

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Милош Д. Момчиловић

**Интеракција зрачења импулсног ТЕА СО<sub>2</sub>  
ласера са бакарном метом: спектроскопија  
плазме и морфолошки ефекти**

докторска дисертација

Београд, 2014.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Miloš D. Momčilović

**Interaction of impulse TEA CO<sub>2</sub> laser radiation  
with copper target: spectroscopy of plasma  
and morphological effects**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014.

**Ментори:**

1. Др Мирослав Кузмановић, ванредни професор,  
Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију
2. Др Милан Тртица, научни саветник,  
Универзитет у Београду,  
Институт за нуклеарне науке "Винча"

**Чланови комисије:**

3. Др Иванка Холцлајтнер-Антуновић, редовни професор,  
Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију
4. Др Шћепан Миљанић, редовни професор,  
Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију
5. Др Јелена Савовић, виши научни сарадник,  
Универзитет у Београду,  
Институт за нуклеарне науке "Винча"

**Датум одбране:** \_\_\_\_\_

*Експерименти приказани у овом раду урађени су у Лабораторији за физичку хемију Института за нуклеарне науке "Винча" у оквиру пројекта "Ефекти дејства ласерског зрачења и плазме на савремене материјале при њиховој синтези, модификацији и анализи" (ОН 172019) које финансира Министарство просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије.*

*Највећу захвалност свакако дугујем ментору др Милану Тртици, научном саветнику, који је предложио тему за овај рад, на непосредном руковођењу, помоћи, саветима и искреној подршци.*

*Изузетну захвалност дугујем ментору др Мирославу Кузмановићу, ванредном професору, на великој помоћи у свим фазама израде ове докторске дисертације.*

*Др Јелени Савовић, вишем научном сараднику, неизмерно се захваљујем на несебичној помоћи, сталним консултацијама и техничкој подршци приликом финалне израде ове тезе.*

*Захваљујем се др Иванки Холцлајтнер-Антуновић, редовном професору, на показаном интересовању и корисним саветима који су допринели коначном изгледу ове докторске дисертације.*

*Захвалност дугујем др Шћепану Миљанићу, редовном професору, на показаном интересовању и корисним саветима које ми је пружио током писања дисертације.*

*Велику захвалност дугујем др Момиру Маринковићу, научном саветнику у пензији, на помоћи у осмишљавању почетне идеје и поставке експеримента.*

*Сарадницима групе за спектроскопију, др Мирјани Павловић, научном саветнику и др Миловану Стоиљковићу, вишем научном сараднику, захваљујем се на помоћи, подстицању и саветима.*

*Посебну захвалност дугујем мојим пријатељима и колегама мр Драгану Ранковићу, асистенту и Јовану Цигановићу, истраживачу сараднику, на великој помоћи током експерименталног рада и исказаној колегијалности.*

*Такође, желим да се захвалим свим колегама и пријатељима који су ми пружили помоћ и подршку током израде докторске дисертације.*

*И на крају, посебно се захваљујем мом оцу Драгану, на бескрајној љубави, пажњи, разумевању и подршци.*

# Интеракција зрачења импулсног ТЕА CO<sub>2</sub> ласера са бакарном метом: спектроскопија плазме и морфолошки ефекти

## *Резиме*

Област проучавања ове дисертације је интеракција ласерског зрачења са металима. Ова актуелна научна област, значајна је како због бољег разумевања сложених процеса до којих долази приликом ове интеракције, тако и због бројних могућих примена.

Предмет проучавања ове дисертације је интеракција зрачења импулсног наносекундног угљендиоксидног ласера са бакарном метом. Бакар је изабран као мета због великог значаја коју овај метал и његове легуре имају у савременим технологијама. Поред тога, у литератури нема података о индуковању плазме на бакру под дејством зрачења чији су интензитети реда величине од 30 до 110 MW cm<sup>-2</sup>, што је представљало својеврстан научни изазов.

Циљ ове дисертације је, пре свега, проналажење оптималних експерименталних услова за стварање ласерски индуковане плазме под дејством зрачења импулсног ТЕА CO<sub>2</sub> ласера на бакарну мету. Испитан је утицај стања површине мете, начина фокусирања ласерског зрачења, састава (азот, аргон, хелијум и ваздух) као и притиска (од 0,1 mbar до 1013 mbar) околног гаса на услове за стварање плазме. Спектрална емисија ласерски индуковане плазме проучавана је методом временски-интеграљене просторно-разложене оптичке емисионе спектроскопије. Посебна пажња посвећена је спектроскопији плазме индукованој у атмосфери ваздуха. Показало се да се оптимални услови за стварање плазме постижу повећањем храпавости површине мете, постављањем мете +1,5 cm изван фокуса и снижавањем притиска ваздуха на 0,1 mbar. Резултати добијени у овој тези показали су да се посматрањем емисије из одређених зона плазме (на одређеним растојањима од површине мете) може постићи добар однос линије према позадини и линије према шуму и без временског разлагања сигнала. Ово је значајно са становишта поједностављења експерименталне технике.

Такође, резултати показују да плазма индукована при коришћеним експерименталним условима има повољне карактеристике за спектрохемијску примену, јер се емисиони спектар састоји од добро разложених, оштрих и интензивних линија и континуалног зрачења врло ниског интензитета. Овакав закључак потврђују и границе детекције које су одређене за елементе присутне у траговима у узорцима бакра и месинга, а које су биле у опсегу 10 ppm.

У овој тези проучаване су и морфолошке промена на бакарној мети које настају под дејством зрачења ТЕА CO<sub>2</sub> ласера. Један мањи део истраживања урађен је коришћењем фемтосекундног титан-сафирног ласера, при чему је интензитет ласерског зрачења био у опсегу од 10<sup>12</sup> до 10<sup>15</sup> MW cm<sup>-2</sup>. За карактеризацију површине узорка пре и након озрачивања коришћене су различите технике: оптичка и електронска микроскопија, као и профилометрија. Дејство наносекундног ласера огледа се у формирању релативно глатких региона који су условљени топљењем бакра као и у хемијским променама на површини мете. Са порастом броја акумулираних импулса укупан ефекат добијен озрачивањем наносекундним ласерским зрачењем је “чишћење” мете, које може бити од значаја за примену у електроници. Дејство фемтосекундног ласера карактерише појава периодичних површинских структура што може имати значајну примену у оптици и електроници, нарочито у фотолитографији.

**Кључне речи:** импулсни угљендиоксидни ласер, бакарна мета, спектроскопија ласерски индуковане плазме, модификација површине

**Научна област:** Физичка хемија

**Ужа научна област:** Физичка хемија- спектроскопија и Физичка хемија- наука о материјалима

**УДК број:** [544.54:533.9]:546.56(043.3); 544.163/164:546.56(043.3)

# **Interaction of impulse TEA CO<sub>2</sub> laser radiation with copper target: spectroscopy of plasma and morphological effects**

## *Summary*

This thesis is devoted to studies of the interaction of intense laser pulses with metal targets. This advanced area of research is essential for better understanding of the complex processes that occur during interaction of laser radiation with metal surfaces, and also because of a number of useful applications.

The subject of research of this thesis is the interaction of a nanosecond carbon dioxide laser pulses with a copper target. The copper was selected as a target material because of a great importance of this metal and his alloys in advanced technologies. In addition, in the literature there is a lack of data concerning creation of copper plasma by using the laser pulses of low/moderate intensity. Thus, generation of copper plasma using laser peak intensities in the range of 30 to 110 MW cm<sup>-2</sup> was a motivating task.

The main aim of these investigations was to find optimal experimental conditions for the generation of plasma during irradiation of a copper target with TEA CO<sub>2</sub> laser pulses. The influence of target surface state, focusing conditions, composition (nitrogen, argon, helium, air) and pressure (0.1 to 1013 mbar) of the surrounding atmosphere was studied. The spectral emission of laser induced plasma was studied using time-integrated spatially-resolved optical emission spectroscopy. A special attention was paid to a laser induced plasma spectroscopy studies under the ambient air. It was found that the optimal conditions for target plasma generation were obtained when targets with increased surface roughness were used, when the target was placed +1.5 cm out of the focus position, and when the air pressure was reduced to 0.1 mbar. The results have shown that good signal to noise and signal to background ratios could be obtained from emission measurements from spatially selected plasma zones, even without the use of time-gated detection. In the light of complexity of experimental setup, this result is of great importance. The emission spectra consisted of well resolved, sharp, and intense spectral lines, with very low background emission intensity. Thus, under the applied experimental conditions, the laser induced plasma has favorable

characteristics for spectrochemical applications. Such conclusion was supported by the estimated limits of detection for trace elements detected in a copper and brass samples, which were in the range of 10 ppm.

Morphological changes of a copper target induced by irradiation with TEA CO<sub>2</sub> laser pulses were also studied. For these studies titanium-sapphire laser with the intensity of the laser radiation in the range 10<sup>12</sup> to 10<sup>15</sup> MW cm<sup>-2</sup> was also used. For characterization of the target surface before and after the irradiation with laser light, different experimental techniques were used: optical microscopy, electron microscopy, and profilometry. The effect of nanosecond laser irradiation was the creation of relatively smooth areas caused by target melting, and also by the chemical changes of the surface. The cumulative effect of the increased number of accumulated laser pulses was some kind of surface cleaning which may find applications in electronics. The effect of femtosecond laser irradiation was appearance of periodic surface structures, which may find application in optics and electronics, especially in photolithography.

**Keywords:** pulsed carbon dioxide laser, copper target, laser induced plasma spectroscopy, morphology changes

**General subject area:** Physical chemistry

**Subject area:** Physical chemistry - spectroscopy and Physical chemistry - material science

**UDK number:** [544.54:533.9]:546.56(043.3); 544.163/164:546.56(043.3)



# САДРЖАЈ

|                                                                              |          |
|------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>1. УВОД</b> .....                                                         | <b>1</b> |
| <b>2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО</b> .....                                                | <b>3</b> |
| 2.1 Ласерски системи .....                                                   | 3        |
| 2.1.1 <i>Историјат</i> .....                                                 | 3        |
| 2.1.2 <i>Принцип рада ласера</i> .....                                       | 4        |
| 2.1.3 <i>Особине ласерског зрачења</i> .....                                 | 6        |
| 2.1.4 <i>Наносекундни угљендиоксидни ласер</i> .....                         | 8        |
| 2.1.5 <i>Фемтосекундни титан-сафирни ласер</i> .....                         | 9        |
| 2.2 Интеракција ласерског зрачења са површином чврстог тела.....             | 10       |
| 2.3 Апсорпција ласерског зрачења у металима .....                            | 12       |
| 2.4 Утицај стања површине мете на апсорптивност ласерског зрачења .....      | 14       |
| 2.5 Загревање мете ласерским зрачењем .....                                  | 15       |
| 2.6 Наносекундни режим интеракције ласерског зрачења са метом .....          | 16       |
| 2.6.1 <i>Пораст температуре површине мете</i> .....                          | 18       |
| 2.7 Фемтосекундни режим интеракције ласерског зрачења са метом .....         | 18       |
| 2.8 Морфолошке промене на мети .....                                         | 20       |
| 2.8.1 <i>Формирање површинских структура</i> .....                           | 22       |
| 2.8.2 <i>Хидродинамичко распривање</i> .....                                 | 23       |
| 2.9 Методе карактеризације површине .....                                    | 24       |
| 2.9.1 <i>Сканирајућа електронска микроскопија (СЕМ)</i> .....                | 24       |
| 2.9.2 <i>Енергетски дисперзивна спектрометрија рендгенског зрачења</i> ..... | 26       |
| 2.9.3 <i>Профилометријска анализа</i> .....                                  | 27       |
| 2.10 Ласерски индукована плазма на чврстим метама .....                      | 29       |
| 2.11 Ласерски индукована плазма као извор за атомску спектроскопију .....    | 31       |

|           |                                                                                                     |           |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.12      | Метална мета – бакар.....                                                                           | 34        |
| 2.12.1    | Особине и примена бакра .....                                                                       | 34        |
| 2.12.2    | Утицај стања површине бакарне мете на апсорпцију ласерског зрачења .....                            | 36        |
| 2.13      | Преглед литературе .....                                                                            | 37        |
| <b>3.</b> | <b>ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....</b>                                                                     | <b>39</b> |
| 3.1       | Уводне напомене .....                                                                               | 39        |
| 3.2       | Ласерски системи .....                                                                              | 39        |
| 3.2.1     | Угљендиоксидни ТЕА ласер .....                                                                      | 40        |
| 3.2.2     | Фемтосекундни титан-сафирни ласер.....                                                              | 43        |
| 3.3       | Припрема мете и услови озрачивања.....                                                              | 45        |
| 3.4       | Експериментална поставка.....                                                                       | 47        |
| 3.4.1     | Монохроматори .....                                                                                 | 49        |
| 3.4.2     | Системи за детекцију светлости .....                                                                | 49        |
| 3.4.3     | Временски интегрална, просторно разложена спектроскопија ласерски индуковане плазме .....           | 51        |
| 3.5       | Методе карактеризације површине бакарне мете.....                                                   | 54        |
| <b>4.</b> | <b>РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА .....</b>                                                                  | <b>56</b> |
| 4.1       | Уводне напомене .....                                                                               | 56        |
| 4.2       | Ласерски индукована модификација површине бакарне мете.....                                         | 58        |
| 4.2.1     | Загревање узорка импулсним угљендиоксидним ласером.....                                             | 58        |
| 4.2.2     | Морфолошке промене.....                                                                             | 61        |
| 4.2.3     | Хемијске промене .....                                                                              | 66        |
| 4.2.4     | Спектрална емисија плазме у ротирајућем и неротирајућем режиму ....                                 | 69        |
| 4.2.5     | Површинска модификација бакра фемтосекундним ласерским зрачењем .....                               | 71        |
| 4.2.5.1   | Режим максималног ласерског интензитета.....                                                        | 71        |
| 4.2.5.2   | Режим редукованог ласерског интензитета .....                                                       | 76        |
| 4.3       | Спектроскопија ласерски индуковане плазме .....                                                     | 80        |
| 4.3.1     | Особине плазме индуковане зрачењем ТЕА CO <sub>2</sub> ласера у различитим гасним атмосферама ..... | 80        |
| 4.3.2     | Утицај притиска ваздуха на формирање плазме .....                                                   | 87        |
| 4.3.2.1   | Утицај притиска ваздуха на визуелне карактеристике плазме .....                                     | 87        |

---

|           |                                                                                             |            |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.2.2   | Утицај притиска ваздуха на праг енергије за формирање плазме.....                           | 88         |
| 4.3.3     | Утицај притиска ваздуха на емисију плазме .....                                             | 93         |
| 4.3.4     | Спектралне карактеристике бакарне плазме индуковане на притиску<br>ваздуха од 0,1 тбар..... | 95         |
| 4.3.5     | Просторно разложена временска еволуција спектралне емисије.....                             | 101        |
| 4.3.6     | Можућности аналитичке примене ласерски индуковане бакарне плазме<br>.....                   | 105        |
| 4.3.6.1   | Детекција трагова елемената у бакарној мети.....                                            | 105        |
| 4.3.6.2   | Детекција трагова елемената у месингу .....                                                 | 108        |
| <b>5.</b> | <b>ЗАКЉУЧЦИ .....</b>                                                                       | <b>112</b> |
| <b>6.</b> | <b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>                                                                      | <b>117</b> |
| <b>7.</b> | <b>ПРИЛОЗИ .....</b>                                                                        | <b>130</b> |

# 1. УВОД

---

Ова докторска дисертација је посвећена проучавању интеракције зрачења наносекундног-микросекундног угљендиоксидног ласера са бакарном метом. Експерименти су највећим делом урађени у Лабораторији за физичку хемију Института за нуклеарне науке „Винча“, Универзитета у Београду, док је мањи део активности реализован у Чешкој, на Факултету за нуклеарне науке и физички инжењеринг, Техничког универзитета у Прагу.

Ласерско зрачење је уникатно по својим особинама због чега су ефекти добијени озрачивањем материјала јединствени, што је и довело до бројних примена ласера. Проучавање интеракције ласерског зрачења са метама започиње непосредно након открића ласера и траје све до данас. Ова истраживања су током времена унапређивана развојем ласерских система који емитују импулсе у микро-, затим нано-, пико- и фемто-секундном временском домену. Посебан интерес постоји за проучавањем интеракције са металима због широког спектра примене у микро/нано електроници, индустрији, медицини као и многим другим областима.

Због одличних физичкохемијских особина бакра и његовог великог значаја у савременој науци и технологији, интеракција зрачења различитих типова ласера са бакарним метама често је била предмет проучавања у последње две деценије. Међутим, због мале енергије фотона и високе рефлективности бакра у инфрацрвеном делу спектра, интеракција зрачења ТЕА  $\text{CO}_2$  ласера са багром ретко је проучавана, поготово када су у питању релативно ниски интензитети ласерског зрачења какви су коришћени у овој дисертацији.

Примарни циљ истраживања ове докторске дисертације је проналажење оптималних услова за стварање ТЕА  $\text{CO}_2$  ласерским зрачењем индуковане плазме на површини бакарне мете, са идејом да се она употреби за спектрохемијску

анализу. Поред тога, експериментално су проучаване морфолошке промене на бакарној мети које су последица дејства ласерског зрачења.

Докторска дисертација је подељена на неколико целина. У теоријском делу описани су најзначајнији процеси који прате интеракцију ласерског зрачења са метом, са посебним освртом на интеракцију зрачења импулсног ТЕА  $\text{CO}_2$  ласера са бакарном метом. Уведени су основни појмови везани за ласерски индуковану плазму и њену примену као спектрохемијског извора. Такође, дат је опис карактеристичних морфолошких промена на чврстим метама које настају под дејством ласерског зрачења. На крају овог поглавља, укратко је дат преглед литературе везане за проблематику ове дисертације.

У експерименталном делу детаљно је описана реализована експериментална поставка. Наведене су основне карактеристике коришћених ласерских система, монохроматора и уређаја за детекцију светлости, као и приказ техника које су коришћене за карактеризацију површине бакарне мете пре и након озрачивања. Такође, временски-интегрална просторно-разложена емисиона спектроскопија ласерски индуковане плазме, што је метода која је коришћена у овој тези, детаљно је описана.

У делу резултати и дискусија, приказани су и дискутовани добијени резултати. Најпре су презентовани резултати испитивања морфолошких промена насталих на бакру под дејством зрачења ТЕА  $\text{CO}_2$  ласера. Такође, приказани су и ефекти дејства фемтосекундног ласерског зрачења на бакар јер се у току израде ове тезе указала јединствена прилика да се мета озрачи ласерским зрачењем изузетно високе енергије. Надаље, дати су резултати спектроскопског испитивања плазме индуковане наносекундним ласерским зрачењем на бакарној мети. Приказани резултати односе се на проналажење оптималних услова за добијање плазме, испитивање утицаја састава и притиска околног гаса и анализу спектралне емисије плазме индуковане на сниженом притиску ваздуха. Могућност аналитичке примене плазме индуковане на притиску од 0,1 mbar ваздуха показана је на примеру одређивања трагова елемената у узорцима бакра и месинга.

У последњем поглављу сумирани су најважнији закључци приказаних истраживања. Поред тога, указано је на могуће даље правце истраживања и евентуалну примену добијених резултата.

## 2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

---

### 2.1 Ласерски системи

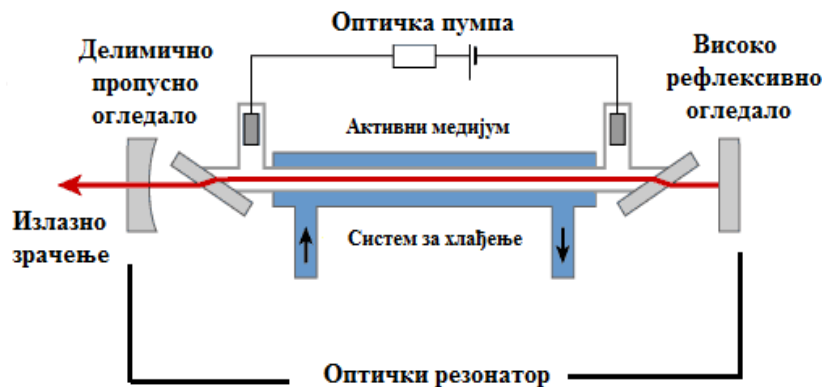
#### 2.1.1 Историјат

Ласери су генерално, опто-електронски системи у којима се остварује инверзна насељеност нивоа дате врсте као и појачање електромагнетног зрачења стимулисаном емисијом. Теоријске основе за појаву ласера поставио је 1917. године Ајнштајн (*Einstein*) у свом раду “*On the Quantum Theory of Radiation*” где је постулирао феномен стимулисане емисије [1]. Иако су још 1928. године Ладенбург (*Ladenburg*) и Копферман (*Kopferman*) експериментално потврдили постојање стимулисане емисије, проналазак ласера, као и развој одговарајуће технологије, датира тек од средине 20. века. Први уређај заснован на концепту појачања електромагнетног зрачења стимулисаном емисијом (у микроталасној области,  $\lambda = 1,26 \text{ cm}$ ) назван је МАСЕР (*Microwave Amplification of Stimulated Emission of Radiation* – појачање микроталаса стимулисаном емисијом зрачења), а истовремено су га осмислиле и оствариле 1954. године две посебне групе истраживача, руски научници Прохоров и Басов са института “*Лебедев*” у Москви и независно од њих амерички научник Таунс (*Townes*) са сарадницима са “*Columbia*” универзитета у Њујорку. За ово достигнуће њих тројица су поделили Нобелову награду из области физике 1964. године. Прелаз из микроталасног у оптички део спектра постао је могућ након низа теоријских радова ове тројице научника, а посебно након предлога Прохорова да се примени отворени резонатор као генератор електромагнетног зрачења из оптичког дела спектра. Први функционални ЛАСЕР (*Light Amplification of Stimulated Emission of Radiation* - појачање светлости стимулисаном емисијом зрачења) конструисан је у “*Hughes*”

истраживачким лабораторијама у Калифорнији 1960. године од стране Мајмана (*Maiman*) (чврсти рубински ласер, импулсни режим рада,  $\lambda = 694 \text{ nm}$ ) [2]. Овај ласерски уређај је направљен од вештачког кристала рубина ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) који је допиран атомима хрома. Први ласер је био малих димензија, дужине кристала око 10 cm и дебљине око 0,5 cm. Кристал је омотан навојима јаке ксенонске сијалице при чему су оба краја кристала прецизно избрушена и помоћу сребрног слоја претворена у огледала тако да вишеструко рефлектују зрачење док оно не добије одређену излазну снагу. Следеће 1961. године конструисан је гасни He – Ne ласер [3]. Убрзо након ових успеха почиње буран развој ласерских система и њихове примене који траје све до данас. Тренутно, у односу на таласну дужину емитовања, постоји више стотина врста различитих ласера. Такође, стално се откривају и нови ласерски системи.

### 2.1.2 Принцип рада ласера

Основни делови ласерског система су активни медијум за ласеровање, оптичка пумпа и резонатор, слика 2.1. Да би ласер могао да функционише неопходно је постојање инверзне насељености, тј. неопходно је да на горњем енергетском нивоу ласерског прелаза буде више честица него на доњем.



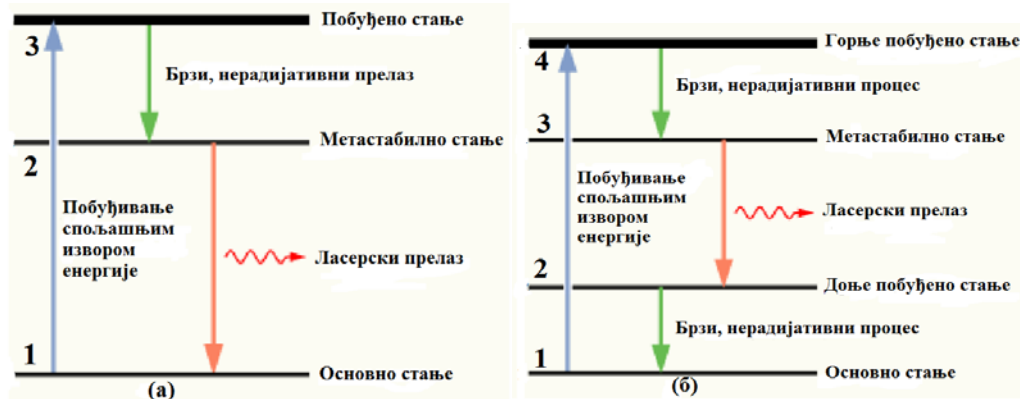
Слика 2.1 Шематски приказ основних делова ласерског система.

Инверзна насељеност се може постићи само код одређених материјала који се називају ласерски активни медијум или оптички активна средина. Основни

услов је да ови материјали имају најмање три расположива нивоа погодних особина или још боље ако имају четири таква нивоа. Када систем има три нивоа као на слици 2.2(а), инверзна запоседнутост се постиже између нивоа 2 и 1.

Побуђени атоми прелазе на ниво 3, а затим врло брзо, нерадијативним процесом прелазе на ниво 2. Ако је време живота атома у стању 2 дуже него у стању 3, запоседнутост нивоа 2 расте у односу на први, основни ниво. Прелаз  $2 \rightarrow 1$ , који се дешава много спорије него прелаз  $3 \rightarrow 2$  је стимулисан/индукован прелаз.

Инверзна запоседнутост нивоа се ефикасније постиже код система који имају четири погодна енергијска нивоа, слика 2.2(б). Побуђивањем, атоми прелазе на ниво 4, а затим врло брзо нерадијативним прелазом, доспевају на ниво 3, чија запоседнутост расте у односу на ниво 2. Време живота овог нивоа мора да буде краће од времена живота нивоа 3, како не би дошло до изједначавања броја молекула у оба нивоа. Међутим, ниво 2 се обично релаксира до основног стања путем судара на зидовима ласерске цеви тако да су остварени услови за индуковану емисију прелазом  $3 \rightarrow 2$ .



Слика 2.2 Индуковани прелазу у активној средини са: (а) три и (б) четири нивоа.

Неравнотежно стање инверзне насељености успоставља се коришћењем спољашњег извора енергије за побуђивање (“пумпање”) врста, нпр. атома. Пумпање може бити оптичко (интензивно зрачење извора светлости какав је нпр. ксенонска лампа или други ласер), затим електрично, а некад се као пумпа користи и хемијска реакција. Ласерски медијум се смешта у резонатор који у најједноставнијем смислу представља систем од два рефлективна планпаралелна



огледала од којих је једно делимично пропусно, слика 2.1. Ласерски резонатор има улогу да усмери и вишеструко рефлектује зрачење кроз активну средину која то зрачење појачава. Само она светлост која путује скоро паралелно дуж осе резонатора остаје унутар резонатора и може бити појачана. Да би таква светлост конструктивно интерферирала мора бити задовољен услов да је међусобно растојање огледала једнако целобројном умношку половине таласне дужине светлости. Неки ласери код којих у току рада долази до загревања активне средине имају систем за хлађење.

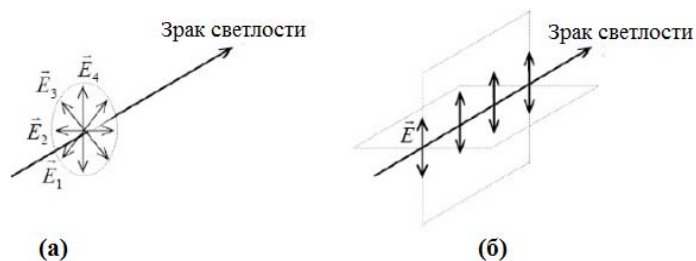
### 2.1.3 Особине ласерског зрачења

У односу на друге изворе светлости ласерско зрачење одликују следеће јединствене особине: монохроматичност, просторна усмереност, интензивност и кохерентност.

- **Монохроматичност** (извор зрачења емитује само једну фреквенцију) је последица резонантне интеракције зрачења и молекула (атома или јона) средине. Типичан однос ширине опсега емитованог ласерског зрачења и његове фреквенције,  $\Delta\nu/\nu$  је реда  $10^{-5}$  до  $10^{-8}$ , што је много мање од типичног односа ширине и фреквенције емитованог зрачења код класичних извора зрачења.
- Сви емитовани фотони ласерског снопа, за разлику од фотона код спонтано емитованог зрачења, потпуно су идентични, тј. имају исти правац и фазу и то је узрок **кохерентности** ласерског зрачења.
- У генерисању и појачању светлости учествују само фотони чији је правац кретања паралелан осе резонатора, док други напуштају систем, због чега светлосни снап из ласера има велику **просторну усмереност**. Угаона дивергенција ласерског снопа је неколико милирадијана, што омогућава пренос зрачења на велике даљине. Ласерски снап се спољном оптиком може проширити при чему монохроматичност и кохерентност остају очувани.

- **Интензивност** ласерског зрачења је последица усмерености зрачења. Радијанција зрачења (која је пропорционална енергији, односно интензитету зрачења) је врло висока јер је просторни угао на који се зрачење расподељује веома мали. Она је обично за неколико редова величине већа од радијанције спонтано емитованог зрачења у стандардним изворима, који се не могу фокусирати без већих губитака у тако узан сноп какав је ласерски. Ако се на пример, ласерски наносекундни импулс фокусира на површину реда  $1\mu\text{m}$ , снага зрачења у фокусираној тачки је  $10^{20}\text{ W m}^{-2}$ , што је  $10^{17}$  пута више од снаге сунчеве светлости на површини Земље.

Још једна важна особина ласерског зрачења је поларизованост. За разлику од природне светлости која је неполаризована и код које вектори електричног поља заузимају све могуће правце (слика 2.3 (а)), код светлости која настаје стимулисаном емисијом вектори електричног поља су поређани у одређеним правцима (слика 2.3 (б)) тј. ласерски зрак је поларизован на одређени начин. Када су сви вектори електричног поља поређани у једном правцу сноп је линеарно поларизован. Постоје два типа линеарне поларизације,  $s$  – ако је вектор електричног поља паралелан са равни у којој се простира ласерско зрачење и  $p$  – ако је вектор електричног поља нормалан на раван простирања ласерског зрачења. Ако су поређани у два правца, истог интензитета и нормални један на другом, онда су циркуларно поларизовани. Када је интензитет вектора у једном правцу јачи од интензитета у другом правцу онда је зрак елиптично поларизован [4].



Слика 2.3 Светлосни зрак неполаризоване (а) и поларизоване светлости (б).

Постоје различити критеријуми за класификацију ласерских система. Условно, постоје две главне поделе. Ласерски системи се према врсти активне средине деле на гасне, течне, чврстотелне и полупроводничке ласере. Према временској еволуцији емитованог зрачења ласерски системи се деле на континуалне и импулсне ласере.

#### **2.1.4 Наносекундни угљендиоксидни ласер**

Угљендиоксидни ласери су гасни ласери чије су главне карактеристике велика излазна енергија/снага коју могу да развију, затим висок степен искоришћења у односу на друге ласере, као и релативно мање сложена конструкција. Први угљендиоксидни ласер конструисао је Пател (*Patel*) 1963. године и то је био ласер мале снаге који је радио у континуалном режиму [5]. Овакви ласери могу радити и у континуалном и у импулсном режиму. Појавом импулсног угљендиоксидног ласера типа ТЕА (*Transversely Excited Atmospheric* - попречно електрично побуђивање угљендиоксидног гаса на атмосферском притиску), 1970. године добијен је снажан импулсни извор који зрачи у средњој инфрацрвеној области електромагнетног спектра ( $\lambda=10,6 \mu\text{m}$ ) [6]. Данас у пракси постоји више типова импулсних угљендиоксидних ласера, као што су нпр. проточни и затворени.

Један од великих проблема, који се јављају код конструисања гасних ласера са уздужним електронским пражњењем, је услов да притисак гаса у цеви мора бити веома низак. Међутим, код ТЕА ласера могуће је постићи пражњење на атмосферском притиску применом попречног електричног пражњења.

Рад ласера се заснива на постојању инверзне насељености између релевантних вибрационо-ротационих нивоа основног електронског стања угљендиоксидних молекула, као и на феномену постојања појачања зрачења у систему.

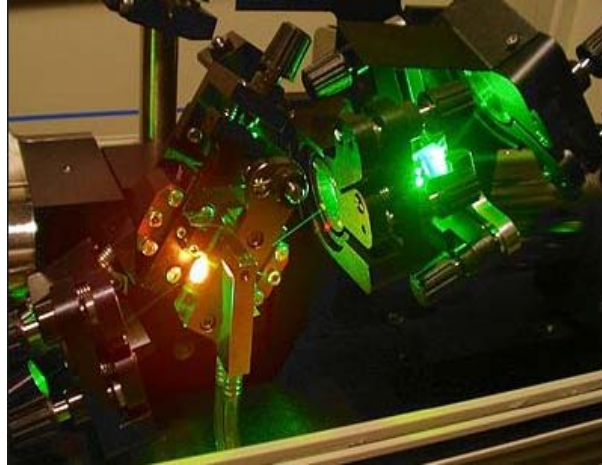
Настанак инверзне насељености у угљендиоксидном гасу је уско повезан са интеракцијама: електрон-угљендиоксид као и електрон-азот, па је у оба случаја интеракција условљена кинетиком електрона. У првом случају, инверзија је резултат директног електронског побуђивања, док је у другом, резултат селективног преноса вибрационе енергије са побуђеног азота на  $\text{CO}_2$  ( $00^0_0$ ) молекула. Строго узевши, у гасним смешама у којима је присутан азот, инверзија је

резултат не само процеса селективног преноса вибрационе енергије  $N_2^* \rightarrow CO_2$  ( $00^0_0$ ) већ и процеса директног електронског побуђивања угљендиоксидног молекула [7, 8].

### 2.1.5 Фемтосекундни титан-сафирни ласер

Развој ласерске технике у току предходне две деценије обележила је појава фемтосекундних ласерских система, чија употреба је омогућила боље разумевање фундаменталних процеса у физици, хемији, биологији, итд. Ахмед Зеваил (*Ahmed Zewail*) је добио Нобелову награду за хемију 1999. године јер је показао да је могуће помоћу фемтосекундне ласерске технике посматрати динамику кретања молекула за време хемијских реакција [9]. У току израде ове докторске дисертације указала се јединствена прилика, што је и искоришћено, да се испита дејство фемтосекундног титан-сафирног ласерског зрачења велике снаге на бакарну мету.

Титан-сафирни ласер ( $Ti:Al_2O_3$ ) је чврстотелни ласер чије су две најважније особине могућност подешавања таласне дужине емитованог зрачења (могу емитовати зрачење од црвене до блиско инфрацрвене светлости, у опсегу од 650 до 1100 nm) и способност генерисања ултракратких импулса (фемтосекундни временски домен) [10]. Титан-сафир је активни медијум ласеровања и представља кристал сафира ( $Al_2O_3$ ) допиран јонима титана. Овај тип ласера се обично пумпа другим ласером (слика 2.4) таласне дужине од 514 до 532 nm и у ту сврху се најчешће користе други хармоник Nd:YAG, Nd:YLF или Nd:YVO ласера (527 - 532 nm) или аргон-јон ласери (514,5 nm). Титан-сафирни ласери су најефикаснији на таласним дужинама око 800 nm.



**Слика 2.4** Део титан сафирног ласера. Титан сафирни кристал је извор јаке црвене светлости са леве стране, зелена светлост потиче од пумпајућег ласера.

Укратко, ултракратки ласерски импулси при интеракцији са материјалима по правилу имају умањене топлотне ефекте у односу на дуге ласерске импулсе, што омогућава прецизну ласерску модификацију материјала. Поред овог механизма аблације, код дејства фемтосекундних импулса високог интензитета може бити присутна и електростатичка аблација [11]. Овај феномен, повезан са дејством интензивног ласерског зрачења на материјал мете, омогућава раздвајање наелектрисања (ако апсорбована енергија превазилази Фермијеву енергију), па електрони могу напустити површину. Електрично поље које настаје услед раздвајања наелектрисања повлачи јоне изван површине и на тај начин долази до дезинтеграције мете.

## **2.2 Интеракција ласерског зрачења са површином чврстог тела**

Теоријска истраживања интеракције ласерског зрачења са материјом започела су непосредно после појаве првих ласера, а посебно су интензивирани у последњих 20–ак година. Такође, бројни експерименти вршени су у циљу провере неких теоријских модела, или из разлога конкретне технолошке примене. Прву примену ласери су нашли у машинској индустрији док је данас њихова примена бројна и

разноврсна, примењују се у оптичкој индустрији, електроници, хирургији, војном комплексу као и у многим другим областима.

Различити физичкохемијски процеси карактеришу интеракцију ласерског зрачења са материјом у чврстом, течном или гасовитом стању. Како се ова теза односи на интеракцију ласерског зрачења са металном површином, укратко ће бити описани физичкохемијски процеси који су важни за овај тип интеракције.

Интеракција ласерског зрачења и металне мете зависи од карактеристика извора ласерског зрачења (енергија ласерског импулса, таласна дужина зрачења, временска дужина импулса) од структурних, оптичких и термодинамичких особина мете, од начина фокусирања као и од врсте и притиска околног гаса [12]. Густина упадне снаге ласерског зрачења (или интензитет) изражава се у јединицама  $W\text{ cm}^{-2}$ . Количина енергије коју апсорбује мета често у великој мери зависи и од стања саме површине, нпр. храповости површине, присуства оксида, нечистоћа и дефеката (пора, пукотина, жљебова).

У зависности од вредности интензитета ласерског снопа, на површини чврсте мете се одигравају различити физичкохемијски процеси [13]. При вредностима мањим од  $10^5\text{ W cm}^{-2}$  преовладавају процеси оптичког побуђивања система електрона чврстог тела: међузонски и прелази електрона унутар зона, плазмене осцилације, појава екситона. Топлотно деловање зрачења за овај интервал интензитета изазива пораст температуре мете реда десетине степени, те се као ефекат занемарује. У области ниских интензитета ласерско зрачење се углавном користи при проучавању оптичких особина чврстог тела [14].

За област интензитета зрачења од  $10^5\text{ W cm}^{-2}$  до  $10^7\text{ W cm}^{-2}$  електрони чврстог тела достижу висок ниво побуђивања. Температура површине се при тим енергијама повећа на стотине степени (до температуре топљења и испаравања неких материјала). При овако јаком енергетском побуђењу, коме су изложене честице на површини, наступа и десорпција – процес удаљавања адсорбованих честица са површине.

При високим интензитетима зрачења, већим од  $10^7\text{ W cm}^{-2}$  до  $10^8\text{ W cm}^{-2}$ , а то су интензитети који су коришћени током израде ове докторске тезе, енергија кванта светлости коју апсорбује чврсто тело за време интеракције може да превазиђе енергију везе атома у телу и енергију јонизације. Када је густина снаге

ласерског снопа довољно велика, испред мете долази до оптичког пробоја у гасу кроз који се зрачење простире, или у пари сачињеној од материјала мете, односно индукује се плазма. Потребне су високе вредности интензитета зрачења да би за време трајања ласерског импулса дошло до пробоја у гасу. Зрачење угљендиоксидног ласера може изазвати пробој у ваздуху при вредностима густине снаге  $I_p = 10^8 - 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$ , зависно од експерименталних услова. Међутим, у присуству металне мете, вредност прага пробоја ваздуха је значајно нижа  $I_p = 10^7 - 10^8 \text{ W cm}^{-2}$ . Опажени ефекат је добио назив: оптички пробој ниског прага у гасу у близини чврсте мете [15].

### 2.3 Апсорпција ласерског зрачења у металима

Током деловања ласерског снопа на површину чврстог тела део његове енергије се рефлектује, а део апсорбује. Апсорптивност ( $A$ ) се дефинише као однос апсорбованог и укупног упадног зрачења, док рефлективност ( $R$ ) представља однос рефлектованог и укупног упадног зрачења. Када су у питању непровидни материјали (за дату таласну дужину ласера), важи однос  $A + R = 1$ . Приликом интеракције ласерског зрачења са металима, електромагнетно зрачење се трансформише у топлотну енергију унутар метала. Количина трансформисане енергије одређена је механизмима апсорпције зрачења у металу. Енергија ласерског зрачења се апсорбује у површинском слоју где може изазвати хемијске, морфолошке и структурне промене. Апсорпција ласерског зрачења у металу зависи од бројних параметара, како самог зрачења тако и метала који апсорбује.

Удео упадне светлости који се рефлектује од површине зависи од поларизације и угла упадне светлости  $\theta_i$  као и од индекса преламања средине  $n_1$  и индекса преламања материјала  $n_2$ . Када светлост пада на мету под нормалним углом, рефлективност је дата односом:

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (2.1)$$

Рефлективност материјала зависи од таласне дужине светлосног извора кроз дисперзиону релацију његовог индекса преламања. Већина метала показује

високу рефлективност тј. ниску апсорптивност електромагнетног зрачења. Количина апсорбоване енергије зависи од оптичких и термичких особина материјала, а код метала количина апсорбоване енергије опада са порастом таласне дужине ласерског зрачења од инфрацрвеног ка ултраљубичастом делу спектра.

