



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# VUV SPEKTROMETR PRO VAKUOVOU INTERAKČNÍ KOMORU

VUV SPECTROMETER FOR VACUUM INTERACTION CHAMBER

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. TOMÁŠ DROBIL

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JAN NOVOTNÝ, Ph.D.

BRNO 2024



# Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	<b>Bc. Tomáš Drobil</b>
Studijní program:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	<b>Ing. Jan Novotný, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2023/24

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

## VUV spektrometr pro vakuovou interakční komoru

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Metody atomové emisní spektroskopie využívají detekce emisních spekter chemických prvků zpravidla ve spektrální oblasti cca 200–1000 nm. Detekce některých prvků je zde však problematická, neboť mají nejsilnější emisní čáry mimo tuto oblast, případně jsou jejich čáry v této oblasti nepoužitelné z důvodu spektrální interference. Toto omezení se týká i spektrometrie laserem buzeného plazmatu. Jeden ze způsobů, jak řešit nedostatečnou citlivost na C, S, B je zaměření se na oblast VUV, tedy na vlnové délky pod 200 nm. Tato spektrální oblast má však svá specifika, jakým je mimo jiné využití optické cesty bez přístupu vzduchu. Proto je optimální spektrometr napojit přímo na vakuovou interakční komoru, kde dochází k laserové ablací vzorku. Komerčně dostupná řešení nevyhovují specifickým potřebám techniky LIBS a vakuové interakční komory na ÚFI FSI VUT v Brně. Spektrometr je tedy nutné navrhnout od základu, což zaručí vysokou citlivost a poskytne požadovanou flexibilitu ve volbě cílové spektrální oblasti.

### Cíle diplomové práce:

- Rešerše problematiky spektrálního rozkladu, přenosu a detekce záření v oblasti VUV
- Rešerše prvků vyzařujících ve VUV oblasti
- Návrh spektrometru dle požadavků metody LIBS.
- Simulace optického výkonu spektrometru.
- Test experimentální verze spektrometru.

### Seznam doporučené literatury:

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

SMITH, Warren. Modern Optical Engineering. McGraw-Hill Education. 4th Ed. 2006

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.  
děkan fakulty

## **Abstrakt**

Diplomová práce se zabývá návrhem konstrukce spektrometru pro oblast VUV určeného pro metodu spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS). V rámci této práce byl navržen prototyp využívající komerčně dostupné komponenty, který byl otestován. Kromě samotného vývoje optické a mechanické konstrukce a výběru detektoru byla provedena důkladná rešerše prvků vyzařujících v oblasti VUV.

## **Summary**

This thesis deals with the design of a VUV spectrometer for the Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) method. A prototype using commercially available components was designed and tested. In addition to the actual development of the optical and mechanical design and the selection of the detector, a thorough research of elements emitting in the VUV region was carried out.

## **Klíčová slova**

spektrometr, spektrograf, VUV, LIBS, optická emisní spektroskopie, laser, plazma, optomechanika

## **Keywords**

spectrometer, spectrograph, VUV, LIBS, optical emission spectroscopy, laser, plasma, optomechanics

DROBIL, T. *VUV spektrometr pro vakuovou interakční komoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2024. 75 s. Vedoucí Ing. Jan Novotný, Ph.D.



Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem *VUV spektrometr pro vakuovou interakční komoru* vypracoval samostatně, pouze za odborného vedení Ing. Jana Novotného, Ph.D., a že jsem uvedl všechny použité podklady v seznamu použité literatury.

Bc. Tomáš Drobil





Děkuji Ing. Janu Novotnému, Ph.D. za odborné vedení práce, děkuji Ing. Evženu Zobačovi za konzultaci mechanické konstrukce prototypu. Děkuji firmě Lightigo s.r.o. za financování prototypu spektrometru. Také děkuji Ing. Zbyňku Dostálovi, Ph.D. a Bc. Petru Sovadinovi za vytištění několika dílů prototypu na 3D tiskárně. Za pomoc při testování prototypu na systému Discovery děkuji Ing. Davidu Procházkovi, Ph.D., Ing. Jakubu Budayovi a Ing. Patriku Cebovi. V neposlední řadě děkuji své rodině za podporu během celé doby studia a psaní této diplomové práce.

Bc. Tomáš Drobil



# Obsah

Úvod	3
<b>1 Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS)</b>	<b>5</b>
1.1 Fyzikální princip metody LIBS	5
1.1.1 Základy fyziky plazmatu a atomové emisní spektroskopie	5
1.1.2 Molekulové spektrální čáry	9
1.1.3 Rozšíření spektrálních čar	9
1.1.4 Termodynamická rovnováha	12
1.1.5 Experimentální určení parametrů plazmatu	14
1.2 Kvantitativní analýza metodou LIBS	14
1.3 Historie a aplikace metody LIBS	15
<b>2 Spektroskopie v oblasti VUV</b>	<b>17</b>
2.1 Zdroje VUV záření	17
2.2 Významné spektrální čáry v oblasti VUV	18
2.3 Absorpce prostředí	19
2.4 Optika pro konstrukci do VUV	25
2.4.1 Propustné materiály	25
2.4.2 Odrazné materiály	26
2.5 Specifika metody LIBS v prostředí nízkých tlaků	27
<b>3 Instrumentace spektrometrů</b>	<b>29</b>
3.1 Optická soustava a vady zobrazení	29
3.1.1 Otvorová vada	29
3.1.2 Koma	30
3.1.3 Astigmatismus a zklenutí pole	30
3.1.4 Zkreslení	30
3.1.5 Barevné vady	30
3.1.6 Difrakční limit zobrazení	31
3.1.7 Stigmatické zobrazení	32
3.2 Spektrometr s difrakční mřížkou	33
3.2.1 Účinnost difrakční mřížky	36
3.3 Techniky výroby a typy difrakčních mřížek	36
3.4 Typy spektrometrů	37
3.4.1 Czerny–Turner	37
3.4.2 Echelle	38
3.4.3 Paschen–Runge	38
3.4.4 Spektrometry s konkávní difrakční mřížkou	38
3.5 Detektory pro oblast VUV	39
<b>4 Vývoj VUV spektrometru</b>	<b>41</b>
4.1 Požadavky VUV spektrometru	41
4.2 Komerčně dostupné VUV spektrometry	41
4.3 Optická konstrukce a výběr komponent	42
4.3.1 Prvotní koncepce	42

## OBSAH

4.3.2	Komerčně dostupné konkávní difrakční mřížky . . . . .	43
4.3.3	Alternativní návrh . . . . .	43
4.3.4	Pokročilejší koncepce . . . . .	45
4.3.5	Výběr detektoru . . . . .	49
4.4	Konstrukce prototypu . . . . .	51
4.4.1	Optické komponenty . . . . .	51
4.4.2	Mechanická konstrukce . . . . .	52
4.4.3	Proces mechanického návrhu prototypu . . . . .	58
4.5	Testování prototypu . . . . .	61
4.5.1	Sestavení a justáž prototypu . . . . .	61
4.5.2	Testovací měření . . . . .	61
	<b>Závěr</b>	<b>65</b>
	<b>Literatura</b>	<b>66</b>
	<b>Seznam použitých zkratk a symbolů</b>	<b>73</b>

# Úvod

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu umožňuje detekci velkého množství prvků typicky v rozsahu vlnových délek od 200 nm do 1 000 nm. Některé lehké prvky jsou však v tomto rozsahu těžko detekovatelné, neboť zde postrádají dostatečně intenzivní spektrální čáry. Možným řešením je spektroskopie v oblasti vakuové ultrafialové oblasti (VUV), v níž mají lehké prvky intenzivní emisní čáry. Oblast VUV v případě metody LIBS navíc nabízí méně intenzivnější pozadí a tedy lepší poměr signál/šum.

Diplomová práce se v první kapitole zabývá problematiku atomové emisní spektroskopie v kontextu metody LIBS. Je zde popsán fyzikální mechanismus vzniku emisních čar a jejich rozšíření různými procesy. V závěru kapitoly je stručně pojednáno o historii metody LIBS a současných aplikacích. Druhá kapitola se věnuje spektroskopii v oblasti VUV, především je v rámci této kapitoly zpracovaná rešerše významných prvků vyzařujících v oblasti VUV. Důležitou součástí je také přehled propustností a odrazivostí optických materiálů v oblasti VUV, která významně omezuje množství materiálů použitelných ke konstrukci optických prvků pro tuto spektrální oblast. Pozornost je také věnována propustnosti optického prostředí, neboť absorpce kyslíku za normálních podmínek znemožňuje pozorování v oblasti VUV, jak název této oblasti napovídá. Ve třetí kapitole je rozebrána problematika instrumentace spektrometrů zahrnující především vady optických systému, problematiku rozkladu spektra pomocí difrakční mřížky, typy spektrometrů a detektory.

Hlavní náplní práce byl návrh spektrometru pro vakuovou interakční komoru, kterému je věnována celá čtvrtá kapitola. Součástí návrhu byl výběr optických součástí a detektoru s ohledem na specifické potřeby metody LIBS. Na základě návrhu byl zkonstruován a vyroben prototyp. V textu je detailně popsán výsledný prototyp i proces jeho návrhu, na konci kapitoly je pak shrnuto testovací měření, které úspěšně otestovalo vybrané komponenty včetně detektoru.



# 1. Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS)

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS – *Laser-induced breakdown spectroscopy*; někdy též LIPS – *Laser-induced plasma spectroscopy* [1]), je moderní rozvíjející se spektroskopická metoda umožňující prvkovou analýzu vzorku v krátkém čase využívající pulzního laseru k vytvoření plazmatu [2]. Energie pulzu bývá typicky v rozmezí desítek mJ, délka pulzu je zpravidla v řádech nanosekund u nanosekundových laserů nebo kratší v případě femtosekundových laserů. K největším přednostem této metody patří možnost analyzovat vzorek *in situ* při jeho velmi malém poničení – poškozena je pouze malá oblast (odpařeny řádově jednotky  $\mu\text{g}$  a méně) na povrchu vzorku, metoda je tak jen málo destruktivní, proto se někdy LIBS též označuje jako mikrodestruktivní nebo téměř nedestruktivní [3, 4]. Metoda LIBS nachází uplatnění v široké řadě odvětví, mezi ně patří například analýza hornin, kontrola ocelí, neželezných slitin či polymerů v průmyslu [5] nebo analýza biologických tkání [6]. Metodou LIBS lze taktéž vytvářet prostorové mapy přítomnosti prvků [3, 6].

## 1.1. Fyzikální princip metody LIBS

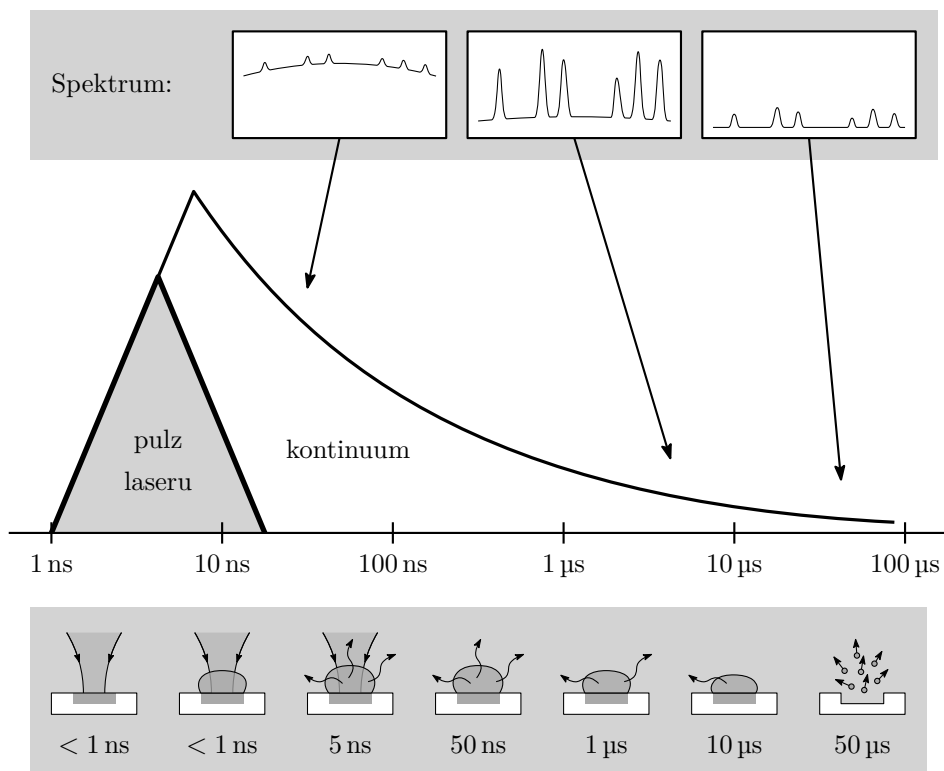
LIBS je metoda optické emisní spektroskopie (OES), respektive atomové emisní spektroskopie (AES), základní princip tedy spočívá v detekci spektrálních čar vzniklých především elektronovými přechody v atomech v pozorovaném plazmatu, které je v případě LIBS vybuzeo krátkým laserovým pulzem [3, 4]. Laserový pulz je fokusován na vzorek, díky tomu dochází k odpařování a vzniku plazmatu. V případě nanosekundového pulzu laserový pulz dopadá ještě v době, kdy se formuje plazma, přitom dochází ke stínění (shielding), část energie je absorbována nebo odražena plazmatem. V dalších okamžicích je plazma plně zformováno, dochází k emisi světelného záření. Zpočátku je ve spektru dominantní spojité pozadí vznikající především díky brzdnému záření (Bremsstrahlung) a rekombinacím. Vedle pozadí vytvářejí atomy čárové spektrum, které je ale dominantní až po určitém čase. Proto je pro získání maximálního poměru signál-šum nutné poměrně přesné časování spektrometru. Popsaný časový vývoj plazmatu a jeho světelného záření je schématicky vyobrazen na obr. 1.1. [2, 3]

