phys. A **80** (2005) 1671-1675
- [15] S. Amoruso, G. Ausanio, C. de Lisio, V. Ianotti, M. Vitiello, X. Wang, L. Lanotte, *Synthesis of nickel nanoparticles and nanoparticles magnetic films by femtosecond laser ablation in vacuum*, Appl. Surf. Sci. **247** (2005) 71-75
- [16] M. Vitiello, S. Amoruso, C. Altucci, C. de Lisio, X. Wang, *The emission of atoms and nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold*, Appl. Surf. Sci. **248** (2005) 163-166
- [17] A. A. Ruth, J. A. Young, *Generation of CdSe and CdTe nanoparticles by laser ablation in liquids*, Colloid Surf. A **279** (2006) 121-127
- [18] S. Amoruso, G. Ausanio, A. C. Barone, R. Bruzzese, C. Campana, X. Wang, *Nanoparticles size modifications during femtosecond laser ablation of nickel in vacuum*, Appl. Surf. Sci. **254** (2007) 1012-1016
- [19] T. Tsuji, D-H. Thang, Y. Okazaki, M. Nakanishi, Y. Tsuboi, M. Tsuji, *Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions*, Appl. Surf. Sci. **254** (2008) 5224-5230
- [20] K. Shibagaki, N. Takada, K. Sasaki, K. Kadota, *Production of carbon clusters by laser ablation of polymers in vacuum*, J. Appl. Phys. **91** (2002) 2449-2454
- [21] K. Sasaki, T. Wakasaki, K. Kadota, *Observation of continuum optical emission from laser-ablation carbon plumes*, Appl. Surf. Sci. **197-198** (2002) 197-201
- [22] A. V. Gusarov, V. I. Titov, I. Smurov, *Modelling chemical kinetics of small clusters after nanosecond laser ablation*, Appl. Surf. Sci. **253** (2007) 7672-7676
- [23] A. Borowiec, H. K. Haugen, *Femtosecond laser micromachining of grooves in indium phosphide*, Appl. Phys. A **79** (2004) 521-529
- [24] C. Y. Chien, M. C. Gupta, *Pulse width effect in ultrafast laser processing of materials*, Appl. Phys. A **81** (2005) 1257-1263
- [25] Y. Cheng, H. L. Tsai, K. Sugioka, K. Midorikawa, *Fabrication of 3D microoptical lenses in photosensitive glass using femtosecond laser micromachining*, Appl. Phys. A **85** (2006) 11-14

- [26] H. Y. Zheng, H. Liu, S. Wan, G. C. Lim, S. Nikumb, Q. Chen, *Ultrashort pulse laser micromachined microchannels and their application in an optical switch*, Int. J. Adv. Manuf. Technol. **27** (2006) 925-929
- [27] H. Jha, T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, *Laser micromachining of porous anodic alumina film*, Appl. Phys. A **88** (2007) 617-622
- [28] N. G. Semaltianos, W. Perrie, P. French, M. Sharp, G. Dearden, K. G. Watkins, *Femtosecond laser surface texturing of a nickel-based superalloy*, Appl. Surf. Sci. **255** (2008) 2796-2802
- [29] J. Hermann, A. L. Thomann, C. Boulmer-Leborgne, B. Dubreuil, M. L. De Giorgi, A. Perrone, A. Luches, I. N. Mihailescu, *Plasma diagnostics in pulsed laser TiN layer deposition*, J. Appl. Phys. **77** (1995) 2928-2936
- [30] R. Timm, P. R. Willmott, J. R. Huber, *Ablation and blow-off characteristics at 248 nm of Al, Sn and Ti targets used for thin film pulsed laser deposition*, J. Appl. Phys. **80** (1996) 1794-1802
- [31] A. de Giacomo, V. A. Shakhmatov, G. S. Senesi, S. Orlando, *Spectroscopic investigation of the technique of plasma assisted pulsed laser deposition of titanium dioxide*, Spectrochim. Acta B **56** (2001) 1459-1472
- [32] C. Constantinescu, N. Scarisoreanu, A. Moldovan, M. Dinescu, L. Petrescu, G. Epureanu, *Thin films of NdFeB deposited by PLD technique*, Appl. Surf. Sci. **253** (2007) 8192-8196
- [33] S. Grigorescu, A. Carradò, C. Ulhaq, J. Faerber, C. Ristoscu, G. Dorcioman, E. Axente, J. Werckmann, I. N. Mihailescu, *Study of the gradual interface between hydroxyapatite thin films PLD grown onto Ti-controlled sublayers*, Appl. Surf. Sci. **254** (2007) 1150-1154
- [34] G. Matenoglou, G. A. Evangelakis, C. Kosmidis, S. Foulas, D. Papadimitriou, P. Patsalas, *Pulsed laser deposition of amorphous carbon/silver nanocomposites*, Appl. Surf. Sci. **253** (2007) 8155-8159
- [35] J. C. Alonso, R. Diamant, P. Castillo, M. C. Acosta-García, N. Batina, E. Haro-Poniatowski, *Thin films of silver nanoparticles deposited in vacuum by pulsed laser ablation using a YAG:Nd laser*, Appl. Surf. Sci. **255** (2009) 4933-4937
- [36] M. Fusi, V. Russo, C. S. Casari, A. Li Bassi, C. E. Bottani, *Titanium oxide nanostructured films by reactive pulsed laser deposition*, Appl. Surf. Sci. **255** (2009) 5334-5337
- [37] R. Ayouchi, R. Schwarz, L. V. Melo, R. Ramalho, E. Alves, C. P. Marques, L. Santos, R. Almeida, O. Conde, *Morphological and optical properties of silicon thin films by PLD*, Appl. Surf. Sci. **255** (2009) 5299-5302

- [38] M. Holá, V. Konečná, P. Mikuška, J. Kaiser, V. Kanický, *Influence of physical properties and chemical composition of sample on formation of aerosol particles generated by nanosecond laser ablation at 213 nm*, Spectrochim. Acta B **65** (2010) 51-60
- [39] P. K. Diwakar, P. B. Jackson, D. W. Hahn, *The effect of multi-component aerosol particles on quantitative laser-induced breakdown spectroscopy: Consideration of localized matrix effects*, Spectrochim. Acta B **62** (2007) 1466-1474
- [40] L. Barrette, S. Turmel, *On-line iron-ore slurry monitoring for real-time process control of pellet making processes using laser-induced breakdown spectroscopy: graphitic vs. total carbon detection*, Spectrochim. Acta B **56** (2001) 715-723
- [41] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Mönch, L. Peter, V. Sturm, *Laser-induced breakdown spectrometry - applications for production control and quality assurance in the steel industry*, Spectrochim. Acta B **56** (2001) 637-649
- [42] R. Noll, I. Mönch, O. Klein, A. Lamott, *Concept and operating performance of inspection machines for industrial use based on laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 1070-1075
- [43] R. Noll, V. Sturm, Ü. Aydin, D. Eilers, C. Gehlen, M. Höhne, A. Lamot, J. Makowe, J. Vrenegor, *Laser-induced breakdown spectroscopy - from research to industry, new frontiers for process control*, Spectrochim. Acta B **63** (2008) 1159-1166
- [44] M. Bicchieri, M. Nardone, P. A. Russo, A. Sodo, M. Corsi, G. Cristoforetti, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, *Characterization of azurite and lazurite based pigments by laser induced breakdown spectroscopy and micro-Raman spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **56** (2001) 915-922
- [45] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzicchino, *Recognition of archeological materials underwater by laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 1014-1024
- [46] A. Adriaens, *Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years research*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 1503-1516
- [47] A. Bertolini, G. Carelli, F. Francesconi, M. Francesconi, L. Marchesini, P. Marsili, F. Sorrentino, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, *Modi: a new mobile instrument for in situ double-pulse LIBS analysis*, Anal. Bioanal. Chem. **385** (2006) 240-247
- [48] A. Kaminska, M. Sawczak, K. Komar, G. Slivinski, *Application of the laser ablation for conservation of historical paper documents*, Appl. Surf. Sci. **253** (2007) 7860-7864

- [49] A. V. Rode, K. G. H. Baldwin, A. Wain, N. R. Madsen, D. Freeman, P. Delaporte, B. Luther-Davies, *Ultrafast laser ablation for restoration of heritage objects*, Appl. Surf. Sci. **254** (2008) 3137–3146
- [50] A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, O. De Pascale, R. Gaudioso, A. Santagata, R. Teghil, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy methodology for the analysis of copper-based-alloys used in ancient artworks*, Spectrochim. Acta B **63** (2008) 585–590
- [51] F. J. Fortes, L. M. Cabalin, J. J. Laserna, *The potential of laser-induced breakdown spectrometry for real time monitoring the laser cleaning of archaeometallurgical objects*, Spectrochim. Acta B **63** (2008) 1191–1197
- [52] M. Brai, G. Gennaro, T. Schillaci, L. Tranchina, *Double pulse laser induced breakdown spectroscopy applied to natural and artificial materials from cultural heritages. A comparison with micro-X-ray fluorescence analysis*, Spectrochim. Acta B **64** (2009) 1119–1127
- [53] R. Steiner, *New laser technology and future applications*, Med. Laser. Appl. **21** (2006) 131–140
- [54] S. Nagarajan, N. Rajendran, *Surface characterisation and electrochemical behaviour of porous titanium dioxide coated 316L stainless steel for orthopaedic applications*, Appl. Surf. Sci. **255** (2009) 3927–32
- [55] A. Goehlich, *Investigation of time-of-flight and energy distributions of atoms and molecules sputtered from oxygen-covered metal surfaces by laser-aided techniques*, Appl. Phys. A **72** (2001) 523–529
- [56] R. Torres, M. Martin, *Laser ablation and time-of-flight mass-spectrometric study of SiO₂*, Appl. Surf. Sci. **193** (2002) 149–155
- [57] C. Sánchez Aké, H. Sobral, E. Sterling, M. Villagrán-Muniz, *Time of flight of dual-laser ablation carbon plasmas by optical emission spectroscopy*, Appl. Phys. A **79** (2004) 1345–1347
- [58] I. Labazan, E. Vrbánek, S. Milošević, R. Düren, *Laser ablation of lithium/cadmium alloy studied by time-of-flight mass spectrometry*, Appl. Phys. A **80** (2005) 569–574
- [59] S. N. Srivastava, B. K. Sinha, K. P. Rohr, *Ions and ion-energy spectra of collisional laser plasma produced from multi-species targets of aluminium and titanium*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **39** (2006) 3073–3086
- [60] M. Tarik, G. Lotito, J. A. Whitby, J. Koch, K. Fuhrer, M. Gonin, J. Michler, J.-L. Bolli, D. Günther, *Development and fundamental investigation of Laser Ablation Glow Discharge Time-Of-Flight Mass Spectrometry (LA-GD-TOFMS)*, Spectrochim. Acta B **64** (2009) 262–270