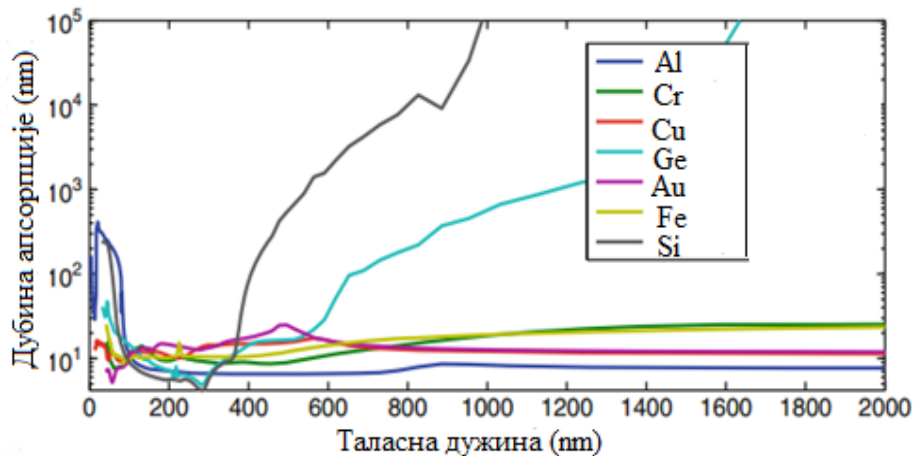
За случај када се мета озрачује под правим углом, рефлективност метала у блиској ултраљубичастој и видљивој области је типично између 0,4 и 0,95 док је у инфрацрвеној области између 0,9 и 0,99 [16]. Поред овога, рефлективност материјала зависи и од његове температуре преко промене диелектричне константе, структуре проводних трака, плазмене фреквенције и фазног стања материјала [17]. Осим рефлективности и коефицијент апсорпције  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) одређује који се део енергије ласерског зрачења апсорбује у материјалу мете. У општем случају  $\alpha$  је функција таласне дужине и температуре, али ако се узме да је  $\alpha$  константно, интензитет апсорбованог зрачења опада експоненцијално са дужином сагласно Ламбер-Беровом (*Lambert-Beer*) закону:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (2.2)$$

где је  $I$  интензитет апсорбоване светлости,  $I_0$  почетни интензитет светлости,  $\alpha$  апсорпциони коефицијент,  $z$  дубина продирања.

Коефицијент апсорпције одређује дубину продирања ласерског снопа у материјал мете. По дефиницији, дубина апсорпције ласерског снопа је обрнуто сразмерна апсорпционом коефицијенту,  $\delta = 1/\alpha$  и представља дубину на којој интензитет апсорбоване светлости опадне на  $1/e$  од вредности интензитета на површини.



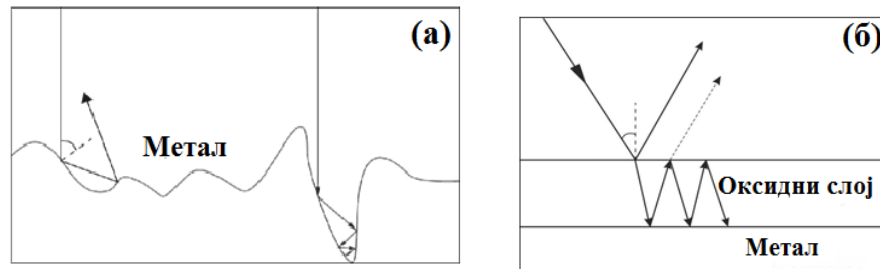


**Слика 2.5** Оптичка дубина апсорпције ласерског зрачења у различитим материјалима у зависности од таласне дужине зрачења [18].

На слици 2.5 је приказана зависност дубине продирања ласерског зрачења за различите метале и полупроводнике у зависности од таласне дужине ласерског зрачења. Може се видети да када је упадно зрачење у инфрацрвеној области ( $\lambda=10,6 \mu\text{m}$ , таласна дужина типично коришћена у нашим експериментима) дубина продирања за метале износи око 10 nm што омогућава локалну модификацију површине материјала без промена највећег дела материјала.

#### 2.4 Утицај стања површине мете на апсорптивност ласерског зрачења

Апсорпција ласерског зрачења поред осталог, зависи и од физичких особина површине метала. Површина метала није савршено равна и одликује је одређена храпавост или грубост која одређује оптичке особине. Површинска грубост је конвенционално дефинисана као разлика у висинама испупчења највише и најниже тачке на металној површини изнад референтне равни у металу [19]. Удубљења која постоје на површини могу “заробити” светлост, као што се види на слици 2.6 (а) и на тај начин знатно повећати апсорпцију упадног зрачења.



**Слика 2.6** Утицај храпавости површине (а) и формирања оксидних слојева (б) на повећање апсорпције [20].

На површини метала се веома често формира један или више оксидних слојева који показују сасвим другачије оптичке особине од самог метала и такође могу повећати апсорптивност и то на два начина, директном апсорпцијом упадног зрачења у оксидном слоју или вишеструком рефлексијом унутар њега као што се види на слици 2.6 (б) [20]. Коначно, контаминација површине метала нечистоћама какве су нпр. уље или честице прашине такође могу битно променити апсорпциони потенцијал метала.

## 2.5 Загревање мете ласерским зрачењем

Када ласерски импулс погоди мету започиње серија узастопних сложених процеса. Мета апсорбује мањи део енергије упадног ласерског зрачења што доводи до микроскопских и макроскопских промена на мети. Пречник снопа на месту интеракције је одређен таласном дужином, интезитетском расподелом снопа и параметрима фокусирајуће оптике (сочива).

У металима, ласерско зрачење првенствено интерагује са слободним или везаним електронима из валентне и проводне зоне јер се ради о наелектрисаним честицама. Процес при којем електрон апсорбује фотон познат је као *инверзно закочно зрачење* (ИЗЗ) [4]. Електрони се убрзавају под утицајем електричне компоненте електромагнетног зрачења и путем судара долази до преноса енергије до кристалне решетке. Конверзија енергије ласерског зрачења одвија се преко судара између електрона, фонона решетке, јонизованих нечистоћа и структурних дефеката решетке. Преносом енергије кроз метал, долази до загревања и повећања температуре које може довести до промене количине апсорбованог зрачења јер

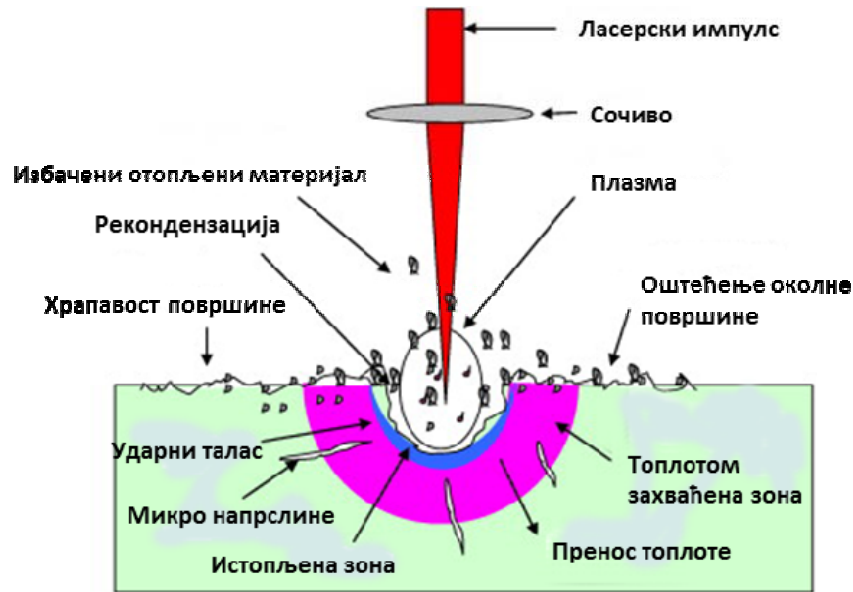
додатна кинетичка енергија електрона и атома решетке у металу може утицати на фреквенцију судара [21].

Због велике разлике у масама јона и електрона, температура решетке спорије расте, па се може сматрати за кратки временски интервал непромењеном. Повећање енергије фононског система може да наступи при непосредном фотон – фонон међуделовању и кроз релаксацију побуђених електрона. Процењује се да изједначавање температуре електронског гаса наступа за време  $10^{-14} - 10^{-13}$ s, а процес предавања енергије од електрона јонима, тј. време потребно за изједначавање температуре електронског гаса и решетке око  $10^{-11}$ s.

## **2.6 Наносекундни режим интеракције ласерског зрачења са метом**

Време за које се енергија предаје електронима одређена је трајањем ласерског импулса. Дугим се сматрају импулси чије је трајање много дуже од било којег процеса релаксације у систему. Ово је случај са импулсима наносекундног домена које емитује ТЕА  $\text{CO}_2$  ласер који је и употребљен у тези. Како се сви процеси релаксације одвијају много брже него што траје импулс, цео систем се током интеракције налази у равнотежном стању [22].

На слици 2.7. шематски је приказана интеракција наносекундног ласера са чврстом метом. Апсорбована енергија ласерског импулса се претвара у топлоту која захвата зону већу од озрачене. Након тога може уследити читав низ сложених процеса: топљење, испаравање, избацивање атома, јона и молекула, стварање плазме, експанзија плазме, стварање ударних таласа, формирање честица и других. Ако се изнад површине мете формира плазма она ће интераговати са упадним ласерским импулсом смањујући тако количину енергије која стиже до површине мете (процес познат као заклањање плазмом).



**Слика 2.7** Шематски приказ интеракције наносекундног ласера са чврстом метом [23].

Када ласерски импулси трају дуже од времена загревања решетке, термализација између електронског подсистема и решетке се одвија током импулса. Тада електроне и решетку карактерише иста температура. У наносекундном режиму апсорбована енергија прво загрева површину мете до тачке топљења и затим до температуре испаравања. Код метала је потребна много већа енергија за испаравање него за топљење [24].

Величина ефекта који ће наносекундно ласерско зрачење изазвати на површини испитиване мете/метала, одређује количина упадног зрачења која је апсорбована од стране материјала. У току интеракције загревање унутрашњости мете је последица топлотне проводљивости, а величина којом се процењује даље преношење енергије кроз мету је дубина топлотног продирања, HAZ (heat affected zone - зона топлотног дејства), коју одређују трајање импулса и топлотна дифузивност материјала. HAZ се одређује преко следеће формуле:

$$l_{th} \approx \sqrt{D \cdot t} \quad (2.3)$$

где је  $l_{th}$  дужина термалне дифузије,  $t$  дужина трајања импулса а  $D$  коефицијент термалне дифузије. Вредност коефицијента термалне дифузије се добија из израза:

$$D = k \cdot C_i^{-1} \quad (2.4)$$

где је  $C_i$  топлотни капацитет, а  $k$  Болцманова (*Boltzmann*) константа. За већину метала коефицијент термалне дифузије има вредности у опсегу 0,1 – 1  $\text{cm}^2/\text{s}$  што значи да топлотни талас путује око 0,1 – 1  $\mu\text{m}$  кад је дужина импулса 10 ns. С обзиром да су дужине термалне дифузије много мање од димензија ласерског снопа, термална дифузија се углавном своди на једнодимензионални проток топлоте, нормалан на површину [22].

### 2.6.1 Пораст температуре површине мете

Када се ласерско зрачење апсорбује на површини мете, енергија фотона се трансформише у топлоту и температура расте што доводи до топљења и испаравања мете. Истовремено се одвија и трансфер топлоте у унутрашњост мете и повећава се дебљина загрејаног слоја. За веома мали број случајева је измерена температура са тачношћу од неколико степени. Најчешће се температуре могу само израчунати, при чему се карактеристике термички активираних процеса квалитативно и квантитативно анализирају на основу температуре [24]. Промена температуре површине металне мете изазвана дејством зрачења наносекундног ласера може се добити решавањем једнодимензионе једначине за топлотну проводљивост. При нормалном озрачивању ласерским снопом интензитета  $I_0$  промена температуре површине је:

$$\Delta T \approx \frac{(1-R)I_0\tau}{\rho C\sqrt{2D\tau}} \quad (2.5)$$

где је рефлективност означена са  $R$ , интензитет ласерског зрачења са  $I_0$ , специфични топлотни капацитет са  $C$ , густина материјала мете са  $\rho$ , дужина трајања ласерског импулса  $\tau$  и коефицијент термалне дифузије са  $D$ .

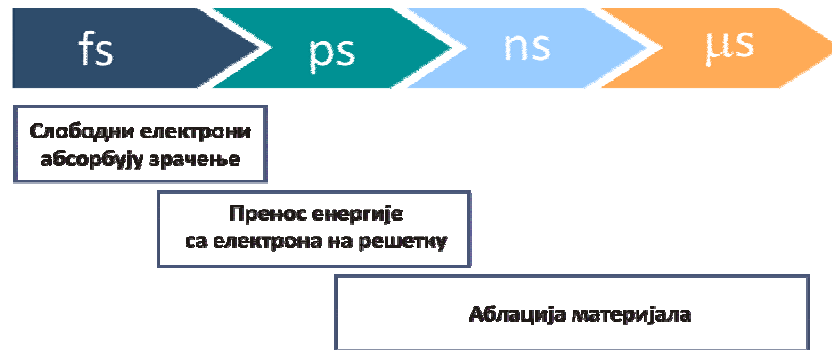
## 2.7 Фемтосекундни режим интеракције ласерског зрачења са метом

У току интеракције ултра – кратких ласерских импулса са металним метама енергију највећим делом апсорбују слободни електрони путем инверзног закочног

зрачења. Ово доводи до прелазног неравнотежног стања које може да се опише различитим температурама електрона и решетке. Значајан део термалне енергије електрони преносе на решетку. У овом случају електрони се хладе путем размене енергије са решетком и електронским провођењем топлоте, које је минимално. Пренос енергије је веома брз и одвија се на пикосекундној временској скали [25]. Предности модификације фемтосекундним ласерима су одсуство течне фазе и поновљивост резултата.

Из једначине 2.3 произилази да се са смањењем дужине трајања ласерског импулса смањује дужина топлотне дифузије и за импулсе из фемтосекундног временског домена она може постати једнака или мања од оптичке дубине продирања што доводи до драматичнијих промена на површини при интеракцији са оваквим типом ласерског зрачења.

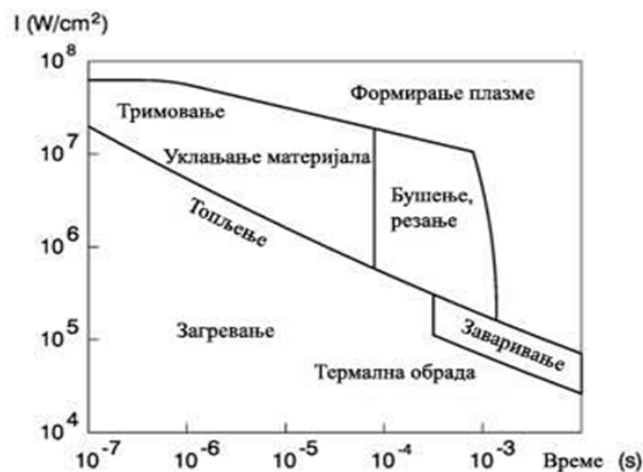
У зависности од интензитета ласерског зрачења могу се разликовати три оперативна режима рада фемтосекундног ласера, низак ( $I \sim 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$ ), висок ( $I \sim 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$ ), и ултра висок ( $I \sim 10^{19} \text{ W cm}^{-2}$ ) режим рада. У сва три режима постоји аблација мете али је фракциона јонизација веома ниска у првом режиму, док у другом и трећем она достиже ниво од  $\sim 95 - 100\%$ . Почетни корак аблације у сва три режима је апсорпција ласерског зрачења од стране слободних електрона. Ово је праћено термализацијом електронског подсистема који је функција коришћеног ласерског флуенса и интензитета и реда је величине неколико пикосекунди [26]. Електрони преносе енергију на кристалну решетку, али се тај процес одвија на временској скали која је већа од трајања самог импулса, слика 2.8. Топлотна проводљивост је ограничена што доводи до стварања прегрејаног слоја димензија озрачене запремине. Ово коначно доводи до аблације у оквиру добро дефинисане области са минимализованим термалним и механичким оштећењима околине.



Слика 2.8 Временска скала интеракције фемтосекундног ласерског зрачења са металном метом.

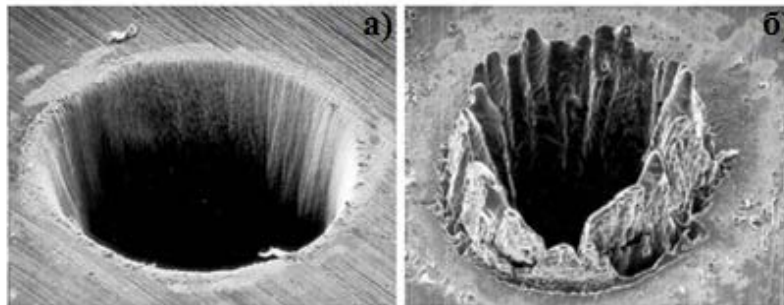
## 2.8 Морфолошке промене на мети

Ласери пружају могућност да се велика количина енергије усмери на ограничен регион мете како би се постигла жељена модификација материјала. Области значајне за процесирање површина које настају при интеракцији ласерског снопа са чврстом метом приказане су на слици 2.9.



Слика 2.9 Шематски приказ процеса који се одигравају на површини чврсте мете у зависности од дужине трајања ласерског импулса и интензитета ласерског зрачења [13].

Анализа морфолошких промена представља разматрање стања површине мете након озрачивања ласерским зрачењем. Промене на површини мете услед дејства ласерског зрачења зависе од карактеристика ласерског снопа, броја акумулираних импулса, оптичких и термофизичких особина материјала и експерименталних услова озрачивања [27]. Различите форме кратера који се добијају у зависности од дужине трајања ласерског импулса приказани су на слици 2.10. Приликом интеракције ласерског зрачења ниске густине енергије и са малим бројем импулса на површини метала, углавном остаје траг који одговара попречном пресеку примењеног снопа ласерског зрачења. Међутим, са повећањем броја импулса или са великом густином енергије долази до формирања кратера различитих облика и дубина.



**Слика 2.10** Кратери настали дејством зрачења (а) фемтосекундног и (б) наносекундног ласера на површину челика [28].

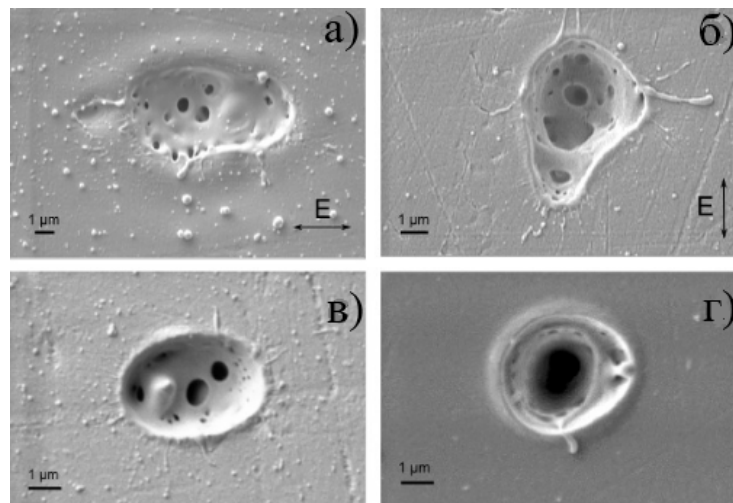
Анализа кратера који настају на металима (Al, Ti и Cu) дејством наносекундног ласерског зрачења показала су да површина и дубина кратера расту скоро логаритамски са порастом ласерског флуенса<sup>1</sup> и то највише код Al, док са порастом таласне дужине ласерског зрачења услед смањене апсорптивности долази до опадања површине и дубине кратера. Сам праг појаве кратера је мањи код Al и Ti у односу на Cu, што се објашњава мањом топлотном проводљивошћу код ових материјала тако да омогућава локализацију енергије побуђивања у мањој запремини [29]. Такође, облик и дубина кратера веома су зависни од поларизованости ласерског зрачења [30], како се може видети на слици 2.11. Кратери су издужени дуж главне осе вектора поларизације и ова

<sup>1</sup> Флуенс је густина енергије ласерског импулса. Јединица за флуенс је  $J\ cm^{-2}$ .



особина има велики значај за микро обраду материјала. Ови ефекти се могу минимизирати употребом циркуларно поларизоване светлости [31].

Ако се приликом интеракције ласерског зрачења са метом генерише плазма, она може значајно утицати на интензитет којим ће зрачење деловати на површину и самим тим на формирање кратера. Интеракција упадног ласерског зрачења и плазме присутна је код наносекундног и пикосекундног зрачења док код аблације фемтосекундним зрачењем та интеракција изостаје.



**Слика 2.11** СЕМ снимци кратера који су настају на поли-метил метакрилату након озрачивања једним импулсом фемтосекундног титан-сафирног ласера различите поларизованости: а) линеарна  $p$  поларизација б) линеарна  $s$  поларизација в) елиптична поларизација г) циркуларна поларизованост [31].

### 2.8.1 **Формирање површинских структура**

Формирање нове површине је увек енергијски нефаворизовано, тј. површинска енергија,  $\gamma$ , увек има позитивну вредност. Свако тело тежи смањењу слободне површине и ако нема ефеката других сила појединачно тело покушаће да буде сферног облика. Кристали ће се такође формирати ка облику који има најмању површинску енергију али углавном немају сферни облик. Кристали заузимају различите кристалне облике који зависе од типа решетке.

Постоји неколико механизма формирања структура у течности и њиховог преласка у чврсту фазу очвршћавањем: хидродинамичко распршивање, настанак капиларних таласа и периодичне површинске структуре.

### 2.8.2 Хидродинамичко распршивање

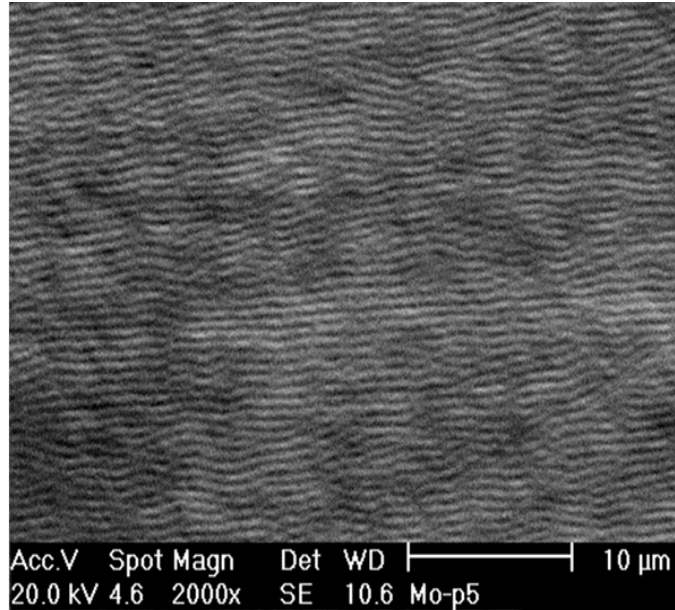
Ласерско зрачење у кратком временском интервалу доводи до интензивног топљења површине и том приликом се формирају капи које се избацују са површине мете. Кретање капи од површине је конкурентно хлађењу и поновном очвршћавању материјала мете. Ако се хлађење и очвршћавање одвијају брже од удаљавања капи долази до стварања “чврстог” врата (слика 2.12) и кап бива заробљена [32]. Формирање оваквих структура посебно је изражено код деловања наносекундног ласерског зрачења на металне и полимерне површине.



Слика 2.12 СЕМ фотографија ближе периферије легуре Тl-6-4 после деловања 10 импулса наносекундног ХеСl ласерског зрачења [32].

### 2.8.3 Ласерски изазване површинске периодичне структуре

Приликом озрачивања метала и полупроводника ласерским зрачењем чија густина енергије је блиска прагу оштећења, на површини мете често долази до формирања структура у облику паралелних таласа који се понављају у периодама који одговарају таласној дужини упадног зрачења (слика 2.13). Ове структуре се означавају термином ласерски изазване површинске периодичне структуре, *ППС* (*Laser Induced Periodic Surface Structures*).



**Слика 2.13** СЕМ микрофотографија ласерски индукованих ППС на молибдену насталих деловањем фемтосекундног титан-сафирног ласера [33].

Код метала је оријентација таласа увек нормална на правац линеарне поларизације ласерског снопа док у случају циркуларне поларизације појава таласа изостаје. Важан услов за појаву ласерски индукованих ППС је храпавост површине која омогућава расејање упадног снопа тако да поларизована светлост нормална на површину може да иницира електронске осцилације [34].

## 2.9 Методе карактеризације површине

### 2.9.1 Сканирајућа електронска микроскопија (СЕМ )

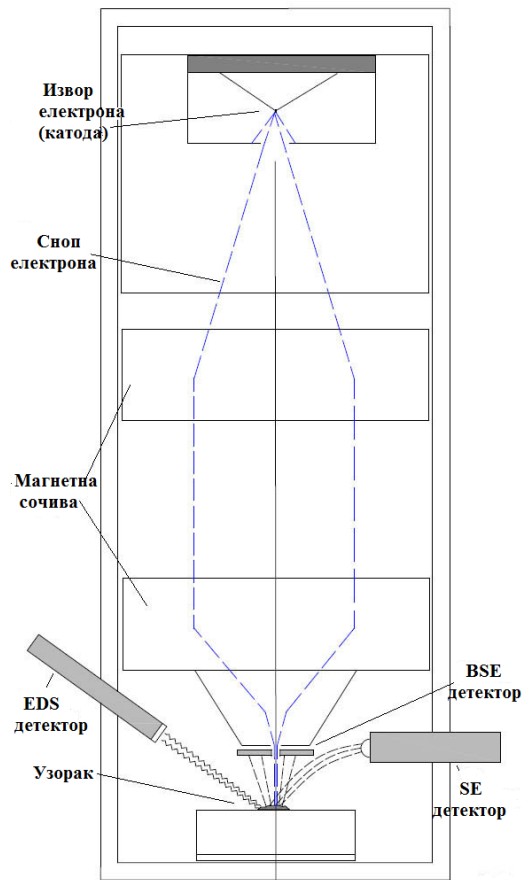
Сканирајући електронски микроскоп служи за формирање увећане слике објекта дифракцијом високоенергетских електрона и припада скупу инструмената који се користе за проучавање особина површине материјала на микроскопском и атомском нивоу [35]. Повећањем енергије електрона њихова Де Брољијева (*Louis de Broglie*) таласна дужина може постати знатно мања од таласне дужине видљиве светлости, тако да се овом врстом микроскопа могу посматрати објекти чија је величина далеко испод границе видљивости оптичким микроскопом. Ред величине увећања оптичког микроскопа је  $10^3$  а електронског  $10^6$  пута [36].

Фокусирани снап електрона при интеракцији са материјалом узорка изазива екситацију и емисију зрачења и честица. Емитовано електромагнетно зрачење и избачени електрони сакупљају се и зависно од врсте детектора дају информације о узорку. Слика узорка се може формирати од рефлектованих упадних електрона или од секундарних електрона. Сканирајући електронски микроскоп поседује програмирано померање електронског снопа (сканирање) тако да се током процеса формирања слике посматра одређена површина објекта.

Секундарни електрони настају при нееластичној интеракцији примарног снопа електрона са слабо везаним електронима у атомима узорка. Енергије са којима напуштају површину су мање од 50 eV и стога долазе са дубине до 5 nm. Слика формирана помоћу секундарних електрона представља праву слику површине и даје информације о топографији површине. Рефлектовани или повратно расејани електрони настају при еластичним сударима електрона са атомима узорка у једноструким или вишеструким расејањима. Енергије повратно расејаних електрона су блиске енергијама упадних електрона и могу да потичу са дубине 1-2  $\mu\text{m}$ . Слика формирана повратним расејаним електронима репрезентује донекле и састав узорка. Детектор се подеси тако да реагује на одређену таласну дужину одређеног елемента и добијена слика представља расподелу одговарајућег елемента по испитаној површини.

Шематски приказ компоненти сканирајућег електронског микроскопа дат је на слици 2.14. Анода привлачи и убрзава електроне који настају термоелектронском емисијом електрона са катоде (нит од волфрама). Електронски снап се фокусира системом сочива у спот малих димензија и сканира по површини помоћу сканирајућих прстенова. Секундарни електрони се воде на сцинтилациони детектор и даље у фотомултипликатор. Појачани електронски сигнал на екрану катодне цеви даје слику површине испитиваног узорка. Повратно расејани електрони се прикупљају на одговарајућем детектору и могу да се користе за упоређивање средњег атомског броја једног дела узорка у односу на други. Овај микроскоп може користити три основна типа детектора (слика 2.14): детектор секундарних електрона *SE (Secondary Electron)*, детектор повратног распршивања, *BSE (Back Scatter Electron)* и енергијско дисперзивни

детектор, *EDS (Energy Dispersive Spectrometer)*. Комора и колона електронског микроскопа за време рада налазе се под ниским притиском или у вакууму.



**Слика 2.14** Шематски приказ генерисања и фокусирања електронског снопа у колони сканирајућег микроскопа.

### 2.9.2 **Енергетски дисперзивна спектрометрија рендгенског зрачења**

Једна од метода електронске микроанализе помоћу које је могуће одређивање хемијског састава вишеккомпонентних узорака је енергијски дисперзивна спектрометрија рендгенског зрачења [37]. Обично се користи као допунска метода уз *SEM*. Принцип методе се заснива на побуђивању атома у чврстом узорку услед интеракције са извором високоенергетских наелектрисаних честица (електрона). Карактеризација је могућа захваљујући чињеници да атоми сваког елемента имају јединствену структуру и спектар рендгенског зрачења. Бомбардовањем узорка

високоенергетским снопом долази до побуђивања и избацивања електрона из неког од унутрашњих енергетских нивоа при чему настаје упражњено место које се попуњава електроном из неког од виших енергетских нивоа. Приликом преласка електрона из вишег у нижи енергетски ниво, емитује се дискретна количина енергије која је једнака разлици у енергијама та два нивоа, односно X–фотон.

Анализа спектра побуђеног X-зрачења може да се врши енергијско дисперзивним, или таласно дисперзивним спектрометром. ЕДС је погодна за брзу квалитативну хемијску анализу, док се компјутерском обрадом података добијају и квантитативни подаци.

Интензитет X-зрачења се одређује бројањем фотона, уз тачност на нивоу статистичке грешке. Помоћу детектора енергија зрачење се конвертује у електрични сигнал, са амплитудом пропорционалном фотонској енергији. Резултујућа струја се појачава и одводи на вишеканални анализатор који даје хистограм енергија свих карактеристичних X–зрака доспелих на детектор. Најзаступљенији детектор је силицијум литијумски који је хлађен течним азотом.

### 2.9.3 Профилometriјска анализа

Профилometriја представља технику којом се мере варијације у висини површинских нерегуларности као што су избочине, удубљења или микропукотине објекта који се испитује. Макроскопски ове величине представљају храпавост [38]. За карактеризацију профила дефинишу се основни параметри храпавости који се употребљавају као мерило површинског одступања. Први корак анализе је израчунавање средње линије профила методом најмањих квадрата, тако да је попречна висина ( $y$  координата) профила једнака нули при промени  $x$  координате, израз:

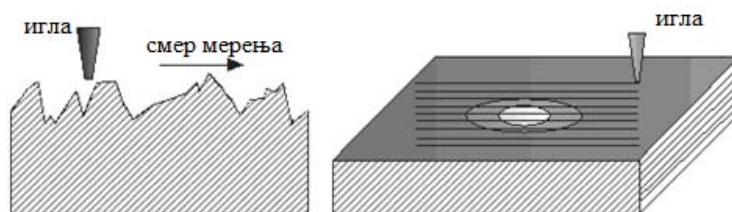
$$\int_0^L y(x) dx = 0 \quad (2.6)$$

Сва даља анализа заснива се на одступању од средње линије. Најпогоднији за употребу је параметар средња храпавост, који се дефинише као просечна апсолутна вредност одступања, и дат је изразом:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L y(x) dx \quad (2.7)$$

Инструменти који мере површинске профиле уобичајено се називају профилометри, и могу да буду механички профилометри са дијамантском иглом којом се остварује контакт са површином која се испитује и бесконтактни оптички профилометри који користе светлосне снопове и ефекте интерференције.

Принцип рада профилометра са дијамантском иглом приказан је на слици 2.15. У профилометру је дијамантска игла причвршћена за вертикални клизач, помоћу којег прелази лучно преко непокретног дела узорка постављеног на радно постоље. Подешавање висине игле у односу на радно постоље врши се помоћу микрометарског завртња. Сила на игли се подешава мануелно, при чему је њена допуштена вредност релативно ниска и рада је неколико  $mN$ . Примењена сила омогућава прелазак игле и преко веома меких површина без оштећења. Дијамантска игла профилометра прелазећи преко неравнина на површини, притиска пиезоелектрик који производи струјни импулс, пропорционалан величини неравнине на коју је игла наишла [39]. Резултат мерења је профил површине представљен као  $y(x)$ . Комбинацијом неколико мерења у паралелним правцима добија се тродимензионална топографија површине. Програмска опрема којом је снабдевен профилометар омогућава израчунавање различитих параметара хравости и анализу добијеног профила.



**Слика 2.15** Принцип рада профилометра и поступак скенирања површине.

Код бесконтактних профилометара принцип рада се заснива на интерференцији снопа светлости који се одбија од референтне површине и снопа који се одбија од испитиване површине. Затим се оба снопа усмеравају на камеру.

Ова метода је недеструктивна и све површинске карактеристике узорка остају очуване.

## **2.10 Ласерски индукована плазма на чврстим метама**

Када се зрачење високоенергетског импулног ласера фокусира на малу површину чврсте мете долази до локалног загревања и краткотрајног испаравања материјала. Велика концентрација фотона унутар мале површине на мети у кратком времену, у интеракцији са метом, избацује електроне из материјала. Услед наглог повишења температуре долази до топљења мете у танком површинском слоју и атоми и молекули излећу из мете. Електрони апсорбују преостале фотоне из ласерског снопа и додатно се убрзавају. Такви брзи електрони атомизирају и јонизују честице испареног материјала. Изнад узорка настаје густа и врућа плазма која се брзо шири у простор и хлади. Овако добијена плазма назива се ласерски индукована плазма. Праг формирања плазме код чврстих мета је обично много мањи него код пражњења у гасу.

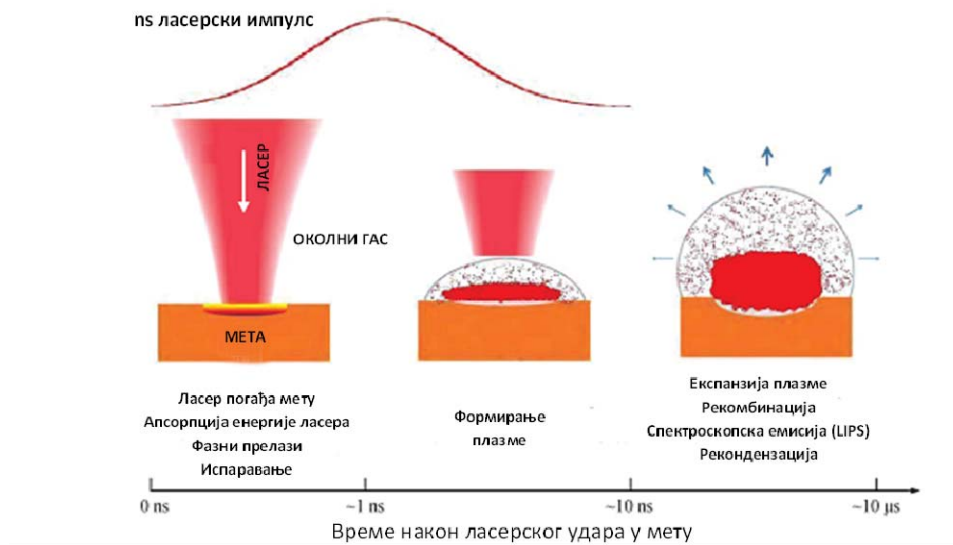
Механизми формирања и особине плазме веома зависе од дужине трајања ласерског импулса. Плазма произведена пикосекундним или фемтосекундним ласерским импулсима веома се разликује од плазме коју производе наносекундни ласерски импулси. Због кратког времена трајања код пикосекундних или фемтосекундних импулса не долази до додатног загревања плазме услед апсорпције ласерског зрачења, какав је случај код наносекундних импулса. Такође, запремина плазме коју производе импулси чије је трајање реда величине наносекунде је много већа него код краћих импулса. Као резултат додатног загревања плазме у овом случају плазма добија издужени облик у правцу упадног ласерског зрачења.

Процес генерисања ласерски индуковане плазме се састоји из два корака [40]:

- (1) Испаравање чврстог узорка и формирање плазме;
- (2) Ширење плазме у вакуум или у околни гас.



Количина испареног материјала и степен јонизације паре зависе од количине ласерске енергије коју је апсорбовала мета. У почетној фази испаравања главни извор јона и електрона је термојонска емисија са загрејане површине која се може описати Лангмир–Саха (*Langmuir–Saha*) једначином [41]. У случају наносекундног (или дужег) ласерског импулса пара ће интераговати са надолazeћим делом ласерског импулса и други механизам стварања јона постаје значајан. Делимично јонизована пара додатно се загрева апсорпцијом фотона приликом слободно-слободно електронских прелаза. Овај механизам познат је као инверзно закочно зрачење, ИЗЗ. За таласну дужину ласерског зрачења од  $10,6 \mu\text{m}$ , ИЗЗ може бити веома ефикасан процес и при ниским интензитетима ласерског зрачења [42]. Типичан временски оквир узастопних процеса који се одвијају након интеракције ласерског зрачења и мете приказан је на слици 2.16.



**Слика 2.16** Процеси стварања и еволуције плазме индуковане наносекундним ласерским импулсом приказани на временској скали [43].

Велика густина и температура паре и почетни слободни електрони присутни у њој омогућиће да пара ефикасно апсорбује део преостале енергије ласерског импулса што доводи до даље јонизације гаса. Пораст јонизације доводи до стварања плазме изнад површине мете. Плазма се шири у околни гас и интерагује са њим. Након завршетка ласерског импулса плазма наставља још извесно време да се шири у околни гас. Процеси релаксације који се у том

периоду одвијају у плазми, укључујући и спектралну емисију из плазме, чине основу методе спектроскопије ласерски индуковане плазме. На крају доћи ће до гашења плазме и рекондензације честица.

Генерисање плазме испред мете зависи од излазних параметара ласера као и карактеристика мете али и услова озрачивања (радног окружења, врсте околног гаса и притиска). Ласерски индукована плазма пружа информације о мети, али и о процесима у близини мете. Марпаунг (Marpaung) са сарадницима установио је постојање три различита мода ласерске плазме у зависности од притиска околног гаса [44]:

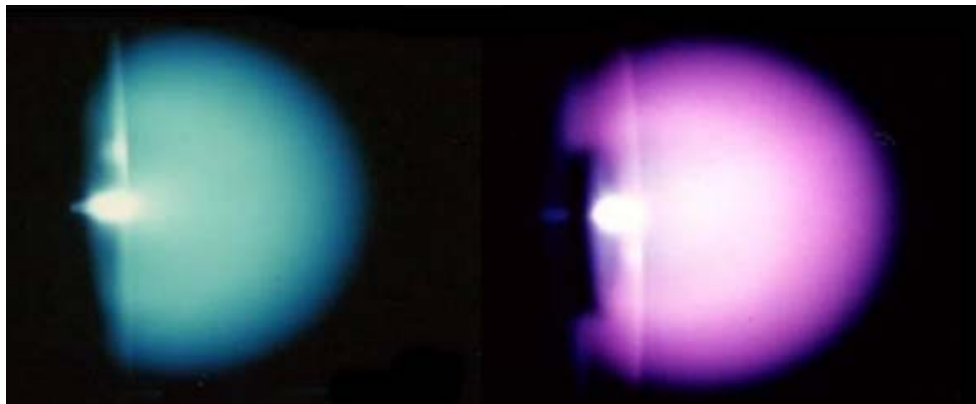
- На притисцима мањим од 25 mbar плазма се индукује директном интеракцијом ласерског зрачења са метом. Плазма настала пробојем у пари материјала мете ствара ударне таласе који се простиру у околни гас;
- У опсегу притиска 65 - 265 mbar, у ограниченој, малој области у близини мете, долази до пробоја у околном гасу. Ударни талас који ствара ова плазма избацује атоме са површине мете. Услед велике брзине коју добијају избачени атоми они производе нови ударни талас који се шири у околни гас;
- На притисцима већим од 400 mbar плазма се ствара оптичким пробојем у околном гасу. Ударни талас производи само овако настала гасна плазма. Иако се део енергије гасне плазме преноси на мету, мета се слабије загрева јер због ефекта заклањања не долази до директне интеракције ласерског зрачења са метом.

## **2.11 Ласерски индукована плазма као извор за атомску спектроскопију**

Ласерски индукована плазма представља широко коришћени емисиони извор за спектроскопију. Истраживања ласерски индуковане плазме стара су колико и сами ласери. Пионирски рад у ласерској атомској емисионој спектрохемијској анализи датира из 1962. године када су Бреш и Крос (*Brech, Cross*) [45] употребили рубински ласер за микроанализу.