### 1.1.1. Základy fyziky plazmatu a atomové emisní spektroskopie

Jako plazma se označuje celkově elektricky neutrální shluk atomů, molekul, iontů a volných elektronů, který lze charakterizovat především teplotou plazmatu  $T$ , elektronovou hustotou  $n_e$  a stupněm ionizace příslušných iontů, někdy se plazma označuje jako čtvrté skupenství hmoty. Plazma generované metodou LIBS bývá málo ionizované, tj. méně než asi 10 % všech atomů je ionizovaných, teplota plazmatu bývá řádově  $10^4$  K, elektronová hustota zhruba  $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ . [3]

Dominantní část světelného záření plazmatu u metody LIBS je tvořeno brzdným zářením (Bremsstrahlung), rekombinačním zářením a čárovými emisemi. Brzdné záření vzniká během zpomalení elektronů při kolizích za excitace fotonů, respektive přechodem mezi volnými stavy elektronů v coulombovském poli. Vzniklé kontinuum poměrně rychle kle-

## 1.1. FYZIKÁLNÍ PRINCIP METODY LIBS



**Obrázek 1.1:** Schématické znázornění časového vývoje intenzity světelného záření, pozorovaného spektra (nahore) a plazmatu (dole). Plazma je zformováno po krátkém laserovém pulzu, v počátku svého života převažuje kontinuum způsobené zejména brzdým zářením (Bremsstrahlung). V pozdějších okamžicích života plazmatu jsou ve spektru výraznější spektrální čáry, po zániku plazmatu se zbylý materiál rozšíří do okolí ve směru od vzniklého kráteru. Nakresleno podle [2, obr. 2.1, 2.3] a [3, obr. 2.2].

sá směrem ke kratším vlnovým délkám pod 400 nm, díky čemuž mají spektrální čáry v oblasti UV a zvláště VUV lepší poměr signál ku pozadí vzniklému brzdým zářením. Rekombinační záření vzniká přechodem elektronů mezi volnými a vázanými stavy, respektive zachycením volného elektronu do elektronového obalu atomu nebo iontu. [2, 3]

Kontinuum způsobené brzdým zářením a rekombinací oproti spektrálním čarám slábne rychleji, proto se spektrum získává až po jisté době po vzniku plazmatu, zpravidla to jsou jednotky μs [2, 4].

Čárová emise vzniká při deexcitaci elektronu, tj. přechodu elektronu z vyšší hladiny o energii  $E_1$  na nižší hladinu o energii  $E_2$ , platí jeden ze základních vztahů kvantové mechaniky

$$E_1 - E_2 = h\nu, \quad (1.1)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta a  $\nu = c/\lambda$  je frekvence vyzářeného fotonu, přičemž  $c$  je rychlost světla a  $\lambda$  vlnová délka fotonu ve vakuu. V oblasti spektroskopie se typicky zavádí vlnové číslo  $\tilde{\sigma}$ , běžně s jednotkou  $\text{cm}^{-1}$ , pro kterou platí vztah

$$\tilde{\sigma} = \frac{1}{\lambda} = \frac{E}{hc}. \quad (1.2)$$



## 1. SPEKTROSKOPIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU (LIBS)

Pro izolovaný atom vodíku lze určit energii hladin podle vztahu

$$E_n = - \left[ \frac{m_e}{2\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2} \quad (1.3)$$

kde  $m_e$ ,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $e$ ,  $\epsilon_0$  a  $n \in \mathbb{N}$  značí po řadě hmotnost elektronu, Planckovu redukovanou konstantu, elementární náboj, permitivitu vakua a energiovou hladinu, přičemž tento vztah lze odvodit ze Schrödingerovy rovnice, sestaven byl ale již Bohrem na základě určitých předpokladů. [7, 8, 9]

V kvantově mechanickém modelu atomu je energie elektronu, resp. jeho stav, popsán kvantovými čísly – *hlavním*  $n = 1, 2, \dots$ , *orbitálním*  $l = 0, 1, \dots, n - 1$ , *magnetickým orbitálním*  $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$  a *magnetickým spinovým*  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . Podle Pauliho vylučovacího principu nemohou mít žádné dva elektrony stejná výše uvedená kvantová čísla, tj. musí se lišit aspoň v jednom z nich. Stavů o stejné hodnotě  $n$  představují tzv. sloupky, stavy s jistou hodnotou  $n$  a  $l$  tvoří tzv. podsloupky, ty se zpravidla označují číselným vyjádřením  $n$  a písmenem – pro  $l = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  po řadě s, p, d, f, g, atd., např. tedy 2s či 3p. Všechny stavy v každé podslupce mají stejnou energii, není-li ovšem atom vystaven externímu magnetickému nebo elektrickému poli, pak dochází ke štěpení energiových hladin, jde o Zeemanův, resp. Starkův jev. Druhý zmíněný jev se v případě metody LIBS projevuje rozšiřováním pozorovaných spektrálních čar, tento efekt bude diskutován podrobněji níže. [7]

Kvantové číslo  $l$  určuje velikost orbitálního momentu hybnosti  $\vec{\ell}$  vztahem

$$|\vec{\ell}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad (1.4)$$

průmět orbitálního momentu hybnosti  $\ell_z$  je určen magnetickým orbitálním kvantovým číslem  $m_l$  jako

$$\ell_z = m_l \hbar. \quad (1.5)$$

Velikost spinového momentu hybnosti  $\vec{s}$  udává *spinové* kvantové číslo  $s = \frac{1}{2}$

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \approx 0,866\hbar, \quad (1.6)$$

Magnetické spinové kvantové číslo  $m_s$  určuje průmět spinového momentu hybnosti [7, 10]

$$s_z = m_s \hbar. \quad (1.7)$$

V případě neutrálního atomu se  $Z$  elektrony lze celkový moment hybnosti  $\vec{J}$  určit dvěma způsoby. V prvním se určí moment pro každý elektron

$$\vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i, \quad (1.8)$$

celkový moment je pak součtem těchto momentů, tj.

$$\vec{J}_{jj} = \sum_{i=1}^Z (\vec{\ell}_i + \vec{s}_i) = \sum_{i=1}^Z \vec{j}_i \quad (1.9)$$

jde o tzv. *jj* vazbu. V druhém případě je celkový moment hybnosti určen jako

$$\vec{J}_{LS} = \sum_{i=1}^Z \vec{\ell}_i + \sum_{i=1}^Z \vec{s}_i = \vec{L} + \vec{S}, \quad (1.10)$$

## 1.1. FYZIKÁLNÍ PRINCIP METODY LIBS

jde o tzv.  $LS$  vazbu, též nazývanou jako Russellova–Saundersova vazba, ta se užívá v případě většiny prvků, výjimku tvoří velmi těžké prvky, kde se vlivem velkého počtu elektronů již významně uplatňuje spin-orbitální interakce. [7, 10] V dalším předpokládáme platnost  $LS$  vazby a označme

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (1.11)$$

Stav atomu, resp. elektronového obalu, je pak popsán čtyřmi tzv. dobrými kvantovými čísly  $L$ ,  $S$ ,  $M_L$  a  $M_S$ , k nim odpovídající kvantové číslo celkového momentu hybnosti  $J$  a magnetické kvantové číslo  $M = M_L + M_S$  jsou vždy dobrá kvantová čísla, tj. nezávisí na vazbě. V rámci  $LS$  vazby se pro označení stavu atomu používá takzvaný *term* ve tvaru

$$^{2S+1}L_J, \quad (1.12)$$

kde  $S$  je tedy celkové spinové kvantové číslo,  $2S + 1$  udává pro  $L > S$  počet hladin a pro celkové orbitální kvantové číslo  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$  se používá značení S, P, D, F, ... Stav s hodnotou  $2S + 1 = 1, 2, 3, \dots$ , neboli  $S = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots$ , se po řadě označují jako singlet, dublet, triplet, atd. [8, 10]

Při energetických přechodech se uplatňují tzv. výběrová pravidla – pro  $LS$  vazbu platí, že kvantové číslo  $J$  se může měnit

$$\Delta J = 0, +1, -1, \quad (1.13)$$

$L$  se mění

$$\Delta L = +1, -1, \quad (1.14)$$

např. tak přechod z f do s není možný, magnetické kvantové číslo  $M$  se může měnit [10]

$$\Delta M = 0, +1, -1. \quad (1.15)$$

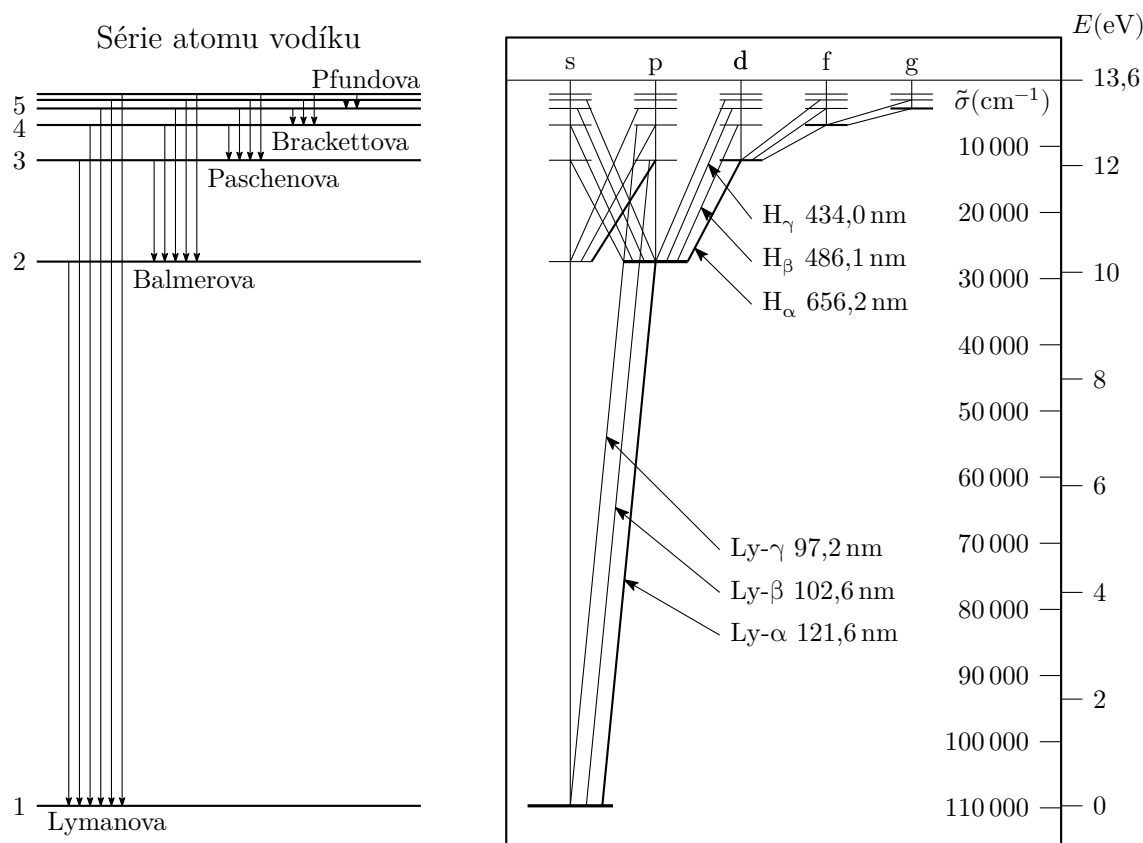
Energetické přechody atomů můžeme zobrazit pomocí energetického diagramu, resp. Grotrianova diagramu, který ukazuje přípustné deexcitace podle výběrových pravidel, viz obr. 1.2 pro vodík. V ultrafialové (UV) oblasti se nacházejí spektrální čáry tzv. Lymanovy série, jedná se o deexcitace na základní stav. Existenci těchto předpověděl teoreticky už Rydberg, po něm pojmenovaný vztah pro vlnovou délku čar vodíku má tvar

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (1.16)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka spektrální čáry ve vakuu,  $R_{\infty} \doteq 1,1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$  je Rydbergova konstanta a  $n_1, n_2 \in \mathbb{N}_0$  odpovídají hlavnímu kvantovému číslu  $n$  po řadě pro nižší a vyšší energetickou hladinu přechodu. Tento vztah je ekvivalentní vztahu (1.3), historicky mu však předchází a byl sestaven na základě empirickým úvah. První spektrální čára Ly- $\alpha$  se nachází na vlnové délce 121,6 nm, hrana série je na 91,2 nm. Experimentálně byly pozorovány až Theodorem Lymanem roku 1906 (Ly- $\alpha$ ) a několika následujícími lety (Ly- $\beta$ , Ly- $\gamma$  a další). [7, 11, 12, 13]

Při uvažování spin-orbitální interakce se spektrální čáry prvků štěpí na několik velmi blízkých čar, výslednému energetickému žebříčku se říká jemná struktura. Například spektrální čára Ly- $\alpha$  se štěpí na dvojici čar – dublet – Ly- $\alpha_{3/2}$  na 121,566 8 nm a Ly- $\alpha_{1/2}$  na 121,567 4 nm. Tato struktura však v případě metody LIBS není pozorovatelná z důvodu rozšíření čar a především spektrálním rozlišením používaných spektrometrů, které se pohybuje řádově v setinách nm. [2, 14]

# 1. SPEKTROSKOPIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU (LIBS)



**Obrázek 1.2:** Energiové přechody atomu vodíku (H) vytvářející atomové emisní čárové spektrum. Vlevo: energiový žebříček s vyznačením sérií pojmenovaných podle jejich objevitelů. Vpravo: Grotrianův diagram s vyznačením přechodů vyhovujícím výběrovým pravidlům. Nakresleno podle [11].