- [61] S. Wee, S. M. Park, *Reactive laser ablation of graphite in a nitrogen atmosphere: optical emission studies*, Opt. Commun. **165** (1999) 199-205
- [62] A. De Giacomo, V. A. Shakhmatov, O. De Pascale, *Optical emission spectroscopy and modeling of plasma produced by laser ablation of titanium oxides*, Spectrochim. Acta B **56** (2001) 753-776
- [63] J.A. Aguilera, C. Aragón, V. Madurga, J. Manrique, *Study of matrix effects in laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples using plasma characterization by emission spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **64** (2009) 993-998
- [64] T. Kobayashi, T. Sekine, *Laser ablation of yttrium-containing oxides in various ambient gases studied by time-resolved emission spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **424** (2006) 54-57
- [65] E. A. Ershov-Pavlov, K. Yu. Katsalap, K. L. Stepanov, Yu. A. Stankevich, *Time-space distribution of laser-induced plasma parameters and its influence on emission spectra of the laser plumes*, Spectrochim. Acta B **63** (2008) 1024-1037
- [66] S. S. Harilal, C. V. Bindhu, M. S. Tillack, F. Najmabadi, A. C. Gaeris, *Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases*, J. Appl. Phys. **93** (2003) 2380-2388
- [67] D. B. Geohegan, *Fast intensified-CCD photography of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ laser ablation in vacuum and ambient oxygen*, Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 2732-2734
- [68] S. Acquaviva, M. L. De Giorgi, *Fast photography of XeCl laser-induced plasma of graphite in vacuum and nitrogen atmosphere*, J. Phys. B **36** (2003) 247-260
- [69] S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, S. Lafane, S. Malek, *Fast Imaging of Laser-Induced Plasma Emission, from a ZnO Target*, Spectrochim. Acta B **64** (2009) 968-973
- [70] W. Sdorra, K. Niemax, *Temporal and spatial distribution of analyte atoms and ions in microplasmas produced by laser ablation of solid samples*, Spectrochim. Acta B **45** (1990) 917-926
- [71] K. Sasaki, S. Matsui, H. Ito, K. kadota, *Dynamics of laser-ablation Ti plasmas studied by laser-induced fluorescence imaging spectroscopy*, J. Appl. Phys. **91** (2002) 6471-6476
- [72] Y. Godwal, S. L. Lui, M. T. Taschuk, Y. Y. Tsui, R. Fedosejevs, *Determination of lead in water using laser ablation-laser induced fluorescence*, Spectrochim. Acta B **62** (2007) 1443-1447
- [73] S. Laville, C. Goueguel, H. Loudyi, F. Vidal, M. Chaker, M. Sabsabi, *Laser-induced fluorescence detection of lead atoms in a laser-induced plasma: An experimental analytical optimization study*, Spectrochim. Acta B **64** (2009) 347-353

- [74] D. Yadav, V. Gupta, R. K. Thareja, *Ground state C₂ density measurement in carbon plume using laser-induced fluorescence spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **64** (2009) 986-992
- [75] J. González, C. Liu, J. Yoo, X. Mao, R. E. Russo, *Double-pulse laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 27–31
- [76] R. Sanginés de Castro, H. Sobral, C. Sánchez Aké, M. Villagrán-Muniz, *Two-color interferometry and fast photography measurements of dual-pulsed laser ablation on graphite targets*, Phys. Lett. A **357** (2006) 351–354
- [77] I. B. Gornushkin, J. M. Anzano, L. A. King, B. W. Smith, N. Omenetto, J. D. Winefordner, *Curve of growth methodology applied to laser-induced plasma emission spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **54** (1999) 491-503
- [78] I. B. Gornushkin, C. L. Stevenson, B. W. Smith, N. Omenetto, J. D. Winefordner, *Modeling an inhomogeneous optically thick laser induced plasma: a simplified theoretical approach*, Spectrochim. Acta B **56** (2001) 1769-1785
- [79] G. Colonna, A. Casavola, M. Capitelli, *Modelling of LIBS plasma expansion*, Spectrochim. Acta B **56** (2001) 567–586
- [80] A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels, A. Vertes, *Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling?*, Spectrochim. Acta B **58** (2003) 1867-1893
- [81] A. M. Abd El-Hameed, I. M. Azzouz, G. H. Abou-Koura, Y. E. E.-D. Gamal, *Study of recombination processes during the expansion phase of titanium-plasma produced by picosecond Nd:glass laser radiation*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **205** (2003) 271–275
- [82] H. Furusawa, T. Sakka, Y. H. Ogata, *Characterization of ablated species in laser-induced plasma plume*, J. Appl. Phys. **96** (2004) 975-982
- [83] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna, A. De Giacomo, *Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects*, Spectrochim. Acta B **59** (2004) 271–289
- [84] A. Bogaerts, Z. Chen, *Effects of laser parameters on laser ablation and laser-induced plasma formation: A numerical modeling investigation*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 1280-1307
- [85] L. Fornarini, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, V. Spizzicchino, *Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy: A theoretical and experimental approach*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 1186-1201
- [86] A. V. Gusarov, I. Smurov, *Thermal model of nanosecond pulsed laser ablation: Analysis of energy and mass transfer*, J. Appl. Phys. **97** (2005) 014307

- [87] I. B. Gornushkin, A. Ya. Kazakov, N. Omenetto, B. W. Smith, J. D. Winefordner, *Experimental verification of a radiative model of laser-induced plasma expanding into vacuum*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 215-230
- [88] I. B. Gornushkin, S. V. Shabanov, N. Omenetto, J. D. Winefordner, *Nonisothermal asymmetric expansion of laser induced plasmas into vacuum*, J. Appl. Phys. **100** (2006) 073304
- [89] B. Wu, Y. C. Shin, *Modeling of nanosecond laser ablation with vapor plasma formation*, J. Appl. Phys. **99** (2006) 084310
- [90] P. S. Dalyander, I. B. Gornushkin, D. W. Hahn, *Numerical simulation of laser-induced breakdown spectroscopy: Modeling of aerosol analysis with finite diffusion and vaporization effects*, Spectrochim. Acta B **63** (2008) 293-304
- [91] X. Tan, D. Zhang, X. Li, Z. Li, R. Fang, *A new model for studying the plasma plume expansion property during nanosecond pulsed laser deposition*, J. Phys. D: Appl. Phys. **41** (2008) 035210
- [92] P. Écija, M. N. Sánchez Rayo, R. Martínez, B. Sierra, C. Redondo, F. J. Basterretxea, F. Castaño, *Fundamental processes in nanosecond pulsed laser ablation of metals in vacuum*, Phys. Rev. A **77** (2008) 032904
- [93] R. Rozman, I. Grabec, E. Govekar, *Influence of absorption mechanisms on laser-induced plasma plume*, Appl. Surf. Sci. **254** (2008) 3295-3305
- [94] C. A. D'Angelo, D. M. Díaz Pace, G. Bertucelli, *Semiempirical model for analysis of inhomogeneous optically thick laser-induced plasmas*, Spectrochim. Acta B **64** (2009) 999-1008
- [95] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, N. Omenetto, *Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion*, Spectrochim. Acta B **65** (2010) 86-95
- [96] Ph. Rohwetter, K. Stelmazczyk, L. Wöste, R. Ackermann, G. Méjean, E. Salmon, J. Kasparian, J. Yu, J.-P. Wolf, *Filament-induced remote surface ablation for long range laser-induced breakdown spectroscopy operation*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 1025-1033
- [97] Z. A. Arp, D. A. Cremers, R. D. Harris, D. M. Oschwald, G. R. Parker Jr., D. M. Wayne, *Feasibility of generating a useful laser-induced breakdown spectroscopy plasma on rocks at high pressure: preliminary study for a Venus mission*, Spectrochim. Acta B **59** (2004) 987-999

- [98] B. Sallé, J.-L. Lacour, E. Vors, P. Fichet, S. Maurice, D. A. Cremers, R. C. Wiens, *Laser-induced breakdown spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulphur elements*, Spectrochim. Acta B **59** (2004) 1413-1422
- [99] I. Rauschenbach, E. K. Jessberger, S. G. Pavlov, H.-W. Hübers, *Miniaturized laser-induced breakdown spectroscopy for the in-situ analysis of the martian surface: Calibration and quantification*, Spectrochim. Acta B DOI: 10.1016/j. sab.2010.03.018, prihvaćeno za objavljivanje
- [100] L. J. Radziemski, *From LASER to LIBS, the path of technology development*, Spectrochim. Acta B **57** (2002) 1109-1113
- [101] E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti, *Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches*, Spectrochim. Acta B **57** (2002) 1115-1130
- [102] J. M. Vadillo, J. J. Laserna, *Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool*, Spectrochim. Acta B **59** (2004) 147-161
- [103] W.-B. Lee, J. Wu, Y.-I. Lee, J. Sneddon, *Recent applications of Laser-Induced Breakdown Spectrometry: A Review of Material Approaches*, Appl. Spectrosc. Rev. **39** (2004) 27-97
- [104] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna, A. De Giacomo, *Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects*, Spectrochim. Acta B **59** (2004) 271-289
- [105] V. I. Babushok, F. C. DeLucia Jr., J. L. Gottfried, C. A. Munson, A. W. Miziolek, *Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement*, Spectrochim. Acta B **61** (2006) 999-1014
- [106] J. Scaffidi, S. M. Angel, D. A. Cremers, *Emission Enhancement Mechanisms in Dual-Pulse LIBS*, Anal. Chem. **78** (2006) 25-32
- [107] B. Sallé, P. Mauchien, S. Maurice, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects*, Spectrochim. Acta B **62** (2007) 739-768
- [108] A. De Giacomo, M. Dell'Aglia, O. De Pascale, M. Capitelli, *From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples*, Spectrochim. Acta B **62** (2007) 721-738
- [109] R. Fantoni, L. Caneve, F. Colao, L. Fornarini, V. Lazic, V. Spizzichino, *Methodologies for laboratory Laser Induced Breakdown Spectroscopy semi-quantitative and quantitative analysis – A review*, Spectrochim. Acta B **63** (2008) 1097-1108