Анализом емисије из плазме добијају се квалитативни и квантитативни подаци о елементима присутним у узорку. Због своје универзалности и једноставности, ласерски индукована плазма нашла је велику примену као метода спектрохемијске анализе у различитим областима: геологији, биохемији, археологији, мониторингу животне средине, праћењу индустријских процеса, анализи узорака у контаминираним или потенцијално опасним срединама (нпр. нуклеарним комплексима), свемирским истраживањима и многим другим.

У литератури се за ову аналитичку технику користе називи, спектроскопија ласерски индуковане плазме, ЛИПС (*Laser Induced Plasma Spectroscopy*) и спектроскопија ласерски индукованог пробоја, ЛИБС (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*). Често се скраћеница ЛИБС користи за означавање плазме створене на високом околном притиску (најчешће атмосферском), док се за плазму добијену на притисцима нижим од атмосферског користи назив спектроскопија плазме ласерски индукованог ударног таласа ЛИСПС (*Laser-Induced Shock-Wave Plasma Spectroscopy*), да би се нагласило да се плазма састоји од примарне и секундарне плазме као што се може видети на слици 2.17 (при чему секундарна плазма настаје као резултат ударног таласа током експанзије примарне плазме) [46].



**Слика 2.17** Фотографије плазме на мети од (а) бакра и (б) цинка настале дејством импулсног  $N_2$  ласерског зрачења на сниженом притиску ваздуха [46].

Уопштено, ЛИПС има извесне предности у односу на стандардне аналитичке спектрохемијске методе. Може се користити за анализу било које врсте узорака (чврстих, течних и гасовитих), најчешће без потребе за предходном

припремом узорка. Такође, маса узорка потребна за анализу је врло мала, а због минималног оштећења узорка приликом анализе метода се сматра скоро недеструктивном. Поред тога, метода је врло брза јер се процеси аблације и ексцитације практично одигравају у једном кораку. У односу на "традиционалне" спектрохемијске технике (индуктивно спрегнута плазма-атомска емисиона спектроскопија (ИСП-АЕС) или индуктивно спрегнута плазма-масена спектроскопија (ИСП-МС)), ЛИПС има и неке значајне недостатке. То су пре свега: тешкоће у обезбеђивању одговарајућих стандарда што иначе важи за све методе које анализирају чврсте узорке, релативно мала прецизност (обично 5 до 10%, у зависности од типа узорка, његове хомогености и ексцитационих особности ласера) као и нешто више границе детекције.

Механизам настајања ласерски индуковане плазме зависи од карактеристика ласерског зрачења и карактеристика мете. Анализа емисије из ласерски индуковане плазме слична је као и код других оптичко-емисионих спектроскопских метода. Међутим, због високе температуре електрона у ласерски индукованој плазми потребна је временски разложена детекција да би се повећала осетљивост. Другим речима, мора се узети у обзир да је, током интеракције ласерског зрачења са метом, електронска густина плазме врло висока, због чега спектре карактерише неспецифична, континуална емисија (услед електрон-јон интеракције тј. рекомбинације и закочног зрачења), на коју су суперпониране атомска и јонска емисија. Када започне хлађење плазме, интензитет континуалне емисије брзо опада и спектром доминирају атомске и јонске линије елемената присутних у узорку. У принципу, временски параметри (кашњење и време интеграције) у великој мери зависе од присутних елемената и матрице, па морају бити оптимизовани за сваки узорак посебно. У пракси, кашњење у опсегу од 1 до 3  $\mu\text{s}$  и време интеграције у опсегу од 1 до 10  $\mu\text{s}$  могу се сматрати уобичајеним условима [23].

## 2.12 Метална мета – бакар

### 2.12.1 Особине и примена бакра

Ова докторска дисертација се односи на проучавање бакра под дејством импулсног угљендиоксидног ласера. Проучавани су ефекти индуковане плазме као и морфолошке промене на површини бакра. Генерално, проучавање интеракције ТЕА СО<sub>2</sub> ласерског зрачења са бакром је слабо познато у литератури. Разлози су вишеструки, а преовлађујући је висока рефлективност бакра на таласној дужини зрачења овог ласера (10,6  $\mu\text{m}$ ).

Бакар је хемијски елемент чији је симбол Cu (лат. *cuprum*) атомски број 29 и атомска маса 63,54. Густина чистог бакра износи  $\rho = 8,93 \text{ g cm}^{-3}$ . Постоји 18 изотопских врста бакра, при чему су стабилна само два, <sup>63</sup>Cu и <sup>65</sup>Cu. Бакар је метал VIIIБ групе који је познат од давнина као састојак бронзе. Читав један период у људској историји познат је као бакарно доба. Заступљен је у земљиној кори у количини од 55 ppm у виду минерала: халкопирита, халкозина, куприта и других. Чист бакар је црвенкасто браон боје, релативно мек али врло жилав и растегљив метал који се може ваљати у танке лимове и извлачити у веома танке жице [47]. Неке најважније физичкохемијске особине бакра приказане су у табели 2.1.

Две најважније особине бакра које омогућавају његову широку примену су изузетно велика топлотна и електрична проводљивост. Бакар има највећу електричну проводљивост после злата и сребра. Одликује се високом корозионом постојаношћу и великом пластичношћу. Веома добро се легира са металима: калајем, цинком, никлом, алуминијумом и берилијумом, па је у примени и велики број легура бакра. Најпознатије легуре бакра су месинг (са цинком) и бронза (са калајем).

Због малих резерви и широко распрострањене употребе бакар спада у материјале од стратешког значаја. Захваљујући својим физичким и механичким карактеристикама (еластичност, савитљивост, висок степен термичке проводљивости) готово да не постоји ниједна индустријска област где чист бакар, или нека од његових легура, нема своју корисну примену. Најзаступљенији је у електронској индустрији за производњу проводника, далековода и генератора и у

индустрији телекомуникационих уређаја и рачунара. Оно што је веома важно, бакар је природни материјал који се може рециклирати неограничени број пута.

**Табела 2.1** Особине бакра

|                                         |                                            |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------|
| Фазно стање                             | Чврсто                                     |
| Густина                                 | $8920 \text{ kg m}^{-3}$                   |
| Густина у течном стању на тачки топљења | $8020 \text{ kg m}^{-3}$                   |
| Температура испаравања                  | $1357,6 \text{ K}$                         |
| Температура испаравања                  | $2840 \text{ K}$                           |
| Топлота топљења                         | $13,26 \text{ kJ mol}^{-1}$                |
| Топлота испаравања                      | $300,3 \text{ kJ mol}^{-1}$                |
| Моларни топлотни капацитет              | $24,44 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| Топлотна проводљивост                   | $401 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$       |
| Електрична отпорност                    | $16,78 \text{ n}\Omega \text{ m}^{-1}$     |

### **2.12.2 Утицај стања површине бакарне мете на апсорпцију ласерског зрачења**

Генерално, апсорптивност метала расте са опадањем таласне дужине упадног ласерског зрачења од инфрацрвеног до ултраљубичастог спектралног опсега. За таласну дужину од 10,6  $\mu\text{m}$ , која је типично коришћена у току израде ове дисертације, апсорптивност метала је веома мала – реда величине неколико процената до неколико десетих делова процента. На овој таласној дужини рефлективност мете од чистог бакра је 98%.

Истраживања су показала да је главни фактор који одређује апсорптивност бакра стање површине мете. Под идеалном површином подразумева се она површина на којој се решетка метала налази у атомском контакту са гасном фазом и не садржи апсорбоване примесе. Реалне мете ове услове не испуњавају. На металној мети увек постоје различити слојеви дефеката и нечистоћа. Најчешће су то оксидни слојеви различитих дебљина, адсорбоване честице воде и органских једињења, микродефекти састављени од металних честица основе и неметалних честица [48].

Најјаснија је улога формирања оксида на површини бакра. Показано је да наношење танких слојева бакарних оксида повећава апсорптивност бакарне мете. Тако нпр. слој бакар (II) оксида,  $\text{CuO}$  са малом количином бакар (I) оксида,  $\text{Cu}_2\text{O}$  повећава апсорптивност бакарне мете на 52-58% [49]. Један од начина за повећање апсорптивности бакра је наношење специјалних танких превлака црне боје. Обимни експерименти са више различитих метала ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ) и њихових легура изведени су са циљем да се испита најбољи састав, дебљина и степен храпавости ових превлака. Комбинација  $\text{Cu} - \text{Co} - \text{Ni}$  се показала најбољом јер повећава апсорптивност бакарне мете а истовремено се лако уклања [50].

Присуство корозије такође повећава апсорптивност бакарне мете за  $\text{CO}_2$  ласерско зрачење. Корозија се ствара хемијским третманом неорганским киселинама. Услед нагризања мете азотном киселином долази до појаве униформног слоја на површини мете и апсорпција инфрацрвеног зрачења је

знатно већа на неорганским компонентама које се налазе у кородираним слоју него на чистом металу [51].

Начин обраде површине одређује концентрацију дефеката на њој. Највећа је концентрација дефеката при механичком полирању мете које је примењивано за припрему мета у токи израде ове тезе.

### 2.13 Преглед литературе

Постоје одређене карактеристике спектроскопије ласерски индуковане плазме које је чине јединственом и супериорном у односу на друге аналитичке методе. Ове карактеристике су већ спомињане и у овој докторској тези, а наводи као "нема потребе за припремом узорка" су постали клише у научној литератури. Довољно је рећи да се ЛИПС-ом, у принципу, могу директно и истовремено детектовати све неутралне и јонске линије, свих атомских и молекулских врста, свих елемената присутних у било којој врсти узорка, укључујући и околну атмосферу, и то помоћу само једног ласерског импулса [52]. Мноштво различитих инструменталних и методолошких приступа када је у питању употреба ЛИПС-а за анализу материјала, али и примена у многим другим областима, резултирало је бројним објављеним радовима. У два новија прегледна чланка посвећена овој проблематици наводи се више од 1200 референци [52, 53]. Мноштво радова бави се специфичним аспектима ЛИПС-а као што су калибрација, матрикс ефекат, границе детекције, унапређење инструменталне технике или методологије, обрада података и другим.

Најчешће коришћени ласерски системи за ЛИПС су чврстотелни ласери (рубински [54, 55], Nd:YAG [56, 57], Ti:сафирни [58, 59]) или гасни ласери, N<sub>2</sub> [60] и ексцимерни [61, 62]. Много ређе коришћен је ТЕА СО<sub>2</sub> ласер. Ипак, постоји неколико примера где је плазма индукована дејством зрачења ТЕА СО<sub>2</sub> ласера на металну metu, успешно примењена за анализу челика, бронзе, цинка и титанијума [42, 44, 63, 64]. Висок коефицијент апсорпције који имају неки други материјали искоришћена је, на пример, за семи-квантитативне анализе хране, фармацеутских производа, узорака земљишта или стакла [65, 66, 67, 68].

Ласерски индукована плазма на бакру већ је проучавана употребом ексцимерног и Nd:YAG ласера [69]. Такође, испитиване су спектроскопске



особине и особине бакарне плазме у атмосфери неона [70]. Хафиз (*Hafiz*) и др. [71] су мерили време трајања плазме индуковане дејством Nd:YAG ласера на бакар као и њену електронску густину. У једном новијем раду [72] извршена је упоредна студија дијагностике бакарне плазме индуковане са три различите фреквенције Nd:YAG ласера (1064 nm, 532 nm и 355 nm).

Генерација плазме бакра под дејством импулсног TEA CO<sub>2</sub> ласера који ради у режиму интензитета од 30 - 110 MW cm<sup>-2</sup> релативно је тешко изводљива, и није забележена у литератури. Било је неких покушаја, али је бакарна плазма добијена само са високим интензитетом ласерског импулса (430 MW cm<sup>-2</sup>) на мети никла на коју је наносен слој/филм бакра [73]. Рад Хермана (*Hermann*) и др. [42] бави се поред осталог и теоријским прорачуном енергије TEA CO<sub>2</sub> ласерског импулса која је потребна за испаравање бакарне мете и индуковање плазме. Добијене су вредности далеко веће од прага за стварање плазме пробојем у околном гасу и то за све испитиване атмосфере (Ar, N<sub>2</sub> и He). Због тога је закључено да су енергије ласерског импулса од 100 до 200 mJ довољне само за уклањање нечистоћа са површине бакарне мете и тренутно индуковање плазме у околном гасу, без даљег испаравања узорка.

У литератури је доступан већи број радова у којима су испитиване морфолошке промене које настају на бакарној мети под дејством ласерског зрачења. У тим истраживањима најчешће су коришћени екцимерни [74, 75], Nd:YAG [74, 76, 77] и Ti:сафирни [78, 79] ласери, док су континуални и импулсни TEA CO<sub>2</sub> ласери [49, 50] много ређе коришћени. Међутим, интензитети ласерског зрачења у овим експериментима кретали су се од 10<sup>9</sup> до 10<sup>14</sup> W cm<sup>-2</sup> док је типичан интензитет ласера коришћен у овој дисертацији износио око 10<sup>8</sup> W cm<sup>-2</sup>. У литератури нема података о интеракцији тако малих интензитета TEA CO<sub>2</sub> ласерског зрачења са бакарном метом. Како је већ речено, разлог је велика рефлективност бакра за таласну дужину CO<sub>2</sub> ласера.

## **3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО**

---

### **3.1 Уводне напомене**

Интеракција ласерског зрачења са металном метом укључује бројне и сложене физичке, хемијске, механичке, термичке, оптичке и друге ефекте. Сви ови ефекти, у различитом степену, зависе од карактеристика ласерског импулса, особина мете, површине интеракције, као и од карактеристика средине у којој се врши озрачивање. Када употребљено зрачење има довољан интензитет, оно може изазвати не само морфолошке, структурне или хемијске промене на површини металне мете, већ и појаву плазме.

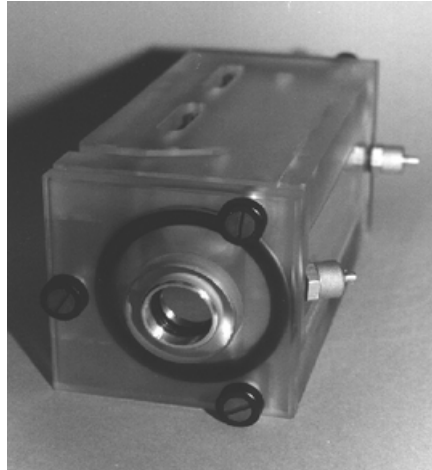
У овој тези, проучавана су два аспекта интеракције ласерског зрачења са бакарном метом: модификација површине бакра и индуковање плазме. Истраживања која су предмет ове тезе започета су постављањем сложене експерименталне апаратуре која је служила за озрачивање бакарне мете и проучавање ласерски индуковане плазме методом оптичке емисионе спектроскопије. Поред тога, коришћене су бројне методе за карактеризацију површине бакарне мете пре и након озрачивања.

### **3.2 Ласерски системи**

У току рада на овој докторској дисертацији испитивана је интеракција импулсног ласерског зрачења са бакарном метом. У том циљу, за потребе експеримената, коришћена су два типа импулсних ласера: (1) ТЕА CO<sub>2</sub> ласер чија дужина импулса је у наносекундном временском домену и (2) Ti:сафирни ласер чија дужина импулса је у фемтосекундном временском опсегу.

### 3.2.1 Угљендиоксидни ТЕА ласер

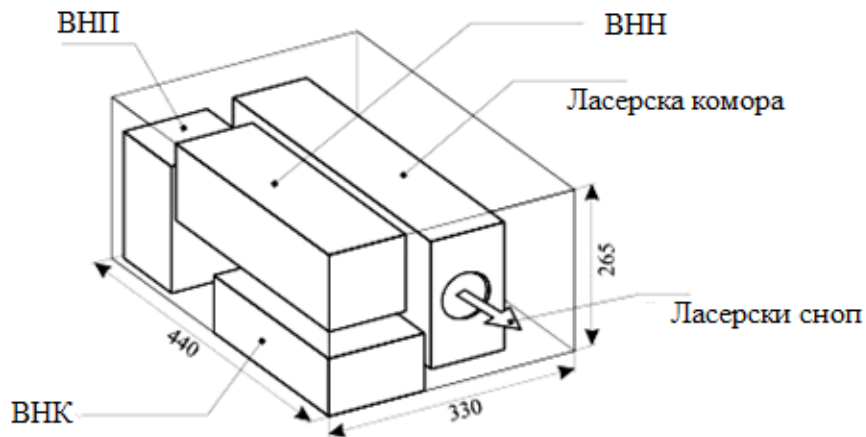
За највећи део експерименталних истраживања у овој тези коришћен је ТЕА угљендиоксидни ласер приказан на слици 3.1. Ласер представља компактни, ултраљубичасто предјонизовани гасни систем [80] чији принцип рада је детаљно објашњен у поглављу 2.1.4.



**Слика 3.1** Интегрална фотографија ТЕА  $\text{CO}_2$  ласера коришћеног у експериментима. Ласер је конструисан у институту Винча.

Блок шема ласера, коришћеног током експерименталног рада, приказана је на слици 3.2. Ласер се састоји од ласерске коморе која је повезана са гасним као и енергетским-електричним системом [81]. Енергетски систем обухвата високонапонске елементе: напајање (ВНН), прекидач (ВНП) и кондензаторску батерију (ВНК).

За успешан рад овог типа ласера потребно је остварити запремински-хомогено пражњење у простору између ласерских - специјално профилисаних електрода. У овом ласеру коришћен је специфичан тип електрода са Чанговим (*Chang*) профилем. Запремински - хомогено пражњење се остварује истовременом употребом предјонизатора, профилисаних електрода, као и избором параметара  $E/N$  ( $E$  је јачина електричног поља, а  $N$  је број гасних честица у јединици запремине). Са страна ласерске коморе постављен је ласерски резонатор недисперзивног типа чије су карактеристике дате у табели 3.1.



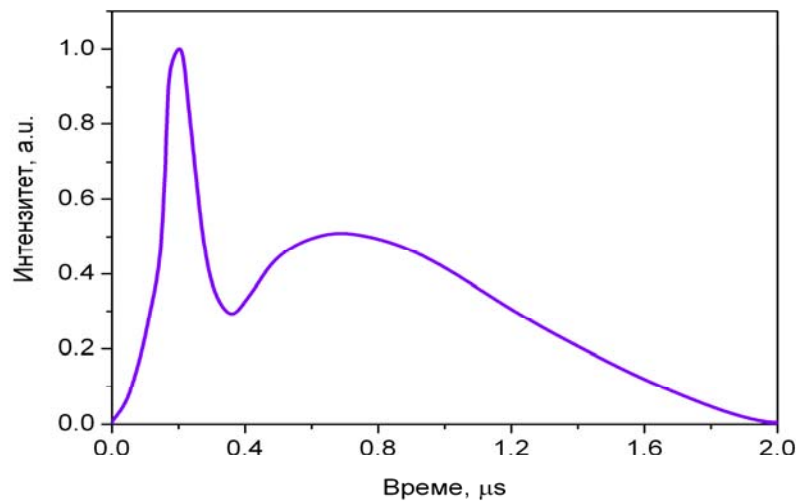
Слика 3.2 Шематски приказ импулсног ТЕА CO<sub>2</sub> ласера коришћеног у експерименту (димензије на слици су у милиметрима)

Табела 3.1 Карактеристике резонатора ТЕА CO<sub>2</sub> ласера.

|                   |                                                                         |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Тип резонатора    | Недисперзивни резонатор                                                 |
| Тотални рефлектор | Златно или бакарно огледало, рефлективност 100% на 10,6 $\mu\text{m}$   |
| Излазно огледало  | Германијум, радијус кривине 5m, рефлективност 85% на 10,6 $\mu\text{m}$ |
| Дужина резонатора | 22 cm                                                                   |
| Активна запремина | 17,5 cm x 1,0 cm x 0,8 cm;<br>( $V = 14 \text{ cm}^3$ )                 |

Савремени импулсни ТЕА CO<sub>2</sub> ласери углавном раде са тернарном CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/He смешом као што је случај са ласером коришћеним у изради ове тезе.

Азот у смеси побуђује релевантни  $(00^0_1)$  вибрационо-ротациони ниво угљендиоксида, путем селективног преноса енергије. Хелијум врши ефикасну депопулацију нижег вибрационог нивоа  $(01^1_0)$  угљендиоксидног молекула чиме увећава ефикасност система. Коришћена гасна смеша има утицај на временски облик ласерског импулса. На слици 3.3 приказан је временски облик ласерског импулса који је коришћен у изради докторске дисертације. Ласерски-оптички импулс, за  $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{He}$  гасну смешу састоји се од почетног максимума и „репа“. Реп импулса се приписује присуству азота у смеси. Такође, недостатак азота води до изостанка „репа“. Карактеристике ласерског импулса су следеће: ширина на половини максимума висине почетног „пика“, или *FWHM* (Full Width at Half Maximum) износи око 100 ns, док је дужина „репа“ импулса око 2  $\mu\text{s}$ . Процењена ласерска енергија испод почетног максимума је између 35 и 40 % од укупне израчене енергије ласерског импулса.



**Слика 3.3** Временски облик ТЕА  $\text{CO}_2$  ласерског импулса за састав гасне смеси  $\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He} = 1 : 1 : 4,6$ .

У табели 3.2 сумирани су релевантни излазни параметри ТЕА  $\text{CO}_2$  ласера, који су коришћени у процесу озрачивања бакарне мете.

**Табела 3.2** Излазни параметри ТЕА CO<sub>2</sub> ласера коришћеног у експерименту.

|                                            |                                                                                                    |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Гасна смеша                                | CO <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> : He                                                              |
| Садржај смеше                              | 1 : 1 : 4,6                                                                                        |
| Излазна енергија импулса                   | ≤ 150 mJ                                                                                           |
| FWHM                                       | ~ 100 ns                                                                                           |
| Тип импулса                                | Импулс са репом                                                                                    |
| Енергија почетног максимума                | ~ 37%                                                                                              |
| Импулсна снага <sup>а)</sup>               | ~ 400 kW                                                                                           |
| Модна структура <sup>б)</sup>              | Мултимодни излаз                                                                                   |
| Дивергенција ласерског снопа <sup>в)</sup> | ~ 10 mrad                                                                                          |
| Ласерски резонатор                         | Недисперзивни                                                                                      |
| Спектрални састав <sup>г)</sup>            | Једнолинијски режим<br>у <i>P</i> -грани 00 <sup>0</sup> 1 → 10 <sup>0</sup> 0<br>вибрационе траке |
| Учестаност импулса                         | ≤ 2 Hz                                                                                             |

а) Импулсна снага *P*, дефинисана је изразом  $P=E/FWHM$ ; *E* - представља енергију ласера садржану испод почетног максимума – пика, а FWHM полуширину тог максимума

б) Ласер даје високо мултимодни режим. Нефокусирани ласерски снап је правоуглог попречног пресека димензија 1,0 x 0,8 cm. У једној апроксимацији може се узети да је расподела ласерског зрачења хомогена.

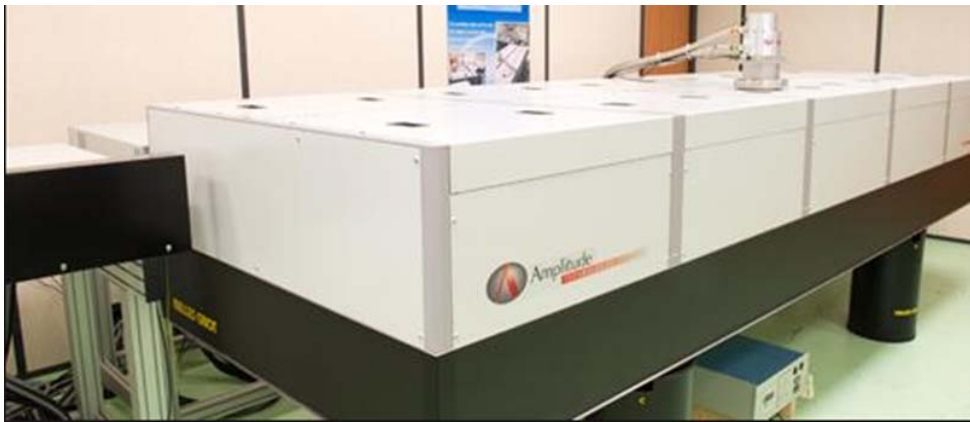
в) Ова вредност је процењена у односу на "*near-field*".

г) Ласер типично емитује једну таласну дужину на 10,5909 μm, тј прелаз P(20).

### 3.2.2 Фемтосекундни титан-сафирни ласер

За озрачивање мете коришћен је титан-сафирни ласер произвођача *Amplitude Technologies*, тип *Pulsar* приказан на слици 3.4. Овај ласер ради на принципу појачавача проширеног импулса (*chirped pulse amplifiers-CPA*). Појачавачи проширеног импулса генеришу ултракратке импулсе, ултра-високог интензитета, трајања 20-100 fs. Параметри овог ласера су: радна таласна дужина емитованог зрачења - 803 nm, максимална енергија ласера - 12 mJ, максимални

интензитет зрачења -  $10^{15} \text{ W cm}^{-2}$ , минимални пречник спота након фокусирања -  $20 \mu\text{m}$  (пречник спота у нашем експерименту био је око  $50 \mu\text{m}$ ). Ласерско зрачење овако високог интензитета ретко је до сада коришћено за модификацију материјала [82, 83].



Слика 3.4 Титан-сафирни ласер коришћен у раду (Pulsar, Amplitude Technologies).

Ласерско зрачење чији је пречник снопа износио  $15 \text{ mm}$  фокусирано је нормално на мету помоћу танког сочива чији је жижна даљина  $125 \text{ mm}$ . Током озрачивања ласер је радио у основном трансверзалном моду  $\text{TEM}_{00}$ . Озрачивања су изведена у условима приближним вакууму, на притиску од  $0,001 \text{ mbar}$ .

Узорак је постављен на моторизовани четвородимензионални  $(x, y, z, \theta)$  носач чија је позиција контролисана компјутерски, тако да је сваки нови ласерски импулс погађао свежу површину мете. Излазни параметри ласера коришћени у експериментима приказани су у табели 4.3. Експеримент је извођен у режиму максималне као и у режиму смањене енергије, интензитета и флуенса ласерског зрачења. Максимална енергија импулса ласерског зрачења била је  $6 \text{ mJ}$ , максимални интензитет је био  $5 \times 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$  и ласерски флуенс  $300 \text{ J cm}^{-2}$ . Током експеримента енергија ласера је атенуирана 10, 100, 500 и 1000 пута (табела 4.3).

**Табела 3.3** Типични параметри фемтосекундног титан сафирног ласера који је коришћен за озрачивање бакарне мете.

|                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Таласна дужина, $\lambda$ (nm)           | ~ 800                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Трајање ласерског импулса, $\tau_p$ (fs) | 60                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Енергија лас. импулса, $E_p$ (mJ)        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>E_{p1} = 6;</math></li> <li>• <math>E_{p2} = 0,6;</math></li> <li>• <math>E_{p3} = 0,06;</math></li> <li>• <math>E_{p4} = 0,012;</math></li> <li>• <math>E_{p5} = 0,006</math></li> </ul>                                           |
| Ласерски флуенс, $\Phi$ ( $J\ cm^{-2}$ ) | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\Phi_1 = 300;</math></li> <li>• <math>\Phi_2 = 30;</math></li> <li>• <math>\Phi_3 = 3;</math></li> <li>• <math>\Phi_4 = 0,6;</math></li> <li>• <math>\Phi_5 = 0,3</math></li> </ul>                                                 |
| Интензитет ласера, $I$ ( $W\ cm^{-2}$ )  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>I_1 = 5 \cdot 10^{15};</math></li> <li>• <math>I_2 = 5 \cdot 10^{14};</math></li> <li>• <math>I_3 = 5 \cdot 10^{13};</math></li> <li>• <math>I_4 = 1 \cdot 10^{13};</math></li> <li>• <math>I_5 = 5 \cdot 10^{12}</math></li> </ul> |
| Фреквенција ласерског импулса            | Један импулс или 10 Hz                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Поларизација                             | Линеарна, хоризонтална                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Структура мода                           | TEM <sub>00</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                  |

### 3.3 Припрема мете и услови озрачивања

У изради ове докторске дисертације као експериментална мета коришћен је метал бакар. Мета је направљена у облику диска чије су димензије, пречник - 35mm и дебљина - 5mm. При стандардним лабораторијским условима бакар је хемијски и структурно стабилан.



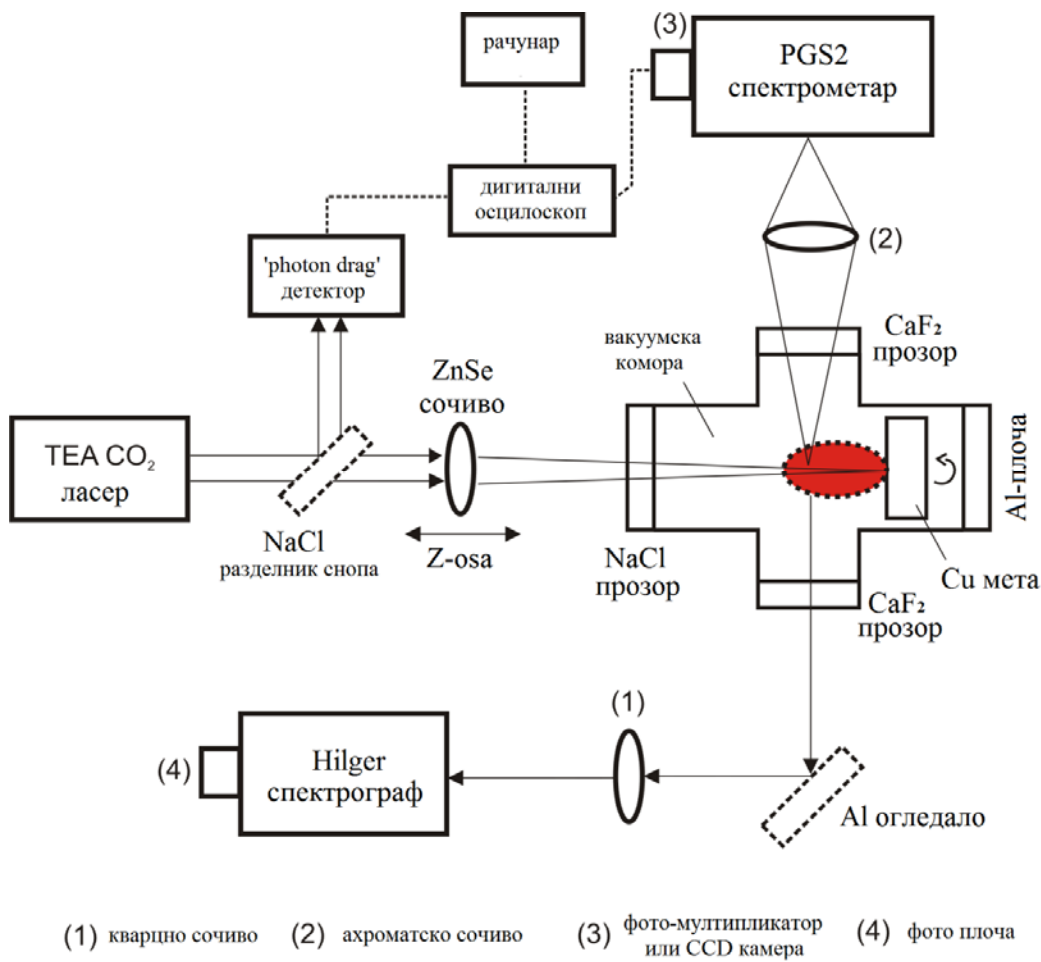
Добро је познато да рефлективност бакарне мете, тј. њена апсорптивност на датој таласној дужини, зависи од стања саме површине као и да апсорптивност бакра за таласну дужину од 800 nm има вредност од  $\sim 0,18$  до  $\sim 0,43$  у зависности од хрпавости површине [84]. Пре озрачивања, бакарна мета је припремана стандардним металографским поступком који је подразумевао грубо и фино брушење силицијум карбидним брусним папиром гранулације 320 и 1000, затим ултразвучно чишћење са алкохолом (да би се уклониле евентуално присутне органске нечистоће), сушење у струји топлог ваздуха и коначно чување у ексикаторима. Оваквим начином припреме на површини бакарне мете настају, јасно видљиве, случајно распоређене огреботине (бразде) величине од 1 до 6  $\mu\text{m}$ . Непосредно пре озрачивања мете су опет пажљиво очишћене етанолом. Озрачивање мета, већ је речено, доминантно је вршено угљендиоксидним ласером који је типично радио у мултимодном режиму. Озрачивања су најчешће вршена у атмосфери ваздуха при притиску од 0,1 до 1013 mbar. При испитивању утицаја врсте околног гаса и притиска на индуковање плазме, узорци су озрачивани и у атмосферама хелијума, азота и аргона док су притисци варирали од 0,1 до 25 mbar.

Утицај броја акумулираних ласерских импулса на промене површине бакра изазване дејством ТЕА  $\text{CO}_2$  ласерског зрачења проучаване су у два режима рада: неротирајућем (акумулирани ласерски импулси интерагују са истим регионом на мети) и ротирајућем режиму (сваки нови импулс погађа свежу површину мете). Проучавање морфологије бакарне мете је разматрано при следећим условима: мета постављена тачно у фокус, енергија ласерског импулса 160 mJ (флуенс  $32 \text{ Jcm}^{-2}$ , интензитет ласерског зрачења  $110 \text{ MW cm}^{-2}$ ), ласерски импулс са репом (одељак 3.1, слика 3.3), амбијент озрачивања ваздух при редукованом притиску од 0,1 mbar.

Такође, озрачивање је вршено и фемтосекундним ласером који је радио у скоро основном моду ( $\text{TEM}_{00}$ ). Површина узорка бакарних мета припремљена је у стандардној металографској процедури, на исти начин као и за озрачивање наносекундним ласерским зрачењем. Упадни угао ласерског зрачења у оба случаја, у односу на површину бакарне мете увек је износио  $90^\circ$ .

### 3.4 Експериментална поставка

Реализована експериментална апаратура, приказана је на сликама 3.5 и 3.6.



**Слика 3.5** Шематски приказ експерименталне поставке за озрачивање бакарне мете и емисиону спектроскопију плазме индуковане дејством TEA CO<sub>2</sub> ласера на бакарну мету.

У процесу озрачивања мете, зрачење TEA CO<sub>2</sub> ласера, након проласка кроз делитељ снопа, фокусира се уз помоћ ZnSe сочива кроз прозор коморе на бакарну мету. ZnSe сочиво, пропусно за инфрацрвено зрачење, жижне даљине 13,0 cm смештено је у посебан метални држач који омогућава његово померање до  $\pm 1,5$  cm у односу на положај жиже. Део ласерског зрачења се преко NaCl делитеља

снопа шаље на “*photon drag*” детектор. Бакарна мета је смештена у стакленој вакуумској комори чија је запремина око  $500 \text{ cm}^3$ . На крајевима коморе налазе се прозори од  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaF}_2$  и плоча од  $\text{Al}$ . Комора је повезана са вакуум пумпом која је омогућила минимални притисак гаса од око  $0,1 \text{ mbar}$  током експеримента. За ротирање мете коришћен је степ мотор, чија је типична брзина износила  $0,5$  обртаја у минути.



**Слика 3.6** Фотографија дела експерименталне апаратуре која је постављена за потребе израде докторске дисертације.

За испитивање могућности аналитичке примене ласерски индуковане плазме употребљена је иста експериментална поставка као на слици 3.5. Мете од бакра и месинга биле су у облику диска и имале су исте димензије, пречник -  $35 \text{ mm}$  и дебљина -  $5 \text{ mm}$ . Притисак ваздуха у комори износио је  $0,1 \text{ mbar}$ . Да би плазма била стабилна и репродуцибилна, мета је ротирана употребом степ мотора, који се окретао брзином од  $0,5$  обртаја у минути. Интензитет ласерског зрачења којим су озрачиване мете износио је  $30 \text{ MW cm}^{-2}$ . За спектралну анализу плазме и

мерење интензитета спектралних линија коришћен је монохроматор *PGS 2* са *CCD* камером *ALTA F1007* као детекционим системом. Време експозиције камере било је 30 s, за све снимљене спектре. Оптичка емисија из плазме посматрана је у правцу паралелном површини мете, на растојању 8 mm од мете (слика 3.8).

### 3.4.1 **Монохроматори**

Током израде докторске дисертације за спектроскопска мерења емисије плазме у зависности од потреба експеримената, коришћено је неколико монохроматора различитих спектралних карактеристика.

Спектроскопска мерења емисије ласерски индуковане плазме вршена су помоћу монохроматора *PGS-2, Carl Zeiss-Jena*. Овај монохроматор за разлику од оригиналног Ебертовог (*Ebert*) распореда има улазни разрез са стране. Жижна даљина је 2 метра и може користити више дифракционих решетки са различитим угловима сјаја, које омогућавају да се добију спектри задовољавајућег интензитета у широкој области таласних дужина (од 200 до 1000 nm). У овом раду коришћена је дифракциона решетка са 600 линија/mm (дисперзија 0,7 nm/mm, максимални сјај на 590 nm у првом реду). За временски интегралена, просторно разложена мерења као систем за детекцију светлости коришћена је *CCD* камера, док је за временски разложена мерења коришћен фотомултипликатор.

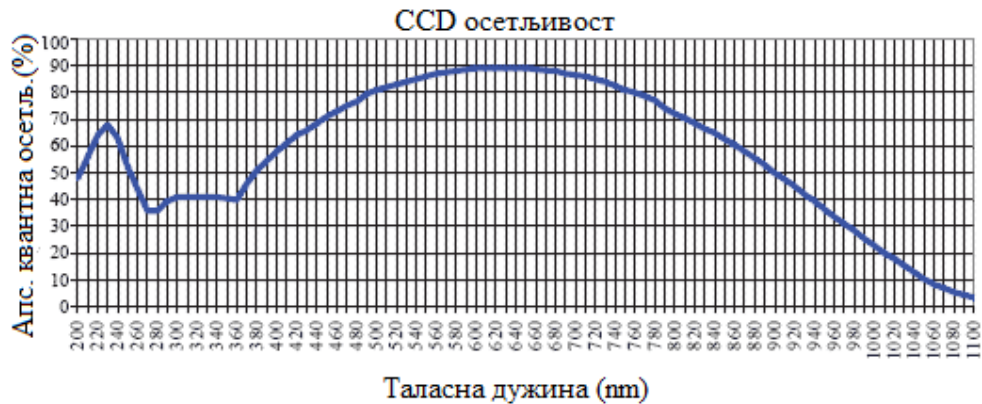
За брзу спектралну анализу употребљен је *Hilger&Watts* спектрограф модел Е - 498 са мањом резолуцијом. Главне спектралне карактеристике овог уређаја су: радни спектрални опсег од 200–1000 nm; кварцна призма као дисперзиони елемент; дисперзија 0,7 nm/mm (на 300nm) и монохроматски филм *EFKE KB 100* као детектор.

### 3.4.2 **Системи за детекцију светлости**

За детекцију емисије ласерски индуковане плазме коришћени су фотомултипликатори, *CCD (charge coupled device)* детектор и монохроматски филм.

За детекцију спектралне емисије плазме у временски интегралном моду коришћена је *CCD* камера. *CCD* камере су полупроводнички детектори који се састоје из серија ћелија које акумулирају наелектрисање када се изложе дејству зрачења.

У експерименталном раду коришћена је *CCD* камера модел *ALTA F1007*, фирме *Apogee* (*CCD* детектор *Hamamatsu S10140-1007*), која се одликује великом квантном ефикасношћу у ултраљубичастој и видљивој области (слика 3.7). Камера има резолуцију 1024 x 122, 12 x 12  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ , површине снимања 18  $\text{mm}^2$  (12,3 mm x 1,46 mm). Камера има квантну ефикасност *QE* од 58 % на 400 nm (максимална *QE* је 89% у области 600 - 650 nm). Типична вредност тамне струје је 0,2 e-/pixel/sec (на - 30 °C). Спектрална калибрација детекторског система урађена је помоћу живине лампе. Време експозиције камере може бити у опсегу од 20 ms до 183 минута. У нашим експериментима, коришћени ласер типично је радио на фреквенцији од 1 Hz, а типично време експозиције износило је 30 s, што значи да спектри који су добијени употребом *CCD* камере одговарају акумулацији 30 узастопних спектра. За управљање *CCD* камером и обраду добијених спектра коришћен је комерцијални програм *MSB AstroArt 5.0*.



Слика 3.7 Квантна ефикасност *CCD* камере *ALTA F1007*.