## 1.1.2. Molekulové spektrální čáry

V případě, že se pozorované plazma skládá vedle atomů, iontů a elektronů také z molekul, může se v pozorovaném spektru také nacházet molekulové spektrum. Typickým případem jsou dvouatomové molekuly CN a  $C_2$ , které mají část emisního spektra ve viditelné oblasti. Mechanismus vzniku těchto čar je způsoben energiovými přechody mezi vibračními a rotačními energiovými hladinami molekul. [15]

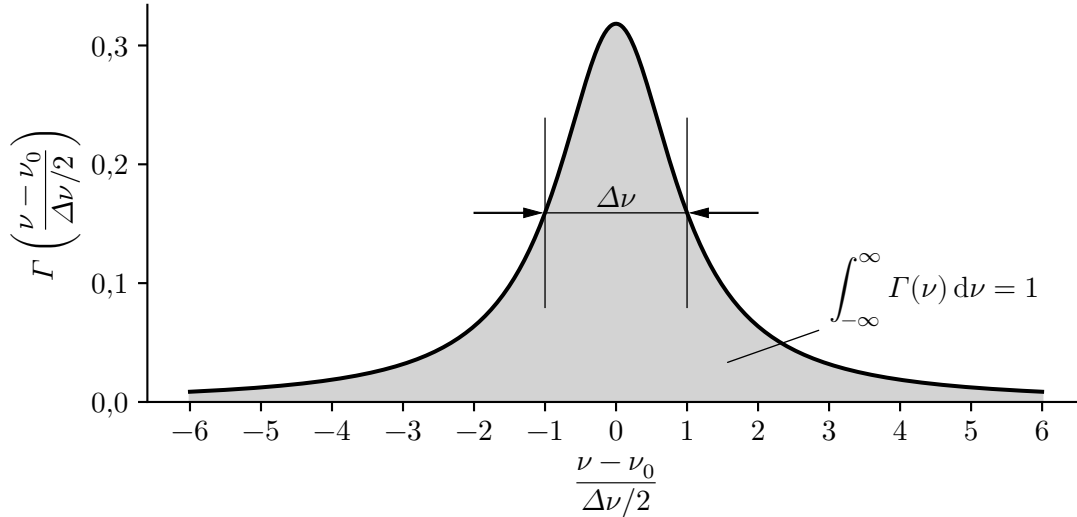
Spektrální čáry molekul se mohou velmi často překrývat s atomárními spektrálními čarami, detekce prvků, jejichž spektrální čáry jsou překrývány, pak může být obtížná vzhledem k početnému množství čar molekulového spektra. V oblasti VUV se emisní spektrální čáry typicky nevyskytují. [16]

Energiové přechody molekul však vedle emisních čar mohou způsobovat absorpční čáry, to má v případě molekuly  $O_2$  za následek velmi podstatnou absorpci v oblasti VUV, což bude podrobněji rozebráno v části 2.3.

## 1.1.3. Rozšíření spektrálních čar

Spektrální čáry v pozorovaném spektru mají konečnou šířku vlivem různých fyzikálních procesů, tvar tohoto rozšíření lze popsat pomocí *funkce tvaru čáry*  $\Gamma(\nu)$  s jednotkou  $\text{Hz}^{-1}$ , která je normována k jedné. Šířku čáry  $\Delta\nu$ , respektive šířku  $\Delta\lambda$ , pak můžeme formálně

## 1.1. FYZIKÁLNÍ PRINCIP METODY LIBS



**Obrázek 1.3:** Funkce tvaru čáry  $\Gamma(\nu)$  s vyznačenou šířkou čáry v polovině maxima funkce  $\Delta\nu$  (FWHM). Funkce je normována k jedné, tj.  $\int_{-\infty}^{\infty} \Gamma(\nu) d\nu = 1$ . V tomto případě má čára lorentzovský profil.

definovat jako šířku funkce  $\Gamma(\nu)$  v polovině maxima  $\nu_0$  (obr. 1.3), v literatuře se setkáváme typicky s označením FWHM (Full width at half maximum). [15]

Šířka spektrální čáry je v první řadě limitována *přirozeným* rozšířením – relací neurčitosti času a energie

$$\sigma_E \sigma_t \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (1.17)$$

kde  $\sigma_E$  a  $\sigma_t$  jsou střední kvadratické šířky energie a času [15, 17]. Označíme-li  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  doby života první a druhé energetické hladiny, platí pro šířku spektrální čáry vztah

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) \quad (1.18)$$

a funkce  $\Gamma(\nu)$  má lorentzovský profil [15]

$$\Gamma_L(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu/2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu/2)^2}. \quad (1.19)$$

Avšak tento mechanismus přirozeného rozšíření je v případě spektroskopie plazmatu zanedbatelný a je zastíněn dalšími jevy [18].

Pozorovatelné rozšíření je způsobeno především *srážkovým* (Starkovým) a *dopplerovským* rozšířením, dále pak van der Waalsovým a rezonančním (Holtsmarkovým) rozšířením [19]. Srážkové rozšíření vzniká vlivem srážek fotonu s nabitými částicemi, především elektrony, kdy dochází ke Starkově jevu – emisní frekvence fotonu se změní vlivem externího elektrického pole indukující dipólový moment. [2, 4] Rozšíření je homogenní a má lorentzovský profil

$$\Gamma_{L,Stark}(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu/2}{(\nu - \nu_0 - \Delta\nu_p)^2 + (\Delta\nu/2)^2}, \quad (1.20)$$

## 1. SPEKTROSKOPIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU (LIBS)

kde  $\Delta\nu_p$  je frekvenční posun maxima oproti neporušené hodnotě maxima [2, 15]. Šířka čáry (FWHM) je dána parametrem frekvence srážek  $f_{\text{col}}$  jako  $\Delta\nu = f_{\text{col}}/\pi$  a platí [15]

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + 2f_{\text{col}} \right). \quad (1.21)$$

Pro rozšíření na vlnové délce pak platí v jisté aproximaci užitečný vztah

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = 2w \left( \frac{n_e}{10^{16} \text{ cm}^{-3}} \right), \quad (1.22)$$

kde  $w$  je koeficient Starkova rozšíření a  $n_e$  je elektronová hustota, kterou je možné spočítat při znalosti koeficientu  $w$ , jehož hodnota je tabelovaná pro dané spektrální čáry prvků, resp. iontů [2, 3, 4].

Dopplerovské rozšíření vzniká frekvenčním posunem způsobeným relativním pohybem zářičích atomů k pozorovateli nebo od něj a je oproti srážkovému rozšíření nehomogenní díky určitému rozdělení rychlostí v plazmatu [2]. Rozšíření má gaussovský profil [3]

$$\Gamma_{\text{G,Doppler}}(\nu) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi (\Delta\nu/2)^2}} \cdot \exp \left[ -\frac{\ln 2 \cdot (\nu - \nu_0)^2}{(\Delta\nu/2)^2} \right]. \quad (1.23)$$

Pro FWHM platí<sup>1</sup>

$$\Delta\lambda_{\text{Doppler}} = \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{Mc^2}} \lambda_0 \doteq 7,16 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1/2} \sqrt{\frac{T}{M_r}} \lambda_0, \quad (1.24)$$

kde  $k_B$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  termodynamická teplota plazmatu,  $M$  hmotnost jednoho atomu pozorovaného prvku,  $c$  rychlost světla a  $M_r$  relativní atomová hmotnost prvku [2].

Dva výše popsané mechanismy se zpravidla překrývají, výsledný profil čáry je pak konvolucí jejich profilů čáry, tj.

$$(\Gamma_{\text{L,Stark}} * \Gamma_{\text{G,Doppler}})(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_{\text{L,Stark}}(\nu) \Gamma_{\text{G,Doppler}}(\nu - \alpha) d\alpha, \quad (1.25)$$

takový profil se nazývá Voigtův a pro jeho vyjádření platí [2]

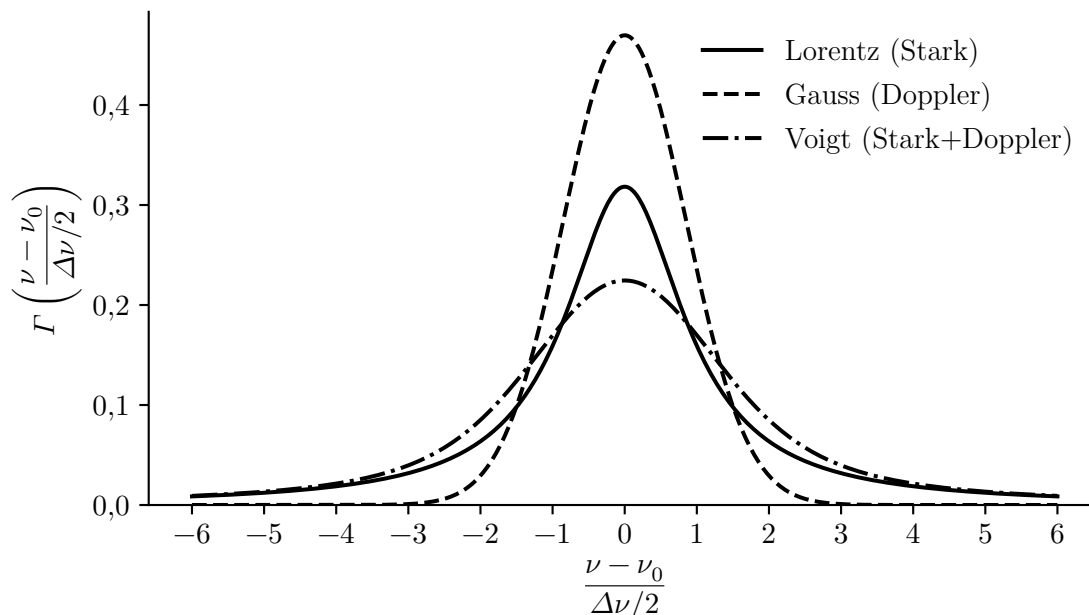
$$\Gamma_{\text{Voigt}}(\nu) = \frac{2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}}{\Delta\nu_{\text{Doppler}}} \cdot \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2)}{(u-t)^2 + a^2} dt, \quad (1.26)$$

$$a = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\nu_{\text{Stark}}}{\Delta\nu_{\text{Doppler}}}, \quad (1.27)$$

$$u = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_{\text{Doppler}}} (\nu - \nu_0). \quad (1.28)$$

Srovnání tří výše uvedených profilů je možné vidět na obr. 1.4. Voigtův profil je v oblasti maxima velmi podobný gaussovskému profilu, v oblastech dále od maxima se podobá naopak lorentzovskému profilu [3].

<sup>1</sup>Protože  $\Delta\lambda/\lambda_0 \approx \Delta\nu/\nu_0$ , lze vztah jednoduše přepsat pro frekvenci.



**Obrázek 1.4:** Srovnání funkcí tvaru čáry pro lorentzovský profil  $\Gamma_{L,Stark}$  popisující srážkové (Starkovo) rozšíření ( $\Delta\nu_p = 0$ ), gaussovský profil  $\Gamma_{G,Doppler}$  popisující dopplerovské rozšíření a konvoluce těchto dvou profilů, tj. Voigtův profil  $\Gamma_{Voigt}$ , pro případ stejných šířek v polovině maxima (FWHM),  $\Delta\nu_{Stark} = \Delta\nu_{Doppler}$ . Všechny funkce tvaru čáry jsou normovány k jedné.