- [110] C. Aragón, J. A. Aguilera, *Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods*, Spectrochim. Acta B **63** (2008) 893-916
- [111] A. P. M. Michel, *Review: Applications of single-shot laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **65** (2010) 185-191
- [112] L. St-Onge, M. Sabsabi, P. Cielo, *Analysis of solids using laser-induced plasma spectroscopy in double-pulse mode*, Spectrochim. Acta B **53** (1998) 407-415
- [113] P. Mukherjee, S. Chen, S. Witanachchi, *Effect of initial plasma geometry and temperature on dynamic plume expansion in dual-laser ablation*, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 1546-1548
- [114] D. N. Stratis, K. L. Eland, S. M. Angel, *Effect of Pulse Delay Time on a Pre-ablation Dual-Pulse LIBS Plasma*, Appl. Spectrosc. **55** (2001) 1297-1303
- [115] C. Lehané, H. S. Kwok, *Enhanced drilling using a dual-pulse Nd:YAG laser*, Appl. Phys. A **73** (2001) 45-48
- [116] P. Mukherjee, S. Chen, J. B. Cuff, P. Sakthivel, S. Witanachchi, *Evidence for the physical basis and universality of the elimination of particulates using dual-laser ablation. I. Dynamic time-resolved target melt studies, and film growth of Y_2O_3 and ZnO*, J. Appl. Phys. **91** (2002) 1828-1836
- [117] P. Mukherjee, S. Chen, J. B. Cuff, S. Witanachchi, *Evidence for the physical basis and universality of the elimination of particulates using dual-laser ablation. II. Dynamic time-resolved target reflectivity of metals and film growth of Zn*, J. Appl. Phys. **91** (2002) 1837-1844
- [118] L. St-Onge, V. Detalle, M. Sabsabi, *Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses*, Spectrochim. Acta B **57** (2002) 121-135
- [119] F. Colao, V. Lazic, R. Fantoni, S. Pershin, *A comparison of single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum samples*, Spectrochim. Acta B **57** (2002) 1167-1179
- [120] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, J. Dubessy, *Study of the double-pulse setup with an orthogonal beam geometry for laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **59** (2004) 975-986
- [121] R. Noll, R. Sattmann, V. Sturm, S. Winkelmann, *Space- and time-resolved dynamics of plasmas generated by laser double pulses interacting with metallic samples*, J. Anal. At. Spectrom. **19** (2004) 419-428

- [122] M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, C. Vallebona, *Three-dimensional analysis of laser induced plasmas in single and double pulse configuration*, Spectrochim. Acta B **59** (2004) 723-735
- [123] P. A. Benedetti, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, *Effects of laser pulse energies in laser induced breakdown spectroscopy in double-pulse configuration*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 1392-1401
- [124] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, J. Dubessy, *Main parameters influencing the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the collinear beam geometry*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 792-804
- [125] P. Yaroshchyyk, R. J. S. Morrison, D. Body, B. L. Chadwick, *Quantitative determination of wear metals in engine oils using LIBS: The use of paper substrates and a comparison between single- and double-pulse LIBS*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 1482-1485
- [126] H. Lindner, J. Koch, K. Niemax, *Production of Ultrafine Particles by Nanosecond Laser Sampling Using Orthogonal Prepulse Laser Breakdown*, Anal. Chem. **77** (2005) 7528-7533
- [127] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, J. Dubessy, *Quantification of the intensity enhancements for the double-pulse laser-induced break-down spectroscopy in the orthogonal beam geometry*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 265-276
- [128] X. Mao, X. Zeng, S. B. Wen, R. E. Russo, *Time-resolved plasma properties for double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of silicon*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 960-967
- [129] V. Hohreiter, D. W. Hahn, *Dual-pulse laser induced breakdown spectroscopy: Time-resolved transmission and spectral measurements*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 968-974
- [130] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, L. Pardini, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, *Spectroscopic and shadowgraphic analysis of laser induced plasmas in the orthogonal double pulse pre-ablation configuration*, Spectrochim. Acta B **61** (2006) 340-350
- [131] C. Sánchez Aké, R. S. De Castro, H. Sobral, M. Villagrán-Muniz, *Plume dynamics of cross-beam pulsed-laser ablation of graphite*, J. Appl. Phys. **100** (2006) 053305
- [132] B. C. Windom, P. K. Diwakar, D. W. Hahn, *Dual-pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy for analysis of gaseous and aerosol systems: Plasma-analyte interactions*, Spectrochim. Acta B **61** (2006) 788-796
- [133] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J. Dubessy, *Applications of the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in the collinear beam geometry to the elemental analysis of different materials*, Spectrochim. Acta B **61** (2006) 210-219

- [134] K. Amal, S. H. Elnaby, V. Palleschi, A. Salvetti, M. A. Harith, *Comparison between single- and double-pulse LIBS at different air pressures on silicon target*, Appl. Phys. B **83** (2006) 651-657
- [135] F. C. De Lucia Jr., J. L. Gottfried, C. A. Munson, A. W. Miziolek, *Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of explosives: Initial study towards improved discrimination*, Spectrochim. Acta B **62** (2007) 1399-1404
- [136] J. L. Gottfried, F. C. De Lucia Jr., C. A. Munson, A. W. Miziolek, *Double-pulse standoff laser-induced breakdown spectroscopy for versatile hazardous materials detection*, Spectrochim. Acta B **62** (2007) 1405-1411
- [137] A. Bogaerts, Z. Chen, D. Autrique, *Double pulse laser ablation and laser induced breakdown spectroscopy: A modeling investigation*, Spectrochim. Acta B **63** (2008) 746-754
- [138] V. Burakov, N. Tarasenko, M. Nedelko, S. Isakov, *Time-resolved spectroscopy and imaging diagnostics of single pulse and collinear double pulse laser induced plasma from a glass sample*, Spectrochim. Acta B **63** (2008) 19-26
- [139] T. Čtvrtníčková, L. M. Cabalín, J. Laserna, V. Kanycký, *Comparison of double-pulse and single-pulse laser-induced breakdown spectroscopy techniques in the analysis of powdered samples of silicate raw materials for the brick-and-tile industry*, Spectrochim. Acta B **63** (2008) 42-50
- [140] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, *Effect of target composition on the emission enhancement observed in Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **63** (2008) 312-323
- [141] C. Sánchez-Aké, M. Bolaños, C. Z. Ramírez, *Emission enhancement using two orthogonal targets in double laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **64** (2009) 857-862
- [142] S.-C. Choi, M.-K. Oh, Y. Lee, S. Nam, D.-K. Ko, J. Lee, *Dynamic effects of a pre-ablation spark in the orthogonal dual-pulse laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **64** (2009) 427-435
- [143] M. Weidman, M. Baudalet, S. Palanco, M. Sigman, P. J. Dagdigian, M. Richardson, *Nd:YAG-CO₂ double-pulse laser induced breakdown spectroscopy of organic films*, Opt. Lett. **18** (2009) 259-266
- [144] M. Weidman, S. Palanco, M. Baudalet, M. C. Richardson, *Thermodynamic and spectroscopic properties of Nd:YAG CO₂ Double-Pulse Laser-Induced Iron Plasmas*, Spectrochim. Acta B **64** (2009) 961-967

- [145] F. Sorrentino, G. Carelli, F. Francesconi, M. Francesconi, P. Marsili, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, E. Tognoni, *Fast analysis of complex alloys by double-pulse time-integrated Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **64** (2009) 1068-1072
- [146] N. Krstulović, N. Čutić, S. Milošević, *Cavity ringdown spectroscopy of collinear dual-pulse laser plasmas in vacuum*, Spectrochim. Acta B **64** (2009) 271-277
- [147] N. Krstulović, S. Milošević, *Drilling enhancement by nanosecond-nanosecond collinear dual-pulse laser ablation of titanium in vacuum*, Appl. Surf. Sci. **256** (2010) 4142-4148
- [148] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, D. Hong, *Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self absorption*, J. Appl. Phys. **83** (1998) 691-696
- [149] A. E. Wynne, B. C. Stuart, *Rate dependence of short-pulse laser ablation of metals in air and vacuum*, Appl. Phys. A **76** (2003) 373-378
- [150] O. Albert, S. Roger, Y. Glinec, J. C. Loulergue, J. Etchepare, C. Boulmer-Leborgne, J. Perrière, E. Millon, *Time-resolved spectroscopy measurements of a titanium plasma induced by nanosecond and femtosecond lasers*, Appl. Phys. A **76** (2003) 319-323
- [151] A. De Giacomo, *Experimental characterization of metallic titanium-laser induced plasma by time and space resolved optical emission spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **58** (2003) 71-83
- [152] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, *Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration*, Spectrochim. Acta B **59** (2004) 1907-1917
- [153] A. De Giacomo, M. Dell'Aglia, A. Santagata, R. Teghil, *Early stage emission spectroscopy study of metallic titanium plasma induced in air by femtosecond and nanosecond-laser pulses*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 935-947
- [154] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, *Characterization of a collinear double pulse laser-induced plasma at several ambient gas pressures by spectrally- and time-resolved imaging*, Appl. Phys. B **80** (2005) 559-568
- [155] S.-B. Wen, X. Mao, R. Greif, R. E. Russo, *Expansion of the laser ablation vapor plume into a background gas. I. Analysis*, J. Appl. Phys. **101** (2007) 023114
- [156] S.-B. Wen, X. Mao, R. Greif, R. E. Russo, *Laser ablation induced vapor plume expansion into a background gas. II. Experimental analysis*, J. Appl. Phys. **101** (2007) 023115

- [157] G. Cristoforetti, *Orthogonal Double-pulse versus Single-pulse laser ablation at different air pressures: A comparison of the mass removal mechanisms*, Spectrochim. Acta B **64** (2009) 26-34
- [158] D. C. S. Beddows, O. Samek, M. Liška, H. H. Telle, *Single-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of samples submerged in water using a single-fibre light delivery system*, Spectrochim. Acta B **57** (2002) 1461-1471
- [159] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Colao, R. Fantoni, *Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater: basic aspects and analytical approach*, Spectrochim. Acta B **59** (2004) 1431-1438
- [160] A. Kruusing, *Underwater and water-assisted laser processing: Part 1—general features, steam cleaning and shock processing*, Opt. Laser. Eng. **41** (2004) 307–327
- [161] A. Kruusing, *Underwater and water-assisted laser processing: Part 2—Etching, cutting and rarely used methods*, Opt. Laser. Eng. **41** (2004) 329–352
- [162] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzicchino, *Laser-induced breakdown spectroscopy in water: Improvement of the detection threshold by signal processing*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 1002-1013
- [163] A. Casavola, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Taccogna, G. Colonna, O. De Pascale, S. Longo, *Experimental investigation and modeling of double pulse laser induced plasma spectroscopy under water*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 975-985
- [164] X. P. Zhu, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, W. Jiang, K. Niihara, *Underwater laser ablation approach to fabricating monodisperse metallic nanoparticles*, Chem. Phys. Lett. **427** (2006) 127–131
- [165] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, M. Capitelli, *Spectroscopic investigation of laser-water interaction beyond the breakdown threshold energy*, Spectrochim. Acta B **62** (2007) 87-93
- [166] G. W. Yang, *Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals*, Prog. Mater. Sci. **52** (2007) 648–698
- [167] Z. Chen, H. Li, M. Liu, R. Li, *Fast and sensitive trace metal analysis in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using wood slice substrates*, Spectrochim. Acta B **63** (2008) 64-68
- [168] N. Takada, T. Sasaki, K. Sasaki, *Synthesis of crystalline TiN and Si particles by laser ablation in liquid nitrogen*, Appl. Phys. A **93** (2008) 833-836
- [169] C.-A. Lee, N. Tsukada, A. Yamamoto, T. Higuchi, *Liquid dependence of microstructuring on paraffin substrate using submerged laser heating*, Appl. Phys. A **91** (2008) 445-450