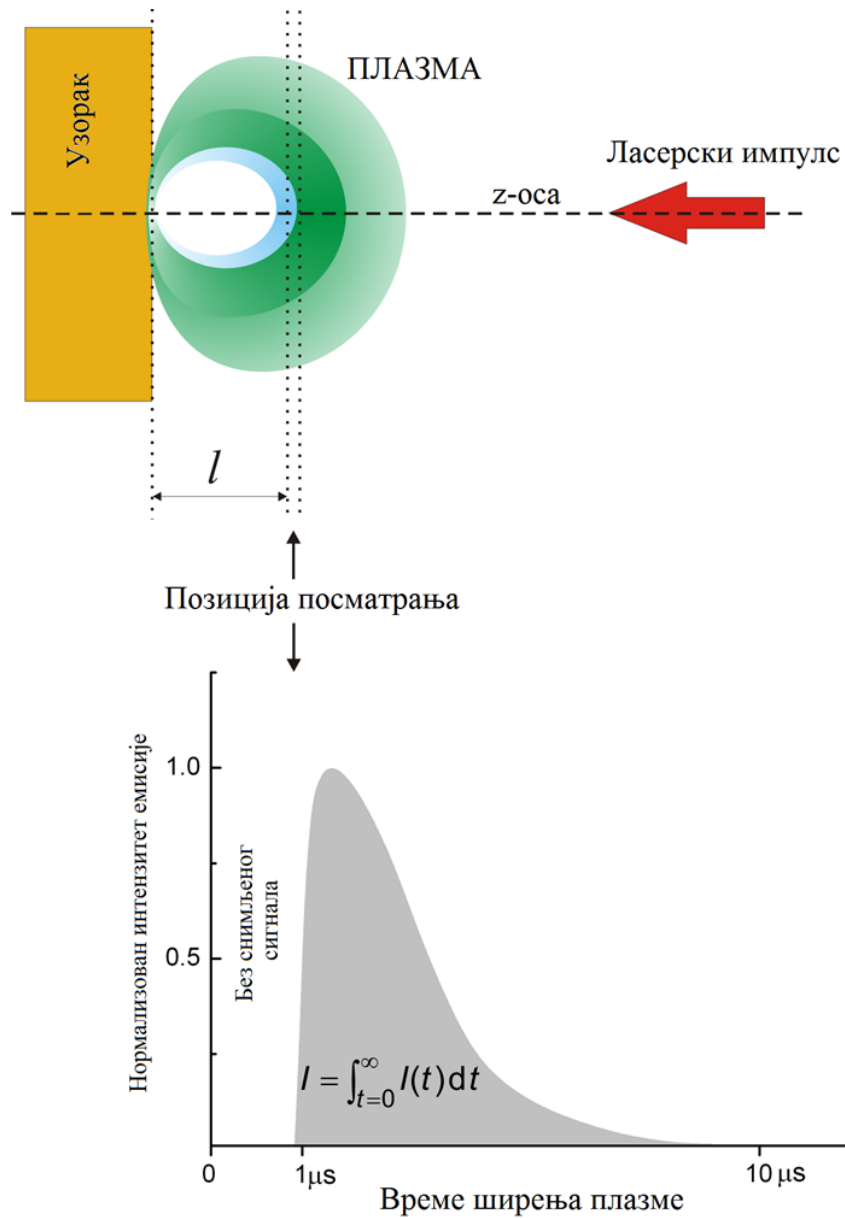
За временски разложена мерења, као детектор светлости коришћен је фотомултипликатор. Фотомултипликатори представљају вакуумске фотоћелије са унутрашњим појачањем анодне струје од  $10^6$  до  $10^8$  пута. У експериментима је коришћен фотомултипликатор фирме *Hamamatsu*, модел *R 928* (отпор 18 k $\Omega$ ) опремљен са EG1 утичницом која омогућава велику брзину временског одговора.

Овај фотомултипликатор одликује се великом ефикасношћу у широком опсегу таласних дужина од 200 – 850 nm. Непосредно уз фотомултипликатор постављен је брзи предпојачавач, *Hamamatsu* model C 2747-01, који је био заштићен од сметњи. Предпојачавач појачава сигнал 50 пута, има *offset* сигнал на  $-2,7$  V и линеарно појачава сигнал до 40 mV, односно до 2V излазног напона. Тако појачан и компензован сигнал, коаксијалним каблом водио се на дигитални осцилоскоп *Gould*, model 4050, који је имао улогу усредњивача. Тригер сигнал за осцилоскоп добијен је из дела ласерског снопа помоћу “*photon drag*” детектора *Rofin Ltd.*, model 7410. Временска резолуција осцилоскопа била је фиксирана на микросекундну временску скалу. Излазни сигнал осцилоскопа вођен је у рачунар.

Такође, за снимање фотографија бакарне плазме индуковане угљендиоксидним ласером коришћена је и комерцијална дигитална камера *Canon Power Shot G5* (5 мега пиксела). Камера има могућност ручног подешавања експозиције, отвора бленде (апертура) и фокуса. Такође, дигитални запис фотографије може бити у тзв. „*raw*“ формату, што значи да се слика накнадно не компримује, већ задржава информације (интензитет осветљености) са сваког пиксела камере онако како су регистровани. Формат дигиталног записа слике је 36-битни (12 бита за сваку боју – зелена, црвена, плава) са динамичким опсегом интензитета од 4096 бајта по пикселу. У овом формату записа максимална резолуција камере је 2592 x 1944 пиксела и она се не може мењати. Камера има фиксни објектив са опсегом фокалних дужина 7,2 – 28,8 mm и односом апертура 1 према 2,0 – 3,0.

### **3.4.3 Временски интеграљена, просторно разложена спектроскопија ласерски индуковане плазме**

Оптичка емисија из плазме посматрана је у правцу паралелном површини мете, слика 3.8. Посматрање просторно разложене емисије плазме омогућено је променом положаја плазме дуж  $z$  осе, уз задржавање констатног растојања између фокусирајућег сочива и мете. Изабрани део плазме пројектован је помоћу ахроматског сочива на улазни разрез *Carl-Zeiss* PGS2 монохроматора (ширина улазног разреза 50  $\mu\text{m}$ , висина 1 mm) са увећањем 1:1.



**Слика 3.8** Шематски приказ на коме се види начин пројектовања изабраних зона плазме на улазни разрез монохроматора у временски интегралном моду.

Ласерски индукована плазма је нестационарна, што значи да су карактеристични параметри плазме (интензитет емисије, густина електрона, температура електрона итд.) функција и простора и времена. Главни проблем за примену ласерски индуковане плазме у аналитици представља раздвајање интензитета континуалног зрачења од интензитета линијске емисије, односно оптимизација односа сигнала према позадини (S/B) у циљу постизања

задовољавајуће границе детекције (LOD) за посматрани елемент. Најчешће, овај циљ постиже се временски разложеном детекцијом емисионог сигнала, која се заснива на чињеници да континуална емисија и процес атомске емисије имају различиту временску еволуцију. Дакле, временско разлагање сигнала има за циљ оптимизацију односа сигнала према шуму и односа сигнала према позадини. Оптимизација се заснива на избору одговарајућег времена кашњења (у односу на ласерски импулс) и одговарајућег времена интеграљења емисионог сигнала. На овај начин и проблем спектралне интерференције може бити умањен, јер и атоми различитих елемената могу имати различита времена релаксације.

У овој тези коришћен је другачији приступ оптимизацији интензитета спектралне емисије из ласерски индуковане плазме. Највећи број мерења урађен је у моду који се у литератури назива временски-интеграљена просторно-разложена емисиона спектроскопија ласерски индуковане плазме (*TISR-LIPS, time-integrated space-resolved laser induced plasma spectroscopy*). На слици 3.9 шематски је приказан емисиони сигнал који се региструје у временски интегралном моду. TISR-LIPS успешно је примењиван за различита проучавања ласерски индуковане плазме [85,86, 87, 88, 89, 90, 91]. Примењена спектроскопска метода заснива се на чињеници да се интензивна емисија континуума углавном емитује из зоне плазме која је у непосредној близини површине мете, док са удаљавањем од мете интензитет континуалног зрачења брзо опада. Због тога је могуће добити добар однос сигнала и позадине снимањем спектралне емисије из просторно издвојеног дела плазме, без временског разлагања сигнала. Просторно разложена, временски интеграљена мерења дају просечне вредности емисионог сигнала из различитих зона плазме. Прва очигледна предност ове методе, у односу на временски разложену спектроскопију ласерски индуковане плазме, је смањена комплексност и цена детекционог система (елиминише се потреба за скупим детекторима који имају временску резолуцију - iCCD). Што је још важније, ширина спектралних линија је мања у зонама плазме које су удаљеније од мете. Разлог је нижа густина периферије плазме па су Штаркова (*Stark*), сударна, као и ширина услед самоапсорпције мање. Ипак, оно што се мора нагласити је да се применом временски разложене спектроскопије ласерски индуковане плазме осетљивост детекције повећава.



### 3.5 Методе карактеризације површине бакарне мете

Карактеризација површине узорака бакра, пре као и након деловања ласерског зрачења, извршена је коришћењем различитих аналитичко - дијагностичких метода. Морфолошке промене су проучаване оптичком микроскопијом (*ОС*) и сканирајућом електронском микроскопијом (*СЕМ*). *СЕМ* је допуњен енергијском дисперзивном спектрометријом (*ЕДС*), која омогућава процену елементарног хемијског састава површине. За утврђивање степена оштећења по дубини мете и топографских промена на површини мете употребљена је профилометријска метода.

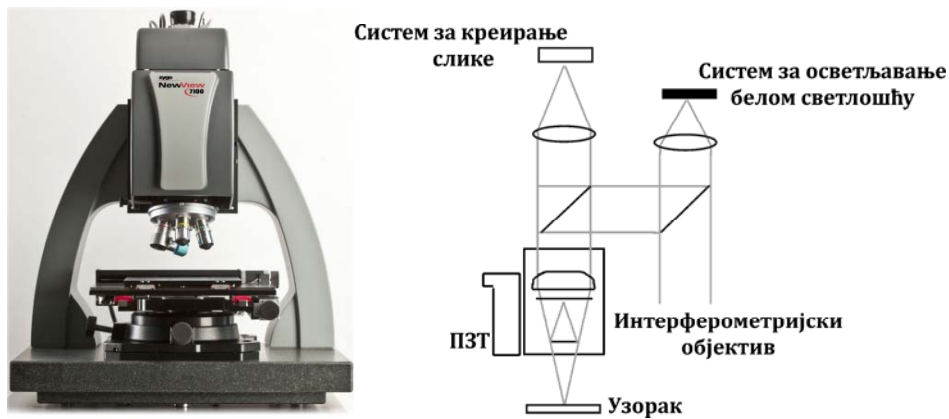
Почетно стање површине мете и њене макромеханичке особине провераване су методом оптичке микроскопије. У експерименталном раду коришћен је оптички рефлексциони микроскоп фирме *Carl Zeiss* модел *EPITZP 2* и *Olympus* оптички микроскоп типа *BX51*. Модуларни дизајн овог микроскопа омогућава његово коришћење у рефлексционом и трансмисионом моду, те је погодан за све врсте материјала, транспарентне као и нетранспарентне.

Уколико су испитивани узорци проводни за *СЕМ - ЕДС* анализу није потребна предходна припрема површине, као што је то случај са узорцима од бакра коришћеним у овој дисертацији. За потребе експерименталног рада коришћен је сканирајући електронски микроскоп *JEOL JSM-6610 LV Scanning Electron Microscope* (слика 3.9).



Слика 3.9 Сканирајући електронски микроскоп *JEOL JSM-6610 LV* коришћен у раду (Pulsar, Amplitude Technologies).

Овај уређај припада генерацији најсавременијих уређаја, те је помоћу компјутерског програма могућа контрола услова рада, подешавање електронске оптике, померање узорка и фокусирање слике. Карактеристике уређаја коришћеног у експериментима су: граница детекције од 0,1 до 0,5 процената (елементи од  ${}^4\text{Ве}$  до  ${}^{92}\text{У}$ ) и енергијска резолуција 133 eV.



Слика 3.10 Оптички систем *Zygo NewView 7100* профилометра.

Морфолошке промене на бакарној мети настале дејством ТЕА  $\text{CO}_2$  ласера анализирани су профилометром са дијамантском иглом *Taylor-Hobson Ltd* типа *Talysurf Series 2* и бесконтактним профилометром модел *Zygo NewView 7100*. Шематски приказ рада бесконечног профилометра који је коришћен у експерименту дат је на слици 3.10.

## 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

---

### 4.1 Уводне напомене

Интеракција наносекундног ласерског зрачења са металним метама обухвата низ сложених процеса који зависе од карактеристика ласерског зрачења, физичкохемијских особина мете и амбијенталних услова. Ова интеракција се поједностављено може представити кроз три следећа корака:

1. Слободни електрони унутар узорка апсорбују део ласерског зрачења (остатак се рефлектује назад у околину). Дубина апсорпције зависи од оптичких особина материјала и таласне дужине ласерског зрачења;
2. Материјал мете се загрева до температуре која зависи од параметара ласерског импулса (интензитета, таласне дужине, облика импулса, максималне снаге итд.). Брзо загревање релативно мале запремине мете може изазвати хемијске, структурне и морфолошке промене на мети;
3. Ако је енергија ласерског импулса по јединици површине мете (флуенс) довољно велика, доћи ће до топљења, испаравања, јонизације и стварања плазме.

Сложеност побројаних процеса условила је поделу овог поглавља на две целине. Први део се односи на ласерским зрачењем индуковану модификацију површине бакарне мете, а други на спектроскопију ласерски индуковане плазме.

У првом делу приказани су и дискутовани резултати везани за морфолошке и хемијске промене изазване дејством зрачења импулсног наносекундног ТЕА СО<sub>2</sub> ласера на бакарну мету. Такође, приказани су и резултати који се односе

на интеракцију зрачења импулсног фемтосекундног Ti:сафирног ласера са бакарном метом. У току израде докторске дисертације указала се јединствена прилика да се иста мета озрачи фемтосекундним ласерским зрачењем високог интензитета и да се испитају морфолошке промене које тако настају. Ови резултати интересантни су са становишта утицаја параметара ласерског зрачења на ефекте интеракције са бакарном метом. Интеракција импулсног фемтосекундног ласерског зрачења чији је интензитет реда величине  $10^{15} \text{ W cm}^{-2}$  са бакарном метом готово да није позната у литератури. Са друге стране, све су важнија истраживања интеракције ласерског зрачења и металне површине услед развоја индустријских примена ласера. С обзиром на одличну електричну и топлотну проводљивост бакра, модификација овог материјала може имати значаја у микроелектроници или индустрији. Такође, у најновијем приступу проучавања нуклеарне фузије, фузиона мета се озрачује сукцесивно са два ласерска импулса, једним са интензитетом око  $10^{14}$  и другим са интензитетом  $10^{15} - 10^{16} \text{ W cm}^{-2}$ , што одговара интензитету фемтосекундног ласерског зрачења који је коришћен у нашем експерименту.

Интеракција и наносекундног и фемтосекундног ласерског зрачења са бакарном метом била је праћена стварањем плазме, па је у овом делу коментарисан утицај стварања плазме на хемијске и морфолошке промене површине бакарне мете. Да би проучавани ефекти били израженији, интеракција наносекундног зрачења која је коришћена за испитивање морфолошких промена на бакру била је знатно већа од оне коришћене за спектроскопско проучавање плазме ( $110 \text{ MW cm}^{-2}$  у односу на  $30 \text{ MW cm}^{-2}$ ). Међутим, за испитивање утицаја броја акумулираних ласерских импулса на карактеристике индуковане плазме коришћен је интензитет од  $110 \text{ MW cm}^{-2}$ , а добијени резултати приказани су на крају првог дела. Разлог због кога је за ова истраживања коришћен већи интензитет ласерског зрачења је тај што вишеструко озрачивање исте површине мете зрачењем мањег интензитета није увек индуковало плазму.

Други део овог поглавља односи се на спектроскопију плазме индуковане дејством зрачења наносекундног TEA CO<sub>2</sub> ласера на бакарну мету. Испитан је утицај састава и притиска околног гаса на услове за стварање плазме, као и на њене спектралне карактеристике. Посебна пажња посвећена је спектралној

карактеризацији плазме индуковане у атмосфери ваздуха на притиску од 0,1 mbar, јер се показало се да су то оптимални услови за стварање бакарне плазме. У том смислу испитана је и могућност њене аналитичке примене за одређивање елемената присутних у траговима у узорцима бакра и месинга.

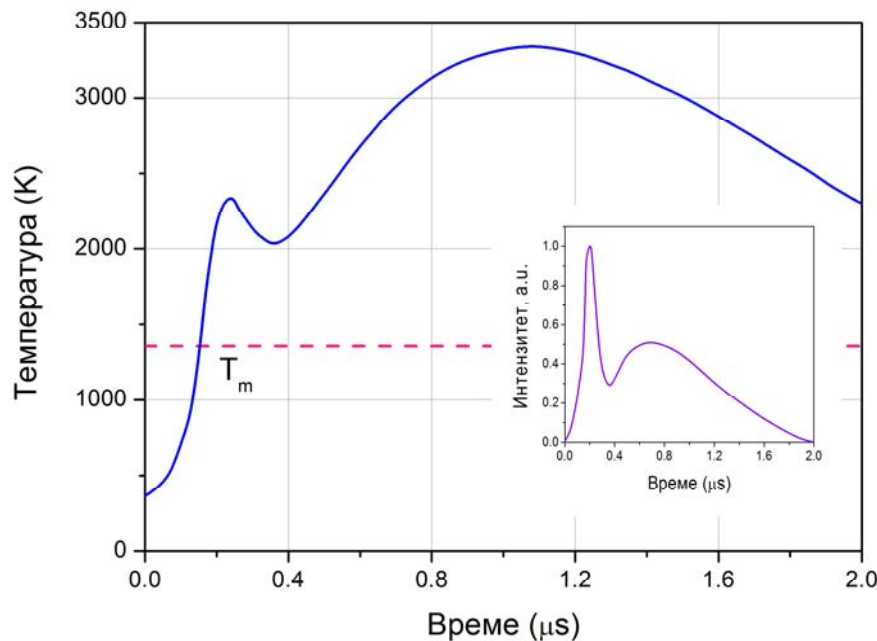
## **4.2 Ласерски индукована модификација површине бакарне мете**

### **4.2.1 Загревање узорка импулсним угљендиоксидним ласером**

Интеракција наносекундног ласерског зрачења и чврсте мете заснована је на термалним процесима [42, 92]. У општем случају, температура површине мете је функција дужине трајања ласерског импулса, његовог облика и интензитета [42, 92]. Температура надаље зависи од апсорптивности, топлотног капацитета и термалне дифузивности материјала мете (у овом случају бакра). Током прве фазе интеракције зрачења угљендиоксидног ласера и бакарне мете, део ласерског зрачења се рефлектује, а део се апсорбује на површини. Дебљина слоја бакра у коме се зрачење апсорбује (дубина оптичког продирања или дубина апсорпције) је мала. У бакру, за таласну дужину ласерског зрачења од 10,6  $\mu\text{m}$ , апсорпциони коефицијент  $\alpha$  износи око  $8 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$  [93]. Како је дубина апсорпције једнака реципрочној вредности апсорпционог коефицијента, ( $\alpha^{-1}$ ), то дубина апсорпције инфрацрвеног ласерског зрачења у бакарној мети износи  $\sim 15 \text{ nm}$ . Добијена вредност далеко је мања од пречника ласерског спота (100 – 500  $\mu\text{m}$ ). Још једна важна величина за опис интеракције је дужина у којој долази до термалне дифузије. Ова величина карактерише удаљеност до које се у мети простире промена температуре у неком карактеристичном времену. За временску ширину импулса од 100 ns, дужина термалне дифузије за бакар је неколико микрометара.

У бакру, као и у осталим металима, ласерско зрачење апсорбују слободни електрони. За метале, време релаксације ексцитованих електрона је реда  $10^{-10}$  до  $10^{-12} \text{ s}$ , па се може сматрати да се (за наносекундни ласерски импулс) апсорбована енергија зрачења тренутно предвара у топлоту [41]. Због тога је за процену пораста температуре површине бакра било могуће користити једнодимензиону

једначину за топлотну проводљивост [42]. За процену температуре према једначини 2.5 употребљени су следећи параметри: интензитет ласерског зрачења  $65 \text{ MW cm}^{-2}$ , апсорптивност бакарне мете 35% (за храпаву површину, у складу са нашим мерењима и подацима доступним из литературе [94]), густина бакра  $8,96 \text{ g cm}^{-3}$ , специфична топлота  $0,385 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  и топлотна дифузивност  $1,16 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [95]. Добијена временска еволуција температуре површине бакарне мете приказана је на слици 4.1 [96]. Са слике се види да постоје два, временски раздвојена, температурска максимума. Први максимум је достигнут за време трајања почетног максимума ласерског импулса. Почетни максимум ласерског импулса (пуна ширина на половини максимума FWHM  $\cong 100 \text{ ns}$ ) брзо загрева површину бакра од  $\sim 300 \text{ K}$  до око  $2400 \text{ K}$ . Највиша вредност температуре површине бакра од  $\sim 3350 \text{ K}$  достиже се током трајања “репа” импулса, тј. око  $1 \mu\text{s}$  након почетног максимума, што је оквирно на средини укупног трајања ласерског импулса.



**Слика 4.1** Промена температуре површине бакарне мете током озрачивања са ТЕА  $\text{CO}_2$  ласером.  $T_m$  – температура топљења бакра. Временски профил ласерског импулса (за састав гасне смеше  $\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He} = 1 : 1 : 4,7$ ) приказан је на уметнутој слици.

Приближно 150 ns након започињања ласерског импулса, температура површине достиже тачку топљења бакра (1358 K). Добро је познато да рефлективност метала опада са порастом температуре површине [97] што доводи до бољег спрезања енергије репа ласерског импулса са метом. Реп ласерског импулса стиже до загрејане површине узорка и повећава температуру површине мете изнад нормалне тачке кључања бакра (2836 K).

Количина испареног материјала и степен јонизације паре зависе од енергије ласерског зрачења коју је апсорбовала мета. Напон паре израчунат је за температуру површине, која је достигнута на максимуму почетног ласерског пика, интегралнењем Клаузијус-Клајперонове (*Clausius-Klaiperon*) једначине [41]:

$$p_{\text{vap}}(T_s) = p_0 \exp\left[\frac{\Delta H_{lv}(T_s - T_b)}{RT_s T_b}\right] \quad (4.1)$$

У једначини 4.1,  $T_s$  је температура површине мете,  $T_b$  тачка кључања бакра на притиску од  $p_0 = 1 \text{ atm}$ ,  $\Delta H_{lv}$  топлота испаравања и  $R$  моларна гасна константа. За израчунавање су коришћени подаци за бакар дати у табели 2.1.

На основу израчаног напона паре ( $p_{\text{vap}}$ ), густина паре на површини мете ( $\rho_{\text{vap},s}$ ) израчуната је из једначине идеалног гасног стања:

$$\rho_{\text{vap},s} = \frac{p_{\text{vap}}}{kT_s} \quad (4.2)$$

где је  $T_s$  температура површине мете и  $k$  Болцманова константа. Израчуната бројчана густина паре износила је  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

Како температура даље расте, започиње интензивније испаравање и изнад површине мете се ствара облак испареног материјала. Главни извор јона и електрона изнад површине мете је термојонска емисија са загрејане површине коју описује Лангмир-Саха (*Langmuir-Saha*) једначина:

$$\frac{x_{i1}}{x_0} \approx \exp\left(\frac{\Phi - IP_1}{kT_s}\right) \quad (4.3)$$

где је  $x_{i1}$  молска фракција једноструко наелектрисаних јона,  $x_0$  молска фракција неутралних атома бакра,  $k$  Болцманова константа,  $\Phi$  излазни рад електрона,  $IP_1$  енергија јонизације и  $T_S$  температура површине мете. Густина електрона и степен јонизације, уз претпоставку да настају само једноструко јонизовани јони бакра, израчунате су комбиновањем једначине 4.3 са једначином одржања материје (једначина 4.4) и једначином одржања наелектрисања (једначина 4.5)

$$x_0 + x_{i1} = 1 \quad (4.4)$$

$$x_{i1} = x_e \quad (4.5)$$

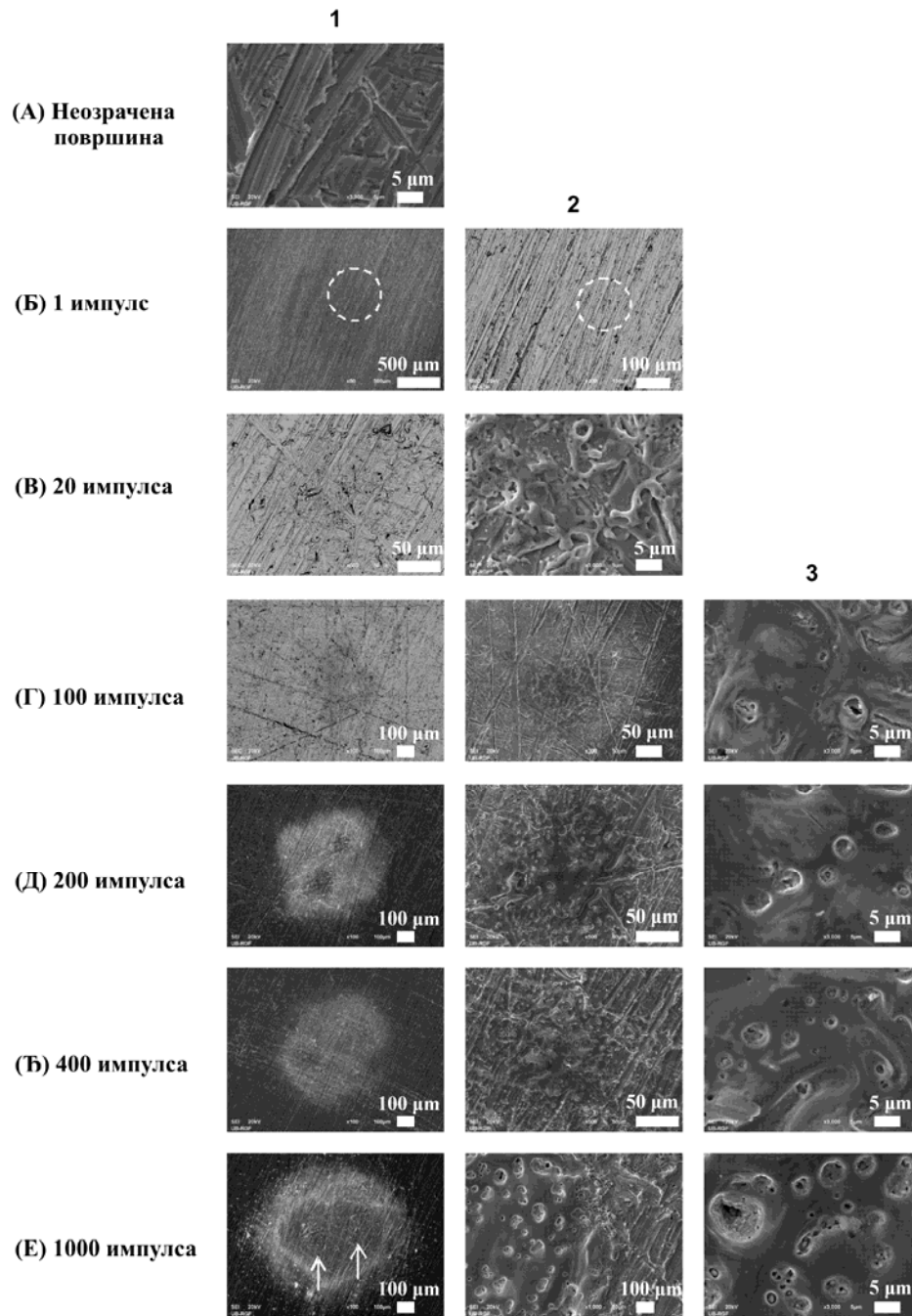
где су  $x_e$ ,  $x_{i1}$  и  $x_0$  фракције електрона, једноструко наелектрисаних јона и неутралних атома бакра. На овај начин израчуната густина електрона износила је  $10^{16} \text{ m}^{-3}$ . Степен термалне јонизације паре израчунат из једначине 4.3 релативно је низак ( $10^{-7}$ ), што значи да се плазма углавном састојала од неутралних атома бакра. Удео јонизованих врста израчунат је за температуру површине од 2250 К, док са порастом температуре удео јонизованих честица експоненцијално расте. На пример, за температуру површине 3250 К, одговарајућа бројчана густина паре износи  $10^{25} \text{ m}^{-3}$ , а степен термалне јонизације  $10^{-5}$ .

#### 4.2.2 Морфолошке промене

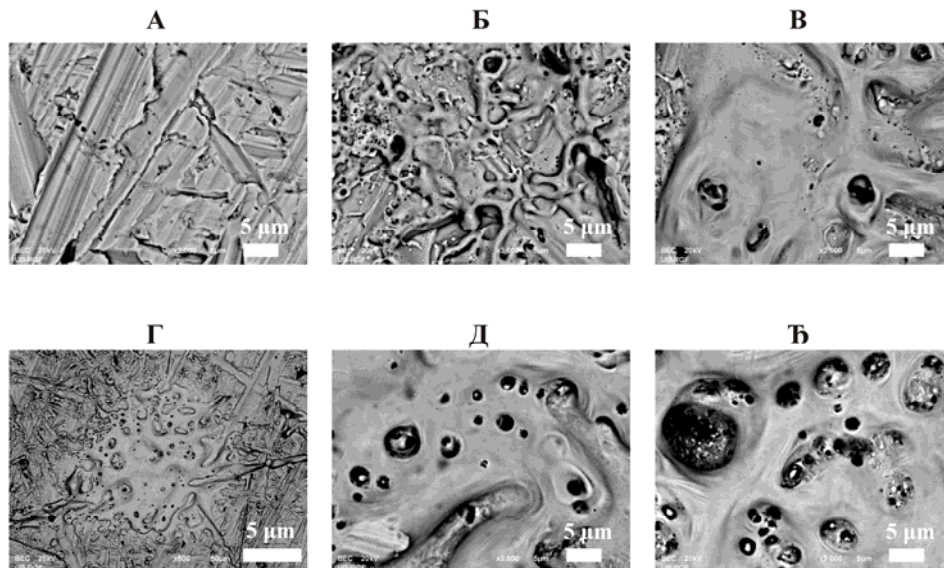
Генерално, површинска модификација бакра зависи од излазних параметара ласерског зрачења – густине енергије импулса, интензитета, таласне дужине, дужине трајања ласерског импулса, броја акумулираних импулса, као и од особина мете (нпр. апсорптивности), а такође и од средине у којој се одвија озрачивање (вакуум, различити гасови на различитим притисцима). У нашем случају, површина мете била је такође под додатним утицајем плазме која се формирала изнад мете.

Изглед површине бакра пре озрачивања приказан је на сликама 4.2А и 4.3А. Морфолошке промене на узорку бакра у функцији броја акумулираних ласерских импулса (20, 100, 200, 400 и 1000 импулса) су приказани на сликама 4.2Б – Г и 4.3Б – Ђ.





**Слика 4.2** SEM анализа површине бабра након озрачувања са различитим бројем акумулираних ласерских импулса, на притиску ваздуха од 0,1 mbar (SE детектор). (A) Изглед мете пре озрачувања; (Б – Е) Изглед мете после озрачувања са 1, 20, 100, 200, 400 и 1000 импулса, респективно. Б1 – Е1 – цео спот, Б2 – Е2 и Г3 – Е3 – централни део спота.

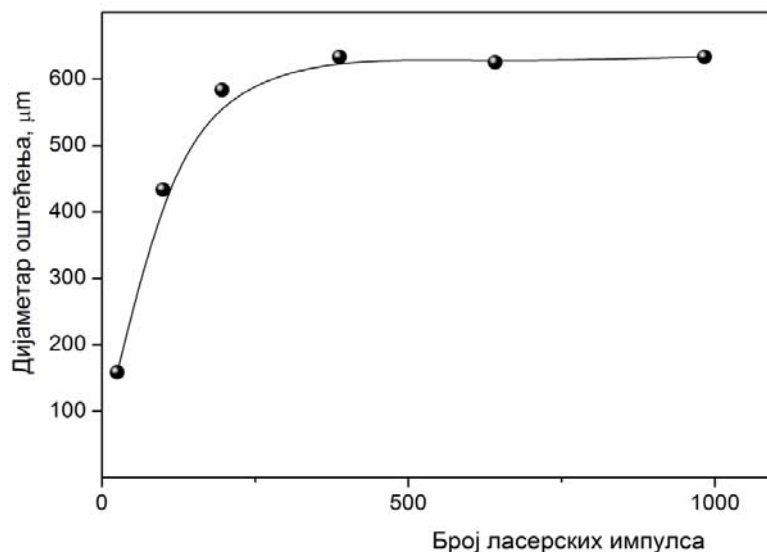


**Слика 4.3** СЕМ микрографи површине бакра након озрачивања са различитим бројем акумулираних ласерских импулса на притиску ваздуха од 0,1 mbar. (BSE детектор). (A) изглед мете пре озрачивања; (Б – Ћ) после озрачивања са 20, 100, 200, 400 и 1000 акумулираних импулса (центар спота).

Морфолошке промене које су настале на бакарној мети могу се сумирати на следећи начин:

1. Почетно мала површинска оштећења, слика 4.2Б1 и Б2, В1 и В2, Г1 – Г3, добијају облик кратера након великог броја акумулираних импулса (слика 4.2Д – Е);
2. Након већег броја импулса могу се уочити истопљене области са јасно видљивим мехурићима (слика 4.2В – Е);
3. Након 200 – 1000 импулса око кратера јасно су видљиве кондензоване капљице (слика 4.2Д – Е);
4. При већем броју импулса јавља се “хало” ефекат. “Хало” ефекат подразумева појаву ореола на озраченој површини око кратера који су последица редепонована честица [77]. Ова појава је посебно видљива после дејства већег броја акумулираних импулса, нпр. 1000.

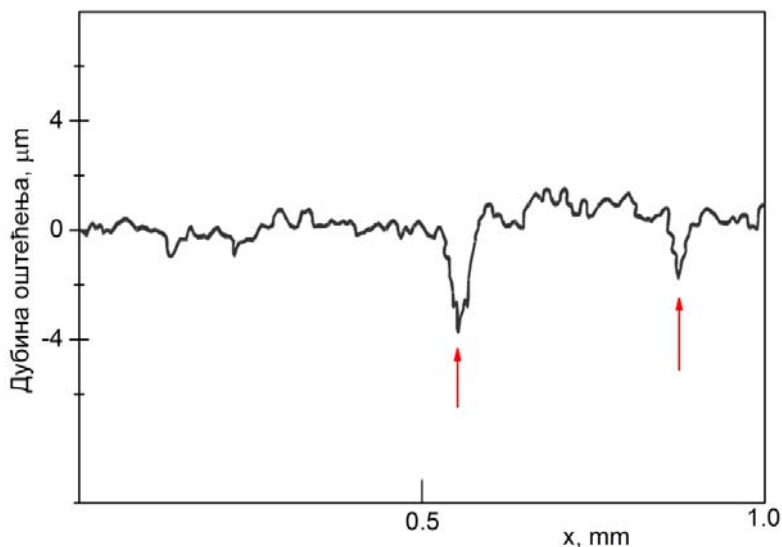
Сprovedена профилметријска анализа мете бакра након озрачивања са различитим бројем импулса показала је да при малом броју акумулираних ласерских импулса (до 10 импулса) оштећења имају скоро површински карактер. Са даљом акумулацијом импулса регистровани су истопљени региони и на овим локацијама опажају се промене које личе на кратере. Дијаметар оштећења, као један од релевантних параметара оштећења, у функцији броја импулса приказан је на слици 4.4. Пречник показује тенденцију пораста до ~350 акумулираних импулса, а након тога са повећањем броја импулса долази до zasiћења. Присуство истопљених региона је првобитно регистровано после 20 импулса, а видљиво је и након 100 импулса.



**Слика 4.4** Профилметријска анализа бакарне мете након озрачивања ТЕА угљендиоксидним ласерским зрачењем; график зависности дијаметра оштећења мете у функцији броја акумулираних ласерских импулса.

Озрачивање бакарне мете са већим бројем акумулираних ласерских импулса доводи до појаве два отопљена "базена" који се детаљно виде након 1000 импулса (ова места су на слици 4.2Е1 обележена стрелицама). Ова два отопљена региона су такође регистрована профилметријски (слика 4.5). Њихове дубине су биле 4  $\mu\text{m}$  и 2  $\mu\text{m}$ , а растојање између њих износило је око 310  $\mu\text{m}$ . Присуство оваквих локалних удубљења на бакарној површини било је изненађујуће због тога

што ласерски зрак има апроксимативно хомогену расподелу интензитета. Даља истраживања показала су да је ово вероватно последица флукутирања ласерског зрака који из високог мултимодног режима прелази у нижи (модни режим) након рада од неколико стотина импулса.



**Слика 4.5** Профилметријска анализа бакарне мете након озрачивања ТЕА угљендиоксидним ласерским зрачењем; дводимензиони изглед оштећења након озрачивања са 1000 импулса.

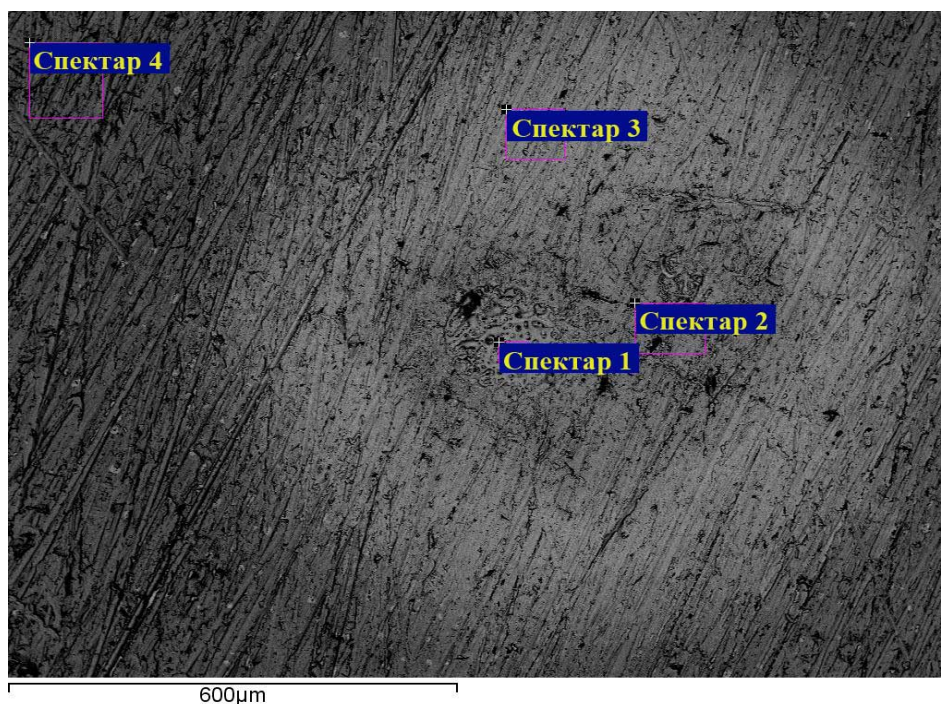
Одвојено од процеса топљења и испаравања, висока температура на бакарној мети индукује местимично присуство мехурића (слика 4.2B2, Г3-Е3). Појава сличних мехурића на металима и полупроводницима забележена је у литератури, али у случају дејства наносекундног Nd:YAG ласера [98]. Овде су мехурићи вероватно последица интензивног и брзог кључања загрејане површине праћене веома брзим хлађењем које изазива присуство оваквог „замрзнутог” стања. На истим сликама видљиви су трагови бразди који показују ток истопљеног бакра. Поред овога може се видети, слика 4.2E2-Е3, да кумулативно деловање ласерских импулса на хрпавој површини метала доводи до формирања релативно глатких региона (условљених топљењем метала) што за резултат има неку врсту ласерског полирања.

### 4.2.3 Хемијске промене

Интеракција импулсног ласерског зрачења и бакарне мете, при сниженом притиску ваздуха, праћена је и хемијским променама које настају на површини мете.

Површина бакра пре озрачивања имала је уобичајену наранџасто - црвену металну боју. ЕДС анализа, пре озрачивања, показала је следећи елементни састав: бакар 94 % и остатак до 100 % кисеоник (који је највероватније постојао у форми оксида). Елементни састав мете, одређен методом индуктивно спрегнуте плазме, показао је присуство и Fe, Ca, Ag и Mg у концентрацијама од 6 до 60 ppm.

На СЕМ микрографима (слика 4.3), разлика која се види између озрачених и неозрачених зона указује да је вероватно дошло и до хемијских промена на површини бакра.



**Слика 4.6** СЕМ снимак површине бакарне мете после озрачивања са 1000 импулса на притиску ваздуха од 0,1 mbar. На снимку су обележене локације на којима је извршена ЕДС анализа.