V případě naměřeného profilu čáry je možné data prokládat Voigtovým profilem, ze kterého lze určit šířky  $\Delta\nu'_{Lorentz}$  a  $\Delta\nu'_{Gauss}$ , je však nutné ještě uvažovat rozšíření vlivem konečného rozlišení použitého přístroje, čili naměřené šířky se skládají ze skutečné šířky srážkového a dopplerovského rozšíření  $\Delta\nu_{Stark}$ ,  $\Delta\nu_{Doppler}$  a šířek  $\Delta\nu''_{Lorentz}$ ,  $\Delta\nu''_{Gauss}$

$$\Delta\nu'_{Lorentz} = \Delta\nu_{Stark} + \Delta\nu''_{Lorentz}, \quad (1.29)$$

$$\Delta\nu'^2_{Gauss} = \Delta\nu^2_{Doppler} + \Delta\nu''^2_{Gauss}. \quad (1.30)$$

Šířky  $\Delta\nu''_{Lorentz}$ ,  $\Delta\nu''_{Gauss}$  závisí na šířce štěrbin, vlnové délce a celkově optickém výkonu přístroje – spektrometru. [2]

#### 1.1.4. Termodynamická rovnováha

Parametry plazmatu, jako rozdělení rychlostí, pravděpodobnostní rozdělení obsazenosti energetických stavů, stupně ionizace nebo elektromagnetické záření, jsou určeny stejnou termodynamickou teplotou  $T$  (teplotou plazmatu) za předpokladu existence termodynamické rovnováhy. V praxi však jen málokdy existuje plazma s úplnou termodynamickou rovnováhou, proto se typicky počítá v nějaké aproximaci. V případě metody LIBS je možné pracovat v aproximaci *lokální termodynamické rovnováhy* (LTE – *Local thermodynamic equilibrium*), která je možná v případě, že v plazmatu dominují kolize elektronů ve srovnání se zářivými procesy. [3, 4]

V plazmatu se nachází různé prvky v různých stupních ionizace, přičemž v případě laserem buzeného plazmatu jde nejčastěji neutrální (I) nebo jednou ionizované ionty (II). Za podmínky LTE popisuje rozdělení obsazenosti energetických stavů pro daný prvek

## 1. SPEKTROSKOPIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU (LIBS)

s ionizací  $z$  (označme  $s$  skupinu takových částic v plazmatu) Boltzmannovo rozdělení [2, 4]

$$n_i^s = n^s \frac{g_i}{U^s(T)} e^{-E_i/k_B T}, \quad (1.31)$$

kde  $n_i^s$  je hustota stavů pro excitovanou hladinu  $i$ ,  $g_i$  statistická váha hladiny<sup>2</sup>,  $n^s$  je celková hustota stavů částic  $s$ ,  $E_i$  excitační energie hladiny a  $U^s(T)$  je partiční funkce

$$U^s(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T}. \quad (1.32)$$

Uvažujeme-li hustotu stavů  $n_i^s$  vzhledem k hustotě stavů na základní hladině  $n_0^s$ , můžeme Boltzmannovo rozdělení psát ve tvaru

$$n_i^s = n_0^s \frac{g_i}{g_0} e^{-E_i/k_B T}. \quad (1.33)$$

Rozdělení stupňů ionizace pro daný prvek pak určuje Sahova rovnice

$$n_e \frac{n^{z+1}}{n^z} = \frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{U^{z+1}(T)}{U^z(T)} e^{-E_{\text{ion}}/k_B T}, \quad (1.34)$$

kde  $n_e$  je elektronová hustota,  $n^z$ ,  $n^{z+1}$  jsou hustoty (počtu částic) daného prvku s ionizací  $z$  a  $z+1$  (např. I a II),  $m_e$  je hmotnost elektronu,  $E_{\text{ion}}$  je ionizační energie nutná pro ionizaci prvku z ionizace  $z$  na  $z+1$ . [3, 4]

Podmínka dominantních kolizních mechanismů pro existenci LTE vyžaduje jistou minimální hodnotu elektronové hustoty. Taková podmínka se nazývá McWhirterova<sup>3</sup>, která udává vztah pro minimální hodnotu elektronové hustoty  $n_e$  (v jednotkách  $\text{cm}^{-3}$ ) jako

$$n_e \geq (1,6 \cdot 10^{12} \text{ K}^{-1/2} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-3}) T^{1/2} (\Delta E)^3, \quad (1.35)$$

kde  $T$  je teplota plazmatu a  $\Delta E$  (eV) energie první hladiny nad základním stavem [3, 4].

Na základě existence lokální termodynamické rovnováhy je tedy možné pro dané parametry elektronové hustoty  $n_e$  a termodynamické teploty  $T$ , resp. elektronové teploty  $T_e$  spočítat rozdělení stavů a stupňů ionizace, resp. relativní intenzity spektrálních čar – k tomu lze použít například webovou aplikaci amerického Národního institutu standardů a technologie (NIST – National Institute of Standards and Technology) určenou právě pro metodu LIBS [20]. V této aplikaci je elektronová teplota  $T_e'$  uváděna jako energie v jednotce eV, v rámci této aplikace se totiž pracuje s konvencí, kdy exponent v rovnici (1.33) má tvar  $-E_i/T_e'$  [21]. Elektronovou teplotu  $T_e$ , resp. termodynamickou teplotu  $T$  v jednotce K pak můžeme přepočítat jednoduše jako

$$T = T_e = \frac{T_e'}{k_B} \doteq \frac{\{T_e'\} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}. \quad (1.36)$$

V dalších částech textu nebudeme rozlišovat značení pro elektronovou teplotu  $T_e$  a  $T_e'$ , zpravidla bude psáno o teplotě plazmatu a rozlišení bude implicitně dáno použitou jednotkou, tj. K nebo eV.

<sup>2</sup>Statistická váha má význam, jestliže uvažujeme degenerované stavy [18].

<sup>3</sup>Podmínka nutná, nikoli postačující.

### 1.1.5. Experimentální určení parametrů plazmatu

V experimentální praxi je potřeba určit z naměřených dat různé parametry plazmatu, především výše popsanou elektronovou hustotu  $n_e$  a elektronovou, potažmo termodynamickou teplotu  $T$  v případě LTE. Za podmínky LTE je při znalosti intenzit několika spektrálních čar  $I_{ij}$ , s přechody mezi horní hladinou  $i$  a spodní  $j$  při pravděpodobnosti přechodu  $A_{ij}$  (Einsteinův koeficient), určitého prvku dané ionizace (skupina částic  $s$ ) možné určit teplotu  $T$  pomocí proložení bodů přímkou, jejíž rovnice má tvar

$$\ln \left( \frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}} \right) = -\frac{1}{k_B T} E_i + \ln \left( \frac{n^s}{U^s(T)} \right), \quad (1.37)$$

přičemž na ose  $x$  je vynesena energie  $E_i$  a na ose  $y$   $\ln(I_{ij}/g_i A_{ij})$ . Tato metoda vycházející z Boltzmannova rozdělení se označuje proto jako *Boltzmann plot*<sup>4</sup> a jedná se o velmi běžnou metodu pro určení teploty plazmatu [3, 4].

Další analogická metoda pro určení teploty plazmatu vycházející z Boltzmannova rozdělení a Sahovy rovnice, nesoucí označení *Saha-Boltzmann plot*, umožňuje použít intenzity spektrálních čar různých ionizací ( $z$  a  $z+1$ ) daného prvku, rovnice přímkou má tvar

$$\ln \left( \frac{I_{ij}^{z+1} A_{mn}^z g_m^z}{I_{mn}^z A_{ij}^{z+1} g_j^{z+1}} \right) = -\frac{1}{k_B T} (E_{\text{ion}} - \Delta E_{\text{ion}} + E_i^{z+1} - E_m^z) + \ln \left( \frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{n_e h^3} \right), \quad (1.38)$$

kde navíc indexy  $m$ ,  $n$  značí horní a spodní hladinu přechodu, analogicky jako indexy  $i$ ,  $j$ , a  $E_{\text{ion}}$ ,  $\Delta E_{\text{ion}}$  jsou po řadě ionizační energie a korekční parametr. [4, 19]

Elektronovou hustotu  $n_e$  je možné spočítat na základě pozorovaného rozšíření spektrální čáry vlivem Starkova jevu s použitím rovnice (1.22) [4]. Další možností výpočtu je použití dvou spektrálních čar, každé příslušící atomu téhož prvku avšak s odlišnou ionizací. Vztah pro elektronovou hustotou má tvar

$$n_e = \frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{I_{mn}^z A_{ij} g_i^{z+1}}{I_{ij}^{z+1} A_{mn} g_m^z} e^{-(E_{\text{ion}} + E_i^{z+1} - E_m^z)/k_B T}, \quad (1.39)$$

značení proměnných je stejné jako v případě metody Saha-Boltzmann plot výše [4].

## 1.2. Kvantitativní analýza metodou LIBS

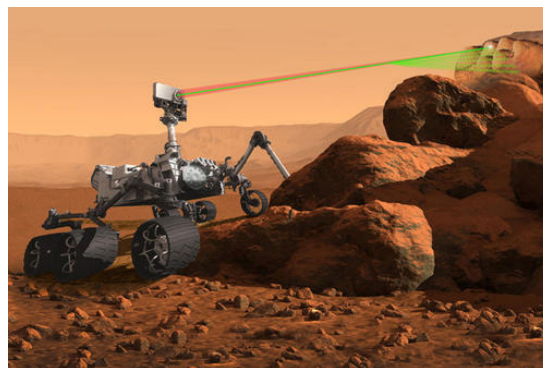
Existují v principu dva přístupy kvantitativní analýzy – prvním je určení množství prvku na základě přesně známých pravděpodobností přechodu a měření absolutních intenzit čar. Druhým principem je měření intenzity čar jako relativní hodnoty vzhledem k nejvíce zastoupenému prvku či molekule.

Nejčastějším přístupem u metody LIBS je použití kalibračních vzorků, na základě kterých je vytvořena kalibrační křivka a podle ní je pak určováno kvalitativně složení neznámého vzorku. Neznámý vzorek ovšem musí mít co nejvíce podobnou matici, tj. nejvíce zastoupený materiál, ve kterém měření určujeme kvantitativně množství příměsí. Odlišná matrice má typicky jinou odrazivost, tepelnou vodivost, hustotu a další fyzikální parametry, což v konečném důsledku mění poměr intenzit spektrálních čar analyzovaného

<sup>4</sup>Vhodný český ekvivalent se nepoužívá.



## 1. SPEKTROSKOPIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU (LIBS)



**Obrázek 1.5:** Aplikace metody LIBS. Vlevo ruční přístroj pro analýzu materiálu *in-situ* mimo laboratorní podmínky [23]. Vpravo pojízdná laboratoř Perseverance pro výzkum Marsu [24].

prvku a čáry prvku matrice mnohdy nepředvídatelným způsobem, mluvíme o tzv. *matricním jevu*. Dalším faktem je, že zjišťujeme vlastně složení plazmatu, nikoli samotného vzorku, což může činit další obtíže. [3, 4]

Při analýze je vhodné znát nejmenší detekované množství materiálu, resp. stanovit limit detekce (LOD – *Limit of detection*), který lze určit vztahem

$$\text{LOD} = \frac{3\sigma}{S}, \quad (1.40)$$

kde  $\sigma$  je směrodatná odchylka intenzity spektrálního pozadí v okolí měřené spektrální čáry a  $S$  určuje sklon kalibrační křivky v oblasti koncentrace vzorku.

### 1.3. Historie a aplikace metody LIBS

Historie metody LIBS sahá do 60. let 20. století, tedy období samotného vzniku prvních laserů. V této dekádě byly publikovány první články popisující ablaci materiálu pomocí laseru. Pro samotnou excitaci plazmatu se však zprvu používal jiskrový výboj generovaný mezi elektrodami, laser sloužil výhradně pro ablaci. Vznikly první přístroje s touto technikou od firem jako např. Zeiss. V průběhu následujících let byl zkoumán časový vývoj spektra plazmatu v rámci možností technologie dané doby. Zpočátku s pomocí rozmitacích (streak) kamer a rotujících zrcadel, později hradlovaných intenzifikované CCD (Charge-coupled device) kamer. Hradlovaný detektor pro spektra laserem generovaného plazmatu se poprvé objevil na počátku 70. let minulého století [3, 22]

V průběhu času došlo ke zmenšení instrumentů včetně laserů. LIBS bylo proto možné vyvíjet směrem k přenosnému systému umožňující měření v terénu mimo laboratoř. Během 80. let 20. století byl například LIBS zkoumán v Los Alamos pro detekci berylia v prachu, nebezpečných plynů a aerosolů či pro charakterizaci tavené oceli. Na konci 80. let také začínají snahy o standardizaci kvantitativní analýzy. V dalších dekádách až do současnosti nastává významný rozvoj metody LIBS, vznikají nové výzkumné skupiny, roste množství publikovaných článků. Výzkum se zabývá zlepšením instrumentace a možnostmi uplatnění metody LIBS – analýzou slitin, železné rudy či uhlí, detekcí znečišťujících látek ve vzduchu i půdě, zkoumáním pigmentů barev obrazů, na přelomu tisíciletí vzniká prototyp přístroje pro výzkum povrchu Marsu. [3]

### 1.3. HISTORIE A APLIKACE METODY LIBS

V současné době jsou vedle laboratorních přístrojů komerčně dostupné malé ruční systémy např. od firem Hitachi [23], Rigaku [25] nebo Niton [26], takové systémy byly na trh uvedeny relativně nedávno – zhruba v posledních deseti letech. Tyto přístroje jsou vhodné pro třídění ocelí i hliníkových slitin a jejich kvantitativní prvkovou analýzu. Pro detekci některých prvků, jako Si, Mn, Ni, Cu, jsou lepší než podobné ruční přístroje využívající metodu rentgenové fluorescence (XRF) [27, 28], také bylo ukázáno, že lze použít přenosný systém pro analýzu geologických vzorků, resp. rozlišení geologických vrstev [29].

Systémem LIBS jsou vybavena marsovská vozítka NASA – Curiosity bylo první takový planetární přístroj (ChemCam), Perseverance, další podobné vozítko, je vybaveno podobným systémem s názvem SuperCam [24, 30, 31]. Přístrojem využívajícím LIBS bylo vybaveno také měsíční vozítko Pragján v rámci indické mise Čandraján-2 (vypuštění v roce 2019, mise selhala) a Čandraján-3 operující v roce 2023 [10, 32].