- [170] A. S. Nikolov, P. A. Atanasov, D. R. Milev, T. R. Stoyanchov, A. D. Deleva, Z. Y. Peshev, *Synthesis and characterization of TiOx nanoparticles prepared by pulsed-laser ablation of Ti target in water*, Appl. Surf. Sci. **255** (2009) 5351–5354
- [171] T. Sakka, S. Masai, K. Fukami, Y. H. Ogata, *Spectral profile of atomic emission lines and effects of pulse duration on laser ablation in liquid*, Spectrochim. Acta B **64** (2009) 981–985
- [172] J. B. Ahmed, N. Jaïdane, *Temporal behavior of neutral and ionic lines emitted from a laser induced plasma on an aqueous surface*, Spectrochim. Acta B **64** (2009) 442–447
- [173] E. V. Muravitskaya, V. A. Rosantsev, M. V. Belkov, E. A. Ershov-Pavlov, E. V. Klyachkovskaya, *Laser ablation in liquids as a new technique of sampling in elemental analysis of solid materials*, Spectrochim. Acta B **64** (2009) 119–125
- [174] E. Stratakis, V. Zorba, M. Barberoglo, C. Fotakis, G. A. Shafeev, *Laser writing of nanostructures on bulk Al via its ablation in liquids*, Nanotechnology **20** (2009) 105303
- [175] X. T. Wang, B. Y. Man, G. T. Wang, Z. Zhao, Y. Liao, B. Z. Xu, Y. Y. Xia, L. M. Mei, X. Y. Hu, *Optical spectroscopy of plasma produced by laser ablation of Ti alloy in air*, J. Appl. Phys. **80** (1996) 1783-1786
- [176] A. H. El-Astal, I. Weaver, G. W. Martin, A. Al-Khateeb, T. P. Williamson, M. J. Lamb, C. L. S. Lewis, T. Morrow, *A comparison of the electron component within laser-ablated titanium plumes formed by UV and visible lasers*, Appl. Phys. A **69** (1999) S573-S576
- [177] T. P. Williamson, G. W. Martin, A. H. El-Astal, A. Al-Khateeb, I. Weaver, D. Riley, M. J. Lamb, T. Morrow, C. L. S. Lewis, *An investigation of neutral and ion number densities within laser-produced titanium plasmas in vacuum and ambient environments*, Appl. Phys. A **69** (1999) S859-S863
- [178] A. R. Casavola, G. Colonna, A. De Giacomo, O. De Pascale, M. Capitelli, *Experimental and theoretical investigation of laser-induced plasma of a titanium target*, Appl. Opt. **42** (2003) 5963-5970
- [179] D. Scuderi, O. Albert, D. Moreau, P. P. Pronko, J. Etchepare, *Interaction of a laser-produced plume with a second time delayed femtosecond pulse*, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 071502
- [180] A. Santagata, R. Teghil, A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, G. P. Parisi, A. De Bonis, A. Galasso, *Optical emission spectroscopy investigation of an ultra-short laser induced titanium plasma reheated by a ns laser pulse*, Appl. Surf. Sci. **253** (2007) 7792-7797
- [181] A. P. Yalin, V. Surla, *Velocity measurements by cavity ringdown spectroscopy*, Opt. Lett. **30** (2005) 3219-3221

- [182] N. Krstulović, N. Čutić, S. Milošević, *Spatial and temporal probing of a laser-induced plasma plume by cavity ringdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **63** (2008) 1233-1239
- [183] N. Krstulović, N. Čutić, S. Milošević, *Modeling of Cavity Ring-Down Spectroscopy Characterization of Laser-Induced Plasma Plume*, IEEE Trans. PLASMA SCI. **36** (2008) 1130-1131
- [184] A. O'Keefe, J. J. Scherer, A. L. Cooksy, R. Sheeks, J. Heath, R. J. Saykally, *Cavity ring down dye laser spectroscopy of jet-cooled metal clusters: Cu₂ and Cu₃*, Chem. Phys. Lett. **172** (1990) 214-218
- [185] P. Zalicki, R. N. Zare, *Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements*, J. Chem. Phys. **102** (1995) 2708-2717
- [186] G. Berden, R. Peeters, G. Meijer, *Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications*, Int. Rev. Phys. Chem. **352** (2000) 565-607
- [187] J. J. Scherer, J. B. Paul, A. O'Keefe, R. J. Saykally, *Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy: History, Development, and Application to Pulsed Molecular Beams*, Chem. Rev. **97** (1997) 25-52
- [188] M. D. Wheeler, S. N. Newman, A. J. Orr-Ewing, M. N. R. Ashfold, *Cavity ring-down spectroscopy*, J. Chem Soc., Faraday Trans. **94** (1998) 337-351
- [189] P. S. Johnston, K. K. Lehmann, *Cavity enhanced absorption spectroscopy using a broadband prism cavity and a supercontinuum source*, Opt. Express **16** (2008) 15013-15023
- [190] L. N. Seetohul, Z. Ali, M. Islam, *Broadband Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy as a Detector for HPLC*, Anal. Chem. **81** (2009) 4106-4112
- [191] M. Schnippering, P. R. Unwin, J. Hult, T. Laurila, C. F. Kaminski, J. M. Langridge, R. L. Jones, M. Mazurenka, S. R. Mackenzie, *Evanescent wave broadband cavity enhanced absorption spectroscopy using supercontinuum radiation: A new probe of electrochemical processes*, Electrochem. Commun. **12** (2008) 1827-1830
- [192] M. J. Thorpe, F. Adler, K. C. Cossel, M. H. G. de Miranda, J. Ye, *Tomography of a supersonically cooled molecular jet using cavity enhanced direct frequency comb spectroscopy*, Che. Phys. Lett. **468** (2009) 1-8
- [193] T. Wu, W. Zhao, W. Chen, W. Zhang, X. Gao, *Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for in situ measurements of NO₂ with a blue light emitting diode*, Appl. Phys. B **94** (2009) 85-94

- [194] R. S. Watt, T. Laurila, C. Kaminski, F. Clemens, J. Hult, *Cavity Enhanced Spectroscopy of High-Temperature H₂O in the Near-Infrared Using a Supercontinuum Light Source*, Appl. Spectrosc. **63** (2009) 1389-1395
- [195] N. Krstulović, *Spektroskopska analiza laserski inducirane plazme mangana u atmosferi metana*, Diplomski rad, 2003., voditelj: S. Milošević, Institut za fiziku, Zagreb
- [196] I. Labazan, S. Milošević, *Determination of electron density in a laser-induced lithium plume using cavity ring-down spectroscopy*, J. Phys. D: Appl. Phys. **37** (2004) 1–6
- [197] I. Labazan, S. Milošević, *Laser vaporized Li₂, Na₂, K₂ and LiNa molecule observed by cavity ring-down spectroscopy*, Phys. Rev. A **68** (2003) 032901
- [198] A. C. G. Mitchell, M. W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge University Press, 1961.
- [199] D. Romanini, P. Dupre, R. Jost, *Non-linear effects by continuous wave cavity ringdown spectroscopy in jet-cooled NO₂*, Vib. Spectrosc. **19** (1999) 93-106
- [200] L. Lehr, P. Hering, *Cavity ring-down spectroscopy of photochemically produced NaH for the determination of relative dipole transition moments*, Appl. Phys. B **65** (1997) 595-600
- [201] P. Macko, G. Cunge, N. Sadeghi, *Density of N₂ (*X*¹Σ_g⁺; *v* = 18) molecules in a dc glow discharge measured by cavity ringdown spectroscopy at 227 nm; validity domain of the technique*, J. Phys. D: Appl. Phys. **34** (2001) 1807-1811
- [202] A. P. Yalin, R. N. Zare, *Effect of Laser Lineshape on the Quantitative Analysis of Cavity Ring-Down Signals*, Laser Phys. **12** (2002) 1-8
- [203] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1996
- [204] J. T. Hodges, J. P. Looney, R. D. Van Zee, *Response of a ring-down cavity to an arbitrary excitation*, J. Chem. Phys. **105** (1996) 10278-10288
- [205] I. Labazan, *Istraživanje novih molekula stvorenih pri laserskoj ablaciji*, Doktorski rad, PMF, Zagreb, 2002.
- [206] K.F. Songa, S. Kassi, S. A. Tashkun, V. I. Perevalov, A. Campargue, *High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of ¹²CO₂ near 1.35 μm (II): New observations and line intensities modeling*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **111** (2010) 332-344
- [207] A.W. Liu, S. Kassi, V.I. Perevalov, S.M. Hub, A. Campargue, *High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of N₂O near 1.5 μm (III)*, J. Mol. Spectrosc. **254** (2009) 20-27
- [208] I. Labazan, S. Rudić, S. Milošević, *Nonlinear effects in pulsed cavity ringdown spectroscopy of lithium vapour*, Chem. Phys. Lett **320** (2000) 613-622