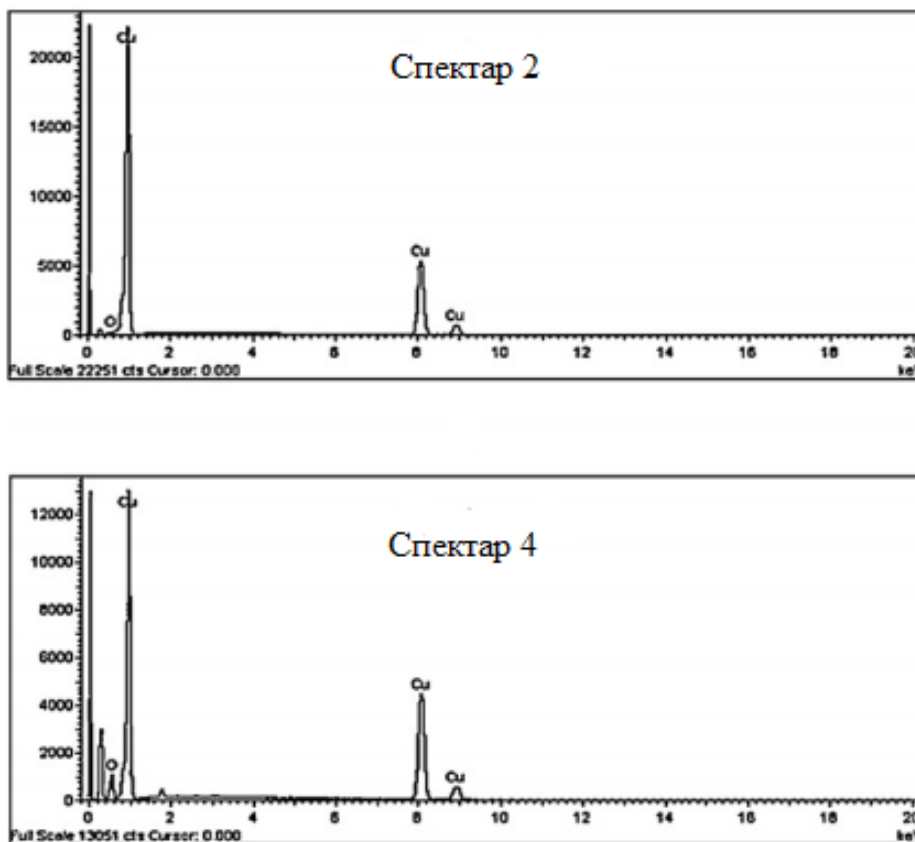
Промене елементарног састава потврђене су ЕДС анализом. Показало се да озрачени и неозрачени региони имају различит садржај кисеоника. Локације на

којима је извршена ЕДС анализа и резултати који су добијени приказани су на сликама 4.6 и 4.7 и у табели 4.1.

**Табела 4.1** Локална ЕДС анализа озраченог спота. Локације на којима су извршена мерења означене су на слици 4.6.

| Елемент   | Спектар 1<br>[wt%] | Спектар 2<br>[wt%] | Спектар 3<br>[wt%] | Спектар 4<br>[wt%] |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| <b>Сu</b> | 99,4               | 97,7               | 96,0               | 94,1               |
| <b>О</b>  | 0,5                | 2,2                | 3,9                | 5,8                |
| Укупно    | ~100               |                    |                    |                    |

Евидентно је да постоји тенденција пораста садржаја бакра и смањења садржаја кисеоника како се иде од неозраченог дела (спектар 4) преко периферије озраченог дела (спектар 3) до самог центра озрачивања (спектри 1 и 2). После довољног броја акумулираних импулса централна зона оштећења постаје готово чист бакар. Иако су због високе температуре на притиску ваздуха од 0,1 mbar биле могуће реакције између конституената ваздуха и површине бакра, укупан ефекат поновљеног озрачивања исте мете био је “чишћење” површине.



**Слика 4.7** Карактеристични *ЕДС* спектри добијени на локацијама које су приказане на слици 4.6.

Визуелном анализом озрачених региона бакарне мете, након великог броја импулса, јасно је било уочљиво присуство различито обојених, просторно раздвојених области. Такође, после 1000 импулса, слика 4.2Е1, видела су се два раздвојена узана ореола. Први, црвенкасте боје, чија је дебљина око 0,5 mm налазио се око 2,5 mm далеко од браонкасто-црног региона око кратера. Даље, на растојању од 4,5 mm од центра оштећења, налазио се други ореол црвенкасте боје, дебљине 0,5 mm. Између првог и другог нимбуса налазио се зелено-плави регион. Постојање региона различите боје идући од центра оштећења ка периферији указује на могуће хемијске реакције између конституената ваздуха и бакра. За очекивати је да је стварање плазме изнад површине мете умањило директан контакт околног ваздуха са метом и ограничило реакције оксидације и поред високе температуре површине бакра. Ипак, састав ореола указује да је дошло до

слабе површинске оксидације. Такође, браонкасто-црни регион око ивице кратера вероватно је производ оксидације  $\text{Cu}_2\text{O}$ , који је постојао пре озрачивања, у  $\text{CuO}$  [77]. Састав површине на већим растојањима од кратера је вероватно последица оксидације честица у ваздуху и њихове редопозиције на површини ореола. Различите боје корона могу се објаснити различитим дебљинама оксида бакра [99].

#### **4.2.4 Спектрална емисија плазме у ротирајућем и неротирајућем режиму**

Под примењеним радним параметрима ласера (таласна дужина, густина енергије и време трајања импулса), као и датим условима атмосфере у којима је извођен експеримент, интеракција ласерског зрачења са баком увек је била праћена стварањем плазме испред мете. Ово имплицира да је интензитет употребљеног ласерског зрачења од  $110 \text{ MW cm}^{-2}$  превазилазио праг за формирање плазме. Интензитет ласерског зрачења био је довољно висок за индуковање плазме испред узорка бакра после једног као и после 1000 импулса.

Утицај плазме која се формира у интеракцији ласерског зрачења са метом може бити двострук: кроз апсорпцију дела ласерске енергије од стране плазме (заклањање плазмом) као и кроз трансфер дела енергије плазме на мету.

У оба радна режима, плазма је имала полусферни облик са дужинама од око 10 mm у неротирајућем и око 15 mm у ротирајућем режиму рада. У оба случаја, била су јасно уочљива два просторно раздвојена дела плазме: први део уз саму површину мете имао је мању запремину и светлију боју (тзв. примарна плазма) [63, 64, 68], док је други део заузимао знатно већу запремину (тзв. секундарна плазма). У неротирајућем режиму, плазма је имала зелену боју само након првог ласерског импулса. Са даљом акумулацијом импулса, плазма је добијала беличасто-црвенкасту боју која се задржавала чак и после 2000 акумулираних импулса. У другом режиму интеракције (ротирајућем), плазма је све време имала исту зеленкасто-беличасту боју.

Спектрална емисија плазме испитивана је у оба режима рада, а најинтензивније линије бакра су идентификоване. За идентификацију спектралних линија коришћене су таблице спектралних линија [100, 101]. Као што се може



видети из табеле 4.2, интензитети линија бакра су мањи у неротирајућем режиму у односу на интензитете који се добијају када мета ротира.

**Табела 4.2** Интензитети емисије спектралних линија бакра у неротирајућем и ротирајућем режиму рада.

| Спектрална линија | Неротирајући режим |                        | Ротирајући режим |                        |
|-------------------|--------------------|------------------------|------------------|------------------------|
|                   | $\lambda$ (nm)     | Интензитет (рел. јед.) | $\lambda$ (nm)   | Интензитет (рел. јед.) |
| Cu II             | 249,0              | 200                    | 249,0            | 3000                   |
| Cu I              | 320,7              | 60                     | 320,7            | 800                    |
| Cu I              | 324,8              | 50                     | 324,8            | 1700                   |
| Cu I              | 327,4              | 350                    | 327,4            | 12000                  |
| Cu I              | 510,6              | 50                     | 510,6            | 300                    |
| Cu I              | 521,8              | 50                     | 521,8            | 2000                   |
| Cu I              | 659,9              | 1200                   | 659,9            | 2000                   |
| Cu I              | 757,0              | 140                    | 757,0            | 400                    |

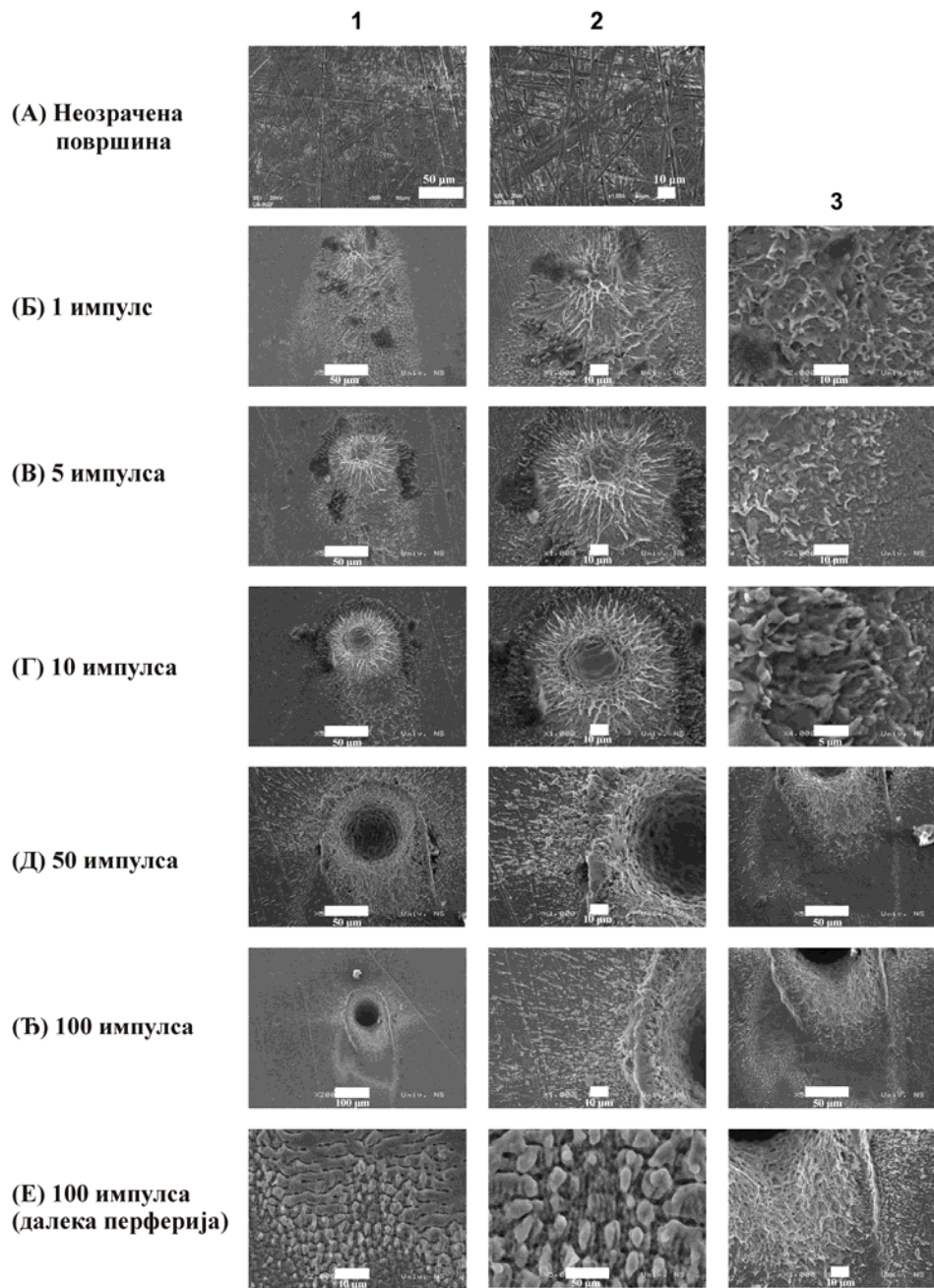
Очигледно је да су промене у интензитету емисије и боји плазме у вези са бројем акумулираних импулса. Разлика у емисији плазме индуковане у ова два режима рада може се приписати променама у саставу површине озраченог места услед ефекта “чишћења” од стране првих неколико ласерских импулса. Овакав закључак у сагласности је са резултатима *ЕДС* анализе која је показала да се садржај кисеоника у озраченим регионима мете смањује. Ефекту “чишћења” доприноси и стварање ударног таласа у фокусу ласерског зрачења. У ротирајућем режиму, сваки импулс погађа свежу локацију на мети. У том случају, присуство танког оксидног слоја на површини бакра кроз повећану апсорптивност, повећава

спрегу ласерског зрачења и мете. Како се слој бакар оксида делимично смањује услед аблације након првих неколико импулса, апсорптивност мете опада. Због тога се пораст температуре мете, довољан да обезбеди интензивно испаравање што је неопходан услов за индуковање бакарне плазме, дешава касније. Ово значи да је мање енергије садржане у репу импулса расположиво за загревање плазме. Због тога се после наредних импулса формира плазма која има мању концентрацију електрона, или мању температуру (или обоје) у односу на плазму која настаје после првог импулса. Овај ефекат делимично је компензован смањењем ефеката заклањања плазмом (због мање густине плазме ласерско зрачење стиже скоро неослабљено до површине мете). Континуирано повећање акумулиране топлоте са порастом броја импулса одговорно је за даља оштећења површине. Такође, плазма вероватно доприноси промени морфологије површине преко дејства ударних таласа.

#### **4.2.5 Површинска модификација бакра фемтосекундним ласерским зрачењем**

##### **4.2.5.1 Режим максималног ласерског интензитета**

У почетку, ефекти дејства фемтосекундног ласерског зрачења на бакарну мету су проучавани на максималном интензитету ласерског флуенса. Енергија ласерског импулса у овом режиму зрачења је била 6 mJ (одговарајући флуенс  $300 \text{ J cm}^{-2}$ ). Еквивалентни ласерски интензитет био је  $5 \times 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$  што представља режим високог интензитета (табела 3.3). Изглед површине бакарне мете пре и после озрачивања приказан је на слици 4.8 [102]



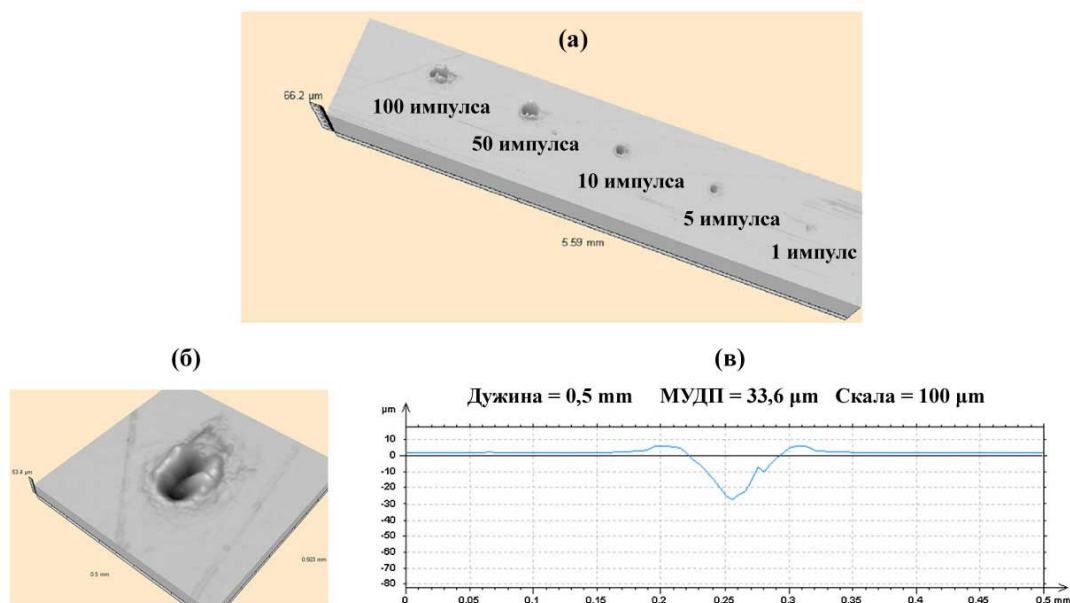
**Слика 4.8** СЕМ анализа површине бакарне мете пре и после озрачивања фемтосекундним ласерским зрачењем са различитим бројем импулса. Атмосфера вакуум;  $I = 5 \times 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$  ( $\Phi = 300 \text{ Jcm}^{-2}$ ). (А) Изглед мете пре озрачивања (Б–Е) Изглед мете после озрачивања са 1, 5, 10, 50 и 100 импулса, редом. (Б1, В1, Г1, Д1, Ђ1 – цео спот; Б2, В2, Г2, Д2, Ђ2 – центар спота и Б3, В3, Г3, Д3, Ђ3, Е1, Е2, Е3 – периферија).

Уочене промене на површини бакарне мете укратко се могу сажети на следећи начин:

1. Појава оштећења у облику кратера (слика 4.8 Б1 и Б2, В1 и В2, Г1 и Г2, Д1 и Д2, Ћ1 и Ћ2). Дубина кратера се повећава са бројем акумулираних ласерских импулса;
2. Формирање чврстих капљица у близини и на даљој периферији посебно изражено после 10 – 100 импулса. (слика 4.8 Г1, Д1, Ћ1);
3. Масивно избацивање материјала у блиској периферији посебно изражено после озрачивања са 50 и 100 импулса (слика 4.8 Д1 и Ћ1);
4. Појава периодичних површинских структура (ППС) на даљој периферији које су много израженије са повећаним бројем акумулираних ласерских импулса (слика 4.8 Д3, Ћ3, Е1 и Е2).
5. Озрачивање бакарне мете било је праћено појавом плазме. Плазма је била светло зелене боје, конусног облика са уобичајеном дужином од око 3 mm.

Генерално гледано, објашњење за појаву ППС добијених у овом експерименту је веома сложено. ППС представљају универзални феномен који се појављује на многим материјалима који апсорбују ласерско зрачење, какви су нпр. метали или полупроводници. Стварање ових структура зависи од много параметара као што су ласерски флуенс, таласна дужина ласерског зрачења, поларизација ласерског снопа итд. Механизам настајања ППС био је предмет бројних истраживања, али је и даље само делимично објашњен [103,104]. Ласерски зрак који је коришћен у нашим експериментима имао је Гаусов профил. Може се предпоставити да је појава кратера последица интеракције са централним делом зрака (највећим интензитетом), док мањи интензитети фаворизују формирање ППС на периферији.

Профилметријска анализа оштећења узорака приликом озрачивања са ласерским интензитетом од  $10^{15} \text{ W cm}^{-2}$  приказана је на слици 4.9.

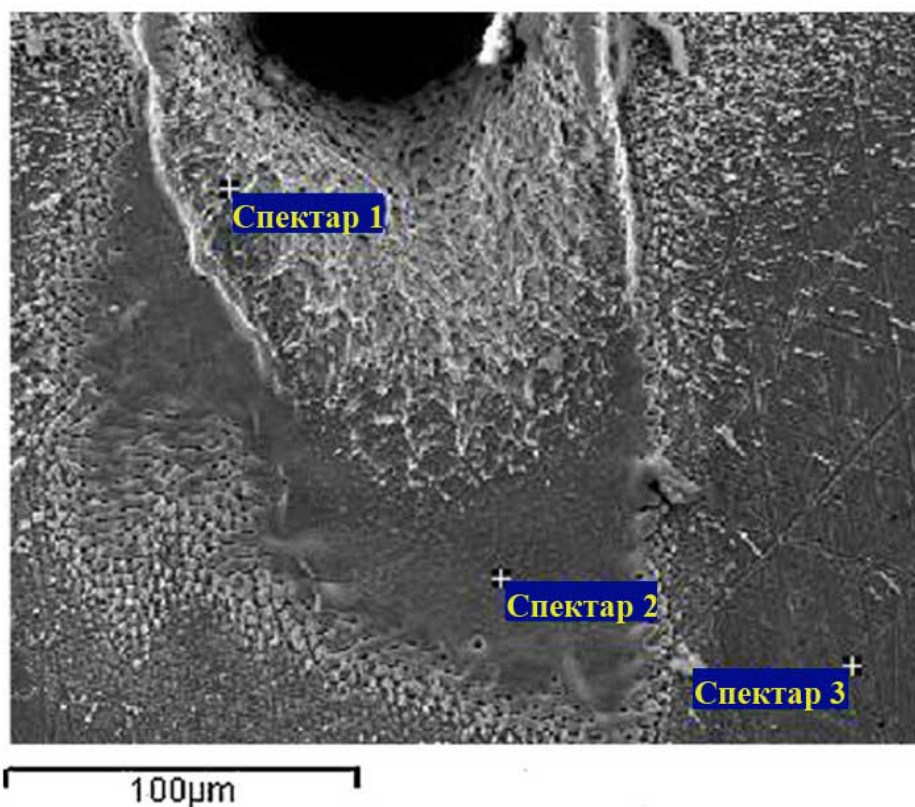


**Слика 4.9** Профилметријска анализа бакарне мете након озрачивања. (а) тродимензионални изглед мете након озрачивања са 1, 5, 10, 50 и 100 импулса (б) тродимензионални изглед оштећења након 100 импулса (веће увећање) (в) дводимензионални (попречни пресек) изглед оштећења.

Озрачивање бакра овим интензитетом ласерског зрачења ствара на површини кратере који имају конусни пресек (слика 4.9(в)). Сличан облик кратера добијен је и приликом интеракције пикосекундног ласерског зрачења са бакарном метом [105]. Овакав облик конусног пресека може бити последица различитих процеса на површини, укључујући и фазну експлозију [106]. На периферији кратера може се уочити акумулирани материјал (слика 4.9(б)). Са порастом броја узастопних ласерских импулса и количина акумулираног материјала расте. Просторни параметри кратера, дубина, пречник и висина нагомиланог материјала зависе од броја акумулираних импулса. Дубина и пречник показују тенденцију повећања до 50 акумулираних импулса. Са повећањем броја импулса долази до сатурације. Количина акумулираног материјала показује сличан тренд. Механизми који могу бити одговорни за смањење дубине кратера са бројем акумулираних импулса разматрани су у Реф. 107. Слично тумачење може се применити и на наше експерименталне резултате. Наиме, приликом вишеструког озрачивања ефективна озрачена површина се повећава, а флуенс се смањује. Такође, аблирани материјал индукује ударне таласе који изазивају компресију

материјала и узрокују смањење степена аблације. Поред тога, након одређеног броја sukcesивних ласерских импулса, формирана плазма се конфинира унутар кратера. Све ове појаве доприносе смањењу дубине кратера.

Урађена је и елементарна анализа неозрачене површине бабра као и површине озрачене са 100 sukcesивних ласерских импулса (слика 4.10). Резултати приказани у табели 3.3 показују да је концентрација кисеоника смањена, а у неким областима кисеоник је и потпуно уклоњен са озрачене површине. Овај резултат је од значаја због могућности примене коришћеног ласерског зрачења за деконтаминацију површина.



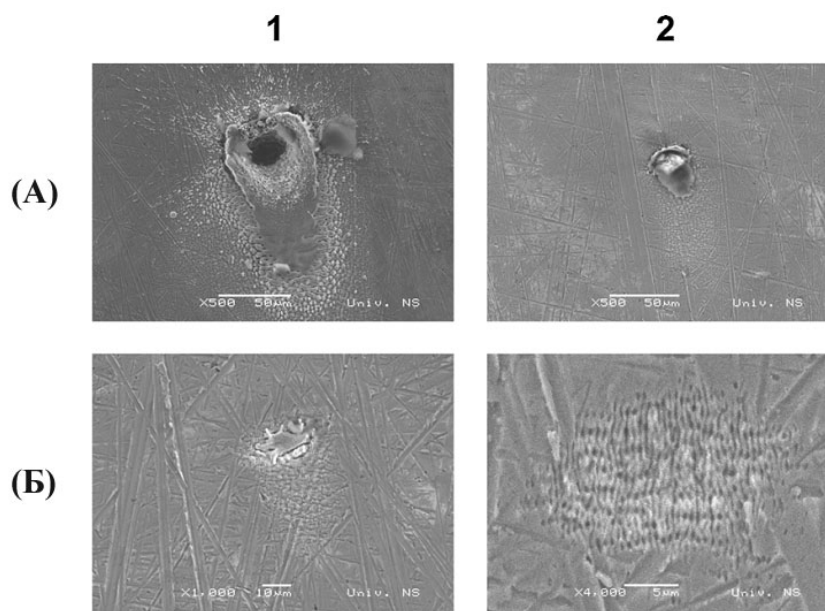
**Слика 4.10** Микрограф бакарне мете након акумулираних 100 импулса ( $I = 5 \times 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$ ,  $\Phi = 300 \text{ Jcm}^{-2}$ ) са обележеним локацијама на којима је извршена ЕДС анализа. Спектар 1 – ивица кратера, Спектар 2 – периферија, Спектар 3 – неозрачена зона.

Табела 4.3 Табеларни приказ резултата ЕДС анализе "спота" са слике 4.11.

| Елемент   | Спектар 1<br>[wt%] | Спектар 2<br>[wt%] | Спектар 3<br>[wt%] |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|
| <b>Cu</b> | 97,8               | 99,9               | 97,5               |
| <b>O</b>  | 2,1                | /                  | 2,4                |
| Укупно    | ~ 100              |                    |                    |

#### 4.2.5.2 Режим редукованог ласерског интензитета

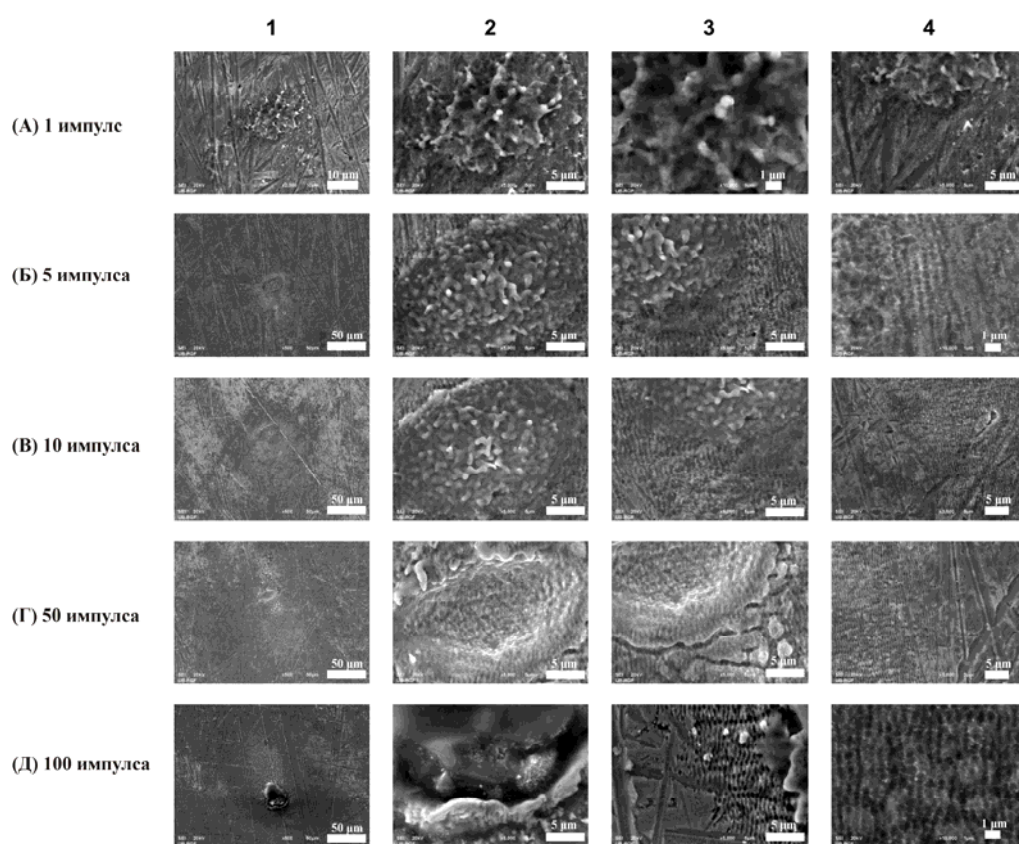
Разматрана је модификација површине бакарне мете и у режиму смањеног интензитета ласерског зрачења (слика 4.11). Ниже енергије ласера које су коришћене у овом експерименту дате су у табели 3.3. Редукција енергије ласера генерално доводи до промена у површинској морфологији (слика 4.11), тј. облик оштећења од облика кратера (слика 4.11 А1) постаје скоро површински (слика 4.11 Б2) уз присуство периодичних површинских структура.



**Слика 4.11** СЕМ анализа површине бакарне мете после озрачивања фемтосекундним ласерским зрачењем (100 импулса) смањеног интензитета у вакууму. А1–  $I_2 = 5 \times 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$  ( $\Phi_2 = 30 \text{ J cm}^{-2}$ ); А2–  $I_3 = 5 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$  ( $\Phi_3 = 3 \text{ J cm}^{-2}$ ); Б1 –  $I_4 = 1 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$  ( $\Phi_4 = 0.6 \text{ J cm}^{-2}$ ); Б2 –  $I_5 = 5 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$  ( $\Phi_5 = 0.3 \text{ J cm}^{-2}$ ).

У случају малог слабљења интензитета ласерског зрачења (слика 4.11 А2 и Б1) *ППС* се формирају само у периферној зони, док у случају великог слабљења (слика 4.11 Б2) оне се формирају у читавом озраченом региону. Уочене су две врсте *ППС*, веће са периодичношћу од 2  $\mu\text{m}$  и мање са периодичношћу од 7  $\mu\text{m}$ . Ове две врсте *ППС*-а оријентисане су вертикално једне према другима.

Комплетна студија модификације површине бабра са смањеним интензитетом извршена је само за атенуацију 1/100, тј. енергију ласера, флуенс и интензитет од 0,06 mJ, 3 J cm<sup>-2</sup> и 5 x 10<sup>13</sup> W cm<sup>-2</sup>, редом (слика 4.13).



**Слика 4.12** СЕМ анализа површине бакарне мете после озрачивања фемтосекундним ласерским зрачењем са различитим бројем импулса. Атмосфера вакуум;  $I = 5 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$  ( $\Phi = 3 \text{ J cm}^{-2}$ ). (А– Д) Изглед мете после озрачивања са 1, 5, 10, 50 и 100 импулса, редом. (Б – Д) Изглед мете после озрачивања са 1, 5, 10, 50 и 100 импулса (А1, Б1, В1, Г1, Д1– цео спот; А2, Б2, В2, Г2, Д2 – центар спота и А3, Б3, В3, Г3, Д3– периферија).



Површинске варијације и феномени који се овом приликом дешавају могу се описати на следећи начин:

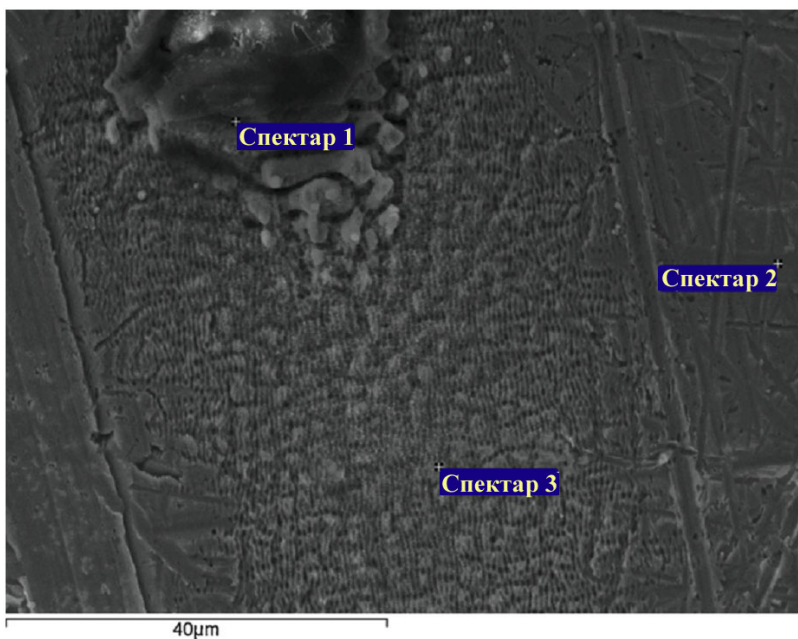
1. Појава оштећења која имају облик кратера (слика 4.12 А1, Б2, В1, Г1 и Д1);
2. Смањења количина чврстих капљица и појава ППС на ближој и даљој периферији, посебно изражених са акумулацијом ласерских импулса (слика 4.12 А – Д);
3. Избачен материјал на блиској периферији, посебно изражен након 50 или 100 импулса (слика 4.12 Г и Д).

Гледајући унутар кратера могу се посматрати хидродинамички ефекти који се појављују након 50 импулса (слика 4.12 Г2 и Г3) и отопљени материјал након 100 импулса (слика 4.12 Д2). ППС на периферији (слика 4.12 Б3 – Д3 и Б4 – Д4) се појављују након 5 или више импулса. Ове структуре карактеристичне су за ниже вредности ласерског флуенса. За ово слабљење примећене су само ППС са мањом периодичношћу од 0,6  $\mu\text{m}$  (слика 4.12 Д4). Присуство ППС на целој озраченој површини може имати значајну примену у оптици и електроници (посебно у процесима фото литографије).

Током озрачивања површине бакра овим интензитетом, такође је регистрована појава плазме. Прелиминарна мерења су показала интензивну емисију рендгенског зрачења из плазме. Плазма која се формира испред мете може понекад довести до ефекта заклањања плазмом кад долази до апсорпције великог дела упадне енергије зрачења. Овај ефекат међутим карактеристичан је за импулсе у наносекундном и пикосекундном временском домену, док код фемтосекундних импулса није присутан јер се импулс заврши пре него што се формира плазма.

СЕМ - ЕДС елементарна анализа узорка бакра након озрачивања у вакууму под дејством ласерског зрачења чији је интензитет био  $5 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$  на локацијама датим на слици 4.13 приказане су у табели 4.4. Генерално, садржај бакра је донекле смањен у региону обода кратера у односу на неозрачено подручје, док се са друге стране концентрација кисеоника на ободу кратера

повећала (табела 4.4). У периферном делу озраченог региона (слика 4.13) присутан је готово чист бакар.



**Слика 4.13** Микрограф бакарне мете након акумулираних 100 импулса ( $I = 5 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ ,  $\Phi = 300 \text{ Jcm}^{-2}$ ) са обележеним локацијама на којима је извршена ЕДС анализа. Спектар 1 – ивица кратера; Спектар 2 – периферија; Спектар 3 – неозрачена зона.

**Табела 4.4** Табеларни приказ резултата ЕДС анализе "спота" са слике 4.13.

| Елеменат  | Спектар 1<br>[wt%] | Спектар 2<br>[wt%] | Спектар 3<br>[wt%] |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|
| <b>Сu</b> | 89,1               | 98,4               | 98,7               |
| <b>О</b>  | 7,6                | 1,5                | 1,2                |
| Укупно    | ~ 100              |                    |                    |

Упоређивањем резултата добијених применом зрачења високог и редукованих интензитета могу се извести следећи закључци. Озрачивање бакарне мете фемтосекундним ласерским зрачењем високог интензитета ( $10^{15} \text{ W cm}^{-2}$ )

доводи до формирања кратера, док применом редукованог интензитета зрачења ( $\leq 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ ) настају периодичне површинске структуре. На највећем интензитету и при већем броју импулса на ободу кратера долази до редепозиције или акумулирања материјала мете, док је присуство ласерски индукованих периодичних површинских структура (ППС) карактеристично за периферију озрачене зоне. Смањење ласерског флуенса резултира ширењем површине коју прекривају ласерски индуковане ППС. Тако применом најмањег ласерског флуенса од  $10^{12} \text{ W cm}^{-2}$  ППС настају на целом озраченом подручју. Настанак кратера може имати примену у машинству као и у аеро или свемирској технологији за прављење минималних отвора (рупа) чији је дијаметар  $\geq 20 \mu\text{m}$ , док су ППС од примарног интереса у микроелектроници или оптици. Озрачивање у вакууму такође доприноси мањој контаминацији узорка, док присуство рендгенског или ултраљубичастог зрачења из плазме која настаје дејством ласерског зрачења високог интензитета пружа додатни ефекат деконтаминације која је посебно важна у свим технологијама које захтевају чисте површине.

Генерално, може се закључити да се употреба фемтосекундног ласерског зрачења може ефикасно користити као бесконтактна и веома брза метода за специфичне модификације површине бакра, као и за чишћење локализованих подручја.

### **4.3 Спектроскопија ласерски индуковане плазме**

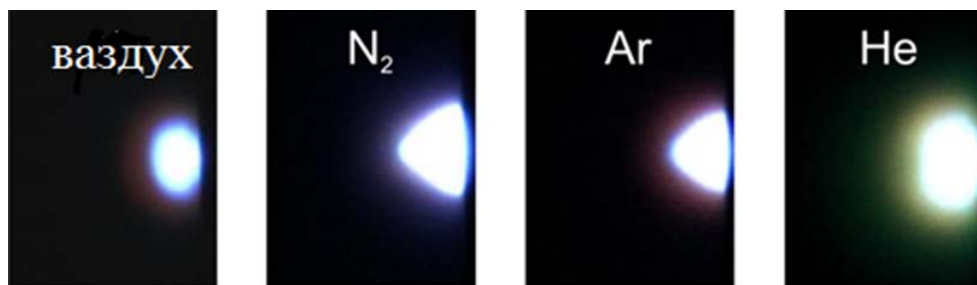
#### **4.3.1 *Особине плазме индуковане зрачењем ТЕА CO<sub>2</sub> ласера у различитим гасним атмосферама***

Спектроскопија ласерски индуковане плазме нашла је велику примену као метода спектрохемијске анализе, пре свега због своје универзалности и једноставности. То је и разлог због кога се она уобичајено користи за анализу узорака у ваздуху на атмосферском притиску. Међутим, у последњих неколико година порасло је интересовање за примену ЛИПС-а у различитим гасним атмосферама, као и на различитим притисцима. У том смислу проучаван је утицај састава и притиска околног гаса на интензитет спектралних линија, однос сигнала према позадини, резолуцију спектра и аблацију материјала [108, 109]. У овим истраживањима

углавном су коришћени чврсти импулсни Nd:YAG ласери, док је ТЕА CO<sub>2</sub> ласер, који је коришћен у овој докторској дисертацији, много ређе употребљаван. Међутим, коришћење ТЕА CO<sub>2</sub> ласера за оваква истраживања може имати извесне предности. У поређењу са Nd:YAG ласером, угљендиоксидни ласер, поред осталог, даје мању густину снаге, због чега је генерисање плазме много осетљивије на експерименталне услове и особине узорка/мете [44].

Спектроскопска истраживања започета су испитивањем утицаја састава и притиска гаса на ТЕА CO<sub>2</sub> ласерским зрачењем индуковану бакарну плазму. Типична енергија ласера током озрачивања износила је ~ 150 mJ. Као гасови, у којима је вршено озрачивање мете бакра, коришћени су ваздух, азот, аргон и хелијум, на притисцима од 1 до 25 mbar [110]. Како се ова дисертација првенствено односи на интеракцију ТЕА CO<sub>2</sub> ласерског зрачења са бакарном метом у атмосфери ваздуха, резултати везани за утицај притиска ваздуха на спектралне карактеристике бакарне плазме детаљније су испитани и биће приказани у наредном одељку.

На слици Слика 4.14 приказане су фотографије плазме индуковане у ваздуху, N<sub>2</sub>, Ar и He на притиску гаса од 2,5 mbar.



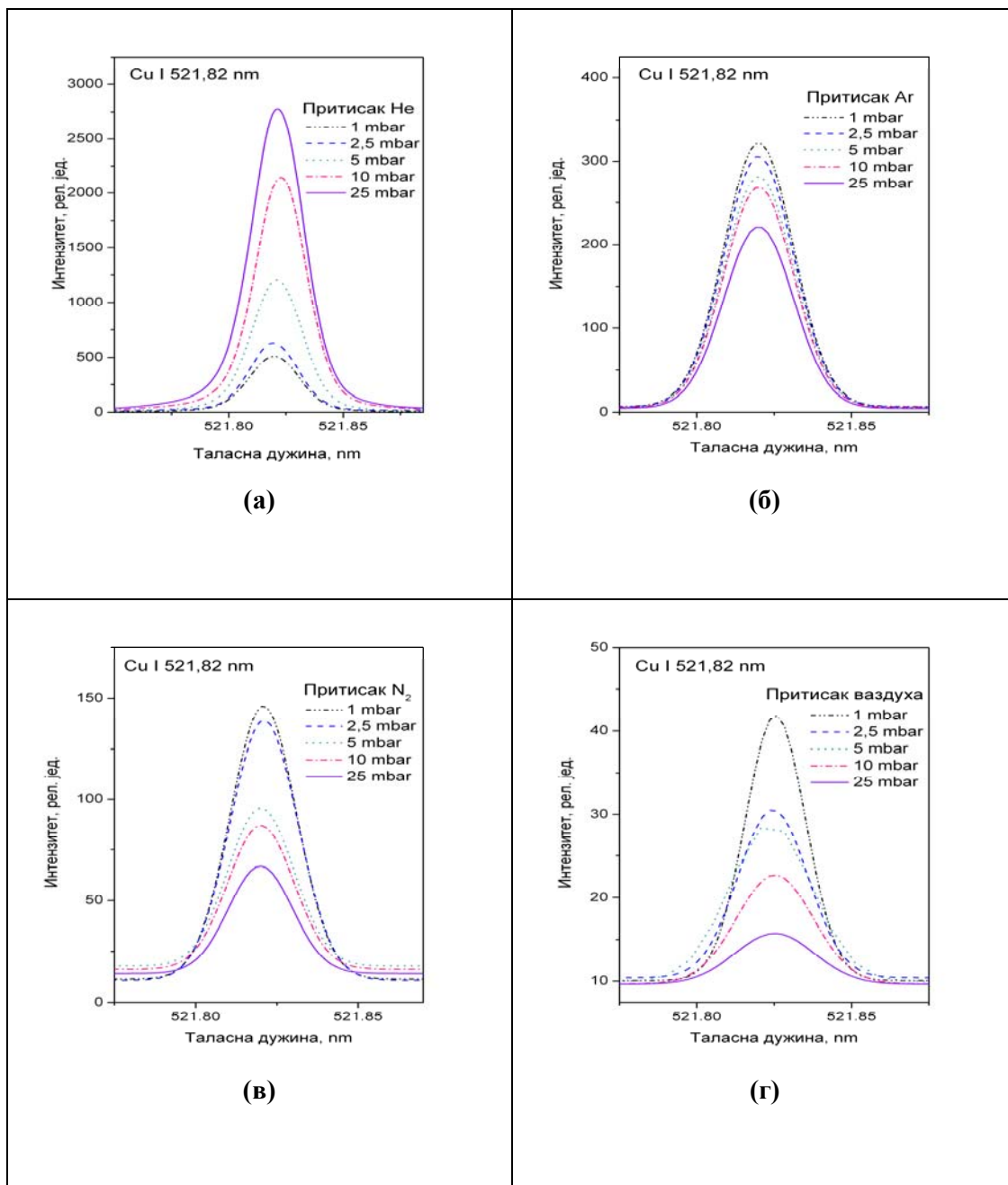
**Слика 4.14** Временски интегрисане слике плазме изнад Cu мете у различитим гасовима на притиску од 2,5 mbar.