## 2. Spektroskopie v oblasti VUV

Jako vakuová ultrafialová oblast (VUV – *Vacuum ultraviolet*) se obvykle v kontextu metody LIBS označuje oblast vlnových délek od 100 nm do 200 nm, norma ISO 21348 oblastí VUV rozsah vlnových délek od 10 nm do 200 nm. Oblast VUV se v oblasti elektromagnetického spektra nachází mezi hlubokou ultrafialovou (DUV – *Deep ultraviolet*) a extrémní ultrafialovou (EUV – *Extreme ultraviolet*) oblastí, viz obr. 2.1. V hodnotách energie fotonu oblast VUV, kterou budeme odtud dále rozumět oblast od 100 nm do 200 nm, odpovídá energiím od 6,2 eV do 12,4 eV, což lze snadno zjistit užitím vztahu (1.1) z předchozí kapitoly. [12]

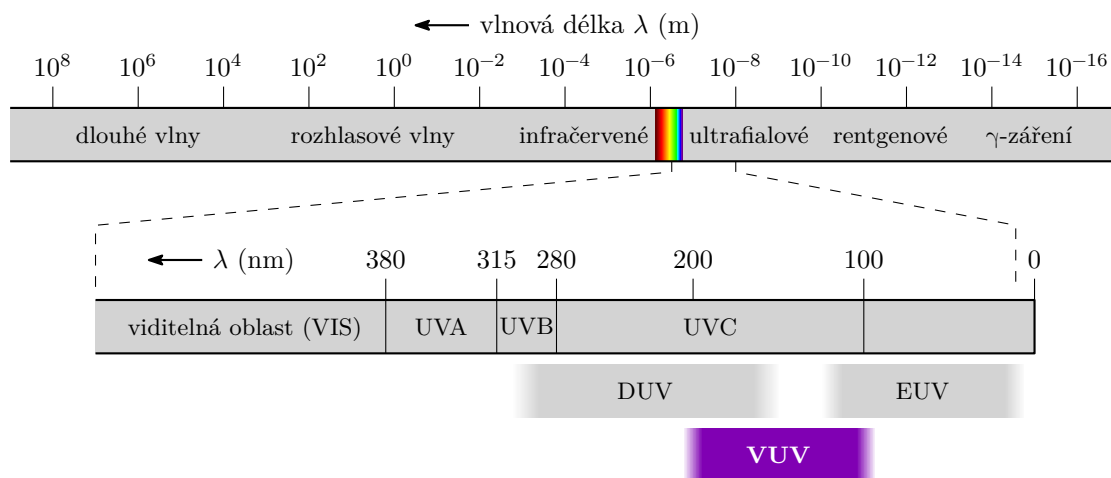
### 2.1. Zdroje VUV záření

K významným zdrojům VUV záření patří synchrotronové záření – velice intenzivní polarizované záření je vytvářeno dostředivým pohybem vysokoenergetických elektronů. Energií elektronů lze nastavit vlnovou délku emitovaného záření, synchrotrony umožňují mnohdy rozsah od mikrovlnného záření až po rentgenovou oblast. Na světě je však méně než 100 synchrotronů, jde o velmi nákladnou a rozměrnou infrastrukturu. [34]

Laser na volných elektronech (FEL – *Free Electron Laser*) je vedle synchrotronu další intenzivní zdroj VUV záření, jedná se opět o laditelný zdroj. Záření je emitováno při pohybu vysokoenergetických elektronů v dlouhém undulátoru, který se skládá z periodického pole magnetů umístěných takovým způsobem, že se elektron pohybuje po zakřivené trajektorii připomínající sinusoidu. [34]

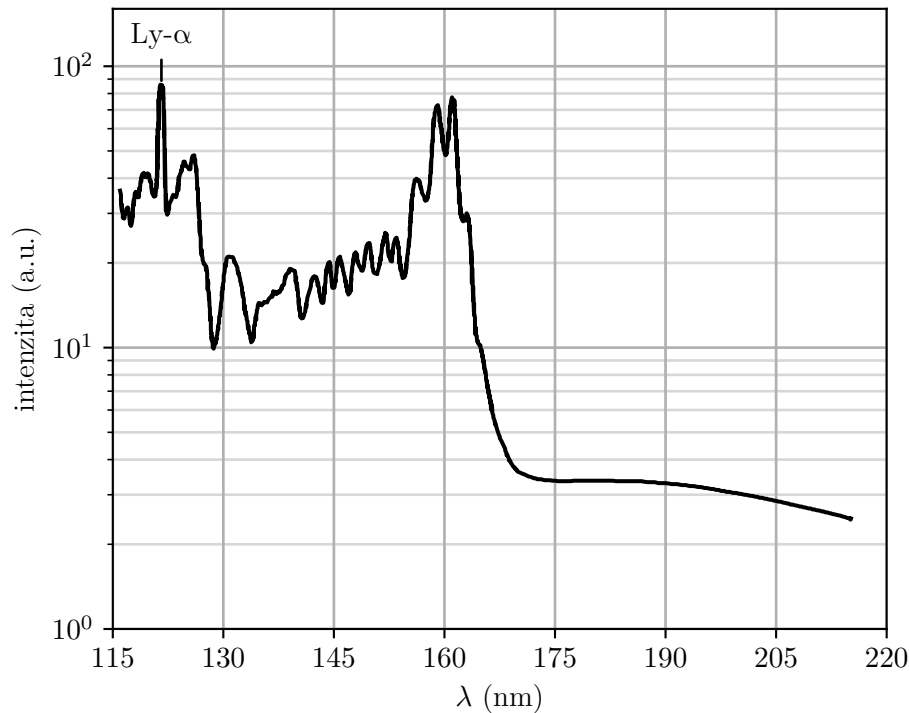
Pro laboratorní praxi je dostupným zdrojem deuteriová výbojka, poskytující záření v oblasti od 115 nm do 350 nm, v oblasti nad 165 nm jde o kontinuum, pod touto hranicí převládají molekulární spektrální čáry, viz obr. 2.2. Výbojka pro tuto spektrální oblast samozřejmě musí být vybavena materiálem propouštějícím požadovaný rozsah vlnových délek, tedy  $\text{MgF}_2$ , což bude diskutováno v jedné z následujících částí v rámci této kapitoly. [34, 35]

Pro tuto práci a v kontextu metody LIBS jsou však důležitým zdrojem VUV záření především emisní spektrální čáry lehkých prvků. Mnoho z nich nemá pozorovatelnou



**Obrázek 2.1:** Oblast VUV v kontextu elektromagnetického spektra. Nakresleno podle [7, 33].

## 2.2. VÝZNAMNÉ SPEKTRÁLNÍ ČÁRY V OBLASTI VUV



**Obrázek 2.2:** Spektrum záření deuteriové výbojky v oblasti VUV. Intenzita je zobrazena v logaritmickém měřítku. Ve spektrální oblasti od 115 nm do 165 nm převládají molekulární spektrální čáry, v oblasti nad 165 nm jde o kontinuum. V grafu je taktéž dobře viditelná spektrální čára Lymanovy série Ly- $\alpha$  na 121,6 nm jakožto nejintenzivnější spektrální čára. Převzato z [35] a upraveno.

spektrální čáru ve viditelné oblasti (VIS – *Visible spectrum*) nebo blízké infračervené oblasti (NIR – *Near infrared*), případně pokud taková existuje, je velmi málo intenzivní. Z tohoto důvodu umožňují spektrální čáry v oblasti VUV takové prvky detekovat metodou LIBS, případně umožňují zlepšení citlivosti na tyto prvky a tím zlepšení limitu detekce (LOD). Mezi diskutované lehké prvky patří především uhlík (C), síra (S), bor (B) nebo křemík (Si), které jsou důležité například při studiu meziplanetární hmoty. V následující podkapitole se budeme podrobněji zabývat konkrétními prvky, jejich čarami a motivací k jejich detekci.

## 2.2. Významné spektrální čáry v oblasti VUV

Pro zjištění významných spektrálních čar v oblasti VUV byla použita webová aplikace NIST LIBS Database [20], která je schopna vygenerovat pro požadovaný prvek relativní intenzity spektrálních čar pro zadané parametry plazmatu – teplotu plazmatu  $T_e$  a elektronovou hustotu  $n_e$  – za pomoci Boltzmannova rozdělení a Sahovy rovnice, jak bylo již uvedeno v předchozí kapitole. Dalším parametrem, který je nutné do webové aplikace zadat, je rozlišení, kterým se rozumí rozlišovací výkon definovaný jako

$$R = \frac{\lambda_0}{\Delta\lambda_{\text{FWHM}}}, \quad (2.1)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka spektrální čáry a  $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}$  její šířka v polovině maxima. Webová aplikace počítá s danou hodnotou rozlišovacího výkonu pro celý rozsah vlnových délek, který je také nutné určit zadáním minima a maxima. Jak již bylo uvedeno v předchozí kapitole, typické parametry plazmatu vznikajícího při metodě LIBS jsou  $T_e \approx 10^4$  K a  $n_e \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , proto jako výchozí hodnoty ve webové aplikaci jsou  $T_e = 1 \text{ eV}$  (to odpovídá hodnotě 11 605 K) a  $n_e = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Vygenerovaná spektra v rozsahu od 100 nm do 1 000 nm byla exportována do souborů csv a zpracována skriptem v jazyce Python.

Na obr. 2.3 je vykreslená periodická tabulka prvků s vybarvením odpovídající podílu intenzity VUV a celkové intenzity čárového emisního spektra definovaného jako

$$\frac{\int_{100 \text{ nm}}^{200 \text{ nm}} I(\lambda) d\lambda}{\int_{100 \text{ nm}}^{1000 \text{ nm}} I(\lambda) d\lambda}, \quad (2.2)$$

přičemž hodnoty byly spočítány numericky z vygenerovaných dat pro parametr rozlišení  $R = 5000$ . Z obr. 2.3 lze vidět, že velký význam mají lehké prvky, některé halogenidy a vzácné plyny nacházející se v pravé horní části periodické tabulky. Důležitost detekce těchto prvků je zvýšená tím, že konkurenční metody, jako EDS (energiově disperzní spektroskopie), XRF (rentgenová fluorescence, *X-ray fluorescence*) nejsou vhodné pro detekci lehkých prvků. [36]

Kompletní spektra vybraných prvků s vysokým podílem intenzity v oblasti VUV jsou na obr. 2.4 (B, C, N), 2.5 (O, P, S), 2.6 (Cl, Br, I) a 2.7 (Al, Si, As). Většina z těchto prvků má několik spektrálních čar v oblasti NIR, spektrální čáry v oblasti VUV mají ale řádově vyšší intenzitu. Nejméně čar v oblasti NIR mají bor (B) a jod (I) a arsen (As), tyto prvky jsou tak spektrálně detekovatelné pouze v ultrafialové oblasti.

Detekce výše uvedených prvků v oblasti VUV má význam vedle inspekce ocelí či plastů v oblasti planetárních věd. Prvky C, S, P, Al, Ca, Fe, Mg, Si, Br a Cl jsou důležité pro výzkum planety Mars, například síra (S) hraje důležitou roli při rekonstrukci atmosférických podmínek, sopečné činnosti a geologické historii. [16, 36, 37, 38]

## 2.3. Absorpce prostředí

Vzduch se skládá především z molekulárního dusíku ( $\text{N}_2$  – 78 %) a kyslíku ( $\text{O}_2$  – 21 %) [39, tab. 2.1]. Absorpci světla v oblasti VUV způsobuje dominantně molekulární kyslík. Dusík a zbytkové plyny o nízké objemové koncentraci mají velmi malý podíl na absorpci v oblasti VUV. [39, 40]

Absorpci světla v látce v poloze  $x$  popisuje Lambertův–Beerův zákon

$$dI = -k_a(\lambda)I dx, \quad (2.3)$$

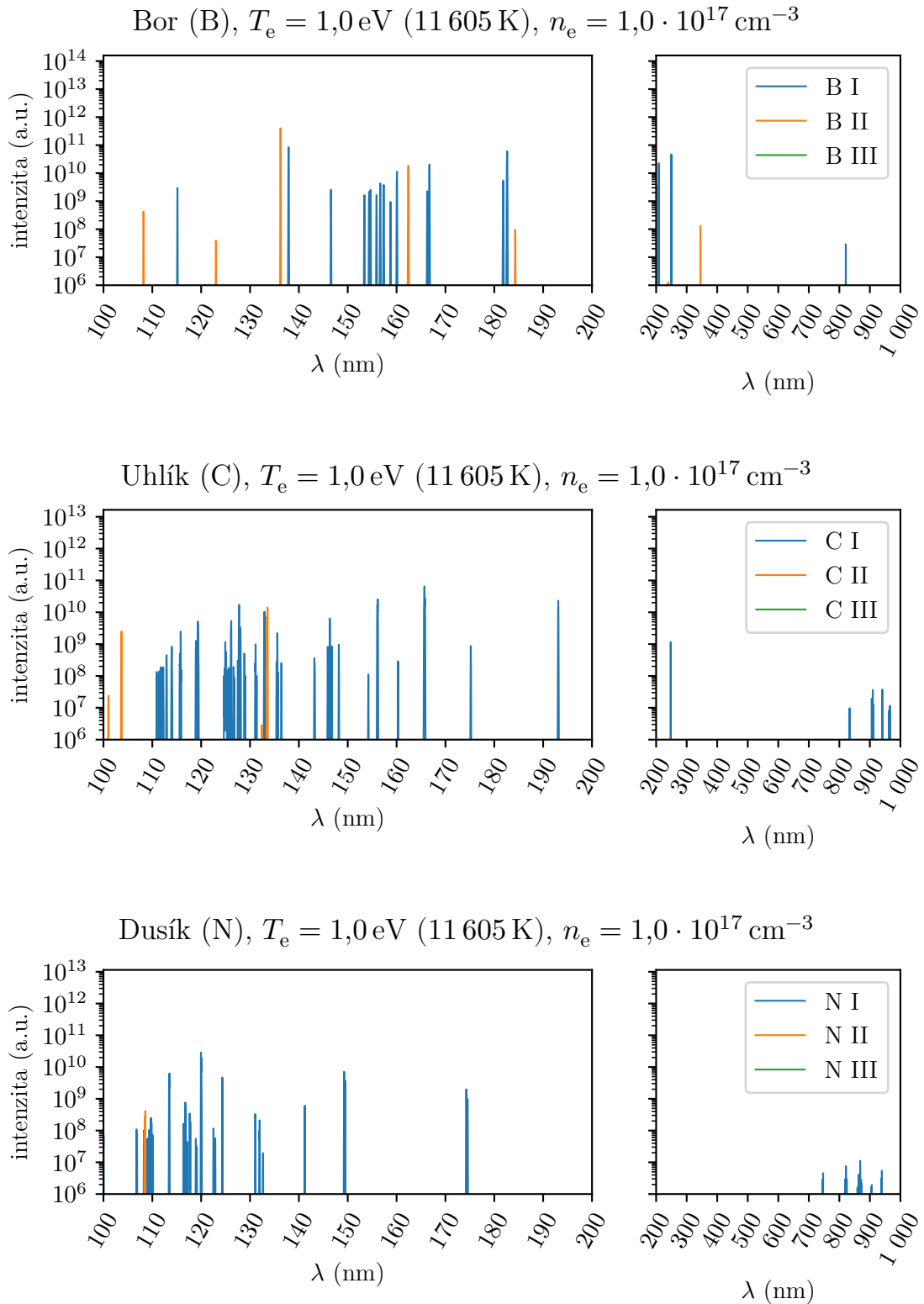
který určuje změnu intenzity světla  $I$ , kde  $k_a$  je absorpční koeficient (s jednotkou typicky  $\text{cm}^{-1}$ ), pro který platí

$$k_a(\lambda) = \sigma_a(\lambda)n, \quad (2.4)$$

kde  $\sigma_a$  vyjadřuje účinný průřez absorpce (jednotka zpravidla  $\text{cm}^2$ ) a  $n$  je koncentrace látky ( $\text{cm}^{-3}$ ). Je-li látka homogenní, lze z (2.3) vyjádřit propustnost (transmisivitu) světla ve vzdálenosti  $d$  jako