- [209] J. T. Hodges, J. P. Looney, R. D. Van Zee, *Laser bandwidth effects in quantitative cavity ring-down spectroscopy*, Appl. Opt. **35** (1996) 4112-4116
- [210] S. S. Brown, A. R. Ravishankara, H. Stark, *Simultaneous Kinetics and Ring-down: Rate Coefficients from Single Cavity Loss Temporal Profiles*, J. Phys. Chem. A **104** (2000) 7044-7052
- [211] A. Czyzewski, K. Ernst, G. Fransse, G. Karasinski, M. Kmiecik, H. Lange, W. Skubiszak, T. Stacewicz, *Investigation of kinetics of CH-radicals decay by cavity ring-down spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **357** (2002) 477-482
- [212] D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sedeghi, F. Stoeckel, *CW cavity ring down spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **264** (1997) 316-322
- [213] D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sedeghi, F. Stoeckel, *Diode laser cavity ring down spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **270** (1997) 538-545
- [214] J. J. Scherer, *Ringdown spectral photography*, Chem. Phys. Lett. **292** (1998) 143-153
- [215] A. O'Keefe, *Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption*, Chem. Phys. Lett. **293** (1998) 331-336
- [216] A. O'Keefe, J. J. Scherer, J. B. Paul, *cw Integrated cavity output spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **307** (1999) 343-349
- [217] R. Engeln, G. Meijer, *A Fourier transform cavity ring down spectrometer*, Rev. Sci. Instrum. **67** (1996) 2708-2713
- [218] R. Van Zee, J. T. Hodges, J. P. Looney, *Pulsed, Single-Mode Cavity Ringdown Spectroscopy*, Appl. Opt. **38** (1999) 3951-3960
- [219] J. Meng, Z. Weigang, Z. Qi, L. Yaping, L. Bo, *Investigation on an evanescent wave fiber-optic absorption sensor based on fiber loop cavity ring-down spectroscopy*, Opt. Commun. **283** (2010) 249-253
- [220] P. Castellanos, W. T. Luke, P. Kelley, J. W. Stehr, S. H. Ehrman, R. R. Dickerson, *Modification of a commercial cavity ring-down spectroscopy NO₂ detector for enhanced sensitivity*, Rev. Sci. Instrum. **80** (2009) 113107 1-6
- [221] R. Evertsén, A. Staicu, N. Dam, A. Van Vliet, J. J. Ter Meulen, *Pulsed cavity ring-down spectroscopy of NO and NO₂ in the exhaust of a diesel engine*, Appl. Phys. B **74** (2002) 465-468
- [222] J. G. Cormier, R. Ciurylo, J. R. Drummond, *Cavity ringdown spectroscopy measurements of the infrared water vapor continuum*, J. Chem. Phys. **116** (2002) 1030-1034

- [223] H. Dahnke, D. Kleine, P. Hering, M. Mürtz, *Real-time monitoring of ethane in human breath using mid-infrared cavity leak-out spectroscopy*, Appl. Phys. B **72** (2001) 971-975
- [224] S. S. Brown, H. Stark, S. J. Cociora, A. R. Ravishankara, *In-situ measurement of atmospheric NO_3 and N_2O_5 via cavity ring-down spectroscopy*, Geophys. Res. Lett. **28** (2001) 3227-3230
- [225] D. Kraus, R. J. Saykally, V. E. Bondybey, *Cavity-Ringdown Spectroscopy Studies of the $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ System of AlO* , Chem. Phys. Chem. **4** (2002) 364-366
- [226] U. Lommatzsch, E. H. Wahl, D. Aderhold, T. G. Owano, C. H. Kruger, R. N. Zare, *Cavity ring-down spectroscopy of CH and CD radicals in a diamond thin film chemical vapor deposition reactor*, Appl. Phys. A **73** (2001) 27-33
- [227] S. Xu, G. Sha, J. Xie, *Cavity ring-down spectroscopy in the liquid phase*, Rev. Sci. Instrum. **73** (2002) 255-258
- [228] A. J. Hallock, E. S. F. Berman, R. N. Zare, *Direct Monitoring of Absorption in Solution by Cavity Ring-Down Spectroscopy*, Anal. Chem. **74** (2002) 1741-1743
- [229] J. M. Langridge, T. Laurila, R. S. Watt, R. L. Jones, C. F. Kaminski, J. Hult, *Cavity enhanced absorption spectroscopy of multiple trace gas species using a supercontinuum radiation source*, Opt. Express **16** (2008) 10178-10188
- [230] T. Gierczak, B. Rajakumar, J. E. Flad, J. B. Burkholder, *Kinetic study of the reaction of the acetyl radical, CH_3CO , with O_3 using cavity ring-down spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **484** (2010) 160-164
- [231] M. N. Fiddler, I. Begashaw, M. A. Mickens, M. S. Collingwood, Z. Assefa, S. Bililign, *Laser Spectroscopy for Atmospheric and Environmental Sensing*, Sensors **9** (2009) 10447-10512
- [232] P. Macko, D. Romanini, S.N. Mikhailenko, O.V. Naumenko, S. Kassi, A. Jenouvrier, V.I. G. Tyuterev, A. Campargue, *High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of water in the region of the $1.5\ \mu\text{m}$ atmospheric window*, J. Mol. Spectrosc. **227** (2004) 90-108
- [233] Y. Shiga, M. Koshi, K. Tonokura, *Kinetics of the cyclohexadienyl radical self-reaction and oxidation reaction using cavity ring-down spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **470** (2009) 35-38
- [234] <http://isiwebofknowledge.com>
- [235] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley, New York, 1994

- [236] Nino Čutić, Automatizacija spektroskopske analize laserski inducirane plazme s dva laserska pulsa, Diplomski rad, PMF, Zagreb, 2006.
- [237] R. Kelly, R. W. Dreyfus, *On the effect of Knudsen-layer formation on studies of vaporization, sputtering, and desorption*, Surf. Sci. **198** (1988) 263-76
- [238] M. Rossa, C. A. Rinaldi, J. C. Ferrero, *Velocity distributions of Ba (1S_0 , 3D_J , 1D_2 , 3P_1 , and 1P_1) and Ba $^+$ ($^2P_{3/2}$) produced by 1064 nm pulsed laser ablation of barium in vacuum*, J. Appl. Phys. **100** (2006) 063305-1(6)
- [239] K. L. Saenger, *On the origin of spatial nonuniformities in the composition of pulsed-laser-deposited films*, J. Appl. Phys. **70** (1991) 5629-35
- [240] J. P. Zheng, Z. Q. Huang, D. T. Shaw, H. S. Kwok, *Generation of high-energy atomic beams in laser-superconducting target interactions*, Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 280-2
- [241] Y.-K. Choi, H.-S. Im, K.-W. Jung, *Temporal Evolution and Ablation Mechanism of Laser-induced Graphite Plume at 355 nm*, Bull. Korean Chem. Soc. **20** (1999) 1501-5
- [242] J. Maul, S. Karpuk, G. Huber, *Bimodal velocity distribution of atoms released from nanosecond ultraviolet laser ablation*, Phys. Rev. B **71** (2005) 045428
- [243] R. Zheng, M. Campbell, K. W. D. Ledingham, W. Jia, C. T. J. Scott, R. P. Singhal, *Diagnostic study of laser ablated YBa $_2$ Cu $_3$ O $_y$ plumes*, Spectrochim. Acta Part B **52** (1997) 339-52
- [244] S. M. Park, J. Y. Moon, *Laser ablation of Yba $_2$ Cu $_3$ O $_{7-x}$: The wavelength dependence*, Appl. Phys. A **69** (1999) S695-8
- [245] T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam, J. B. Watchman, *Observation of two distinct components during pulsed laser deposition of high T_c superconducting films*, Appl. Phys. Lett. **52** (1998) 1193-1195
- [246] D. Bauerle, *Laser-induced formation and surface processing of high temperature semiconductors*, Appl. Phys. A **48** (1989) 527-542
- [247] H. Dang, Q. Qin, *Angular distribution of laser-ablated species from a Pr $_{0.67}$ Sr $_{0.33}$ MnO $_3$ target*, Phys. Rev. B **60** (1999) 11187-11192
- [248] P. Mukherjee, J. B. Cuf, S. Witanachchi, *Plume expansion and stoichiometry in the growth of multi-component thin films using dual-laser ablation*, Appl. Surf. Sci. **127-129** (1998) 620-625
- [249] S. I. Anisimov, D. Bauerle, B. S. Lukyanchuk, *Gas dynamics and film profiles in pulsed-laser deposition of materials*, Phys. Rev. B **48** (1993) 12076-12081

- [250] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>
- [251] B. Hopp, T. Smausz, M. Bereznai, *Processing of transparent materials using visible nanosecond laser pulses*, Appl. Phys. A **87** (2007) 77-79
- [252] Y. Kawakami, E. Ozawa, *Tungsten microcone growth by laser irradiation*, Appl. Surf. Sci. **218** (2003) 175–187
- [253] J. D. Kilkenny, J. D. Hares, C. S. Lewis, P. T. Rumsby, *Search for Rayleigh-Taylor instability in laser irradiated layered thin foil targets*, J. Phys. D: Appl. Phys. **13** (1980) L123-5
- [254] G. H. Lv, B. Y. Man, Y. Z. Zhang, A. H. Liu, Q. G. Zhang, *Analysis of surface damage and plasma properties of pulsed laser ablation of GaAs*, Optik **115** (2004) 347-350
- [255] A. H. Wang, W. Y. Wang, Z. K. Bai, C. S. Xie, D. W. Zeng, W. L. Song, *YAG laser percussion drilling of a functional multi-layer thin plate*, Opt. Laser Technol. **39** (2007) 840-845
- [256] M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Hidalgo, D. Iriarte, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, *Effect of laser-induced crater depth in laser-induced breakdown spectroscopy emission features*, Appl. Spectrosc. **59** (2005) 853-860
- [257] H. L. Seet, L. S. Tan, M. N. Hong, K. S. Lee, H. H. Teo, C. H. Lui, X. P. Li, *Laser drilled PVC template for electrodeposition of multi-core orthogonal fluxgate sensing element*, J. Mater. Process. Tech. **209** (2009) 4429-4433
- [258] F. Claeysens, R. J. Lade, K. N. Rosser, M. N. R. Ashfold, *Investigations of the plume accompanying pulsed ultraviolet laser ablation of graphite in vacuum*, J. Appl. Phys. **89** (2001) 697-709
- [259] A. C. Forsman, P. S. Banks, M. D. Perry, E. M. Campbell, A. L. Dodell, M. S. Armas, *Double-pulse machining as a technique for the enhancement of material removal rates in laser machining of metals*, J. Appl. Phys. **98** (2005) 033302 1-6
- [260] A. Weck, T. H. R. Crawford, D. S. Wilkinson, H. K. Haugen, J. S. Preston, *Laser drilling of high aspect ratio holes in copper with femtosecond, picoseconds and nanosecond pulses*, Appl. Phys. A **90** (2008) 537-543
- [261] K. Salonitis, A. Stournaras, G. Tsoukantas, P. Stavropoulos, G. Chryssolouris, *A theoretical and experimental investigation on limitations of pulsed laser drilling*, J. Mater. Proc. Tech. **183** (2007) 96-103
- [262] F. Brygo, Ch. Dotouquet, F. Le Guern, R. Oltra, A. Semerok, J. M. Weulersse, *Laser fluence, repetition rate and pulse duration effects on paint ablation*, Appl. Surf. Sci. **252** (2006) 2131–2138

- [263] J. A. Aguilera, J. Bengoechea, C. Aragón, *Spatial characterization of laser induced plasmas obtained in air and argon with different laser focusing distances*, Spectrochim. Acta B **59** (2004) 461-469
- [264] A. Miotello, R. Kelly, *Critical assessment of thermal models for laser sputtering at high fluences*, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 3535-3537
- [265] C. Porneala, D. A. Willis, *Time-resolved dynamics of nanosecond laser-induced phase explosion*, J. Phys. D: Appl. Phys. **42** (2009) 155503