Као што се може видети, у зависности од састава гасне атмосфере, при истом притиску гаса, визуелне карактеристике ласерски индуковане плазме (облик, величина и боја) биле су потпуно различите. На притиску од 2,5 mbar у хелијуму се формирала плазма елипсоидног облика, интензивне светло-зелене боје, у којој је јасно видљиво постојање две јасно одвојене области. Прва област уз саму површину мете има карактеристичну белу боју и уобичајено се назива

примарна [63, 64, 68]. Друга област, која се назива секундарна плазма [63, 64, 68] имала је већу запремину и светло-зелену боју. Светло-зелена боја плазме потиче од емисије три интензивне атомске линије бакра у зеленој области електромагнетног спектра и јасна је индикација екситације бакра. На притиску од 2,5 mbar, као и на нижим притисцима, присуство примарне и секундарне плазме било је видљиво и у осталим гасним атмосферама, иако се то на слици 4.14 не види јасно због преекспонираности фотографија. У атмосфери аргона и азота, плазма је имала конусни облик, док се зеленкаста боја секундарне плазме изгубила. Облик плазме у ваздуху личи на ону индуковану у хелијуму, али су њене димензије мање. Различита експанзија плазме у различитим гасовима може бити повезана са разликама у маси и термалним карактеристикама гасова у којима се вршило озрачивање мете. У односу на друге испитиване гасове, аргон има највећу масу и најнижу термалну проводљивост, па је плазма ограничена на најмању запремину у атмосфери аргона.

У посматраном опсегу притиска (од 1 до 25 mbar), очекује се да се плазма индукује директном интеракцијом ласерског зрачења са метом [44]. Интеракција инфрацрвеног ласерског зрачења са металном метом почиње загревањем површине мете. Када температура површине мете достигне температуру кључања бакра на датом притиску започиње значајно испаравање мете. Бакарна пара додатно се загрева апсорпцијом ласерског зрачења. Када се степен јонизације паре довољно повећа испред мете ће се формирати плазма. Експанзија примарне плазме производи јак ударни талас у атмосфери гаса који окружује мету. Ударни талас ствара област у којој бакарна плазма интерагује са околним гасом. За време ове интеракције део енергије плазме пренесе се на околни гас различитим механизмима (загревање, топлотна проводљивост, емисија зрачења и рекомбинација јона [111]) што за резултат може да има побуђивање и јонизацију атома или молекула гаса. Обим ове интеракције зависи и од особина саме плазме и од особина гаса.

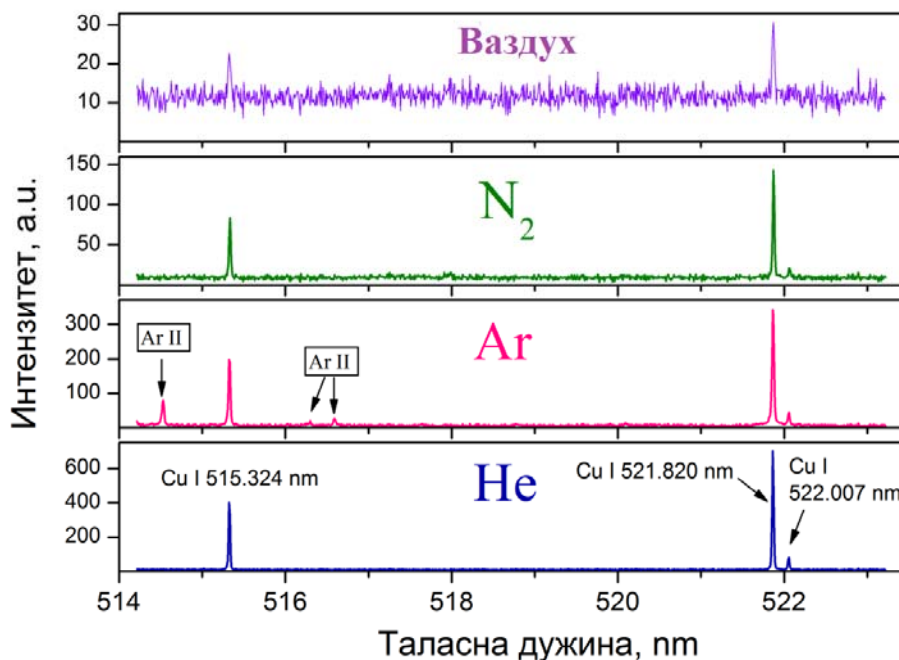
Утицај притиска околног гаса на интензитет емисије плазме у хелијуму, аргону, азоту и ваздуху приказан је на слици 4.15.



**Слика 4.15** Зависност интензитета спектралне линије Cu I 521,82 nm од притиска а) хелијума, б) аргона, в) азота и г) ваздуха.

У посматраном опсегу притиска од 1 до 25 mbar упоређен је интензитет атомских линија бакра и утврђено је да интензитет опада у редоследу He > Ar > N<sub>2</sub> > ваздух. Ово се може приписати различитом обиму „заклањања“ плазмом за

различите гасове. Што је већа апсорпција енергије ласерског зрачења у плазми, мање енергије ће бити доступно за аблацију материјала узорка и формирање Cu плазме.

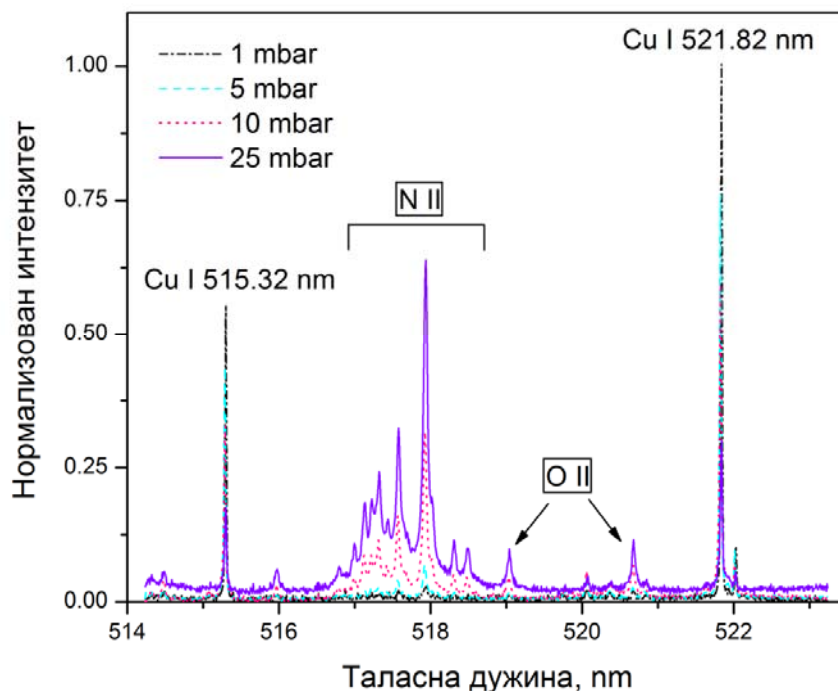


**Слика 4.16** Временски интегрисана емисија плазме индуковане угљендиоксидним ласерским зрачењем на бакарној мети у различитим гасовима на притиску од 2,5 mbar.

Хелијум поседује много мању атомску масу и много вишу енергију јонизације у поређењу са азотом и аргоном (24,6 eV наспрам 14,56 eV, 15,8 eV), па је он практично транспарентан за коришћено ласерско зрачење. Другим речима, ефекат заклањања плазмом је много мање изражен у хелијуму него у другим испитиваним гасовима. Са друге стране, аргон се много лакше јонизује од хелијума па плазма може апсорбовати значајно већи део упадног ласерског зрачења. На притиску од 2,5 mbar у спектру се јављају јонске линије аргона, слика 4.16. Јонизација аргона може бити резултат побуђивања апсорпцијом зрачења емитованог из примарне плазме, или резултат директне интеракције аргона са ласерским зрачењем. У сваком случају, јонизацијом околног гаса смањује се енергија ласерског зрачења која стиже до мете. Заклањање плазмом има за

последицу смањену аблацију бакра у атмосфери аргона у поређењу са атмосфером хелијума [112].

У атмосфери азота енергија ласерског зрачења расположива за загревање мете може бити додатно смањена, ако се она делом троши и на дисоцијацију молекула гаса. У ваздуху, ситуација је још сложенија због присуства кисеоника, па део енергије ласера може бити апсорбован на пример у хемијским реакцијама реактивних врста.



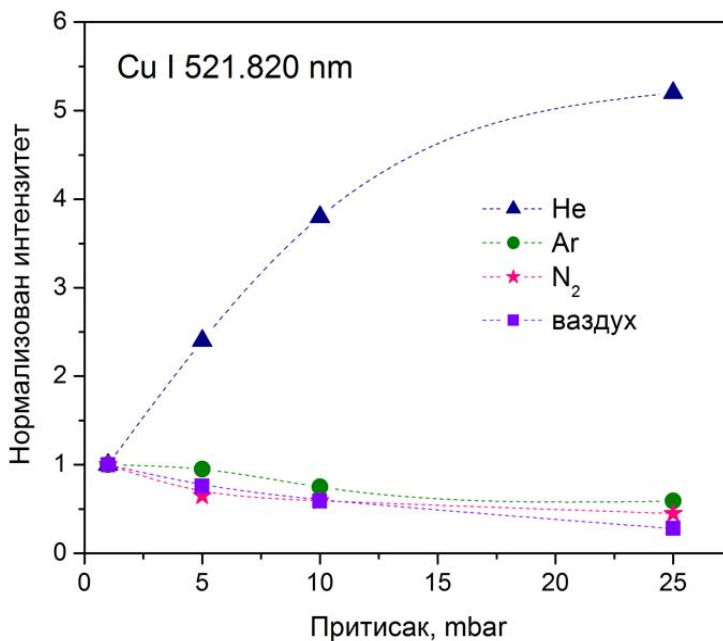
**Слика 4.17** Временски интегрисана емисија бакарне плазме на различитим притисцима ваздуха. Интензитети су нормализовани на вредност интензитета линије 521,82 nm на притиску од 1 mbar.

На слици 4.17 види се да са порастом притиска ваздуха расте интензитет јонских линија азота и кисеоника. На вишим притисцима „заклањање“ плазмом је много израженије.

Промена интензитета атомске линије бакра на 521,82 nm у зависности од притиска датог гаса приказана је на слици 4.18. За разлику од атмосфере ваздуха, аргона и азота, у атмосфери хелијума интензитет линије бакра на 521,82 nm расте са порастом притиска. Очигледно је да хелијум остаје транспарентан за ласерско



зрачење у испитиваном опсегу притиска. Са порастом притиска хелијума од 1 до 25 mbar, интензитет атомске линије бакра се петоструко увећава, слика 4.15 (а).



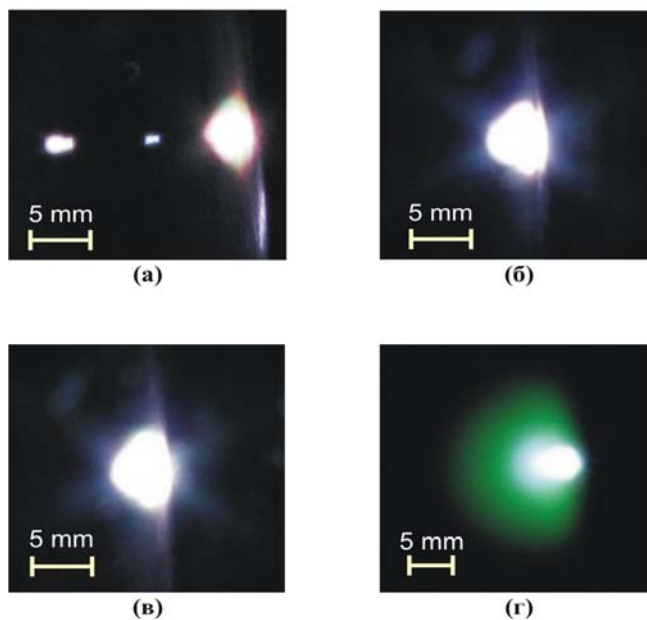
**Слика 4.18** Зависност интензитета спектралне линије Cu I 521,82 nm од притиска датог гаса. Интензитет је нормализован на вредност интензитета при притиску од 1 mbar.

На основу добијених резултата, може се закључити да плазма индукована у атмосфери хелијума има повољније ексцитационе особине у односу на плазму индуковану у другим испитиваним атмосферама. Овај закључак односи се на цео опсег испитиваних притисака. Међутим, због економских разлога и поједностављења експерименталне методе, што и јесте једна од главних предности спектроскопије ласерски индуковане плазме, даља истраживања настављена су у атмосфери ваздуха.

### 4.3.2 Утицај притиска ваздуха на формирање плазме

#### 4.3.2.1 Утицај притиска ваздуха на визуелне карактеристике плазме

Утицај притиска ваздуха на формирање плазме испитиван је у опсегу притиска од 0,1 до 1013 mbar. Интензитет зрачења ТЕА CO<sub>2</sub> ласера коришћен у овим експериментима износио је  $30 \text{ MW cm}^{-2}$ . Временски интегрисане слике плазме, индуковане дејством једног ласерског импулса, у функцији притиска ваздуха приказане су на слици 4.19. На слици 4.19 (а) види се плазма индукована на притиску од 1013 mbar. Плазма је имала купаст облик и интензивну беличасту боју. Пре формирања плазме спорадично се могао уочити пробој у околном гасу. Уобичајено, са опадањем притисака облик и емисија плазме су се мењали. Ове промене биле су релативно незнатне до притиска од 50 mbar, запремина плазме била је и даље мала, а плазма је добијала нешто интензивнију белу боју, слика 4.19 (б) и (в). На притисцима нижим од 10 mbar плазма је имала полусферни облик и интензивну зелену боју, слика 4.19 (г).



**Слика 4.19** Временски интегралне слике плазме изнад бакарне мете индуковане зрачењем CO<sub>2</sub> ласера (флуенс =  $8,6 \text{ J cm}^{-2}$ , интензитет =  $30 \text{ MW cm}^{-2}$ ) у функцији притиска ваздуха: (а) 1013 mbar; (б) 100 mbar; (в) 50 mbar; (г) 0,1 mbar.

На притиску од 0,1 mbar, чак и голим оком, могло се видети да плазму сачињавају две јасно одвојене области. Прва област, уз саму површину мете (дужине око 5 mm) имала је карактеристичну белу боју и уобичајено се назива примарна плазма [63, 64, 68]. Друга област, која се назива секундарна плазма [63, 64, 68], имала је већу запремину, полусферни облик и интензивну зелену боју, Зелена боја плазме била је јасна индикација ексцитације бакра и потиче од три интензивне атомске линије из видљивог дела спектра. Секундарна плазма простирала се до растојања од 15 mm од површине мете.

Очигледно је да је озрачивање бакарне мете ласерским зрачењем при флуенсу од  $\sim 8,6 \text{ J cm}^{-2}$  (интензитетом од  $30 \text{ MW cm}^{-2}$ ) резултовало стварањем плазме чији су облик, величина и боја јако зависиле од притиска околног гаса.

#### **4.3.2.2 Утицај притиска ваздуха на праг енергије за формирање плазме**

Процес формирања ласерски индуковане плазме зависи од параметара ласерског зрачења (облика и трајања импулса, таласне дужине и енергије), геометрије озрачивања (димензија озраченог спота) и параметара мете (физичких и хемијских карактеристика и стања површине). Поред тога, процес формирања ласерски индуковане плазме зависи и од састава и притиска околног гаса [42, 44].

Експериментално је одређена минимална енергија ТЕА  $\text{CO}_2$  ласерског зрачења, потребна за индуковање плазме испред бакарне мете при различитим притисцима ваздуха. Режим озрачивања у свим мерењима био је исти. Растојање ZnSe сочива и мете износило је 14,5 cm, што значи да је мета била +1,5 cm изван фокуса. Праг енергије за формирање плазме (ПЕФП) одређен је као минимална енергија при којој се плазма увек јављала [113]. Флуенс прага одређен је из односа измерене енергије прага и површине озраченог спота, док је интензитет прага одређен као количник између 35 % вредности флуенса прага и FWHM првог максимума ласерског импулса (100 ns). Добијене су следеће вредности:

- Притисак ваздуха 1013 mbar, ПЕФП = 60 mJ (флуенс =  $4,3 \text{ J cm}^{-2}$ ; интензитет  $\sim 15 \text{ MW cm}^{-2}$ )
- Притисак ваздуха 100 mbar, ПЕФП = 50 mJ (флуенс =  $3,6 \text{ J cm}^{-2}$ ; интензитет  $\sim 12,5 \text{ MW cm}^{-2}$ )

- Притисак ваздуха 0,1 mbar, ПЕФП = 30 mJ (флуенс = 2,1 J cm<sup>-2</sup>; интензитет ~ 7,5 MW cm<sup>-2</sup>).

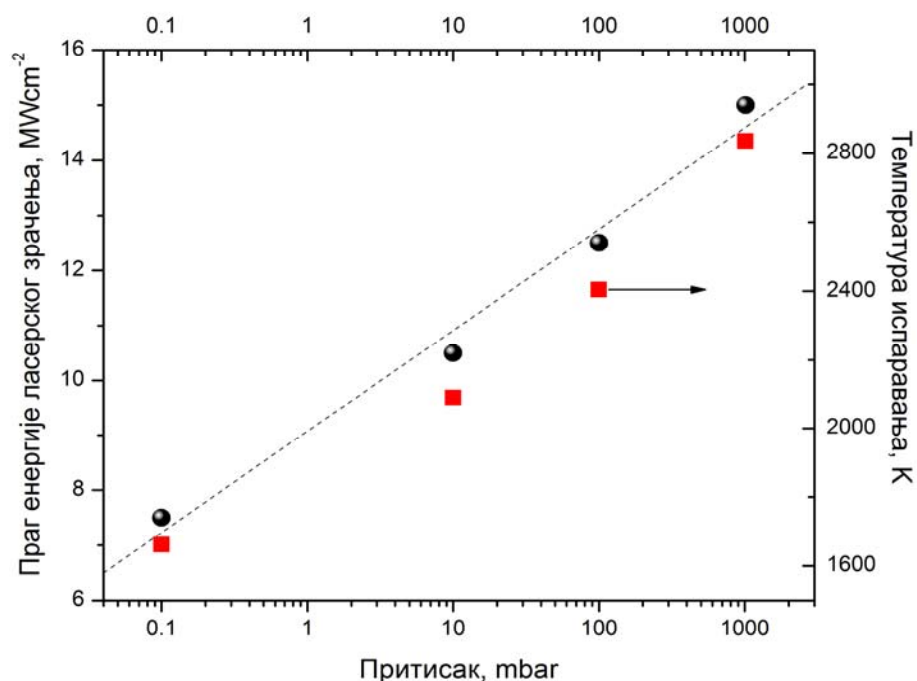
Такође, нађено је да ПЕФП зависи и од стања површине мете. На притисцима 100 и 0,1 mbar праг енергије за формирање плазме је био већи за полирану мету (15 MW cm<sup>-2</sup> и 9 MW cm<sup>-2</sup>), док је на притиску од 1013 mbar ПЕФП исти и за полирану и за храпаву мету (~ 15 MW cm<sup>-2</sup>). Овакав резултат се могао и очекивати с обзиром да храпавост површине има велики утицај на апсорптивност метала. То нарочито важи за метале као што је бакар, чије равне и глатке површине одликује висока рефлективност [114]. Са друге стране како је већ речено, на притисцима изнад 400 mbar плазма се ствара оптичким пробојем у гасу (поглавље 2.10).

Када се метална мета озрачује дугим ласерским импулсом (наносекундним или дужим) зрачењем велике таласне дужине (инфрацрвени део спектра) термална аблација и каскадна јонизација представљају доминантне процесе [109]. Процес загревања површине бакра зрачењем импулсног угљендиоксидног ласерског зрачења детаљно је описан у одељку 4.2.1. Оптички пробој у гасу, или пари материјала мете, изазван зрачењем таласне дужине 10,6 μm претежно се дешава апсорпцијом фотона приликом слободно– слободно електронских прелаза. Овај механизам познат је као *инверзно заочно зрачење*, ИЗЗ. Интензитет зрачења неопходан за иницирање каскадне јонизације у гасу или пари и настанак плазме пропорционалан је односу потенцијала јонизације и атомске масе врсте одговорне за пробој [42]. То значи да је четири пута мања енергија ласерског зрачења потребна за иницирање пробоја у пари бакра него у ваздуху. Међутим, да би се иницирала плазма у пари материјала мете, неопходна су два услова: испаравање одређене количине материјала са озрачене површине и започињање примарне јонизације у пари или смеси паре и околног гаса. За испуњење првог услова, тј. започињања интензивног испаравања, температура површине мете мора порасти најмање до температуре кључања материјала мете. Другим речима, за индуковање плазме у пари бакра, коришћењем ТЕА СО<sub>2</sub> ласера, кључна фаза је загревање површине бакра инфрацрвеним зрачењем. Са друге стране, енергија ласерског зрачења потребна за индуковање пробоја у гасу значајно се смањује у присуству металне мете. За инфрацрвено зрачење ово смањење је нарочито значајно и

достигне фактор  $10^2$  до  $10^3$  [115]. Пробој у гасу испред металне мете последица је процеса на површини мета које имају низак праг енергије. Плазма се иницира на локалним неуниформностима мете (нечистоћама које имају низак јонизациони потенцијал) и дефектима присутним на површини [42, 109]. Ова иницијална плазма служи као извор слободних електрона који су неопходни за започињање каскадне јонизације гаса. Индукована гасна плазма може апсорбовати значајан део преостале енергије ласерског зрачења и тако драстично смањити енергију која стиже до мете. Истовремено, мета се може загревати апсорпцијом ултраљубичастог зрачења емитованог из плазме и апсорпцијом термалне енергије плазме.

Са слике 4.1 може се видети да током трајања почетног максимума ласерског импулса нормална температура испаравања бакра није достигнута. Због тога је на атмосферском притиску испаравање бакра било праћено стварањем плазме пробојем у околном ваздуху. Како је притисак ваздуха у директној вези са густином индуковане гасне плазме, апсорпциони коефицијент ваздуха опада са смањењем притиска [116] што за последицу има да праг енергије за пробој у ваздуху расте. Такође, са смањењем притиска ваздуха заклањање плазмом се смањује, што значи да је већи део енергије ласерског зрачења расположив за загревање мете. Дакле, може се очекивати да ће са смањењем притиска околног ваздуха испаравање бакра бити интензивније. Већ је било споменуто да се (због релативно мале енергије ласерског зрачења и дугог ласерског импулса) аблација бакра дешава преко термалних процеса, загревања, топљења и испаравања. На основу Клаузијус-Клапејронове једначине, температура испаравања, за фазни прелаз чврсто-пара, одређена је притиском ваздуха на површини мете [41]. Значајно испаравање бакра започеће када температура површине мете буде већа од температуре кључања засићене паре, а та температура зависи од спољног притиска [116]. На пример, нормална температура испаравања бакра је 2836 К, а на притиску од 0,1 mbar она износи  $\sim 1700$  К [117]. Дакле, са смањењем притиска ефикасност ласерске аблације ће расти. Када се створе услови за започињање фазе интензивног испаравања плазма ће се индуковати у процесу директне интеракције ласерског зрачења са метом, а околни гас ће имати улогу само у ограничавању плазме. Пре него што дође до пробоја у пари, ласерско зрачење простире се

практично без слабљења до површине мете са које се делимично рефлектује. Као резултат рефлексије, ласерско зрачење које ефективно озрачује пару се повећава [42]. Касније, када густина плазме достигне одређену вредност, плазма може апсорбовати преостали део ласерског импулса, т.ј. плазма заклањање може постати значајно. Након завршетка ласерског импулса плазма наставља још извесно време да се шири у околни гас. Уопштено, плазма може интераговати са површином мете на више начина, на пример кроз трансфер енергије, хемијским реакцијама са конституентима ваздуха [118], итд.



**Слика 4.20** Праг енергије ласерског зрачења за формирање плазме (●) и температура испаравања (■) у функцији притиска ваздуха.

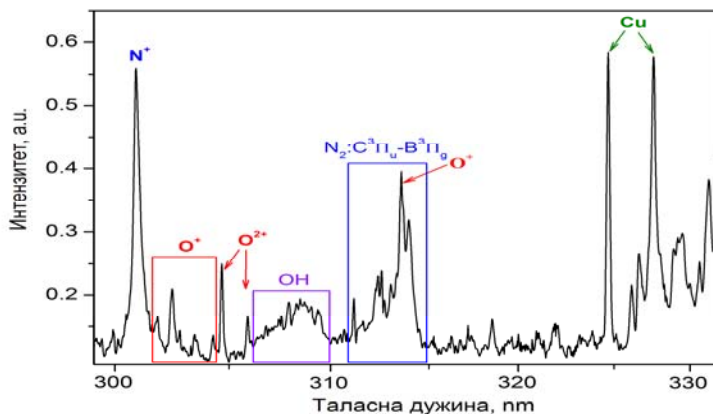
На слици 4.20 праг енергије за формирање плазме приказан је у функцији притиска ваздуха. Такође, на истом графику дате су и температуре кључања бакра у функцији притиска ваздуха. Добијена зависност ПЕФП-а од притиска може се приписати смањеном уделу индуковања плазме у ваздуху, као и повећању интеракције ласерског зрачења са метом, до којих долази са снижењем притиска.

На крају, упоредили смо добијене резултате са резултатима из литературе у којима је коришћен ласерски импулс сличне дужине трајања и сличне максималне енергије за проучавање интеракције са бакарном метом. Важно је поменути да у литератури нема забележених резултата индуковања бакарне плазме коришћењем угљендиоксидног импулсног ласера који ради у режиму ниског флуенса и интензитета, какав је коришћен у нашим експериментима. Херман (*Hermann*) и сарадници [42] теоријски су израчунали праг енергије импулсног ТЕА CO<sub>2</sub> ласера за површинско испаравање бакарне мете. Израчунавање су вршили за три различита облика ласерског импулса, чија је вредност максималне енергије зрачења износила 100, 150 и 200 mJ. Први ласерски импулс је био најкраћи (укупна дужина са репом ~1  $\mu$ s), док су друга два била знатно дужа (укупна дужина са репом ~6  $\mu$ s). Добијене су вредности: 560 mJ (2360 MW cm<sup>-2</sup>) за први, 1370 mJ (1900 MW cm<sup>-2</sup>) за други и 1840 mJ (1420 MW cm<sup>-2</sup>) за трећи облик импулса. Израчунате вредности прага енергије за испаравање бакра биле су веће од теоријских вредности прага енергије за формирање гасне плазме за све испитиване атмосфере (7, 18 и 110 MW cm<sup>-2</sup> за Ar, N<sub>2</sub> и He, редом). Због тога су аутори дошли до закључка да ће се у свим испитиваним атмосферама испред мете индуковати гасна плазма, а испаравање бакра ограничити на испаравање нечистоћа и дефеката. Максимална вредност енергије једног од ласерских импулса коришћених за израчунавање упоредива је са енергијом коришћеном у нашим експериментима (120-160 mJ), мада је расподела енергије између првог максимума и репа импулса другачија. Теоријске вредности прага интензитета ласерског зрачења потребног за испаравање бакра много су веће од вредности прага за формирање плазме измерених у нашим експериментима. Објашњење овако велике разлике лежи у чињеници да су теоријске вредности биле засноване на израчунатом временском профилу температуре површине за коју је коришћена вредност апсорптивности бакарне површине од 0,015 (за таласну дужину од 10,6  $\mu$ m). Са овако ниском апсорптивношћу неопходан пораст температуре било је немогуће постићи. Низак праг енергије за формирање бакарне плазме у нашим експерименталним условима може се приписати повећању апсорптивности мете и ниском околном притиску.

У литератури нема много података о утицају притиска околног гаса на праг интензитета ласерског зрачења за испаравање мете. Један од радова односи се на интеракцију ексцимерног, KrF ласера (трајање импулса 40 ns; радна таласна дужина 248 nm) са силикатима [116, 119]. Теоријски предвиђено снижење прага густине енергије ласерског зрачења за испаравање са снижавањем притиска (услед снижавања температуре испаравања) и експериментално је потврђено. Измерене су вредности прага од  $4 \text{ J cm}^{-2}$  за атмосферски притисак и  $1,5 \text{ J cm}^{-2}$  за притисак од 1 mTorr.

#### 4.3.3 Утицај притиска ваздуха на емисију плазме

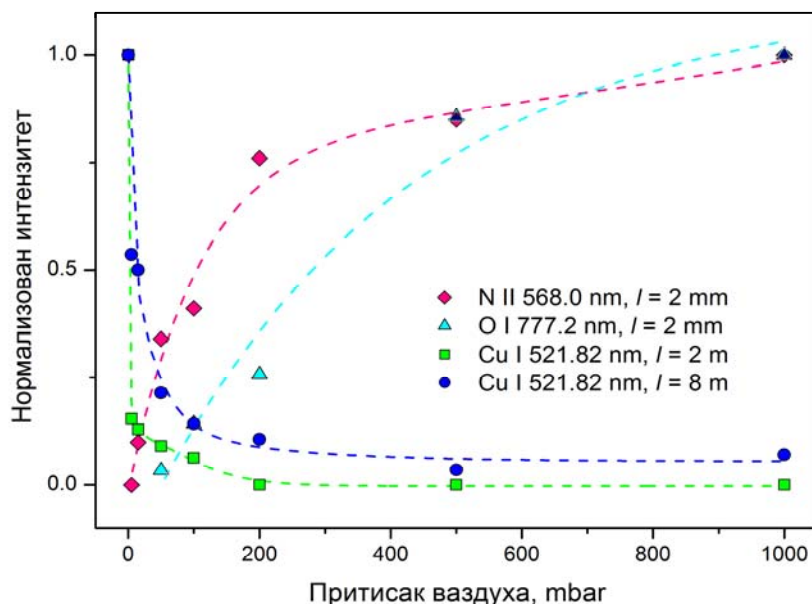
На атмосферском притиску, у спектралној области 250 до 600 nm, емисија плазме састоји се углавном од зрачења које потичу од врста присутних у ваздуху. Од 67 идентификованих спектралних линија у регистрованом спектру, већина је припадала једноструко јонизованом азоту. Поред тога детектован је и мали број атомских и двоструко јонизованих линија азота и кисеоника, као и молекулске траке  $\text{N}_2$  и  $\text{OH}$ . Осим ултимних линија (324,754; 327,96; 510,55; 515,32 и 521,82 nm) у блиској ултраљубичастој и видљивој области нису детектоване друге линије бакра. Микрофотометријски добијени емисиони спектрограм (у области од 300 до 330 nm) приказан је на слици 4.21.



**Слика 4.21** Емисија плазме на растојању 2 mm од површине бакра. Притисак ваздуха 1013 mbar. Интензитет ласерског зрачења  $30 \text{ MW cm}^{-2}$ .



Утицај притиска гаса на интензитет емисије линија азота, кисеоника и бакра приказан је на слици 4.22. Добијени резултати указују на смањивање обима јонизације ваздуха са смањивањем притиска, што потврђује закључке изведене на основу измерених вредности ПЕФП-а. На високим притисцима, експанзија плазме одвијала се у условима гушће атмосфере, што је резултовало стварањем гушћих ударних таласа. Због веће густине ударног таласа заклањање плазмом било је израженије, па је мањи број фотона стизао до површине мете. Смањење броја фотона који су интераговали са површином мете за последицу је имало слабију аблацију па је и интензитет емисије бакра био низак. На вишим притисцима, као што је очекивано, расте интензитет линија кисеоника и азота.



**Слика 4.22** Утицај притиска ваздуха на интензитет емисије датих спектралних линија. Интензитет ласерског зрачења  $30 \text{ MW cm}^{-2}$ . Интензитети линија азота и кисеоника нормализовани су на вредност интензитета на  $1013 \text{ mbar}$ , док су линије бакра нормализоване на вредност интензитета на  $0,1 \text{ mbar}$ .

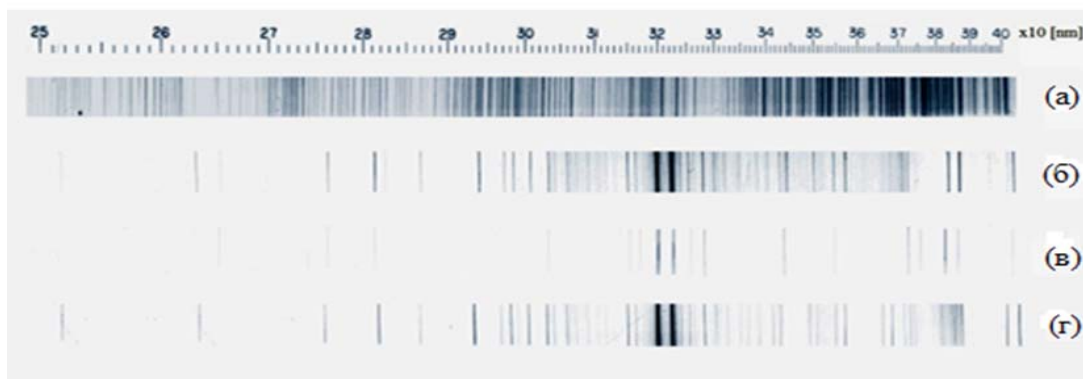
На притиску мањем од  $10 \text{ mbar}$ , у спектру су се јављале само линије бакра, што указује на то да се плазма индуковала јонизацијом испареног материјала мете и да није било јонизације околног ваздуха. На овако сниженим притисцима, температура површине вероватно је достигала температуру испаравања бакра за

време растућег дела почетног пика ласерског импулса. Врућа пара ефикасно је апсорбовала фотоне приликом слободно–слободно електронских прелаза (ИЗЗ) и индуковала се плазма. За таласну дужину угљендиоксидног ласера, ИЗЗ може бити веома ефикасан процес и при ниским интензитетима ласерског зрачења [41].

Поређењем интензитета карактеристичне емисије плазме на различитим притисцима, дошло се до закључка да је 0,1 mbar оптимални притисак при коме се индукује бакарна плазма и при коме је интензитет емисије бакра највећи.

#### **4.3.4 Спектралне карактеристике бакарне плазме индуковане на притиску ваздуха од 0,1 mbar**

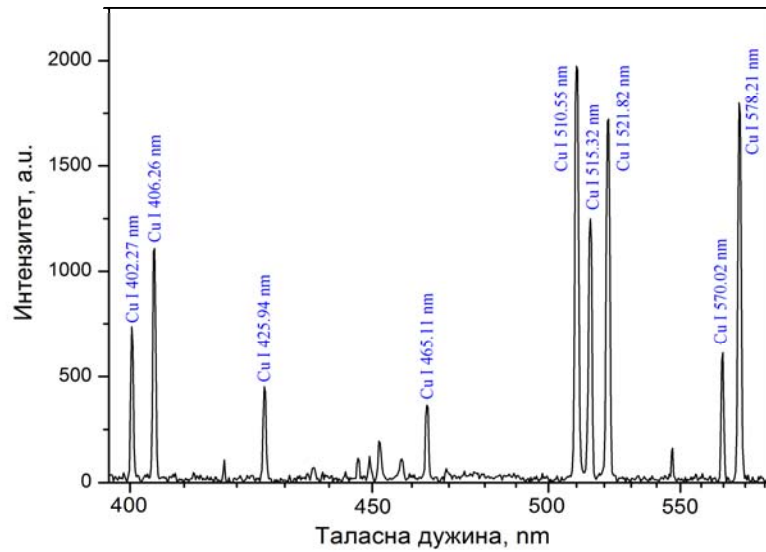
Како је већ поменуто, на притиску ваздуха од 0,1 mbar, у плазми су се могле уочити две јасно одвојене области, видљиве и голим оком, (слика 4.19 (г)). Прва област, уз саму површину мете (дужине око 5 mm), карактерише се беличастом бојом и одговара примарној плазми, насталој јонизацијом испареног материјала мете [63, 64, 68]. Ова зона емитује интензиван континуални спектар у кратком времену. Интензитет континуалног зрачења драстично се смањује како се плазма шири од зоне пробоја. Друга област позната као секундарна плазма [63, 64, 68] има већу запремину, полусферни облик и интензивно зелену боју. Секундарна плазма настаје под дејством ударног таласа створеног експанзијом примарне плазме [120] и простире се на растојању од приближно 15 mm од мете. Енергија за стварање секундарне плазме добија се из кинетичке енергије атома примарне плазме. Слика 4.23 приказује емисиони спектар добијен у спектралној области 250 до 400 nm, мерен на два растојања од површине мете.



**Слика 4.23** Део емисионог спектра бакарне плазме индуковане зрачењем импулсног ТЕА  $\text{CO}_2$  ласера интензитета  $30 \text{ MW cm}^{-2}$ . Притисак ваздуха  $0,1 \text{ mbar}$ . (а) и (г) Калибрациони спектри, Fe и Cu лук, респективно. (б) и (в) Емисиони спектар примарне плазме ( $l = 2 \text{ mm}$ ) и секундарне плазме ( $l = 8 \text{ mm}$ ).

Идентификован је велики број атомских и јонских линија бакра: 146 линија из области примарне плазме (на растојању  $l = 2 \text{ mm}$  од површине мете) и 44 спектралне линије из секундарне плазме (на растојању  $l = 8 \text{ mm}$  од површине мете). Примарна плазма је богатија јонским линијама бакра у односу на секундарну јер су повољнији услови побуђивања. Међутим, највећи број јонских линија бакра је средњег или ниског интензитета. Емисија вишеструко јонизованих атома није регистрована, мада је њихово постојање могуће у кратком временском интервалу након индуковања плазме. Идентификоване спектралне линије бакра, за спектралну област од 250 до 650 nm, дате су у Прилогу 1. Велики број детектованих спектралних линија бакра у секундарној плазми, од којих су многе средњег или великог интензитета, говори у прилог повољним ексцитационим особинама ТЕА  $\text{CO}_2$  ласерским зрачењем индуковане плазме.

Емисиони спектар у области 400 до 600 nm, из просторно издвојеног дела плазме, 8 mm изнад површине мете, приказан је на слици 4.24. Са слике се види да у спектру нема линија које потичу од емисије конституената ваздуха, чиме је потврђено да ласерска аблација и ширење плазме нису изазвали јонизацију околног ваздуха.



**Слика 4.24** Емисиони спектар на растојању 8 mm изнад површине бакарне мете. Притисак ваздуха 0,1 mbar. Интензитет ласерског зрачења  $30 \text{ MW cm}^{-2}$ .

Интензитет емитованих спектралних линија зависи од укупне густине неутралних атома (или јона) и од температуре плазме. Број слободних атома зависи од масе узорка која је аблирана ласерским импулсом и фракције честица испарених у плазми. Екситациона температура плазме израчуната је методом Болцманове праве коришћењем релативних интензитета неколико нерезонатних и добро раздвојених спектралних линија наведених у табели 4.5.