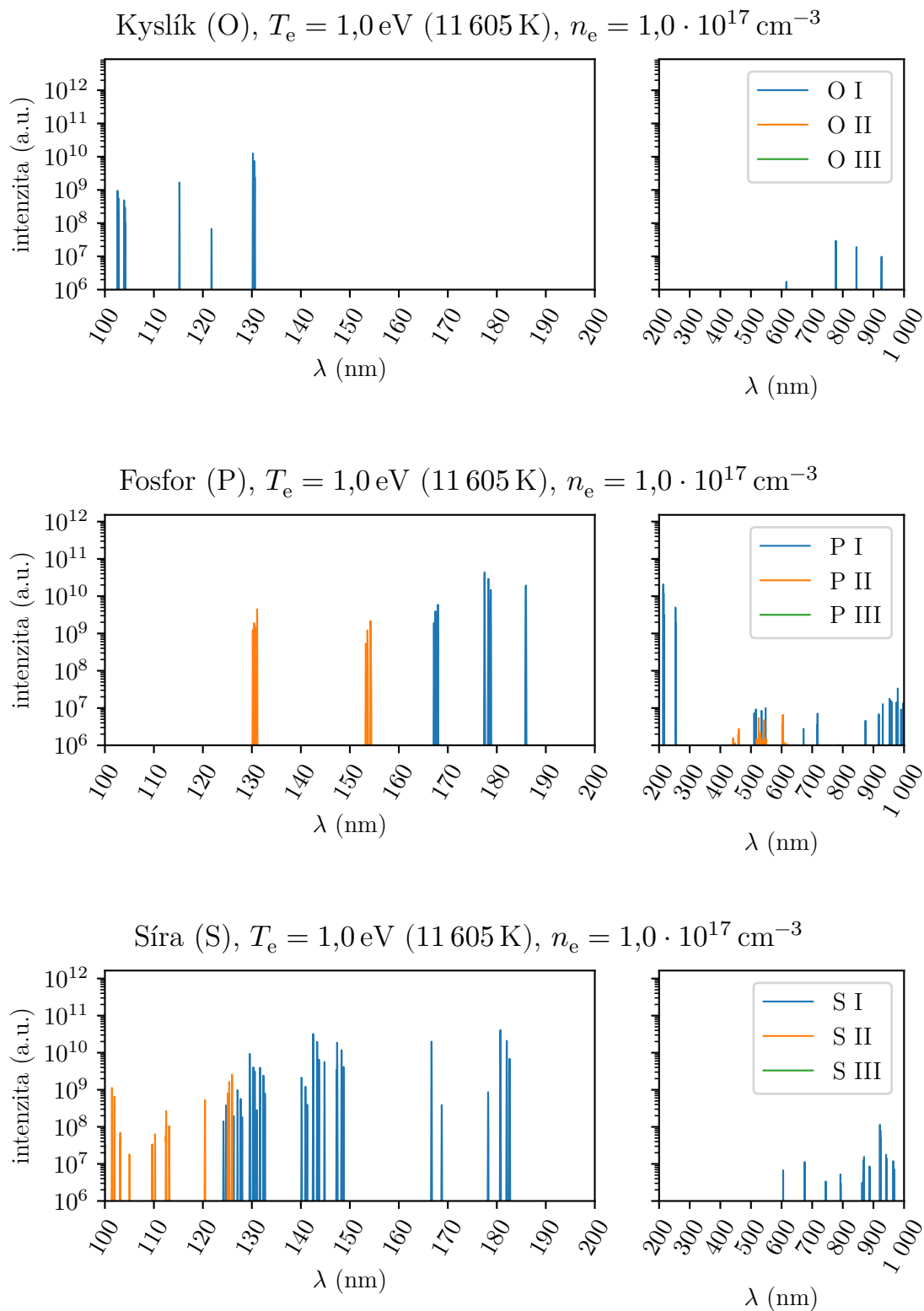
$$T(\lambda, d) = \exp[-k_a(\lambda)d]. \quad (2.5)$$





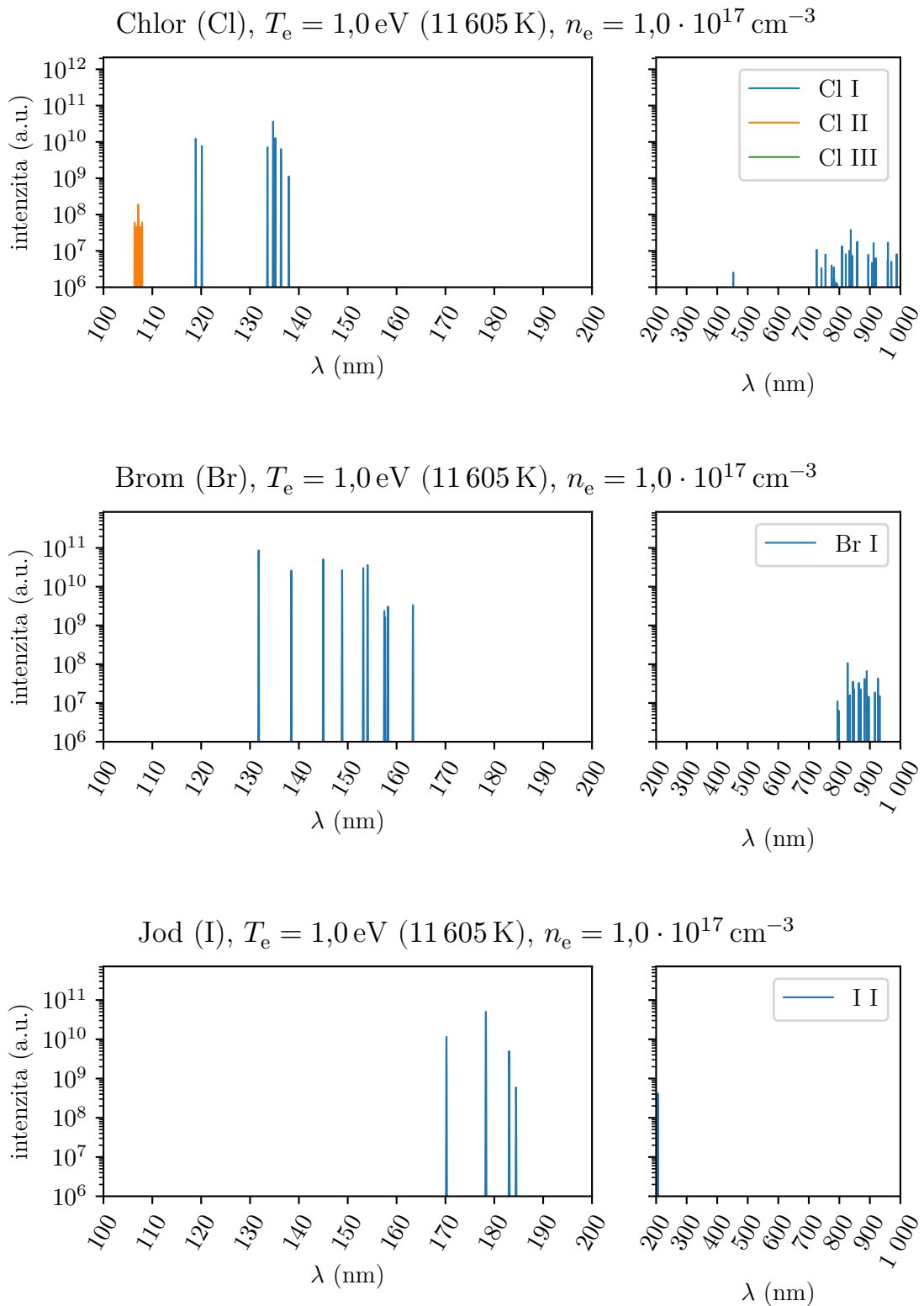
**Obrázek 2.4:** Simulovaná spektra lehkých prvků – bor (B), uhlík (C) a dusík (N), s většinovým podílem čar v oblasti VUV. V případě boru mají spektrální čáry ve VUV největší význam, neboť v jiné oblasti téměř žádné spektrální čáry nejsou přítomny. Hodnoty převzaty z databáze NIST [20].

### 2.3. ABSORPCE PROSTŘEDÍ



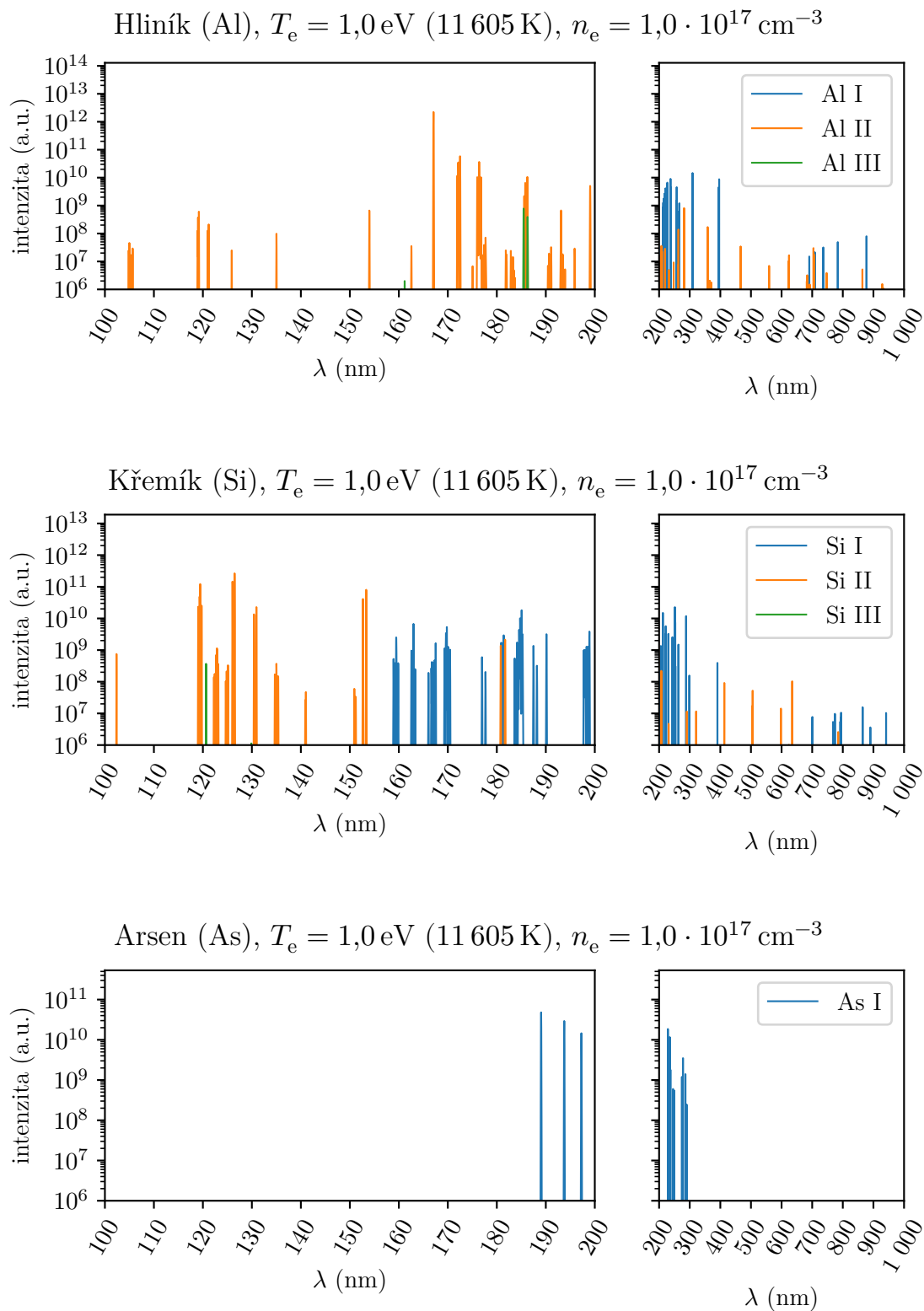
**Obrázek 2.5:** Simulovaná spektra lehkých prvků – kyslík (O), fosfor (P) a síra (S), které mají spektrální čáry v oblasti VUV řádově intenzivnější ve srovnání s čarami v oblasti NIR. Hodnoty převzaty z databáze NIST [20].