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima

1. Bišćan, Marijan; Kregar, Zlatko; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.
Time Resolved Spectroscopic Characterization of a-C:H Deposition by Methane and Removal by Oxygen Inductively Coupled RF Plasma. // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. (2010) DOI: 10.1007/s11090-010-9226-7, (članak, znanstveni), on-line verzija
2. **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.
Drilling enhancement by nanosecond-nanosecond collinear dual-pulse laser ablation of titanium in vacuum. // *Applied surface science*. **256** (2010) , 4142-4148
3. Kregar, Zlatko; **Krstulović, Nikša**; Glavan, Nataša; Milošević, Slobodan.
Space and time resolved optical emission spectroscopy characterization of inductively coupled RF water vapour plasma. // *Journal of physics. D, Applied physics*. **42** (2009) , 14; 145201-145208 (članak, znanstveni).
4. **Krstulović, Nikša**; Čutić, Nino; Milošević, Slobodan.
Cavity RingDown Spectroscopy of collinear dual-pulse laser plasmas in vacuum. // *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy*. **64** (2009) ; 271-277 (članak, znanstveni).
5. Kregar, Zlatko; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan; Kenda, Klemen; Cvelbar, Uroš; Mozetič, Miran.
Inductively Coupled RF Oxygen Plasma Studied by Spatially Resolved Optical Emission Spectroscopy. // *IEEE Transactions on Plasma Science*. **36** (2008) , 4; 1368-1369 (članak, znanstveni).
6. **Krstulović, Nikša**; Čutić, Nino; Milošević, Slobodan.
Modeling of cavity ring-down spectroscopy characterization of laser-induced plasma plume. // *IEEE Transactions on Plasma Science*. **36** (2008) , 4; 1130-1131 (članak, znanstveni).
7. **Krstulović, Nikša**; Čutić, Nino; Milošević, Slobodan.
Spatial and temporal probing of a laser-induced plasma plume by cavity ringdown spectroscopy. // *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy*. **63** (2008) , 11; 1233-1239 (članak, znanstveni).
8. Mozetič, Miran; Cvelbar, Uroš; Vesel, Alenka; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.
Interaction of Oxygen Plasma with Aluminium Substrates. // *IEEE Transactions on Plasma Science*. **36** (2008) , 4; 868-869 (članak, znanstveni).
9. Cvelbar, Uroš; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan; Mozetič, Miran.
Inductively coupled RF oxygen plasma characterization by optical emission spectroscopy. // *Vacuum*. **82** (2007) ; 224-227 (članak, znanstveni).
10. Cvelbar, Uroš; Mozetič, Miran; Junkar, Ita; Vesel, Alenka; Kovač, Janez; Drenik, Aleksander; Vrlinič, Tjaša; Hauptman, Nina; Klanjšek-Gunde, Marta; Markoli, Boštjan; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan; Gaboriau, Freddy; Belmonte, Thierry.
Oxygen plasma functionalization of poly(p-phenylene sulphide). // *Applied Surface Science*. **253** (2007) ,

21; 8669-8673 (članak, znanstveni).

11. Vesel, Alenka; Mozetič, Miran; Hladnik, Ales; Dolenc, Jožica; Zule, Janja; Milošević, Slobodan; **Krstulović, Nikša**; Klanjšek-Gunde, Marta; Hauptmann, Nina.

Modification of ink-jet paper by oxygen-plasma treatment. // *Journal of Physics D - Applied Physics*. **40** (2007) , 12; 3689-3696 (članak, znanstveni).

12. Vujošević, Danijela; Mozetič, Miran; Cvelbar, Uroš; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.

Optical emission spectroscopy characterization of oxygen plasma during degradation of Escherichia coli. // *Journal of Applied Physics*. **101** (2007) , 10; 1033051-1-1033051-7 (članak, znanstveni).

13. **Krstulović, Nikša**; Labazan, Irena; Milošević, Slobodan.

Study of Mn laser ablation in methane atmosphere. // *European physical journal D : atomic, molecular and optical physics*. **37** (2006) ; 209-215 (članak, znanstveni).

14. **Krstulović, Nikša**; Labazan, Irena; Milošević, Slobodan; Cvelbar, Uroš; Vesel, Alenka; Mozetič, Miran.

Optical emission spectroscopy characterization of oxygen plasma during treatment of a PET foil. // *Journal of Physics D - Applied Physics*. **39** (2006) , 17; 3799-3804 (članak, znanstveni).

15. Labazan, Irena; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.

Laser vaporization of LiAlH₄ solid samples. // *Chemical Physics letters*. **428** (2006) ; 13-17 (članak, znanstveni).

16. Vesel, Alenka; Mozetič, Miran; Drenik, Aleksander; Milošević, Slobodan; **Krstulović, Nikša**; Balat-Pichelin, Marianne; Poberaj, Igor; Babić, Dušan.

Cleaning of porous aluminium titanate by oxygen plasma. // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. **26** (2006) , 6; 577-584 (članak, znanstveni).

17. Labazan, Irena; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.

Observation of C₂ radicals formed by laser ablation of graphite targets using cavity ring-down spectroscopy. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. **36** (2003) , 20; 2465 -2470 (članak, znanstveni).

Znanstveni radovi u drugim časopisima

1. **Krstulović, Nikša**; Cvelbar, Uroš; Vesel, Alenka; Milošević, Slobodan; Mozetič, Miran.

Optical emission spectroscopy characterization of oxygen plasma during oxidation of aluminium foils. // *Materiali in tehnologije*. **43** (2009) , 5; 245-249 (članak, znanstveni).

2. Glavan, Nataša; **Krstulović, Nikša**; Čutić, Nino; Milošević, Slobodan; Cvelbar, Uroš; Vesel, Alenka; Drenik, Aleksander; Mozetič, Miran.

Preiskava značilnosti nizkotlačne plazme vodne pare z optično emisijsko spektroskopijo. // *Vakumist*. **25** (2005) , 4; 29-33 (članak, znanstveni).

3. **Krstulović, Nikša**; Labazan, Irena; Milošević, Slobodan; Cvelbar, Uroš; Vesel, Alenka; Mozetič, Miran.

OPTIČNI EMISIJSKI SPEKTRI RF KISI KOVE PLAZME. // *Materiali in tehnologije*. **38** (2004) , 1-2; 51-54 (članak, znanstveni).

4. Vesel, Alenka; Cvelbar, Uroš; Mozetič, Miran; **Krstulović, Nikša**; Labazan, Irena; Milošević, Slobodan.
PRIMERJAVA OPTIČNIH EMISIJSKIH SPEKTROV RF PLAZME V DUŠIKU IN ZRAKU. // *Materiali in tehnologije*. **38** (2004) , 3-4; 177-180 (članak, znanstveni).

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

1. Bišćan, Marijan; Kregar, Zlatko; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.
Optical emission spectroscopy of inductively coupled RF methane plasma during a:C-H thin film deposition // *2nd International Conference on advanced plasma technologies with 1st international plasma nanoscience symposium, Conference Proceedings* / Cvelbar, Uroš ; Mozetič, Miran (ur.). Ljubljana : Slovenian Society for vacuum Techniques, 2009. 147-149 (poster,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

2. **Krstulović, Nikša**; Kregar, Zlatko; Dubček, Pavo; Pivac, Branko; Milošević, Slobodan.
Spectroscopic characterization of laser-induced plasma during deposition of nanostructures in various background gases // *2nd International Conference on advanced plasma technologies with 1st international plasma nanoscience symposium, Conference Proceedings* / Cvelbar, Uroš ; Mozetič, Miran (ur.). Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Techniques, 2009. 81-83 (poster,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

3. **Krstulović, Nikša**; Kregar, Zlatko; Matošević, Danijela; Bišćan, Marijan; Milošević, Slobodan.
Characterization of underwater laser induced plasma for surface modifications and nanoparticle production // *2nd International Conference on advanced plasma technologies with 1st international plasma nanoscience symposium, Conference Proceedings* / Cvelbar, Uroš ; Mozetič, Miran (ur.). Ljubljana : Slovenian Society for vacuum Techniques, 2009. 238-240 (poster,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

4. Glavan, Nataša; **Krstulović, Nikša**; Kregar, Zlatko; Milošević, Slobodan.
Low-pressure inductively coupled oxygen plasma loaded with acetone vapours studied by optical emission spectroscopy // *Midem Conference 2008 Proceedings* / Amon, S ; Mozetič, M ; Šorli, I (ur.). Ljubljana : MIDEM, Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials, 2008. 235-238 (poster,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

5. Kregar, Zlatko; Glavan, Nataša; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.
Spatial and Temporal OES Characterization of RF Inductively Coupled Plasma // *Midem Conference 2008 Proceedings* / Amon, S ; Mozetič, M ; Šorli, I (ur.). Ljubljana : MIDEM, Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials, 2008. 219-222 (poster,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

6. **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.
Characterization of Laser-Induced Plasma for Treatment of Materials // *Midem Conference 2008 Proceedings* / Amon, S ; Mozetič, M ; Šorli, I (ur.). Ljubljana : MIDEM, Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials, 2008. 223-226

(poster,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

7. Čutić, Nino; Glavan, Nataša; Kregar, Zlatko; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.
Transition phenomena and striations in inductively coupled radiofrequency plasma studied by optical emission spectroscopy // *XXVIII International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Proceedings* / Schmidt, J. ; Šimek, M. ; Pekárek, S. ; Prukner, V. (ur.).
Prag : Institute of Plasma Physics AS CR, v.v.i., 2007. 2060-2062 (poster,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

8. **Krstulović, Nikša**; Čutić, Nino; Glavan, Nataša; Kregar, Zlatko; Milošević, Slobodan.
Characterization of cold plasmas for new materials preparation by optical spectroscopy methods // *MIPRO 2007 30th Jubilee International Convention* / Biljanović, Petar ; Skala, Karolj (ur.).
Rijeka : Croatian Society for Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics, 2007. 45-49 (predavanje,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

9. Cvelbar, Uroš; Mozetič, Miran; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.
Laser ablation of polymer-graphite composite // *MIDEM Conference 2006 Proceedings* / Šorli, Iztok et al. (ur.).
Ljubljana : MIDEM Society, 2006. 163-168 (predavanje,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

10. Mozetič, Miran; Cvelbar, Uroš; Vesel, Alenka; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.
Characterization of RF nitrogen plasma by optical emission spectroscopy // *MIDEM Conference 2006 Proceedings* / Šorli, Iztok et al (ur.).
Ljubljana : MIDEM Society, 2006. 101-106 (predavanje,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

11. Vesel, Alenka; Cvelbar, Uroš; Mozetič, Miran; Drenik, Aleksander; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.
Discharge cleaning of porous ceramics // *MIDEM Conference 2006 Proceedings* / Šorli, Iztok et al (ur.).
Ljubljana : MIDEM society, 2006. 113-118 (predavanje,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

12. Labazan, Irena; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.
Trace gas detection by cavity ring-down spectroscopy // *Proceedings of the 14th International Conference "Air quality - assessment and policy at local, regional and global scales"* / Šega, Krešimir (ur.).
Zagreb : Croatian Air pollution prevention Association, 2003. 297--302 (predavanje,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

Sažeci u zbornicima skupova

1. Bišćan, Marijan; Kregar, Zlatko; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.
Optical emission spectroscopy of inductively coupled RF methane plasma // *16th International Scientific*

meeting on vacuum science and technique, Book of Abstracts / Kovač, Janez ; Mozetič, Miran (ur.).
Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Techniques, 2009. 14-14 (poster,sažetak,znanstveni).