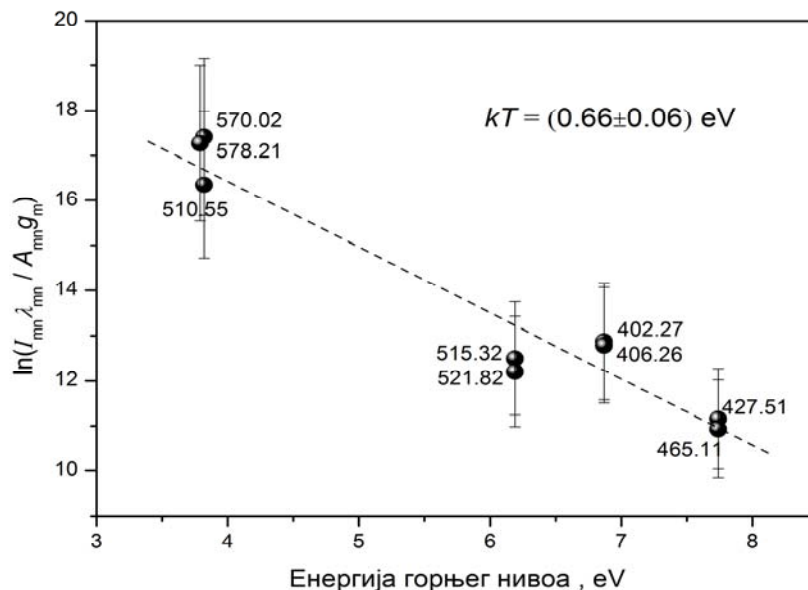
**Табела 4.5** Спектроскопски подаци за атомске линије бакра.

| Тал. дужина | Енергија (cm <sup>-1</sup> ) |         | Статистичка тежина |       | Вероватноћа прелаза |
|-------------|------------------------------|---------|--------------------|-------|---------------------|
|             | $\lambda_{mn}$ (nm)          | $E_m$   | $E_n$              | $g_m$ | $g_n$               |
| 402,27      | 55387,7                      | 30535,3 | 4                  | 2     | 1,9                 |
| 406,26      | 55391,3                      | 30783,7 | 6                  | 4     | 2,1                 |
| 427,51      | 62403,3                      | 39018,7 | 8                  | 6     | 3,5                 |
| 465,11      | 62403,3                      | 40909,1 | 8                  | 10    | 3,8                 |
| 510,55      | 30783,7                      | 11202,6 | 4                  | 6     | 0,2                 |
| 515,32      | 49935,2                      | 30535,3 | 4                  | 2     | 6,0                 |
| 521,82      | 49942,1                      | 30783,7 | 6                  | 4     | 7,5                 |
| 570,02      | 30783,7                      | 13245,4 | 4                  | 4     | 0,024               |
| 578,21      | 30535,3                      | 13245,4 | 2                  | 4     | 0,165               |

Уз претпоставку да је густина електрона довољна да обезбеди да су сударни процеси доминантни у односу на радијативне, т.ј. да се и екситација и деекситација атома примарно дешава кроз сударе са електронима, за израчунавање екситационе температуре коришћена је следећа једначина:

$$\ln\left(\frac{I_{mn}\lambda_{mn}}{A_{mn}g_m}\right) = \ln\left(\frac{N(T)}{U(T)}\right) - \frac{E_m}{kT} \quad (4.1)$$

где је  $I_{mn}$  интензитет линије која одговара прелазу између горњег  $m$  и доњег  $n$  нивоа;  $\lambda_{mn}$  је таласна дужина прелаза;  $A_{mn}$  је вероватноћа прелаза;  $g_m$  је статистичка тежина нивоа  $m$ ;  $N(T)$  је укупан број атома;  $U(T)$  је партициона функција;  $E_m$  је енергија вишег нивоа;  $k$  је Болцманова константа и  $T$  је температура побуђивања. Спектроскопски подаци узети су из Реф. 101.



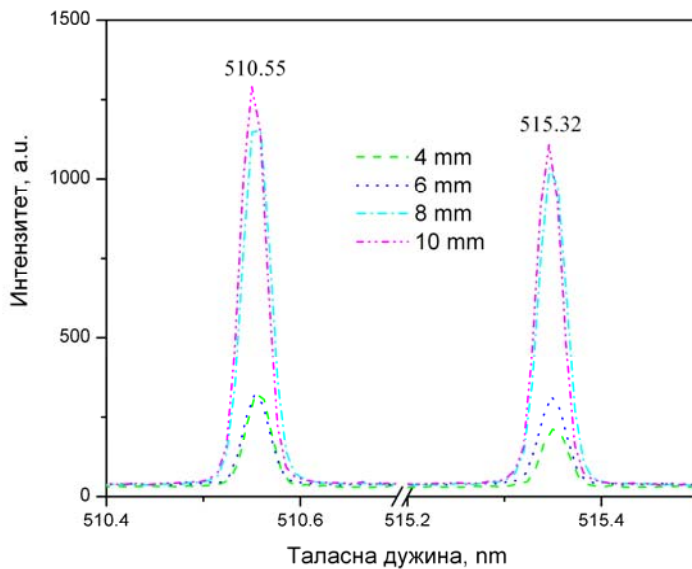
**Слика 4.25** Болцманова зависност за линије бакара наведене у табели 4.6.

Израчуната температура екситације у зони плазме 8 mm изнад површине бакара износи 0,66 eV (7700 K), слика 4.25. Грешка у одређивању је приближно 10% и потиче углавном од непоузданости вредности вероватноћа прелаза.

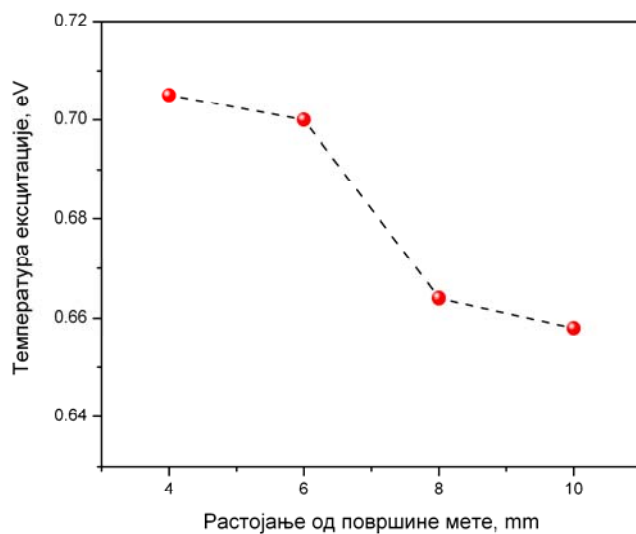
Температура екситације израчуната је из односа линија две атомске линије бакара, 510,55 nm и 515,32 nm, на основу измерених интензитета линија на различитим растојањима од површине бакарне мете, слика 4.26.

Мора се истаћи да су температуре процењене на основу просторно разложених, временски интегралених мерења интензитета линија. Због тога, добијене вредности екситационих температура (слика 4.25 и 4.27) не дају никакав податак о условима који владају у специфичним фазама развоја плазме.

Уместо тога, њих треба посматрати као показатељ просечних услова који владају у плазми бабра индукованог зрачењем ТЕА CO<sub>2</sub> ласера.



**Слика 4.26** Интензитет емисије две атомске линије бабра на различитим растојањима од површине бакарне мете. Притисак ваздуха 0,1 mbar. Интензитет ласерског зрачења  $30 \text{ MW cm}^{-2}$ .

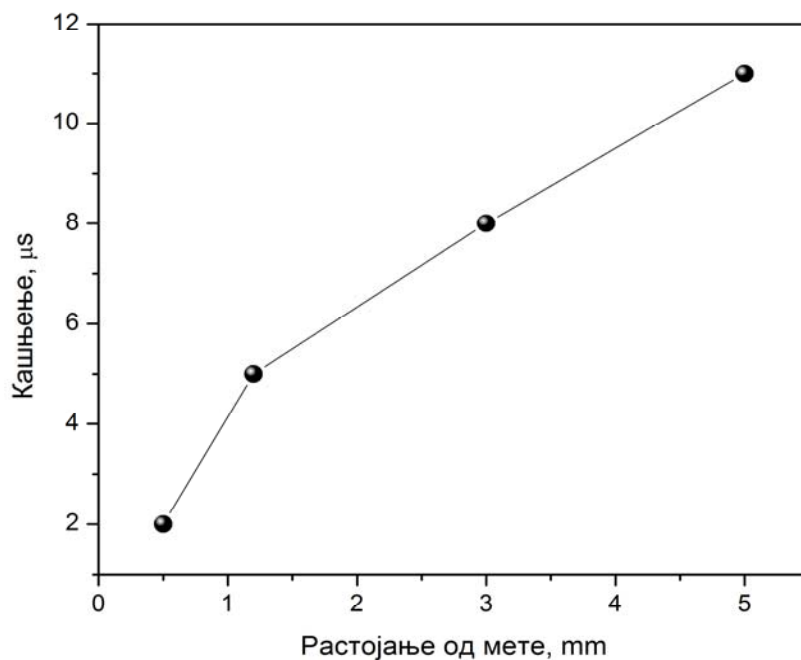


**Слика 4.27** Промена температуре екситације дуж правца простирања плазме, израчуната из односа две атомске линије бабра.

#### 4.3.5 Просторно разложена временска еволуција спектралне емисије

Нестационарна природа ласерски индуковане плазме подразумева да је њен емисиони спектар функција и времена и простора. Због тога су урађена и временски разложена мерења емисије из различитих, просторно издвојених, делова плазме. Ова мерења послужила су да се добију информације о временској еволуцији интензитета изабране спектралне линија бакра, као и позадинског континуалног зрачења, на различитим растојањима од површине мете. Интензитет позадине мерен је поред спектралне линије, на таласној дужини која је слободна од спектралних интерференција,  $\sim 0,2$  nm удаљеној од положаја максимума интензитета линије.

Време достизања максимума интензитета Cu I 324,75 nm спектралне линије у функцији растојања од мете приказано је на слици 4.28.

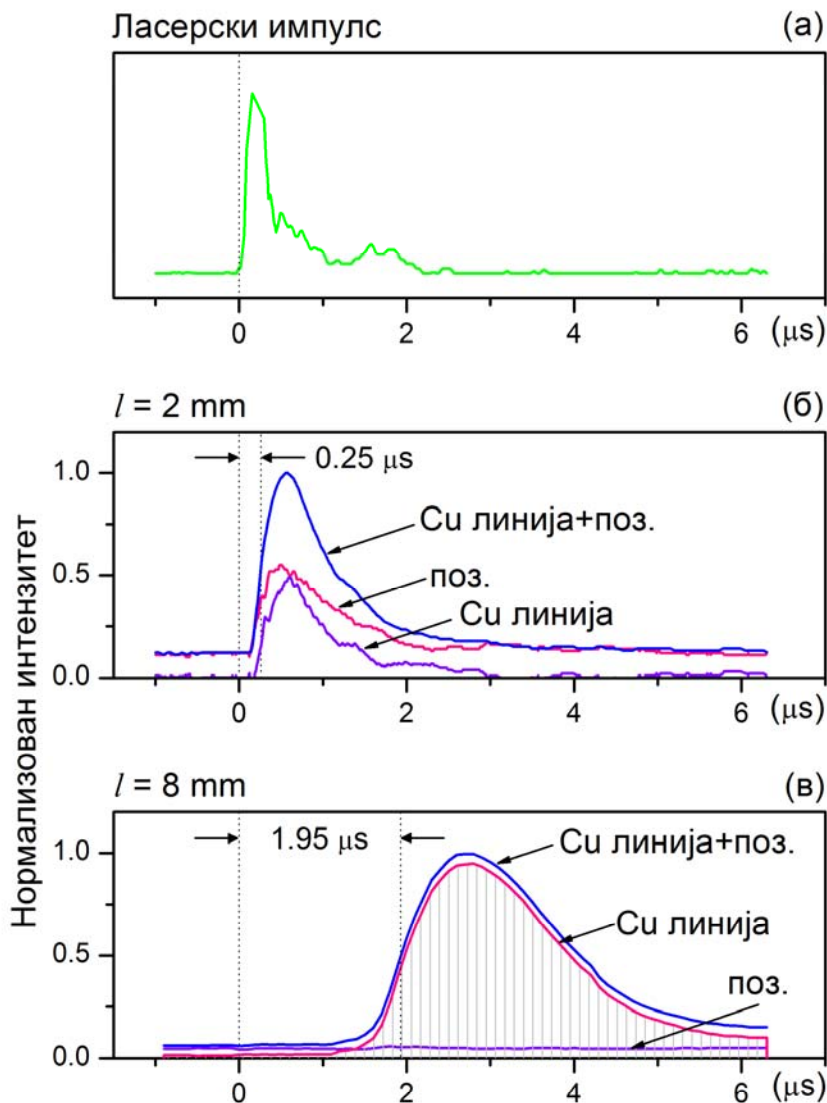


**Слика 4.28** Време достизања максимума интензитета емисије Cu I 324,75 nm линије у функцији растојања од мете. Интензитет ласерског зрачења  $30 \text{ MW cm}^{-2}$ . Притисак ваздуха 0,1 mbar. Нула на временској оси одговара почетку ласерског импулса.



Просторна расподела емисије зависи од брзине експанзије плазме, па се на основу података са слике 4.28 може проценити вероватна брзина простирања ексцитованих атома бакра. Брзина је израчуната као однос  $d/t$ , где  $d$  представља разлику растојања на којима је мерен интензитет, а  $t$  је одговарајућа разлика времена достигања максималног интензитета [121,122]. На овај начин је израчунато да брзина простирања ексцитованих Cu атома износи  $4,3 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$  у области  $l = 2 \text{ mm}$  до  $l = 5 \text{ mm}$ , а  $1,7 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$  у области  $l = 5 \text{ mm}$  до  $l = 8 \text{ mm}$ . Опадање брзине на већим растојањима може бити последица пораста степена интеракције плазме са околним гасом током које се део енергије атома троши и на загревање околног гаса. Треба наравно имати у виду да у зависности од механизма ексцитације, емисионе линије које одговарају другим прелазима у атомима (или јонима) бакра могу имати другачију временску еволуцију.

Временски профил Cu I 324,75 nm линије и позадине, мерен на два растојања од површине мете,  $l = 2 \text{ mm}$  и  $l = 8 \text{ mm}$ , приказан је на слици 4.29. Као што се може видети са слике интензитети и линије и позадине имају различите временске профиле на различитим растојањима од мете. На растојању од 2 mm, у почетним фазама постојања плазме, емисионим спектром доминира континуално зрачење. На већим растојањима, континуално зрачење је слабог интензитета са скоро равним временским профилем. У обе посматране зоне плазме интензитет линије брже расте него што опада. На растојању од 2 mm, интензитет емисије 324,75 nm линије опадне на 10 % своје максималне вредности, приближно 2,5  $\mu\text{s}$  након почетка ласерског импулса. На растојању од 8 mm ово време износи приближно 6  $\mu\text{s}$ . Са слике 4.29, може се такође видети да емисиона линија има различиту временску полуширину на различитим растојањима. На пример FWHM износи 0,7  $\mu\text{s}$  на 2 mm, а 2  $\mu\text{s}$  на 8 mm.



**Слика 4.29** (а) Временски профил ТЕА  $\text{CO}_2$  ласерског импулса. Време почетка ласерског импулса узето је за почетак временске скале. Временски профил интензитета емисије  $\text{Cu I } 324,75 \text{ nm}$  линије и позадине, на два растојања од површине мете: (а)  $2 \text{ mm}$  и (б)  $8 \text{ mm}$ . Притисак ваздуха  $0,1 \text{ mbar}$ . Интензитет ласерског зрачења  $30 \text{ MW cm}^{-2}$ .

У овој тези, за проучавање ласерски индуковане плазме, коришћена је метода временски интегралне, просторно разложене спектроскопије (Експериментални део, одељак 3.4.3). Интензитети спектралних линија, мерени у временски интегралном моду, одговарају у ствари површини испод временског профила линије (осенчена површина приказана на слици 4.29 б). На основу резултата приказаних у овом одељку, можемо закључити да се сваком растојању, на ком се мери интензитет емисије, могу придружити два карактеристична временска параметра: време кашњења и време интеграције. На пример, на растојању од 8 mm, време кашњења износи 1  $\mu$ s, а време интеграције износи приближно 6,5  $\mu$ s. Другим речима, спектралне информације добијене посматрањем плазме на одређеном растојању од површине мете еквивалентне су посматрању плазме са одређеним временским закашњењем и одређеним временом интеграције.

Уопштено, временска еволуција спектралних линија зависи од времена живота побуђеног стања емитујућих врста, као и од механизма побуђивања. Различити временски профили исте спектралне линије, посматрани на различитим растојањима од мете, такође зависе од брзине експанзије плазме. Главни механизми одговорни за насељавање и деекситацију побуђених нивоа могу бити различити у различитим зонама плазме. У примарној плазми, енергија потребна за побуђивање обезбеђује се у директној интеракцији ласерског зрачења са озраченом површином бакарне мете. Како велика концентрација електрона утиче на смањење потенцијала јонизације присутних врста (као последица Дебајевог ефекта на потенцијалну енергију везаних електрона) [109], избачени атоми бакра могу бити потпуно јонизовани у примарној плазми. Емисиони спектар примарне плазме карактерише интензивно позадинско зрачење које потиче од закочног зрачења и рекомбинације електрона [61]. Са ширењем плазме концентрација високо енергетских честица и електрона опада. Као последица тога, на већим растојањима од зоне пробоја интензитет континуума драстично опада. У периферним областима плазме, електрони вероватно немају довољно енергије за јонизацију или ексцитацију високо енергетских нивоа атома бакра, већ се побуђују нижи ексцитовани нивои.

#### 4.3.6 **Могућности аналитичке примене ласерски индуковане бакарне плазме**

Резултати добијени у овој тези (одељак 4.3.4 и Прилог 1) су показали да се дејством зрачења ТЕА CO<sub>2</sub> ласера на бакарну мету, у ваздуху на притиску од 0,1 mbar, индукује плазма која има добре ексцитационе карактеристике. Сличне карактеристике могла би имати и плазма индукована на металним метама у којима је бакар основа. Због тога је испитана могућност аналитичке примене овако добијене плазме за квалитативну анализу нечистоћа у узорцима бакра и месинга. Међутим за квантитативну анализу, као и код свих аналитичких техника које анализирају чврсте узорке, и у ЛИПС-у постоји изражен проблем ефекта основе (матрикс ефекат) [123]. За превазилажење овог проблема данас се уобичајено примењују две семи-квантитативне методе. Једна је спектрохемијска метода унутрашњег стандарда у којој се неки од главних елемената у основи користи као стандард [124], док је друга развијена у последњих петнаестак година и позната је као ЛИПС без калибрације [125]. У најкраћем овај приступ узима основу узорка као део аналитичког проблема и анализира је заједно са аналитом. Детаљније објашњење ових метода превазилази тему ове докторске дисертације.

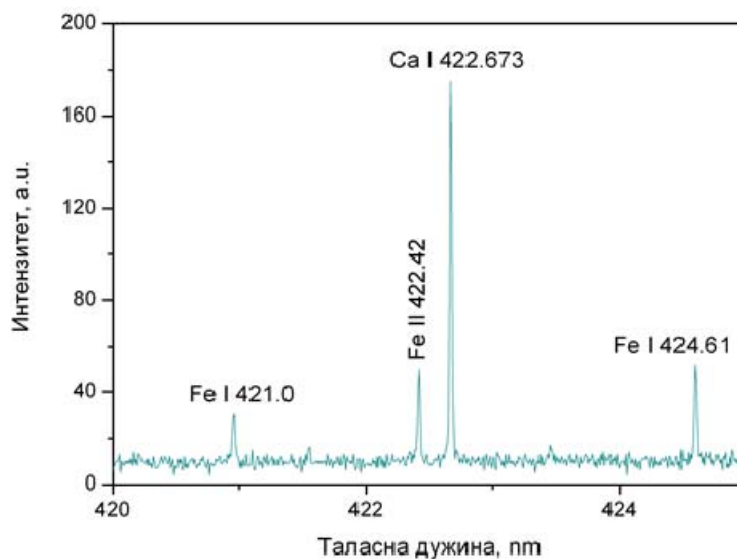
##### 4.3.6.1 **Детекција трагова елемената у бакарној мети**

Елементни састав узорка бакра чистоће 99,9 %, одређен методом индуктивно спрегнуте плазме приказан је у табели 4.6.

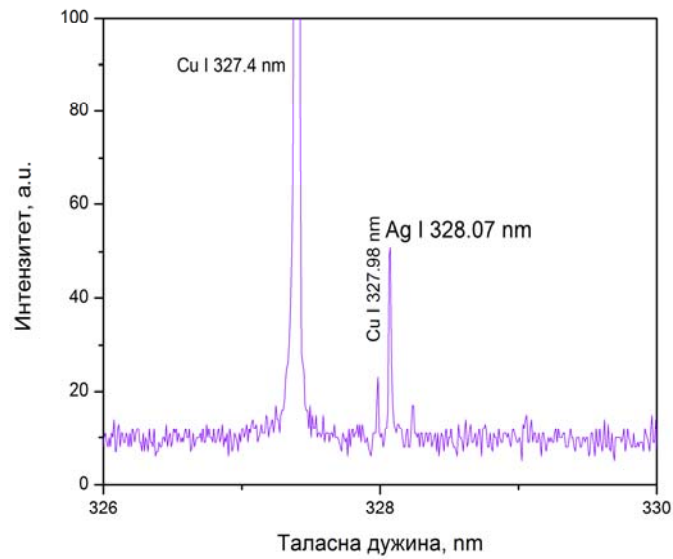
**Табела 4.6** Хемијски састав бакарне мете.

| Елемент   | Концентрација<br>ppm |
|-----------|----------------------|
| <b>Fe</b> | <b>60</b>            |
| <b>Ca</b> | <b>50</b>            |
| <b>Ag</b> | <b>50</b>            |
| <b>Mg</b> | <b>6</b>             |

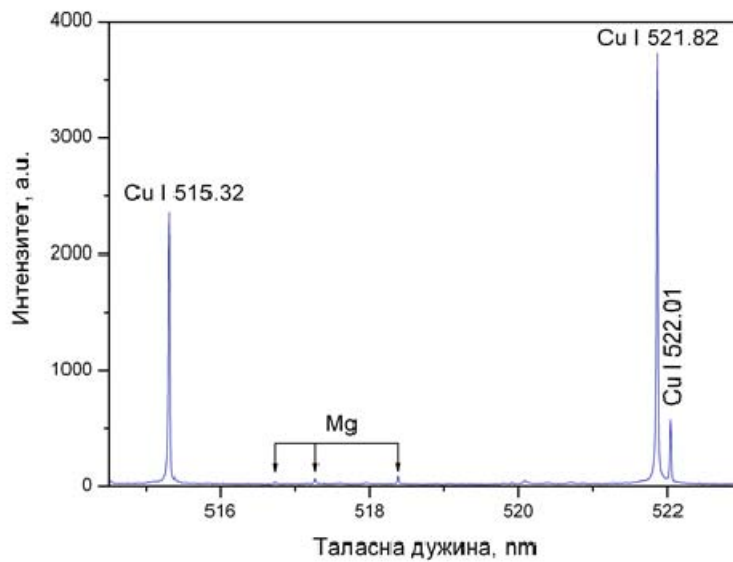
На сликама 4.30 до 4.33 приказани су емисиони спектри на којима се виде линије елемената присутних у узорку. Као што се види спектар чине добро разложене, уске емисионе линије и ниска емисија позадине. Из добијених спектра процењен је однос линије према шуму ( $S/N$ ), линије према позадини ( $S/B$ ) и граница детекције ( $LOD$ ). Резултати су приказани у табели 4.7. Граница детекције израчуната је коришћењем формуле:  $LOD = 3 \times BEC \times RSDB$  ( $BEC$  – еквивалентна концентрација позадине,  $RSDB$  – релативна стандардна девијација позадине). Интензитет спектралне линије одређен је из односа интегралне површине испод спектралне линије и пуне ширине на половини максимума ( $FWHM$ ). За израчунавање  $RSDB$  коришћен је интензитет континуалне емисије из области поред линије на тај начин што је линеарно фитован интензитет континуума у уској спектралној области (од 40 до 100 пиксела или око 1 nm) са обе стране спектралне линије. За сваку посматрану атомску линију коначни  $RSDB$  је израчунат из њихове средње вредности.



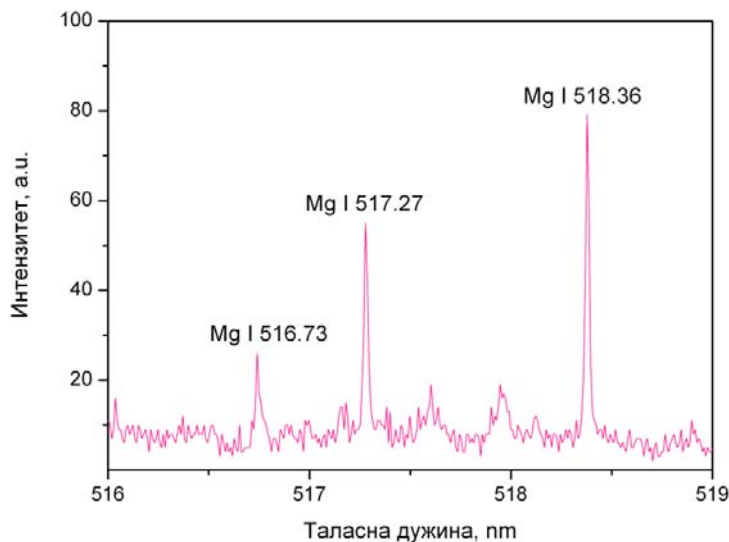
**Слика 4.30** Део временски интегралног спектра плазме индуковане на мети од бабра на притиску ваздуха 0,1 mbar.



Слика 4.31 Део временски интеграленог спектра плазме индуковане на мети од бабра на притиску ваздуха 0,1 mbar.



Слика 4.32 Део временски интеграленог спектра плазме индуковане на мети од бабра на притиску ваздуха 0,1 mbar.



**Слика 4.33** Део временски интегралног спектра плазме индуковане на мети бабра на притиску ваздуха 0,1 mbar.

**Табела 4.7** Однос линије према шуму (S/N), однос линије према позадини (S/B) и граница детекције (LOD) за бакарну мету.

| Елемент | Таласна дужина, nm | S/N | S/B | LOD, mg/kg |
|---------|--------------------|-----|-----|------------|
| Fe      | 424,61             | 25  | 3   | 10         |
| Ca      | 422,67             | 98  | 13  | 4          |
| Ag      | 328,07             | 36  | 4   | 5          |
| Mg      | 518,36             | 47  | 8   | 1          |

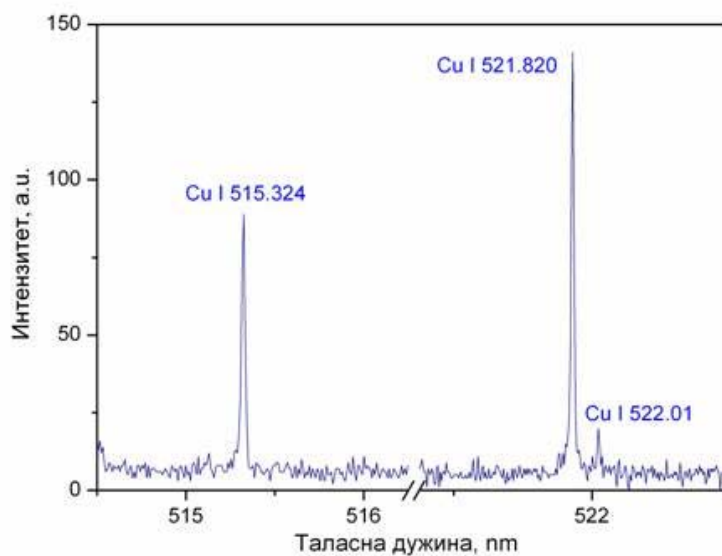
#### 4.3.6.2 Детекција трагова елемената у месингу

Месинг је двокомпонентна легура бабра и цинка. Често, ради побољшања особина ове легуре додају се и други елементи у мањим количинама. Елементарни састав узорка, одређен методом индуктивно спрегнуте плазме, приказан је у табели 4.8. Експериментални услови за снимање емисионих спектра плазме индуковане на месинганом мети били су идентични као за бакарну мету. На сликама 4.34 до 4.37

приказани су емисиони спектри на којима се виде линије елемената присутних у узорку. Резултати су приказани у табели 4.9.

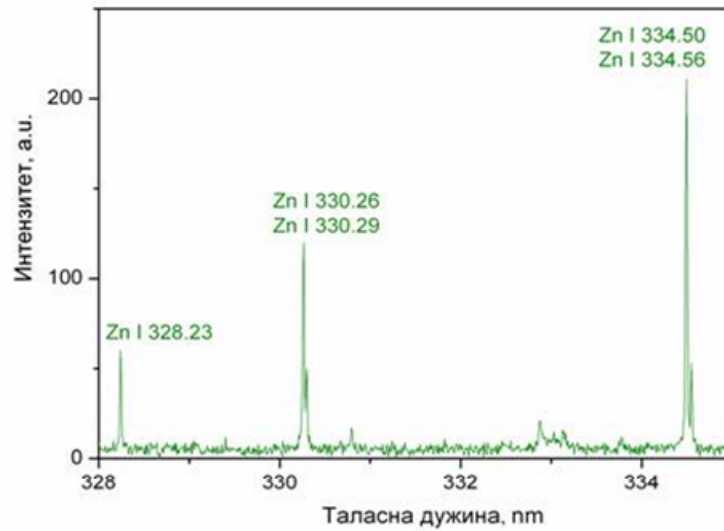
**Табела 4.8** Хемијски састав мете месинга.

| Елемент   | Концентрација, % |
|-----------|------------------|
| <b>Cu</b> | <b>60</b>        |
| <b>Zn</b> | <b>30</b>        |
| <b>Ca</b> | <b>0,23</b>      |
| <b>Si</b> | <b>0,10</b>      |
| <b>Mg</b> | <b>0,030</b>     |
| <b>Fe</b> | <b>0,026</b>     |
| <b>Al</b> | <b>0,012</b>     |

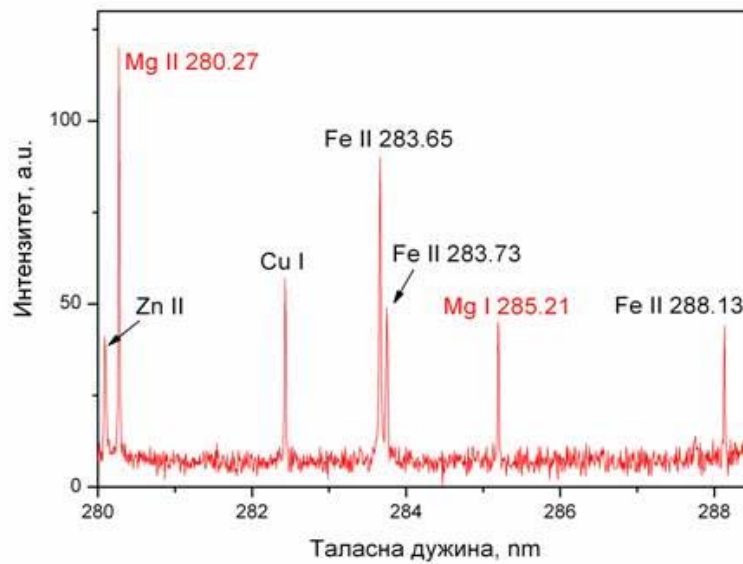


**Слика 4.34** Део временски интеграљеног спектра плазме индуковане на мети од месинга на притиску ваздуха 0,1 mбар.

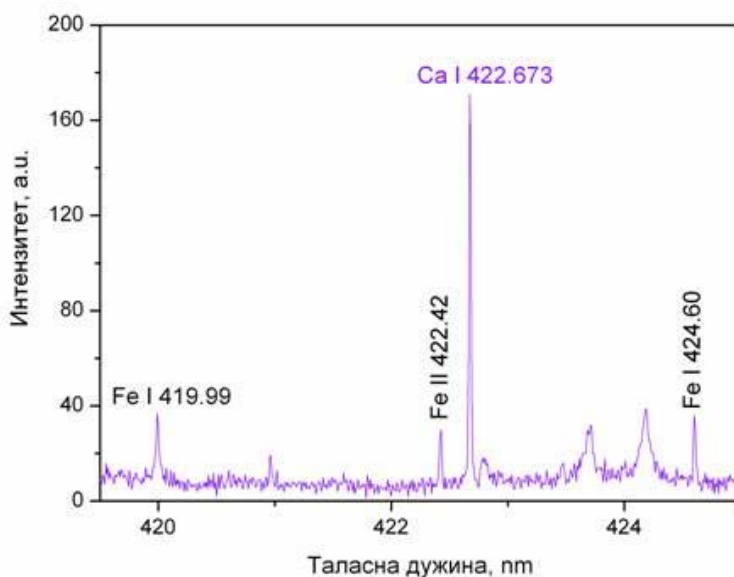




Слика 4.35 Део временски интеграљеног спектра плазме индиковане на мети од месинга на притиску ваздуха 0,1 mbar.



Слика 4.36 Део временски интеграљеног спектра плазме индиковане на мети од месинга на притиску ваздуха 0,1 mbar.



**Слика 4.37** Део временски интеграленог спектра плазме индуковане на мети од месинга на притиску ваздуха 0,1 mbar.

**Табела 4.9** Однос линије према шуму (S/N), однос линије према позадини (S/B) и граница детекције (LOD) за месингану мету.

| Елемент   | Таласна дужина, nm | S/N | S/B | LOD, mg/kg |
|-----------|--------------------|-----|-----|------------|
| <b>Ca</b> | 422,67             | 126 | 16  | 60         |
| <b>Mg</b> | 285,21             | 26  | 5   | 50         |
| <b>Fe</b> | 288,13             | 22  | 3   | 40         |

На основу приказаних резултата може се закључити да се наша експериментална апаратура (иако не оптимизована), тј. лабораторијски ЛИПС спектрометар базиран на имулсном ТЕА CO<sub>2</sub> ласеру може успешно применити за детекцију трагова елемената присутних у бакарној мети као и мети од месинга.

## 5. ЗАКЉУЧЦИ

У овом раду детаљно су испитивани оптимални експериментални услови за стварање ласерски индуковане плазме дејством зрачења импулсног ТЕА  $\text{CO}_2$  ласера на бакарну мету, вршена су спектроскопска истраживања тако добијене плазме у циљу њене примене за елементну анализу и проучавање су морфолошке промене које том приликом настају. Поред тога испитиване су и морфолошке промене које настају на бакарној мети дејством фемтосекундног ласерског зрачења.

За карактеризацију и анализу морфолошких ефеката изазваних дејством наносекундног и фемтосекундног ласерског зрачења на површину испитиване мете коришћене су методе оптичке микроскопије, скенирајуће електронске микроскопије, енергијско дисперзивне спектрометрије, као и контактне и бесконтактне тродимензионалне профилометрије

На основу добијених експерименталних резултата може се закључити следеће:

- ◆ Уочено је да при малом броју акумулираних импулса оштећења на површини бакарне мете имају скоро површински карактер. Са повећањем броја акумулираних импулса повећава се површина оштећених области тако да оне добијају облик кратера (дијаметар оштећења расте до 350 импулса, након тога долази до засићења). Са становишта морфолошких промена важна је и појава “хало” ефекта након 1000 импулса. Кумулативно деловање ласерских импулса на храпавој површини метала доводи до формирања релативно глатких региона (условљених топљењем метала) што резултује у некој врсти ласерског полирања. Висока температура на бакарној мети индукује местимично присуство мехурића који су последица интензивног и брзог кључања загрејане површине праћене веома брзим хлађењем.

- ◆ ЕДС анализом је показано да је интеракција наносекундног ласерског зрачења и бакарне мете, при сниженом притиску ваздуха, праћена и хемијским променама на површини мете. Евидентно је да постоји тенденција пораста садржаја бакра и смањења садржаја кисеоника како се иде од неозраченог дела преко периферије озраченог дела до самог центра озрачивања. Са порастом броја акумулираних импулса укупан ефекат добијен озрачивањем је “чишћење” мете, које може бити од значаја за примену у електроници.
- ◆ Ефекти деловања зрачења импулног фемтосекундног ласера на бакарну мету зависе од интензитета примењеног ласерског зрачења. Тако у режиму максималног ласерског флуенса оштећења на мети су у форми кратера конусног облика и њихова дубина и пречник се повећавају са бројем акумулираних ласерских импулса (након 50 импулса долази до засићења). На ближој периферији оштећења долази до формирања чврстих капљица и редепонована материјала мете из парне фазе, док је на даљој периферији оштећења видљива појава ласерски индукованих периодичних површинских структура (ППС), које су много израженије са повећањем броја акумулираних импулса. Елементна анализа је показала да је кисеоник потпуно или у великој мери уклоњен са озрачене површине на којој остаје практично чист бакар. Са постепеним смањивањем ласерског флуенса долази до промена у морфологији површине, тј. оштећења од облика кратера постају скоро површинска. У случају малог слабљења сигнала ППС се појављују само на периферији озраченог региона, док се у случају великог слабљења простиру по целој површини. Елементна анализа је показала да је концентрација бакра смањена у региону обода кратера, док се концентрација кисеоника на ободу кратера повећала. На периферном делу озраченог региона присутан је готово чист бакар.

За карактеризацију плазме индуковане зрачењем наносекундног ласера на бакарну мету коришћена је метода временски-интеграљене просторно-разложене оптичке емисионе спектроскопије. Испитан је утицај састава и притиска околне атмосфере на услове за формирање плазме, одређен је оптимални притисак за формирање плазме у ваздуху и проучен ефекат броја акумулираних импулса на карактеристике плазме индуковане на ваздуху на притиску од 0,1 mbar. Такође,

испитана је могућност спектрохемијске примене плазме индуковане на сниженом притиску.

- ◆ Испитивање утицаја састава околног гаса на истом притиску (ваздух, азот, аргон и хелијум) на ТЕА  $\text{CO}_2$  ласерским зрачењем индуковану плазму на бакру показало је да интензитет атомских линија бакра опада у редоследу  $\text{He} > \text{Ar} > \text{N}_2 > \text{ваздух}$ . Поред састава, испитивано је и како притисак околног гаса утиче на спектралну емисију плазме. Пораст притиска ваздуха,  $\text{Ar}$  и  $\text{N}_2$  доводи до опадања интензитета спектралних линија бакра. За разлику од њих, у атмосфери хелијума интензитет посматране линије бакра (521,82 nm) петоструко расте са порастом притиска од 1 до 25 mbar. У атмосфери хелијума остварени су најбољи услови за индуковање плазме. У односу на испитиване гасове хелијум има најмању масу, највећу топлотну проводљивост и највећу енергију јонизације због чега су ефекти заклањања плазмом најмањи.
- ◆ Утицај притиска ваздуха на формирање плазме испитиван је у опсегу притиска од 0,1 до 1013 mbar. На притиску од 1013 mbar плазма је имала купаст облик и интензивну беличасту боју. Пре формирања плазме спорадично се могао уочити пробој у околном гасу. Са смањивањем притиска долази до постепене промене облика и боје плазме и на притисцима мањим од 10 mbar плазма је полусферног облика интензивно зелене боје и састоји из две просторно одвојене области, примарне и секундарне плазме.
- ◆ Праг енергије за формирање плазме зависи од притиска околног ваздуха, тј. праг енергије се смањује се са смањивањем притиска. У посматраном опсегу притисака од 0,1 до 1013 mbar минимални интензитет ласерског зрачења при коме се формирала плазма кретао се од 7,5 до 15  $\text{MW cm}^{-2}$ . Такође, праг енергије зависи и од стања површине мете, увек је нижи кад је у питању храпава површина у односу на полирану.
- ◆ Спектрална емисија плазме на атмосферском притиску садржи углавном линије елемената присутних у ваздуху док су од линија бакра идентификоване само ултимне линије. Са друге стране, на притиску мањем од 10 mbar, у спектру су се јављале само линије бакра, што указује на то да се плазма индуковала јонизацијом испареног материјала мете и да није било јонизације

околног ваздуха. Поређењем интензитета карактеристичне емисије плазме на различитим притисцима, дошло се до закључка да је 0,1 mbar оптимални притисак при коме се индукује бакарна плазма и при коме је интензитет емисије бакра највећи.

- ◆ Плазма индукована у ротирајућем режиму (када сваки наредни ласерски импулс погађа нову површину мете) на притиску од 0,1 mbar имала је већу запремину и већи интензитет емисије у односу на плазму индуковану на стационарној мети. То се може објаснити присуством танког оксидног слоја на површини бакра који повећава апсорптивност мете и самим тим спрегу ласерског зрачења и мете. Како се слој бакар оксида делимично аблира након првих неколико импулса, апсорптивност брзо опада ако мета не ротира.
- ◆ Емисиони спектар плазме индуковане на притиску ваздуха од 0,1 mbar састоји се из великог броја атомских и јонских линија бакра: 146 линија из области примарне плазме (на растојању  $l = 2$  mm од површине мете) и 44 спектралне линије из секундарне плазме (на растојању  $l = 8$  mm од површине мете). Примарна плазма је богатија јонским линијама бакра у односу на секундарну јер су повољнији услови побуђивања. На већим растојањима од мете емисиони спектар чине добро разложене интензивне линије са ниским интензитетом позадинског зрачења. Коришћењем методе Болцманове праве процењена је температура плазме на растојању  $l = 8$  mm од површине мете. Из односа интензитета две линије бакра (510,55 nm и 515,32 nm) израчуната је просторна расподела ексцитационе температуре у зони од 2 до 10 mm. Добијене вредности ексцитационих температура треба посматрати као показатељ просечних услова који владају у плазми бакра индукованој зрачењем ТЕА CO<sub>2</sub> ласера.
- ◆ Просторно разложена временска еволуција спектралне емисије ласерски индуковане плазме коришћена је да се добију информације о временској еволуцији интензитета изабране спектралне линија бакра (324,75 nm) као и позадинског континуалног зрачења, на различитим растојањима од површине мете. На растојању од 2 mm, у примарној плазми, емисионим спектром доминира континуално зрачење које потиче од закочног зрачења и

рекомбинације електрона. На већим растојањима, континуално зрачење је слабог интензитета са скоро равним временским профилем. Са ширењем плазме концентрација високо енергетских честица и електрона опада. Као последица тога, на већим растојањима од зоне пробоја интензитет континуума у секундарној плазми драстично опада.