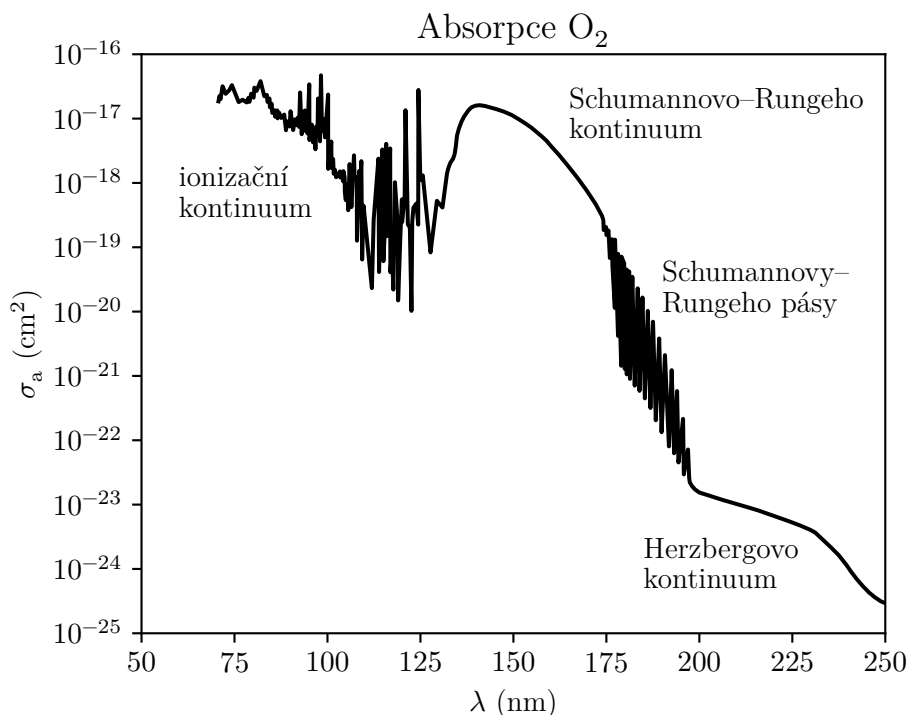
**Obrázek 2.6:** Simulovaná spektra halogenidů, které mají významné spektrální čáry v oblasti VUV. Chlor a brom mají poměrně mnoho čar v oblasti NIR, intenzita těchto čar je však řádově nižší než intenzita čar v oblasti VUV. Hodnoty převzaty z databáze NIST [20].

### 2.3. ABSORPCE PROSTŘEDÍ



**Obrázek 2.7:** Simulovaná spektra hliníku (Al), křemíku (Si) a arsenu (As), které mají významné spektrální čáry v oblasti VUV, tyto prvky však mají také početné množství čar v oblasti UV nad 200 nm. Arsen ve srovnání s hliníkem a křemíkem nemá spektrální čáry ve viditelné a infračervené oblasti. Hodnoty převzaty z databáze NIST [20].

Na obr. 2.8 je vykreslen graf závislosti účinného průřezu absorpce na vlnové délce pro molekulární kyslík. Ten významně absorbuje vlnové délky pod 200 nm, pro zvýšení propustnosti je nutné snížit koncentraci kyslíku. Toho lze dosáhnout snížením tlaku, tj. vytvořením vakua, nebo změnou složení atmosféry čerpáním dusíku, helia či argonu – tedy plyny, které v oblasti VUV mají dobrou propustnost. [2, 40]



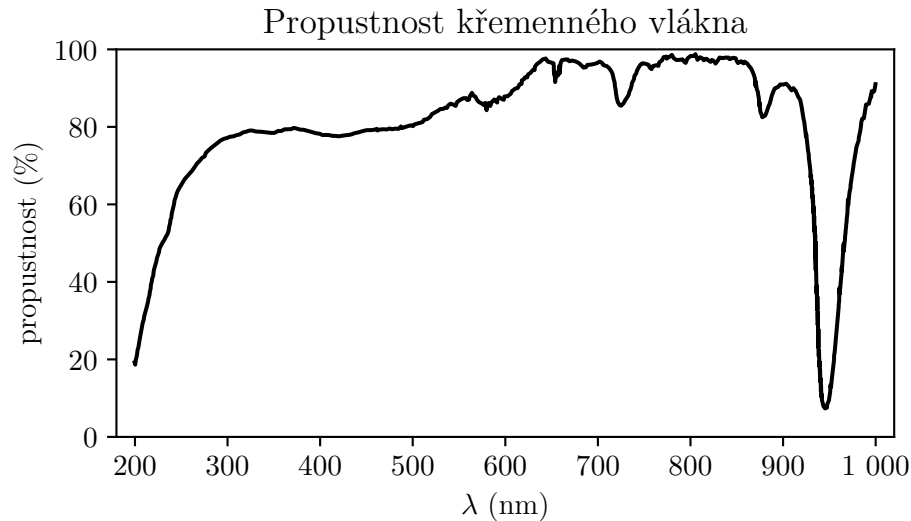
**Obrázek 2.8:** Absorpční spektrum molekuly kyslíku – závislost účinného průřezu  $\sigma$  na vlnové délce  $\lambda$ . Silná absorpce nastává pro vlnové délky pod 200 nm. Převzato z [40, str. 221], upraveno.

## 2.4. Optika pro konstrukci do VUV

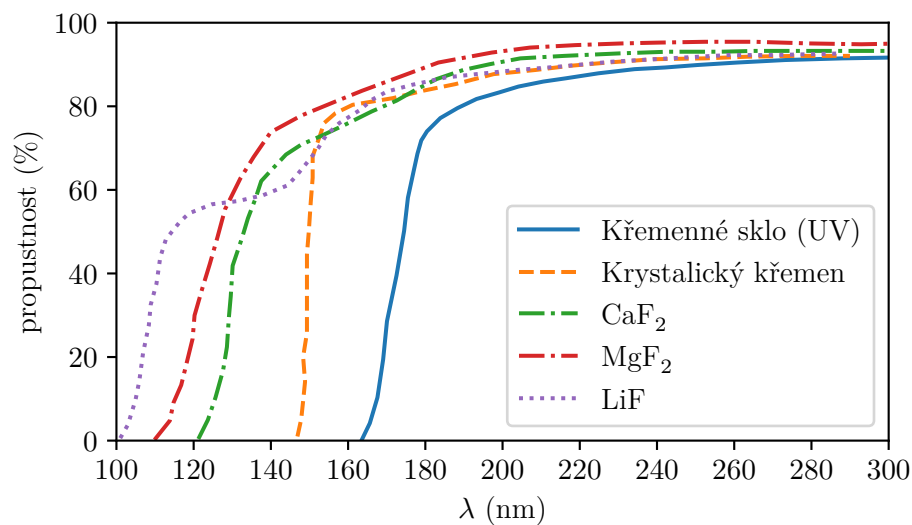
### 2.4.1. Propustné materiály

Běžná skla nepropouští světlo v ultrafialové oblasti, existuje poměrně malé množství materiálů, které dokáží propouštět světlo v UV. Do jisté míry propouští ultrafialové vlnové délky křemenné sklo, propustnost křemenného optického vlákna je na obr. 2.9. Lepší propustnost než běžné křemenné sklo má syntetické čisté křemenné sklo (UV grade fused silica), ještě lepší propustnost kratších vlnových délek má krystalický křemen. Vedle křemenného skla jsou používány materiály především krystaly fluoritu, viz graf propustnosti na obr. 2.10. Malý počet materiálů propustných v UV oblasti neumožňuje snadno konstruovat optické systémy korigované na barevnou vadu, proto se v UV oblasti často setkáváme s odraznými (reflexními) systémy. [2, 33]

## 2.4. OPTIKA PRO KONSTRUKCI DO VUV



**Obrázek 2.9:** Propustnost křemenného optického vlákna o délce 10 m s průměrem jádra 600  $\mu\text{m}$ . Propustnost vlákna, resp. křemenného skla, prudce klesá pro vlnové délky pod 300 nm. Převzato z [2, str. 57], upraveno.

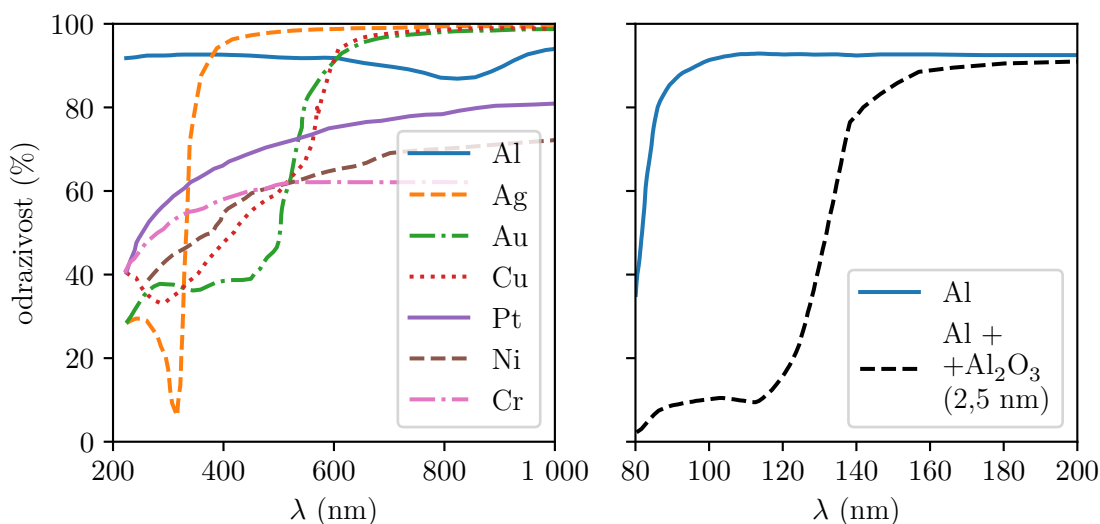


**Obrázek 2.10:** Propustnost optických materiálů vhodných pro oblast UV. Převzato z [41], upraveno.

### 2.4.2. Odrazné materiály

Výhodou odrazných systémů je absence barevných vad. Srovnání odrazivosti některých kovů je na obr. 2.11. Z kovů má dobrou odrazivost v ultrafialové oblasti má pouze hliník (Al) [33]. V běžných podmínkách se v přítomnosti kyslíku na hliníku vytvoří tenká vrstva oxidu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , která má pro vlnové délky pod 150 nm významně nižší odrazivost, srovnání teoretických závislostí odrazivosti pro čistý hliník a hliník s vrstvou oxidu je na obr. 2.11 vpravo. Z tohoto důvodu se používá povrstvení zamezující oxidaci hliníku, nejčastěji se

používá materiál  $\text{MgF}_2$  [42]. Vysoké odrazivosti lze také docílit využitím vysoce odrazných vrstev (High reflectance coatings – HR) navržených pro požadovaný rozsah vlnových délek. Odrazná vrstva se skládá z mnoha tenkých vrstev o tloušťce  $\lambda/4$ , přičemž se střídají vrstvy s vysokým a nízkým indexem lomu [43]. Extrémním případem jsou takové vrstvy pro zrcadla v litograftech pracujících v oblasti EUV, které mají více než 100 jednotlivých vrstev. [44]



**Obrázek 2.11:** Vlevo: odrazivost některých kovů v rozsahu od UV až po NIR. V ultrafialové oblasti odrazivost neklesá pouze v případě hliníku (Al). Vpravo: odrazivost pro hliník s tenkou zoxidovanou vrstvou významně klesá pro vlnové délky pod 150 nm. Převzato z [33, str. 170] a [42], upraveno.

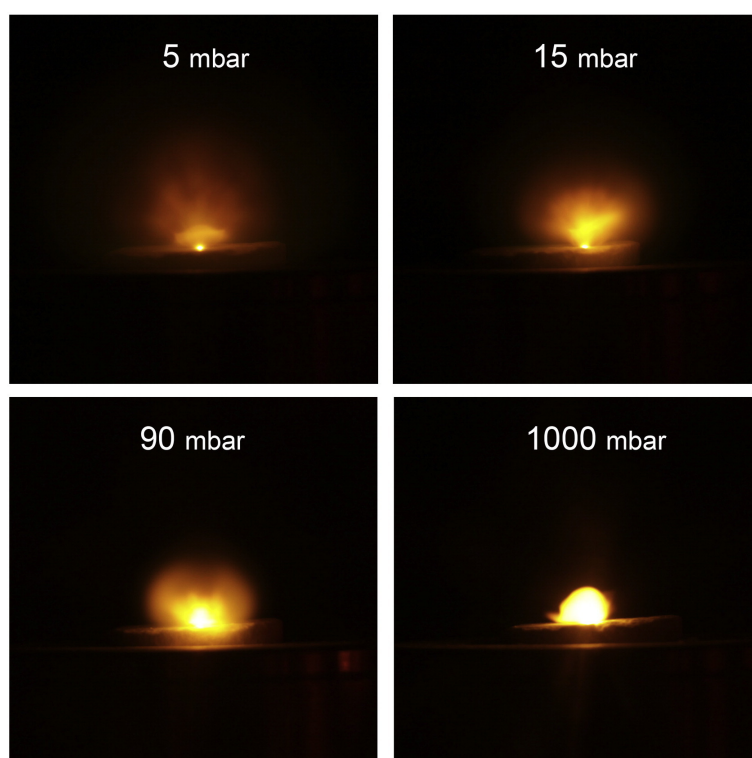
## 2.5. Specifika metody LIBS v prostředí nízkých tlaků

Metoda LIBS se obvykle používá v prostředí zemského vzduchu a atmosférického tlaku. V případě použití metody LIBS při studiu mimozemských objektů, především Marsu a Měsíci, které bylo zmíněno v předcházející kapitole, je však prostředí nízkých tlaků. V takovém prostředí dochází k odlišnému chování plazmatu, které může přinášet dokonce určité výhody. [45]

Hlavním důsledkem nízkého tlaku prostředí je zvětšení objemu vzniklého plazmatu, změnu velikosti plazmatu v závislosti na různých tlacích lze porovnat na obr. 2.12. Zvětšení objemu je zároveň spojené s nižší elektronovou hustotou plazmatu, díky které dochází ke zlepšení spektrálního rozlišení, do určité míry může být také zlepšen poměr signál k šumu. Příčinou je snížení efektu stínění plazmatu, které má za následek větší množství vypařeného materiálu, a snížení efektu Starkova rozšíření. Ve srovnání s atmosférickým tlakem je také doba života plazmatu delší při nižších tlacích. [45]

Oproti metodě LIBS v atmosférickém tlaku vyžadují experimenty v prostředí nízkých tlaků nebo jiných atmosfér vakuovou interakční komoru a s ní související infrastrukturu. [45]

## 2.5. SPECIFIKA METODY LIBS V PROSTŘEDÍ NÍZKÝCH TLAKŮ



**Obrázek 2.12:** Velikost plazmatu se mění s tlakem. Převzato z [46].

## 3. Instrumentace spektrometrů

Spektrometrem v kontextu této práce rozumíme optickou soustavu, která dokáže rozložit světelné záření na spektrum – tím je myšlena intenzita světelného záření jako funkce vlnové délky [2]. V této kapitole se zaměříme nejprve na popis optické soustavy a vady zobrazení, dále budou popsány typy spektrometrů v kontextu metody LIBS a oblasti VUV. Na konci kapitoly bude popsána problematika detekce samotného záření.