2. Capan, Ivana; Dubček, Pavo; Buljan, Maja; Desnica, Uroš; Slunjski, Robert; **Krstulović, Nikša**;
Kregar, Zlatko; Milošević, Slobodan; Radić, Nikola; Zorc, Hrvoje; Betti, Tihomir; Zulim, Ivan; Pivac,
Branko.

Nanostructures for the next generation semiconductor devices // *Zbrnik sažetaka, Croatian-Japanese
Workshop on Advanced Materials Science* / Gumhalter, Branko ; Tadić, Tonči (ur.).
Zagreb, 2009. 15-15 (predavanje,sažetak,znanstveni).

3. Kregar, Zlatko; **Krstulović, Nikša**; Glavan Vukelić, Nataša; Milošević, Slobodan.

E - H mode transitions and hysteresis effects of inductively coupled RF water vapour plasma // *16th
International Scientific meeting on vacuum science and technique, Book of Abstract* / Kovač, Janez ;
Mozetič, Miran (ur.).

Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Techniques, 2009. 26-26 (poster,sažetak,znanstveni).

4. **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.

Effects of dual-pulse laser ablation for treatment of materials // *16th International Scientific meeting on
vacuum science and technique, Book of Abstracts* / Kovač, Janez ; Mozetič, Miran (ur.).

Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Techniques, 2009. 28-28 (pozvano
predavanje,sažetak,znanstveni).

5. **Krstulović, Nikša**; Vujošević, D; Vratnica, Zoran; Milošević, Slobodan; Cvelbar, Uroš; Eleršič,
Kristina; Junkar, Ita; Drenik, Aleksandar; Vrlinič, Tjaša; Mozetič, Miran.

Optical emission spectroscopy characterization of oxygen plasma during degradation of bacteria // *16th
International Scientific meeting on vacuum science and technique, Book of Abstracts* / Kovač, Janez ;
Mozetič, Miran (ur.).

Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Techniques, 2009. 27-27 (poster,sažetak,znanstveni).

6. Milošević, Slobodan; **Krstulović, Nikša**; Cvelbar, Uroš; Vesel, Alenka; Mozetič, Miran.

Optical emission spectroscopy characterization of oxygen plasma during oxidation of aluminium foils // *16th
International Scientific meeting on vacuum science and technique, Book of Abstracts* / Kovač,
Janez ; Mozetič, Miran (ur.).

Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Techniques, 2009. 30-30 (poster,sažetak,znanstveni).

7. Negovetić Mandić, Višnja; Milošević, Slobodan; Kregar, Zlatko; **Krstulović, Nikša**; Tarle, Zrinka;
Pandurić, Vlatko.

Pretreatment of FRC Postec with Low-pressure Plasma // *Journal of Dental Research, Vol. 88, Special
Issue A.*

2009. (poster,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

8. Dubček, Pavo; Pivac, Branko; Milošević, Slobodan; **Krstulović, Nikša**; Kregar, Zlatko; Wu, M.;
Vlahović, B.; Bernstorff, S.

PULSED LASER ABLATION OF GaAs USING DIFFERENT PULSE LENGTHS // *Programme &*

Book of Abstracts / Bohatka, S. (ur.).

Debrecen : REXPO Kft., 2008. 119-119 (poster,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

9. Kregar, Zlatko; Glavan, Nataša; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.

Spektroskopija radio-frekventne induktivno vezane plazme vode // *Zbornik sažetaka, 15. Međunarodni sastanak Vakuumska znanost i tehnika* / Radić, Nikola ; Capan, Ivana (ur.).

Zagreb : Hrvatsko vakuumsko društvo, 2008. 16-16 (poster,sažetak,znanstveni).

10. Kregar, Zlatko; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.

Optical emission spectroscopy of inductively coupled RF hydrogen plasma // *Brijuni conference, Book of abstracts* / Bosanac, Slobodan (ur.).

Zagreb : Institut Ruđer Bošković, 2008. 28-28 (poster,sažetak,znanstveni).

11. **Krstulović, Nikša**; Milat, Ognjen; Milošević, Slobodan.

Tretman površine titana dvopulsnom laserskom ablacijom // *Zbornik sažetaka, 15. Međunarodni sastanak vakuumska znanost i tehnika* / Radić, Nikola ; Capan, Ivana (ur.).

Zagreb : Hrvatsko vakuumsko društvo, 2008. 16-17 (poster,sažetak,znanstveni).

12. **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.

Cavity ring-down spectroscopy for atomic hydrogen beam characterization // *Brijuni Conference, Book of abstracts* / Bosanac, Slobodan (ur.).

Zagreb : Institut Ruđer Bošković, 2008. 29-29 (poster,sažetak,znanstveni).

13. **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.

Dual-Pulse LIBS of Titanium // *Book of abstracts LIBS 2008* / Panne, Ulrich (ur.).

Berlin : BAM federal Institute of Materials Research and testing, 2008. 170-171 (poster,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

14. Milošević, Slobodan; Kregar, Zlatko; **Krstulović, Nikša**; Kenda, Klemen, Cvelbar, Uroš; Mozetič, Miran.

Space Resolved Optical Emission Spectroscopy of Inductively Coupled RF Water Plasma // *19th ESCAMPIG* / Gordillo-Vazques, F.J. (ur.).

Madrid : European Physical Society, 2008. 91-92 (poster,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

15. Glavan, Nataša; **Krstulović, Nikša**; Kregar, Zlatko; Milošević, Slobodan.

Optical emission spectroscopy of oxygen low-pressure inductively coupled plasma loaded by ethanol, methanol and acetone vapours // *Zbornik Povzetkov 14. Mednarodni znanstveni sestanek Vakuumska znanost in tehnika* / Šetina, Janez ; Kovač, Janez (ur.).

Ljubljana : Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 2007. 18-18 (poster,sažetak,znanstveni).

16. Glavan, Nataša; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.

Optical emission spectroscopy of oxygen low-pressure inductively coupled plasma loaded by ethanol, methanol and acetone vapours // *Abstract Booklet, 16th International Colloquium on Plasma Processes* / Legeay, Gilbert (ur.).

Toulouse : Societe Francaise du Vide, 2007. 115-115 (poster,sažetak,znanstveni).

17. **Krstulović, Nikša**; Čutić, Nino; Milošević, Slobodan.

Development of molecular sources for deceleration and trapping experiments using dual-pulse laser ablation and cavity ring-down spectroscopy // *Book of abstracts Bijuni Conference 2007. Laser Pulse Shaping and Coherent Control of Molecules* / Pichler, Goran (ur.).

Zagreb : Institut za fiziku, Zagreb, 2007. 49-49 (poster,sažetak,znanstveni).

18. **Krstulović, Nikša**; Čutić, Nino; Milošević, Slobodan.

Laser induced plasma plume studied by cavity ring-down spectroscopy // *LIBS: from research to Industry* / Mauchien, Patrick (ur.).

Pariz, Francuska : PLANI, CEA Center of Saclay, 2007. 143 (poster,međunarodna recenzija,sažetak).

19. **Krstulović, Nikša**; Čutić, Nino; Milošević, Slobodan.

Characterization of molecules within laser induced plasma plume by cavity ring-down spectroscopy // *LIBS: from research to Industry* / Mauchien, Patrick (ur.).

Pariz, Francuska : PLANI, CEA Center of Saclay, 2007. 142 (poster,međunarodna recenzija,sažetak).

20. **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan; Cvelbar, Uroš; Vesel, Alenka; Mozetič, Miran.

Monitoring of a Mylar foil degradation in oxygen RF plasma by means of optical emission spectroscopy // *Zbornik povzetkov 14. mednarodni znanstveni sestanek Vakuumska znanost in tehnika* / Šetina, Janez ; Kovač, Janez (ur.).

Ljubljana : Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 2007. 9-9 (predavanje,sažetak,znanstveni).

21. **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan; Cvelbar, Uroš; Vesel, Alenka; Mozetič, Miran.

Determination of plasma radicals during oxidation of PET foil by optical emission spectroscopy // *Abstract Booklet, 16th International Colloquium on Plasma Processes* / Legeay, Gilbert (ur.).

Toulouse : Societe Francaise du Vide, 2007. 13-13 (predavanje,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

22. Mozetič, Miran; Cvelbar, Uroš; Vesel, Alenka; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan; Vratnica, Zoran; Vujošević, Daniela.

Characterization of oxygen plasma during degradation of Escherichia coli // *Abstract Booklet, 16th International Colloquium on Plasma Processes* / Legeay, Gilbert (ur.).

Toulouse : Societe Francaise du Vide, 2007. 158-158 (poster,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

23. Vujošević, Danijela; Junkar, Ita; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan; Mozetič, Miran; Cvelbar, Uroš.

Characterization of oxygen plasma during degradation of Escherichia coli by optical emission spectroscopy // *Zbornik Povzetkov 14. Mednarodni znanstveni sestanek Vakuumska znanost in tehnika* / Šetina, Janez ; Kovač, Janez (ur.).

Ljubljana : Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 2007. 12-12 (poster,sažetak,znanstveni).