- ◆ Прелиминарна мерења су показала да се плазма индукована зрачењем на металној мети на притиску ваздуха од 0,1 mbar може успешно применити за анализу садржаја трагова елемената присутних у бакарној мети као и мети од месинга. Иако метода није оптимизирана, добијене су ниске границе детекције (реда величине 10 ppm) за све елементе.

## 6. ЛИТЕРАТУРА

---

- [1] F. Karl, Basics of Laser Physics: For Students of Science and Engineering Springer, 2012.
- [2] T.H. Maiman, Stimulated optical radiation in ruby, Nature, 187 (1960) 493-494.
- [3] B. Hitz, J. J. Ewing, and J. Hecht, Introduction to Laser Technology. IEEE Press, 2001.
- [4] W. M. Steen and J. Mazumder, Laser Material Processing. Springer – Verlag, 2010.
- [5] C.K.N.Patel, Continuous-Wave Laser Action on Vibrational-Rotational Transitions of CO<sub>2</sub>, Phys. Rev. 136 (1964) 1187-1195.
- [6] A. K. LaFlamme, Double discharge excitation for atmospheric pressure CO<sub>2</sub> lasers Rev. Sci. Instrum. 41 (1970) 1578-1581.
- [7] M.S. Trtica, Spektralne, prostorne i vremenske karakteristike CO<sub>2</sub> TEA lasera tipa CO<sub>2</sub>/HA, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, 1987.
- [8] W. J. Witteman: The CO<sub>2</sub> Laser, Springer – Verlag, Berlin, 1987.
- [9] A. Zewail, Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers, Nobel Lectures, Chemistry 1996-2000, World Scientific Publishing Co., Singapur, 2003.
- [10] P. F. Moulton, Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, J. Opt. Soc. B 3 (1986) 125-133.



- [11] E.G.Gamaly, A.V. Rode, B. Luther-Davies, V.T. Tikhonchuk, Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics, *Phys. Plasmas* 9 (2002) 949-957.
- [12] Carpene, Hoche and Schaff, *Fundamentals of laser matter interaction*, Springer Series in Material Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010R. Poprawe, Ed., *Tailored Light 2, Laser Application Technology*, Springer Heidelberg, 2004.
- [13] N.Rykalin, A.Uglov, I.Zuev, A.Kokora: *Laser and Electron Beam Material Processing Handbook*, Mir Publishers (English translation), Moscow, 1988.
- [14] I. Boyd: *Laser Processing of Thin Films and Microstructure*, Springer Series in Material Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1987.
- [15] A. I. Barcuov, F. V. Bunkin, V. I. Konov, A.A. Lybin, Investigation of low-threshold breakdown near solid targets by CO<sub>2</sub> laser radiation, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 66 (1974) 965-982.
- [16] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer, Berlin Heidelberg, 2000.
- [17] J. Heller, J.W. Bartha, C.C. Poon, A.C. Tam, Temperature dependence of the reflectivity of silicon with surface oxide at wavelengths of 633 nm and 1047 nm, *Appl. Phys. Lett.* 75(1), (1999) 43-45.
- [18] K. Sugioka et al., *Laser Precision Microfabrication*, Chapter 4., M. S. Brown and C. B. Arnold, Springer Series in Material Science, Berlin Heidelberg, 2010.
- [19] A. R. Despic, K. I. Popov, *Modern aspects of electrochemistry*, Vol. 7, Plenum Press, New York, 1972.
- [20] D. Bergström, *The Absorptance of Metallic Alloys to Nd:YAG and Nd:YLF Laser Light.*, Litentiate tezis, Department of Applied Physics and Mechanical Engineering, University of Technology Luleå, Sweden, 2005.
- [21] R. Poprawe, Ed., *Tailored Light 2, Laser Application Technology*, Springer Heidelberg, 2004.

- [22] A. Semerok, B. Sallé, J. Wagner, and G. Petite, Femtosecond, picosecond and nanosecond laser microablation: Laser plasma and crater investigation, *Laser Part Beams* 20 (2002) 67–72.
- [23] M.E. Shaheen, J.E. Gagnon, B.J. Fryer, Femtosecond (fs) lasers coupled with modern ICP-MS instruments provide new and improved potential for in situ elemental and isotopic analyses in the geosciences, *Chem. Geol.* 330–331, (2012) 260-273.
- [24] M. von Allmen, *Laser Beam Interaction with materials*. Springer-Verlag, 1987. J. P. Sing, S. N. Thakur, *Laser-induced breakdown spectroscopy*, Elsevier, Oxford, 2007.
- [25] X.Y. Wang, D.M. Riffe, Y.S. Lee, M.C. Downer, Time-resolved electron temperature measurement in a highly-excited gold target using femtosecond thermoionic emission, *Phys. Rev. B* 50, (1994) 8016-8019.
- [26] K. Dou, E.T. Knobbe, R.L. Parkhill, B. Irwin, L. Matthews, K.H. Church, Femtosecond study of surface structure and composition and time-resolved spectroscopy in metals, *Appl. Phys. A* 76 (2003) 303-307.
- [27] S. Petrovic, Promene hemijskog sastava i strukturnih karakteristika volfram – titanskih tankih slojeva izazvane termičkim i laserskim delovanjem, *Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu*, 2008.
- [28] B. Chickov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tunnermann, Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Applied Physics A*, 63, (1996) 109-115.
- [29] M. Vladoiu, C. Stafe, C. Negutu, M. Popescu, Nanopulsed ablation rate of metals dependence on the laser fluence and wavelength in atmospheric air, *U.P.B. Sci. Bull., Series A*, 70, (2008) 119-124.
- [30] S. I. Anisimov, Kapeliov, Bl, and T. L. Perelman, Electron-Emission from Surface of Metals Induced by Ultrashort Laser Pulses, *J. Exp. Teor. Phys.*, 66, 1974 (776–781).

- [31] J. M. Guay, A. Villafranca, F. Baset, K. Popov, L. Ramunno, V.R. Bhardway, Polarization dependent femtosecond laser ablation of poly-methyl methacrylate, *New J. Phys.*, 14, 2012 (2-16).
- [32] D. Milovanović, Interakcija nanosekundnog i pikosekundnog impulsnog laserskog zračenja sa površinom legure Ti6Al4V, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, 2013.
- [33] R. E. Samad, L. M. Machado, N. D. V. Junior, W. de Rossi, *Laser Pulses-Theory, Technology and Applications*, InTech, 2012.
- [34] B. Hanson, *The Selection and Use of Titanium, A Design Guide*. Maney Pub, 1995D. Hahn and N. Omenetto, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields, *Appl. Spectrosc.* 66 (2012) 347-419.
- [35] J. Goldstein, H. Yakowitz (Eds.): *Practical Scanning Electron Microscopy*, Plenum Press, 1975.
- [36] B.D. Callity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. Addison-Wesley, reading, MA, 1978.
- [37] D. Brune, R. Helborg, H. Whitlow, O. Hunderi (EDS): *Surface Characterization*, Wilet-VCH, Germany, 1997.
- [38] P.Panjan, M.Čekada, *Zaščita orodij s trdimi PVD-prevlekami*, Institut "Jožef Stefan", Ljubljana (2005).
- [39] J.E.Geusić, H.M.Marcos, L.G.Van Uitert, Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminium, yttrium gallium and gadolinium garnets, *Appl. Phys. Letter*, 4 (10) (1964) 182-184.
- [40] J. P. Sing, S. N. Thakur, *Laser-induced breakdown spectroscopy*, Elsevier, Oxford, 2007.
- [41] 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

- [42] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, I.N. Mihailescu, B. Dubreuil, Multistage plasma initiation process by pulsed CO<sub>2</sub> laser irradiation of a Ti sample in an ambient gas (He, Ar, or N<sub>2</sub>), *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 1091-1100.
- [43] J. Yu, Q. Ma, V. Motto-Ros, W. Lei, X. Wang, X. Bai, Generation and expansion of laser-induced plasma as a spectroscopic emission source, *Frontiers of Physics* 7 (2012) 649-669.
- [44] A. M. Marpaung, H. Kurniawan, M. O. Tjia., K. Kagawa, Comprehensive study on the pressure dependence of shock wave plasma generation under TEA CO<sub>2</sub> laser bombardment on metal sample., *Phys J. D Appl. Phys.* 34 (2001)758-771.
- [45] F. Brech, L. Cross., Optical Microemission Stimulated by a Ruby MASER, *Appl. Spectrosc.* 16 (1962) 59.
- [46] A. Khumaeni, Study on laser induced gas plasma using TEA CO<sub>2</sub> laser for atomic emission spectroscopy, University of Fukui, Japan, 2013.
- [47] C. Chambers, A. K. Holliday, *Modern inorganic chemistry, the butterworth group*, 1975.
- [48] С. Јовићевић, Интеракција импулсног ласерског зрачења са бакарном метом у присуству плазме, магистарски рад, Магистарски рад, Универзитет у Београду, 1990.
- [49] G. Daurelio, G. Giorleo, Experimental techniques to cut and weld copper by lasser-a review, *Mater. Manuf. Process.* 6 (1991) 577-603.
- [50] X.Y. Fang, K.C. Yung, Copper Direct Drilling With TEA CO<sub>2</sub> Laser in Manufacture of High-Density Interconnection Printed Circuit Board, *IEEE Transac. Electr. Packag. Manufactur.* 29 (2006) 145-149.
- [51] C.A. Cottam, D.C. Emmony, TEA-CO<sub>2</sub> laser surface processing of corroded metals, *Corrosion Sci.* 41 (1999) 1529-1538.
- [52] D. Hahn and N. Omenetto, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields, *Appl. Spectrosc.* 66 (2012) 347-419.

- [53] D. Hahn and N. Omenetto, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 335-366.
- [54] W.J. Treytl, J.B. Orenberg, K.W. Marich, A.J. Saffir, D. Glick, Detection limits in analysis of metals in biological materials by laser microprobe optical emission spectrometry, *Anal. Chem.* 44 (1972) 1903-1904.
- [55] W.J. Treytl, K.W. Marich, D. Glick, Spatial differentiation of optical emission in Q-switched laser-induced plasmas and effects on spectral line analytical sensitivity, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1275-1279.
- [56] R. Hedwig, W.S. Budi, S.N. Abdulmajid, M. Pardede, M.M. Suliyanti, T.J. Lie, D.P. Kurniawan, K.H. Kurniawan, K. Kagawa, M.O. Tjia, Film analysis employing subtarget effect using a 355 nm Nd-YAG laser-induced plasma at low pressure, *Spectrochim. Acta B* 61 (2006)
- [57] D.A. Cremers, The analysis of metals at a distance using laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 41 (1987) 572-579.
- [58] D. Grojo, J. Hermann, S. Bruneau, T. E. Itina, Analyses of femtosecond laser ablation of Ti, Zr, and Hf, ROMOPTO 2003: Seventh Conference on Optics; 5581 (2004) 433-442.
- [59] S. Yalcın, Y.Y. Tsui, R. Fedosejevs, Pressure dependence of emission intensity in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 19 (2004) 1295-1301.
- [60] K. Kagawa, S. Yokoi, Application of the N<sub>2</sub> laser to laser microprobe spectrochemical analysis, *Spectrochim. Acta B* 37 (1982) 789-795.
- [61] J.D. Wu, Q. Pan, S.C. Chen, Investigation of the dynamics of copper plasma generated from a laser-ablated target using optical emission analysis, *Appl. Spectrosc.* 51 (1997) 883-888.

- [62] L.A. Lucia, B. Willett, J.Korppi-Tommola, Laser-induced plasma emission spectroscopy (LIPS): A useful analytical tool for the surface chemical characterization of coated paper materials, *Bioresources* 1 (2006) 75-92.
- [63] Koo H. Kurniawan, T. J. Lie, K. Kagawa and M.O. Tjia, Laser-induced shock wave plasma spectrometry using a small chamber designed for in situ analysis, *Spectrochim. Acta B* 55 (2000) 839-848.
- [64] K. Kagawa, H. Hattori, M. Ishikane, M. Ueda, Koo H. Kurniawan, Atomic emission spectrometric analysis of steel and glass using a TEA CO<sub>2</sub> laser-induced shock wave plasma, *Anal. Chim. Acta* 299 (1995) 393-399.
- [65] A. Khumaeni, H. Niki, K. Fukumoto, Y. Deguchi, K. Kurihara, K. Kagawa, Y.I. Lee, A unique technique of laser-induced breakdown spectroscopy using transversely excited atmospheric CO<sub>2</sub> laser for the sensitive analysis of powder samples, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 423-427.
- [66] Y.I. Lee, N. Idris, K.H. Kurniawan, T.J. Lie, K. Tsuyuki, S. Miura, K. Kagawa, Sub-target effect in film analysis using TEA CO<sub>2</sub> laser-induced plasma, *Curr. Appl. Phys.* 7 (2007) 540-546.
- [67] W. Tawfik, Y. Mohamed, Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera, *Opt. Laser Technol.* 40 (2008) 30-38.
- [68] R. Hedwig, T.J. Lie, M.O. Tjia, K. Kagawa and Koo H. Kurniawan, Confinement effect in enhancing shock wave plasma generation at low pressure by TEA CO<sub>2</sub> laser bombardment on quartz sample, *Spectrochim. Acta B* 58 (2003) 531-542.
- [69] R.W. Dreyfus. Cu<sub>0</sub>, Cu<sup>+</sup> and Cu<sub>2</sub> from excimer-ablated copper, *J. Appl. Phys.* 69, (1991), 1721-1729.
- [70] V. Kumar and R. K. Thareja, Studies of excimer-laser produced copper plasma in the presence of background gas, *J. Appl. Phys.* 67, (1990); 3260

- [71] M.A. Hafez, M.A. Khedr, F.F. Elaksher, Y.E. Gamal, "Characteristics of Cu plasma produced by a laser interaction with a solid target", *Plasma Source Sci. Technol.* 12, (2003) 185
- [72] N.M. Shaikh, A. H. Nizamani, A.H. Moghal, M. A. Rind, Spectroscopic Studies of the Copper Plasma Produced by the Laser Ablation, *Sindh. Univ. Res. Jour. (Sci. Ser.)* 45 (2) (2013) 399-404.
- [73] L.M. Cabalin, J.J. Laserna, Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation, *Spectrochim. Acta Part B*, 53 (1998) 723-730.
- [74] X.L. Mao, W.T. Chan, M.A. Shannon, R.E. Russo, Plasma shielding during picosecond laser sampling of solid materials by ablation in He versus Ar atmosphere, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 4915-4922.
- [75] S. Amoroso, V. Berardi, R. Bruzzese, R. Velotta, N. Spinelli, X. Wang, XeF excimer laser ablation of metallic targets probed by energy-selective time-of-flight mass spectrometry, *Appl. Surf. Sci.* 138-139 (1999) 250-255.
- [76] W. Zhang, Y.L. Yao, K. Chen, Modelling and Analysis of Laser Micromachining of Copper, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 18 (2001) 323-331.
- [77] D.W. Zeng, K.C. Yung, C.S. Xie, UV Nd:YAG laser ablation of copper: chemical states in both crater and halo studied by XPS, *Appl. Surf. Sci.* 217 (2003) 170-180.
- [78] S.E. Kirkwood, A. C. Van Popta, Y.Y. Tsui, R. Fedosejevs, Single and multiple shot near-infrared femtosecond laser pulse ablation thresholds of copper, *Appl. Phys. A* 81 (2005) 729-735.
- [79] K. Furusawa, K. Takahashi, H. Kumagai, K. Midorikawa, M. Obara, Ablation characteristics of Au, Ag, and Cu metals using femtosecond Ti:sapphire laser, *Appl. Phys. A* 69, (1999) 359-366.
- [80] M. Trtica, S. Ribnikar, The Operation of the TEA CO<sub>2</sub> Laser with Nonconventional CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Gas Mixture, *Infrared Phys.* 29 (1989) 351-352.

- [81] M. S. Trtica, G. N. Ostojic, Numerical Modeling of Self-sustained TEA CO<sub>2</sub> Laser Operation, SPIE Proceedings, 3612 (1999) 7-14.
- [82] S. Bruneau, J. Hermann, G. Dumitru, M. Sentis, E. Axente, Ultra-fast laser ablation applied to deep-drilling of metals, Appl. Surf. Sci. 248 (2005) 299-303.
- [83] A. Faenov, A. Magunov, T. Pikuz, D. Batani, G. Lucchini, F. Canova, M. Piselli, Bright, point X-ray source based on a commercial portable 40 ps Nd:YAG laser system, Laser Part. Beams 22 (2004) 373-379.
- [84] A. Annino, F. Grasso, F. Musumeci, A. Triglia, Spectral absorptivity of rough copper and brass surfaces, Appl. Phys. A 35 (1984) 115-118.
- [85] A. Khumaeni, M. Ramli, Y. Deguchi, Y. Lee, N. Idris, K.H. Kurniawan, T.J.J Lie, K. Kagawa, New technique for the direct analysis of food powders confined in a small hole using transversely excited atmospheric CO<sub>2</sub> laser-induced gas plasma, Appl. Spectrosc. 62 (2008) 1344-1348
- [86] M. Pardede, H. Kurniawan, M.O. Tjia, K. Ikezawa, T. Maruyama, K. Kagawa, Spectrochemical analysis of metal elements electrodeposited from water samples by laser-induced shock wave plasma spectroscopy, Appl. Spectrosc. 55 (2001) 1229-1236.
- [87] K.J. Grant, G.L. Paul., Electron temperature and density profiles of excimer laser-induced plasmas, Appl. Spectrosc. 44 (1990) 1349-1354.
- [88] C. Aragon, J. Aguilera, Two-Dimensional Spatial Distribution of the Time-Integrated Emission from Laser-Produced Plasmas in Air at Atmospheric Pressure, Appl. Spectrosc. 51 (1997) 1632-1638.
- [89] M. Khater, P. Kampen, J. Costello, J-P Mosnier, E. Kennedy, Time-integrated laser-induced plasma spectroscopy in the vacuum ultraviolet for the quantitative elemental characterization of steel alloys, J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) 2252-2262.



- [90] M. Khater, J. Costello, E. Kennedy, Optimization of the emission characteristics of laser-produced steel plasmas in the vacuum ultraviolet: significant improvements in carbon detection limits, *Appl. Spectrosc.* 56 (2002) 970-983.
- [91] A. Matsumoto, A. Tamura, K. Fukami, Y.H. Ogata, T. Sakka, Single-pulse underwater laser-induced breakdown spectroscopy with nongated detection scheme, *Anal. Chem.* 85 (2013) 3807–3811.
- [92] M. S. Trtica, B. M. Gakovic, Lj. T. Petkovska, V.F. Tarasenko, A.V. Fedenev, E.I. Lipatov, M.A. Shulepov, Surface modifications of TiN coating by the pulsed TEA CO<sub>2</sub> and KrCl laser, *Appl. Surf. Sci.*, 225 (2004) 362-371.
- [93] M.J. Weber, *Handbook of Optical Materials*, CRC Press, New York, 2003.
- [94] S. Henke, D. Karstadt, K.P. Mollmann, F. Pinno, M. Vollmer, Identification and suppression of thermal reflections in infrared thermal imaging, *InfraMation* 2004 5 (2004) 287-298.
- [95] C.P. Kothandaraman, S. Subramanyan, *Heat and mass transfer data book*, New Age International Publishers, New Delhi, 5-th edition, 2004.
- [96] M. Momčilović, M. Trtica, J. Ciganović, J. Savović, J. Stašić, M. Kuzmanović, Analysis of copper surface features obtained using TEA CO<sub>2</sub> laser at reduced air pressure, *Appl. Surf. Sci.* 270 (2013) 486-494.
- [97] J.F. Ready, Change of reflectivity of metallic surfaces during irradiation by CO<sub>2</sub>-TEA laser pulses, *IEEE J. Quantum Electron* 12 (1976) 137-142.
- [98] V. Craciun, N. Bassim, R.K. Singh, D. Craciun, J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, Laser-induced explosive boiling during nanosecond laser ablation of silicon, *Appl. Surf. Sci.* 186 (2002) 288-292.
- [99] R.H. Jones (Ed.), *Environmental Effects on Engineered Materials*, CRC Press, New York, 2001.
- [100] A.N. Zaidelj, V.K. Prokofjev, S.M. Raijskij, V.A. Slavnjij, E.Y. Shrejder, *Spectral Line Tables*, Nauka, Moscow, 1977 (in Russian).

- [101] <http://physics.nist.gov/PhysRef Data/Handbook/periodictable.htm>
- [102] M. Momcilovic, J. Limpouch, V. Kmetik, R. Readelli, J. Savovic, D. Batani, J. Stasic, P. Panjan, M. Trtica, Surface modification of copper using high intensity, 1015 W/cm<sup>2</sup>, femtosecond laser in vacuum, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 8908-8914.
- [103] J. Bonse, J. Kruger, S. Hohm, A. Rosenfeld, Femtosecond laser-induced periodic surface structures, J. Laser Appl. 24 (2012) 1-7.
- [104] I. Ursu, I. N. Mihailescu, A.M. Prokhorov, V. N. Tokarev, V. I. Konov, High-intensity laser irradiation of metallic surfaces covered by periodic structures, J. Appl. Phys. 61 (1987) 2445 - 2550.
- [105] X.L. Mao, W.T. Chan, M.A. Shannon, R.E. Russo, Plasma Shielding During Picosecond Laser Sampling of Solid Materials by Ablation in He Versus Ar Atmosphere, J. Appl. Phys. 74 (1993) 4915-4922.
- [106] D.M. Karnakis, High power single-shot laser ablation of silicon with nanosecond 355 nm, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 7823-7825.
- [107] A. di Bernardo, C. Courtois, B. Cros, G. Matthieussent, D. Batani, T. Desai, F. Strati, G. Lucchini, High-intensity ultrashort laser-induced ablation of stainless steel foil targets in the presence of ambient gas, Laser Part. Beams 21 (2003) 59-64.
- [108] A.J. Effenberger, J.R. Scott, Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra, Sensors. 10 (2010) 4907-4925.
- [109] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, R. Gaudioso, S. Amoruso, O. De Pascale, Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas, Spectrochim. Acta B 78 (2012) 1-19.
- [110] M. Kuzmanovic, M. Momcilovic, J. Ciganovic, D. Rankovic, J. Savovic, D. Milovanovic, M. Stoiljkovic, M.S. Pavlovic and M. Trtica, Properties of plasma induced by pulsed CO<sub>2</sub> laser on a copper target under different ambient conditions, рад прихваћен за штампу 2014.

- [111] R. G. Root, Modeling of Post-Breakdown Phenomena, in Laser-Induced Plasmas and Applications, L. J. Radziemski and D. A. Cremers, Eds. Marcel Dekker, New York, 1989.
- [112] Y. Iida, Laser vaporization of solid samples into a hollow-cathode discharge for atomic emission spectrometry, Spectrochim. Acta B 45 (1990) 1353 – 1367.
- [113] I. Ursu, I. Apostol, D. Craciun, M. Dinescu, I.N. Mihailescu, L. Nistor, A. Popa, V.S. Teodorescu, A.M Prokhorov, N.I. Chapliev, V.I. Konov, On the influence of surface condition on air plasma formation near metals irradiated by microsecond TEA CO<sub>2</sub> laser pulses, J. Phys. D: Appl. Phys. 17(4) (1984) 709-720.
- [114] D. Bergström, J. Powell, A.F.H. Kaplan, A ray-tracing analysis of the absorption of light by smooth and rough metal surfaces, J. Appl. Phys. 101(11) (2007) 113504-11.
- [115] D.C. Smith, Gas Breakdown with 10.6 μ wavelength CO<sub>2</sub> laser radiation, J. Appl. Phys. 41 (1970) 4501-05.
- [116] K.R. Chen, J.N. Leboeuf, R.F. Wood, D.B. Geohegan, J.M. Donato, C.L. Liu, A.A. Puretzky, Laser-Solid Interaction and Dynamics of the Laser-Ablated Materials, Appl. Surf. Sci. 45 (1996) 96–98.
- [117] D. Stull, in American Institute of Physics Handbook, Third Edition, Gray, D.E., Ed., McGraw Hill, New York, 1972.
- [118] C. Boulmer-Lamborgine, J. Hermann, B. Dubreuil, Plasma formation resulting from the interaction of a laser beam with a solid metal target in an ambient gas, Plasma Sources Sci.T. 2 (1993) 219–226.
- [119] J.N. Leboeuf, K.R. Chen, J.M. Donato, D.B. Geohegan, C.L. Liu, A.A. Puretzky, R.F. Wood, Modeling of dynamical processes in laser ablation, Appl. Surf. Sci. 96–98 (1996) 14-23.
- [120] K. Kagawa, N. Idris, M. Wada, H. Kurniawan, K. Tsuyuki, S. Miura, Carbon Analysis for Inspecting Carbonation of Concrete Using a TEA CO<sub>2</sub> Laser-Induced Plasma, Appl. Spectrosc. 58 (2004) 887-896.

- [121] X.T. Wang, B.Y. Man, G.T. Wang, Z. Zhao, 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.
- [122] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna, A. De Giacomo, Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects, Spectrochim. Acta Part B. 59 (2004) 271–289.
- [123] B. Windom, D. Hahn, Laser ablation-laser induced breakdown spectroscopy (LA-LIBS): A means for overcoming matrix effects leading to improved analyte response, J. Anal. At. Spectrom. 24 (2009), 1665–1675
- [124] B. Salle, J.-L. Lacour, P. Mauchien, P. Fichet, S. Maurice, G. Manhes, Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere, Spectrochim. Acta B 61 (2006) 301-313.
- [125] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, Calibration Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art, Spectrochim. Acta B 65 (2010) 1-14.

## 7. ПРИЛОЗИ

### ПРИЛОГ А

**Табела 7.1** Идентификоване спектралне линије бакра у плазми индукованој дејством зрачења ТЕА CO<sub>2</sub> ласера на бакарну мету у ваздуху на притиску од 0,1 mbar. Интензитет ласерског зрачења 30 MW cm<sup>-2</sup>.

| Број линије | Таласна дужина (nm) | Тип линије | Релативан интензитет <sup>a</sup> |
|-------------|---------------------|------------|-----------------------------------|
| 1           | 229.38              | Cu (I)     | m                                 |
| 2           | 229.44              | Cu (II)    | m                                 |
| 3           | 236.99              | Cu (II)    | m                                 |
| 4           | 248.58              | Cu (II)    | vw                                |
| 5           | 249.22*             | Cu (I)     | m                                 |
| 6           | 250.62              | Cu (II)    | m                                 |
| 7           | 252.66*             | Cu (II)    | m                                 |
| 8           | 254.48*             | Cu (II)    | s                                 |
| 9           | 259.88              | Cu (II)    | w                                 |
| 10          | 260.02              | Cu (II)    | w                                 |
| 11          | 261.84              | Cu (I)     | vw                                |
| 12          | 268.93              | Cu (II)    | m                                 |

Наставак табеле на следећој страни

| Број линије | Таласна дужина (nm) | Тип линије | Релативан интензитет |
|-------------|---------------------|------------|----------------------|
| 13          | 270.10              | Cu (II)    | m                    |
| 14          | 270.32              | Cu (II)    | m                    |
| 15          | 271.35              | Cu (II)    | s                    |
| 16          | 271.88              | Cu (II)    | m                    |
| 17          | 272.17              | Cu (II)    | w                    |
| 18          | 276.97*             | Cu (I)     | s                    |
| 19          | 279.18*             | Cu (II)    | m                    |
| 20          | 279.95*             | Cu (II)    | w                    |
| 21          | 282.44*             | Cu (I)     | m                    |
| 22          | 283.74*             | Cu (II)    | s                    |
| 23          | 287.77*             | Cu (II)    | w                    |
| 24          | 288.29              | Cu (I)     | vs                   |
| 25          | 296.11              | Cu (I)     | s                    |
| 26          | 299.74*             | Cu (I)     | w                    |
| 27          | 301.08              | Cu (I)     | s                    |
| 28          | 302.15              | Cu (I)     | m                    |
| 29          | 303.61              | Cu (I)     | w                    |
| 30          | 304.40              | Cu (I)     | s                    |
| 31          | 306.34              | Cu (I)     | s                    |
| 32          | 307.38              | Cu (I)     | w                    |
| 33          | 308.81              | Cu (I)     | vs                   |

Наставак табеле на следећој страни

| Број линије | Таласна дужина (nm) | Тип линије | Релативан интензитет |
|-------------|---------------------|------------|----------------------|
| 34          | 309.40              | Cu (I)     | vs                   |
| 35          | 309.99              | Cu (I)     | m                    |
| 36          | 310.84              | Cu (I)     | m                    |
| 37          | 311.63              | Cu (I)     | vw                   |
| 38          | 312.61              | Cu (I)     | vw                   |
| 39          | 312.87              | Cu (I)     | vw                   |
| 40          | 314.24              | Cu (I)     | vw                   |
| 41          | 314.95              | Cu (I)     | m                    |
| 42          | 315.66*             | Cu (I)     | s                    |
| 43          | 316.00              | Cu (I)     | vs                   |
| 44          | 316.90              | Cu (I)     | s                    |
| 45          | 319.41              | Cu (I)     | w                    |
| 46          | 320.82              | Cu (II)    | vw                   |
| 47          | 322.46              | Cu (I)     | w                    |
| 48          | 323.34              | Cu (I)     | vw                   |
| 49          | 323.57              | Cu (I)     | vs                   |
| 50          | 324.75*             | Cu (I)     | s                    |
| 51          | 326.60              | Cu (I)     | m                    |
| 52          | 326.83              | Cu (I)     | m                    |
| 53          | 327.39*             | Cu (I)     | vs                   |
| 54          | 328.27              | Cu (I)     | vw                   |

Наставак табеле на следећој страни

| Број линије | Таласна дужина (nm) | Тип линије | Релативан интензитет |
|-------------|---------------------|------------|----------------------|
| 58          | 331.72              | Cu (I)     | w                    |
| 55          | 329.05              | Cu (I)     | w                    |
| 56          | 329.30              | Cu (I)     | m                    |
| 57          | 330.79*             | Cu (I)     | s                    |
| 59          | 331.97              | Cu (I)     | vw                   |
| 60          | 332.96              | Cu (I)     | vw                   |
| 61          | 332.52              | Cu (I)     | w                    |
| 62          | 333.79              | Cu (I)     | w                    |
| 63          | 334.95              | Cu (I)     | w                    |
| 64          | 335.45*             | Cu (I)     | w                    |
| 65          | 336.54*             | Cu (I)     | w                    |
| 66          | 337.57              | Cu (I)     | vw                   |
| 67          | 338.14              | Cu (I)     | w                    |
| 68          | 339.55              | Cu (I)     | w                    |
| 69          | 340.22              | Cu (I)     | vw                   |
| 70          | 341.33              | Cu (I)     | w                    |
| 71          | 341.58              | Cu (I)     | vw                   |
| 72          | 344.05              | Cu (I)     | w                    |
| 73          | 345.03              | Cu (I)     | w                    |
| 74          | 346.54              | Cu (I)     | w                    |
| 75          | 347.60              | Cu (I)     | vw                   |

Наставак табеле на следећој страни



| Број линије | Таласна дужина (nm) | Тип линије | Релативан интензитет |
|-------------|---------------------|------------|----------------------|
| 76          | 351.21              | Cu (I)     | w                    |
| 77          | 352.42              | Cu (I)     | w                    |
| 78          | 353.04              | Cu (I)     | vw                   |
| 79          | 354.50              | Cu (I)     | vw                   |
| 80          | 356.61              | Cu (I)     | vw                   |
| 81          | 359.40              | Cu (I)     | m                    |
| 82          | 359.80              | Cu (I)     | vw                   |
| 83          | 360.20              | Cu (I)     | w                    |
| 84          | 361.38              | Cu (I)     | vw                   |
| 85          | 362.13              | Cu (I)     | w                    |
| 86          | 365.59*             | Cu (I)     | vw                   |
| 87          | 368.74*             | Cu (I)     | m                    |
| 88          | 370.05              | Cu (I)     | m                    |
| 89          | 371.20              | Cu (I)     | w                    |
| 90          | 372.08              | Cu (I)     | m                    |
| 91          | 373.42*             | Cu (I)     | m                    |
| 92          | 374.12*             | Cu (I)     | m                    |
| 93          | 375.95*             | Cu (I)     | m                    |
| 94          | 377.20              | Cu (I)     | vw                   |
| 95          | 379.99              | Cu (I)     | m                    |
| 96          | 380.05              | Cu (I)     | m                    |

Наставак табеле на следећој страни

| Број линије | Таласна дужина (nm) | Тип линије | Релативан интензитет |
|-------------|---------------------|------------|----------------------|
| 97          | 380.53              | Cu (I)     | w                    |
| 98          | 382.50              | Cu (I)     | w                    |
| 99          | 386.05*             | Cu (I)     | m                    |
| 100         | 386.18              | Cu (I)     | w                    |
| 101         | 391.13*             | Cu (I)     | m                    |
| 102         | 392.53*             | Cu (I)     | s                    |
| 103         | 400.30              | Cu (I)     | w                    |
| 104         | 402.27*             | Cu (I)     | m                    |
| 105         | 404.35              | Cu (II)    | m                    |
| 106         | 406.27*             | Cu (I)     | s                    |
| 107         | 407.33*             | Cu (I)     | vs                   |
| 108         | 407.60*             | Cu (I)     | vs                   |
| 109         | 408.06              | Cu (I)     | m                    |
| 110         | 410.42              | Cu (I)     | w                    |
| 111         | 412.17*             | Cu (I)     | m                    |
| 112         | 412.33*             | Cu (I)     | m                    |
| 113         | 417.77*             | Cu (I)     | s                    |
| 114         | 424.90              | Cu (I)     | m                    |
| 115         | 425.94*             | Cu (I)     | v s                  |
| 116         | 427.51*             | Cu (I)     | m                    |
| 117         | 437.82*             | Cu (I)     | vs                   |
| 118         | 441.56*             | Cu (I)     | s                    |

Наставак табеле на следећој страни

| Број линије | Таласна дужина (nm) | Тип линије | Релативан интензитет |
|-------------|---------------------|------------|----------------------|
| 119         | 448.04              | Cu (I)     | m                    |
| 120         | 450.70              | Cu (I)     | m                    |
| 121         | 453.08              | Cu (I)     | s                    |
| 122         | 453.97*             | Cu (I)     | s                    |
| 123         | 454.10              | Cu (II)    | s                    |
| 124         | 455.60              | Cu (II)    | m                    |
| 125         | 458.70              | Cu (I)     | m                    |
| 126         | 464.28*             | Cu (II)    | w                    |
| 127         | 465.11*             | Cu (I)     | vs                   |
| 128         | 467.48              | Cu (I)     | m                    |
| 129         | 468.20              | Cu (II)    | vw                   |
| 130         | 469.75              | Cu (I)     | w                    |
| 131         | 470.66              | Cu (I)     | m                    |
| 132         | 490.97              | Cu (II)    | m                    |
| 133         | 493.17              | Cu (II)    | m                    |
| 134         | 495.37              | Cu (II)    | m                    |
| 135         | 501.66              | Cu (I)     | vw                   |
| 136         | 505.18              | Cu (II)    | vw                   |
| 137         | 507.62              | Cu (I)     | w                    |
| 138         | 510.55*             | Cu (I)     | s                    |
| 139         | 514.41              | Cu (I)     | vw                   |
| 140         | 515.32*             | Cu (I)     | vs                   |

Наставак табеле на следећој страни

| Број линије | Таласна дужина (nm) | Тип линије | Релативан интензитет |
|-------------|---------------------|------------|----------------------|
| 141         | 521.82*             | Cu (I)     | vs                   |
| 142         | 570.02*             | Cu (I)     | vw                   |
| 143         | 578.21*             | Cu (I)     | w                    |
| 144         | 594.12              | Cu (II)    | m                    |
| 145         | 647.15              | Cu (II)    | w                    |
| 146         | 659.97*             | Cu (I)     | vs                   |

Све линије регистроване су у емисионом спектру примарне плазме (на растојању  $l = 2$  mm од површине мете), док су линије означене звездicom регистроване само у секундарној плазми (на растојању  $l = 8$  mm од површине мете).

(а) Процењени интензитети линија носе ознаке: *vs* – врло јаке, *s* - јаке, *m* – средње јаке, *w* – слабе и *vw* – врло слабе.

## Биографија

Милош Д. Момчиловић рођен је 13.03.1979. године у Смедереву, Република Србија. Основну школу и гимназију природно-математичког смера завршио је у Власотинцу.

Дипломирао је на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду 2005. године са просечном оценом 9,00. Дипломски рад под називом: “Примена CCD детектора у атомској спектроскопији” одбранио је са оценом 10 код др. Мирослава Кузмановића, ванредног професора на Факултету за физичку хемију. Током студирања био је добитник стипендије владе краљевине Норвешке “За генерацију која обећава”.

Докторске студије на Факултету за физичку хемију уписао је школске 2007/08 године. Од априла 2006. године запослен је у Институту за нуклеарне науке “Винча” у Лабораторији за физичку хемију где ради у групи за атомску спектроскопију. Од 2006. до 2010. године био је ангажован на пројекту министарства просвете и науке “Спектроскопска и ласерска истраживања површина, плазме и животне средине”. Тренутно је ангажован на пројектима Министарства просвете и науке Републике Србије “Ефекти дејства ласерског зрачења и плазме на савремене материјале при њиховој синтези, модификацији и анализи” и “Генерисање и карактеризација нанофотонских функционалних структура у биомедицини и информатици”.

Члан је Друштва физикохемичара Србије и Српског хемијског друштва. Учесник је неколико међународних билатералних пројеката. Резултати досадашњег научно истраживачког рада Милоша Момчиловића објављени су у 15 радова у међународним часописима са SCI листе, од тога 9 радова у врхунским часописима међународног значаја, 3 у истакнутим часописима међународног значаја и 3 у часописима међународног значаја.

Научни радови и саопштења у којима су публиковани резултати из докторске дисертације

### Радови у врхунским међународним часописима

1. **M. Momčilović**, M. Trtica, J. Ciganović, J. Savović, J. Stašić, M. Kuzmanović, Analysis of copper surface features obtained using TEA CO<sub>2</sub> laser at reduced air pressure, *Appl. Surf. Sci.* **270** (2013) 486-494.
2. **M. Momcilovic**, J. Limpouch, V. Kmetik, R. Readelli, J. Savovic, D. Batani, J. Stasic, P. Panjan, M. Trtica, Surface modification of copper using high intensity, 10<sup>15</sup> W/cm<sup>2</sup>, femtosecond laser in vacuum, *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 8908-8914.
3. M. Kuzmanovic, **M. Momcilovic**, J. Ciganovic, D. Rankovic, J. Savovic, D. Milovanovic, M. Stoilkovic, M.S. Pavlovic and M. Trtica, Properties of plasma induced by pulsed CO<sub>2</sub> laser on a copper target under different ambient conditions, *Phys. Scripta*, рад прихваћен за штампу 2014. године.

### Саопштења на међународним скуповима

1. **M. Momčilović**, Dragan Ranković, B. Kuzmanović, M. Kuzmanović, M. Trtica, Optical emission measurements of plasma generated by infrared laser beam with Cu target, 10<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 21-24, 2010, Belgrade, Serbia, Proceedings, Volume I, B-P-10, p. 84-86.
2. M. Trtica, M. Kuzmanovic, **M. Momcilovic**, J. Ciganovic, D. Rankovic, M. Pavlovic, J. Savovic, M. Stoilkovic, Laser induced optical emission spectroscopy, X international Conference "Atomic and Molecular Pulse Lasers". September 12-16, 2011, Tomsk, Russia. Proceedings P1, p 31.
3. M. Kuzmanovic, **M. Momcilovic**, J. Ciganovic, D. Rankovic, J. Savovic, D. Milovanovic, M. Stoilkovic, M. Trtica, "Properties of plasma induced by CO<sub>2</sub> pulsed laser on a copper target under different ambient conditions", IV international school and conference on photonics, August 26-30, 2013, Belgrade, Serbia. Book of abstracts, p.74.
4. M. Trtica, M. Kuzmanovic, **M. Momcilovic**, J. Ciganovic, D. Rankovic, M. Pavlovic, J. Savovic, M. Stoilkovic, Laser induced optical emission spectroscopy, The IX Belarusian-Serbian symposium "Physics and diagnostics of laboratory and astrophysical plasmas", Minsk, Belarus September 16–21, 2012. Proceedings O3, p. 21-24.

---

Прилог 1.

- **Изјава о ауторству**

Потписани-а \_\_\_\_\_

број уписа \_\_\_\_\_

**Изјављујем**

да је докторска дисертација под насловом

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

---

Прилог 2.

- **Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада**

Име и презиме аутора \_\_\_\_\_

Број уписа \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_

Наслов рада \_\_\_\_\_

Ментор \_\_\_\_\_

Потписани \_\_\_\_\_

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



---

**Прилог 3.**

• **Изјава о коришћењу**

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

---

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_