24. Cvelbar, Uroš; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan; Mozetič, Miran.
Study of optical emission from inductively coupled RF Oxygen Plasma // *Joint Vacuum Conference, Programme and Book of abstracts* / Mašek, Karel (ur.).
Prag : Czech Vacuum Society, 2006. 87-87 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
25. Cvelbar, Uroš; Mozetič, Miran; Drenik, Aleksandar; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.
Optical emission spectroscopy characterization of low temperature plasma created in water // *IEEE Conference record - Abstracts, ISBN: 1-4244-0124-0* / N.N. (ur.).
Traverse City : IEEE Nuclear and Plasma Sciences Society, 2006. 126-126
(predavanje, sažetak, znanstveni).
26. Čutić, Nino; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.
Dual pulse laser ablation studied by cavity ring-down spectroscopy // *38th EGAS, Europhysics Conference, Book of Abstracts, ISBN: 2-914771-35-5* / Sasso, Antonio ; Pesce, Giuseppe ; Rusciano, Giulia (ur.).
Naples : European Physical Society, 2006. 154-154 (predavanje, sažetak, znanstveni).
27. Glavan, Nataša; **Krstulović, Nikša**; Čutić, Nino; Milošević, Slobodan.
Spektroskopija OH radikala za karakterizaciju niskotlačne RF plazme // *XIII Međunarodni sastanak Vakuumska znanost i tehnika* / Radić, Nikola (ur.).
Zagreb : Hrvatsko vakuumsko društvo, 2006. P5 (poster, sažetak, znanstveni).
28. Glavan, Nataša; **Krstulović, Nikša**; Čutić, Nino; Milošević, Slobodan; Cvelbar, Uroš; Vesel, Alenka; Drenik, Aleksander; Mozetič, Miran.
Optical emission spectroscopy characterization of low-pressure inductively coupled plasma created in oxygen – water mixture // *Joint Vacuum Conference, Programme and Book of abstracts* / Mašek, Karel (ur.).
Prag : Czech Vacuum Society, 2006. 88-89 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
29. **Krstulović, Nikša**; Čutić, Nino; Milošević, Slobodan.
Absorption study of double-pulse ablation of titanium // *Joint Vacuum Conference, Programme and book of abstracts* / Mašek, Karel (ur.).
Prag : Czech Vacuum Society, 2006. 39-39 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
30. **Krstulović, Nikša**; Čutić, Nino; Milošević, Slobodan.
Dvostruka laserska ablacija i laserom inducirana breakdown spektroskopija na atmosferskom zraku // *XIII Međunarodni sastanak Vakuumska znanost i tehnika* / Radić, Nikola (ur.).
Zagreb : Hrvatsko Vakuumsko društvo, 2006. P2 (poster, sažetak, znanstveni).
31. **Krstulović, Nikša**; Čutić, Nino; Milošević, Slobodan.
Istraživanje dvostruke laserske ablacije titana u vakuumu laserskom apsorpcijskom spektroskopijom pomoću optičkog rezonatora // *XIII Međunarodni sastanak Vakuumska znanost i tehnika* / Radić, Nikola (ur.).
Zagreb : Hrvatsko vakuumsko društvo, 2006. O6 (predavanje, sažetak, znanstveni).

32. **Krstulović, Nikša**; Glavan, Nataša; Čutić, Nino; Milošević, Slobodan.
Optical emission spectroscopy of laboratory plasmas using mini fiber spectrometers // *38th EGAS, Europhysic Conference : Book of Abstracts* / Sasso, Antonio ; Pesce, Giuseppe ; Rusciano, Giulia (ur.).
Naples : European Physical Society, 2006. 240-240 (poster, sažetak).
33. **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan; Cvelbar, Uroš; Mozetič Miran.
Koncentracija radikalov v kisikovi plazmi med plazemskim čiščenjem razelektritvene cevi // *Zbornik sažetaka, 12. Međunarodni sastanak Vakuumska znanost i tehnika* / Radić, Nikola (ur.).
Zagreb : Hrvatsko vakuumsko društvo, 2005. 16-16 (predavanje, sažetak, znanstveni).
34. Cvelbar, Uroš; Vesel, Alenka; Mozetič, Miran; **Krstulović, Nikša**; Labazan, Irena; Milošević, Slobodan.
EMISSION OPTICAL SPECTROSCOPY STUDY OF RF OXYGEN PLASMA VERSUS PRESSURE // *10th Joint Vacuum Conference, Program and book of abstracts* / Mozetič, Miran (ur.).
Ljubljana : Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 2004. 110-111 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
35. **Krstulović, Nikša**; Labazan, Irena; Milošević, Slobodan; Cvelbar, Uroš; Vesel, Alenka; Mozetič, Miran.
EMISSION OPTICAL SPECTROSCOPY CHARACTERIZATION OF OXYGEN PLASMA DURING TREATMENT OF A MYLAR FOIL // *Book of Abstracts* / Mozetič, M ; Šetina, J. ; Kovač, J. (ur.). - *Ljubljana* : / Mozetič, Miran ; Šetina, J. ; Kovač, J. (ur.).
Ljubljana : Slovensko vakuumsko društvo, 2004. 63-63 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
36. Labazan, Irena; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.
Small hydride molecules in laser vaporized plume // *Book of abstracts* / Bosanac, Danko (ur.).
Zagreb : Institut Ruder Bošković, 2004. 30 (poster, sažetak, znanstveni).
37. Labazan, Irena; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan; Cvelbar, Uroš; Vesel, Alenka; Mozetič, Miran.
STUDY OF LASER ABLATION OF GRAPHITE-POLYMER AND POLYMER TARGETS USING CAVITY RING-DOWN SPECTROSCOPY // *Book of Abstracts* / Mozetič, Miran ; Šetina, J. ; Kovač, J. (ur.).
Ljubljana : Slovensko vakuumsko društvo, 2004. 68-68 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
38. **Krstulović, Nikša**; Labazan, Irena; Milošević, Slobodan.
Molecules detected in laser induced plume by time-resolved cavity ring-down spectroscopy // *Book of Abstracts, XXIII International Conference on photonic, electronic and atomic collisions* / Schuch, Reinhold (ur.).
Stockholm : Stockholm University, SCFAB, 2003. Fr183 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

39. **Krstulović, Nikša**; Labazan, Irena; Milošević, Slobodan.

Spektroskopska analiza laserski inducirane plazme mangana u atmosferi metana // *Knjiga sažetaka*, 4. Znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva / Kumerički, Krešimir (ur.).

Zagreb : Hrvatsko fizikalno društvo, 2003. 118-118 (poster,sažetak,znanstveni).

40. **Krstulović, Nikša**; Labazan, Irena; Milošević, Slobodan; Vesel, Alenka; Cvelbar, Uroš; Mozetič, Miran.

Optični emisijski spektri RF kisikove plazme // *Zbornik Povzetkov, 10. mednarodni znanstveni sestanek Vakuumska znanost in tehnika* / Irmančik Belič, Lidija (ur.).

Ljubljana : Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 2003. 19-19 (poster,sažetak,znanstveni).

41. Labazan, Irena; **Krstulović, Nikša**; Milošević, Slobodan.

Cavity ring-down spectroscopy of laser vaporized graphite // *Tulip Summer School Modern Developments in Spectroscopy, Programme and abstract book* / Janssen, Maurice ; Buma, Wybren Jan (ur.).

Noordwijk : Holand Research School of Molecular Chemistry and, 2003. 45-45 (poster,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

42. Vesel, Alenka; Cvelbar, Uroš; Mozetič, Miran, **Krstulović, Nikša**; Labazan, Irena; Milošević, Slobodan.

Optički emisijski spektri RF plazme dušika i zraka // *Zbornik Povzetkov, 10. mednarodni znanstveni sestanek Vakuumska znanost in tehnika* / Irmančik Belič, Lidija (ur.).

Ljubljana : Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 2003. 23-23 (poster,sažetak,znanstveni).

Priznanja i nagrade

N. Krstulović and S. Milošević, *Characterization of molecules within laser induced plasma plume by cavity ring-down spectroscopy*, EMSLIBS Paris 2007, Francuska.

Nagrada za najbolji studentski poster.

N. Krstulović, D. Vujošević, Z. Vratnica, S. Milošević, U. Cvelbar, K. Eleršič, I. Junkar, A. Drenik, T. Vrlinič and M. Mozetič, *Optical emission spectroscopy characterization of oxygen plasma during degradation of bacteria*, 16. Međunarodni znanstveni sastanak iz područja vakuumске znanosti i tehnike, Bohinj, Slovenija, 4.-5- lipanj 2009.

Nagrada za najbolji poster.

Pozvana predavanja

N. Krstulović and S. Milošević, *Effects of dual-pulse laser ablation for treatment of materials*, 16.

Međunarodni znanstveni sastanak iz područja vakuumске znanosti i tehnike, Bohinj, Slovenija, 4.-5- lipanj 2009.

Patenti

1. Cvelbar, Uroš; Mozetič, Miran; Milošević, Slobodan; **Krstulović, Nikša**.

Metoda in naprava za selektivno jedkanje kompozitnih materialov z lasersko ablacijo.

Patentna prijava

Životopis

Rođen sam 5. 3. 1976. Godine u Rijeci, gdje sam završio osnovnu, kao i srednju prirodoslovno-matematičku Gimnaziju (Prva Sušačka Hrvatska Gimnazija) 1995. godine. 1996. godine upisujem studij fizike (dipl. inž.) na PMF-u u Zagrebu. Diplomirao sam 2003. godine s temom „Spektroskopska analiza laserski inducirane plazme mangana u atmosferi metana“. Diplomski rad izrađen je na Institutu za fiziku u Zagrebu pod mentorstvom Dr. Sc. Slobodana Miloševića. Od 1. 6. 2004. godine zaposlen sam na Institutu za fiziku kao znanstveni novak. Te godine upisujem Poslijediplomski studij Atomske i molekularne fizike i astrofizike.

Zahvala

Zahvaljujem se Dr. Sc. Slobodanu Miloševiću na vođenju, te na velikoj pomoći i podršci tijekom izvođenja ovoga rada. Zahvaljujem mu se i na mnogim diskusijama i komentarima, te sugestijama koji su uvelike unaprijedili ovaj rad.

Zahvaljujem se Prof. Dr. Damiru Veži na vođenju ovoga rada od strane Prirodoslovno-matematičkog fakulteta.

Zahvaljujem se Dr. Sc. Robertu Beucu na mnogim formalnim i neformalnim diskusijama koje su također utkane u ovaj rad.

Zahvaljujem se Akademiku Goranu Pichleru na pruženoj podršci tijekom studija.

Zahvaljujem se ostatku naše grupe; Zlatku Kregaru i Marijanu Biščanu, s kojima mi je veliko zadovoljstvo raditi.

Zahvaljujem se Nini Čutiću na doprinosu ovome radu tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se i ostalim 'atomistima' s Instituta za fiziku.

Zahvaljujem se i Krešimiru Drvodeliću i Ivanu Čičku za mnoge dijelove laboratorijskog postava izrađene u radionici, kao i Milanu Vukeliću, Branku Kišu i Alanu Vojnoviću na pruženoj elektroničkoj podršci.

Zahvaljujem se Prof. Mirjani Zovko na odškrinutom prozoru u svijet fizike.

Zahvaljujem se roditeljima na bezrezervnoj podršci.

Zahvaljujem se mojim curama; Ivi i Miji (mojoj ljepotici).