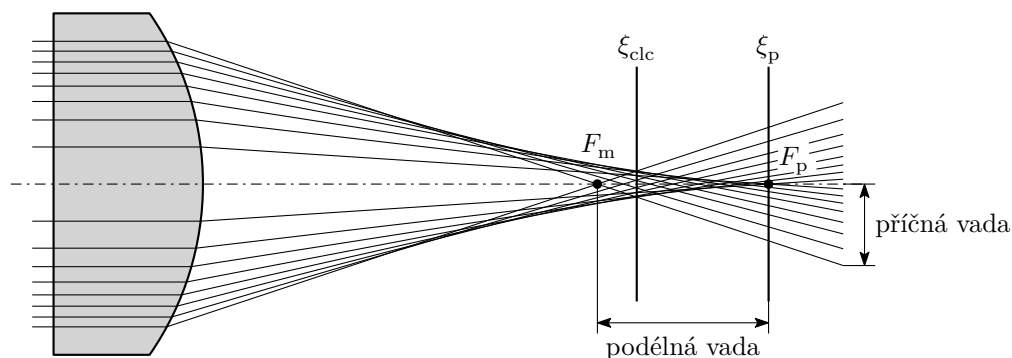
### 3.1. Optická soustava a vady zobrazení

Optickou soustavou se rozumí soustava optických členů vytvářející obraz předmětu o určitém zvětšení, v dané poloze a směrové orientaci. Optická soustava s difrakční mřížkou, tedy spektrometr, vytváří spojitou sadu obrazů předmětu – štěrbin – v polohách v závislosti na vlnové délce světla. [47]

V nejjednodušším přiblížení optickou soustavu popisujeme v paraxiální aproximaci, kdy pro paprsek, který svírá s optickou osou úhel  $\varphi$ , používáme přibližný vztah  $\sin \varphi \approx \varphi$ . V této aproximaci je možné perfektní zobrazení bez optických vad, které reálný optický systém vždy v nějaké míře má. Pro přesnější popis optického systému se užívá Seidlovy aproximace  $\sin \varphi \approx \varphi - \varphi^3/3!$ , v rámci níž lze definovat níže uvedené optické vady. [33, 48]

#### 3.1.1. Otvorová vada

Otvorová vada, taktéž nazývána jako kulová nebo sférická vada, vzniká v optických systémech, které mají optické prvky s kulovým povrchem. Vada je zapříčiněná rozdílnou polohou obrazu pro paprsky procházející různou částí apertury, viz obr. 3.1. Otvorová vada se projevuje rozmazáním obrazu, bod je na obraze rozmazán symetricky. Oproti dále popsaným geometrickým vadám tato vada postihuje i osové svazky. [47, 49, 50]

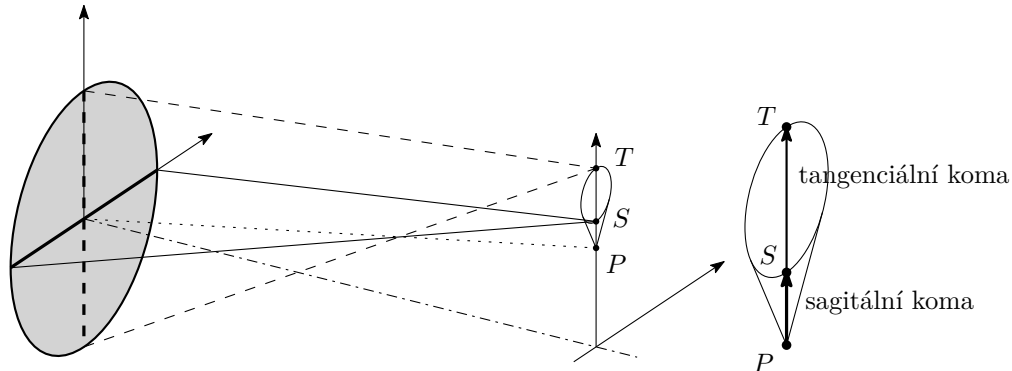


**Obrázek 3.1:** Otvorová vada – paprsky procházející dále od středu apertury jsou fokusovány před paraxiální ohnisko  $F_p$ , okrajové/marginální paprsky protínají osu v bodě  $F_m$ . Stopa má nejmenší velikost v rovině  $\xi_{clc}$ , která se nachází před paraxiální ohniskovou rovinou  $\xi_p$ . Překresleno podle obrázku v [33, str. 507].

### 3.1. OPTICKÁ SOUSTAVA A VADY ZOBRAZENÍ

#### 3.1.2. Koma

Oproti otvorové vadě se jedná o nesymetrickou vadu, jež postihuje mimoosové svazky. Vada vzniká rozdílným zvětšením obrazu pro různé polohy paprsku v apertuře, viz obr. 3.2. Mimoosový bod je rozmazán směrem od středu optické osy, toto nesymetrické rozmazání připomíná podle názvu kometu. [47, 49, 50]



**Obrázek 3.2:** Koma. Krajní paprsky dopadají do bodů ležící na nakreslené kružnici, zobrazené jsou zde krajní paprsky ze sagitální (plná čára) a tangenciální (čárkovaně) roviny dopadající do bodů  $S$  a  $T$ . Hlavní paprsek (tečkovaná čára) dopadá do bodu  $P$ . Překresleno podle obrázku v [50, str. 24].

#### 3.1.3. Astigmatismus a zklenutí pole

Astigmatismus znamená, že namísto jednoho ohniskového bodu vznikají dva pro různé roviny v apertuře, viz. 3.3, body nazýváme jako tangenciální a sagitální podle označení vzájemně kolmých rovin. Astigmatismus se projevuje opět rozmazáním obrazu, podobně jako v případě komy se velikost rozmazání mění se vzdáleností od středu. Tvar rozmazání ovšem u astigmatismu závisí na poloze obrazové roviny. Je-li v tangenciálním ohniskovém bodě, směřuje rozmazání do středu optické osy, pokud je v sagitálním ohniskovém bodu, je rozmazání kolmé k předchozímu směru. [47, 49, 50]

S astigmatismem je provázáno zklenutí pole, které deformuje ohniskovou rovinu do tzv. Petzvalovy plochy, která je nakreslena na obr. 3.3. Obraz na rovinném detektoru je následkem zklenutí rozmazán mimo středovou oblast, při přeastření jsou případně ostré pouze body ležící v určitém mezikruží. [47, 49, 50]

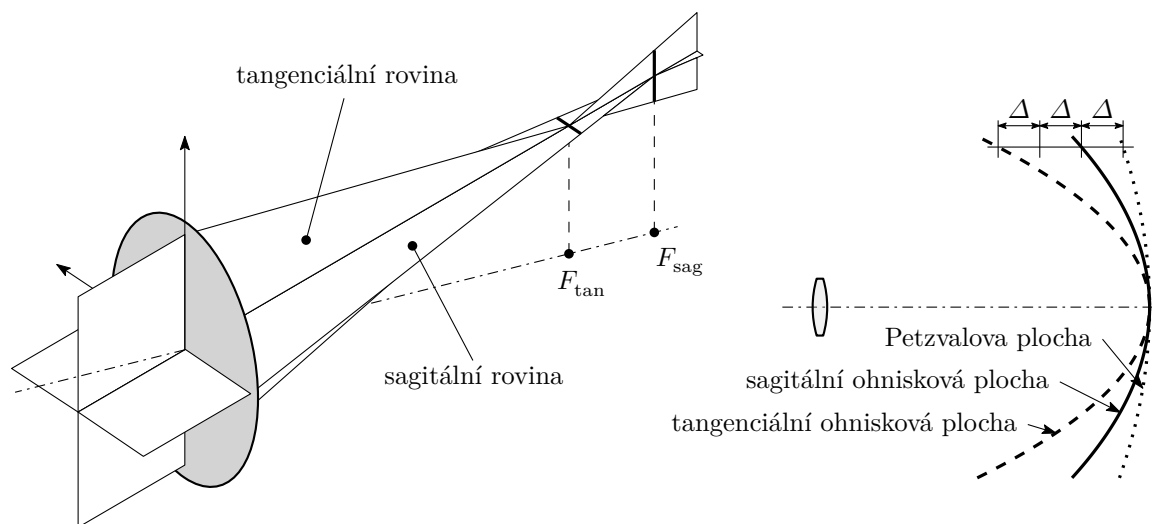
#### 3.1.4. Zkreslení

Zkreslení je vadou polohy obrazu, oproti výše popsaným vadám nerozmazává obraz. Rozlišujeme tzv. soudkovité a poduškovité zkreslení podle toho, jestli dochází ke zmenšení nebo zvětšení velikosti zvětšení předmětu v závislosti na vzdálenosti od osy optického systému, viz obr. 3.4. [47, 49, 50]

#### 3.1.5. Barevné vady

Vedle geometrických vad v rámci Seidlovy aproximace, které se vztahují k zobrazení jedinou vlnovou délkou, rozlišujeme barevné vady. Při použití propustné (transmisní) optiky





**Obrázek 3.3:** Astigmatismus (vlevo) způsobuje rozdílnou polohu ohnisek pro paprsky v sagitální a tangenciální rovině. Zklenutí pole (vpravo) pro jednoduchou čočku. Překresleno podle obrázku v [47, str. 80] a [47, str. 81].



**Obrázek 3.4:** Zkreslení obrazu. Rozlišujeme dva typy podle toho, jestli se zvětšení pro větší hodnoty pole zmenšuje (soudkovité), nebo zvětšuje (poduškovité). Překresleno podle obrázku v [48, str. 40].

vzniká barevná vada díky rozdílnému indexu lomu materiálu pro různé vlnové délky světla. Rozlišujeme barevnou vadu polohy a velikosti obrazu, jak je znázorněno na obr. 3.5. Barevné vady lze korigovat vhodnou kombinací optických materiálů, to je ovšem obtížné v oblasti UV, ve které není mnoho propustných materiálů. Při použití odrazné (reflexní) optiky není optický systém zatížen barevnými vadami, i proto jsou systémy pro oblast UV často odrazné. [47, 48, 49]

### 3.1.6. Difrakční limit zobrazení

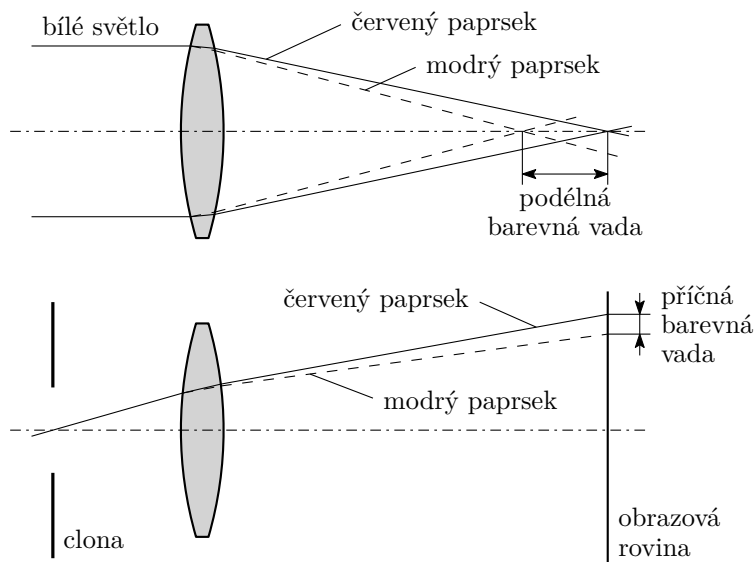
Výše popsané vady mohou být do velké míry minimalizovány, rozlišení každého optického systému je ale vždy omezeno difrakčním limitem zobrazení. Jestliže máme optický systém s ohniskovou vzdáleností  $f'$  a průměrem vstupní pupily  $D$ , tj. světelnost systému je

$$f/\# = \frac{f'}{D}, \quad (3.1)$$

lze rozlišit maximálně dva body ve vzájemné vzdálenosti

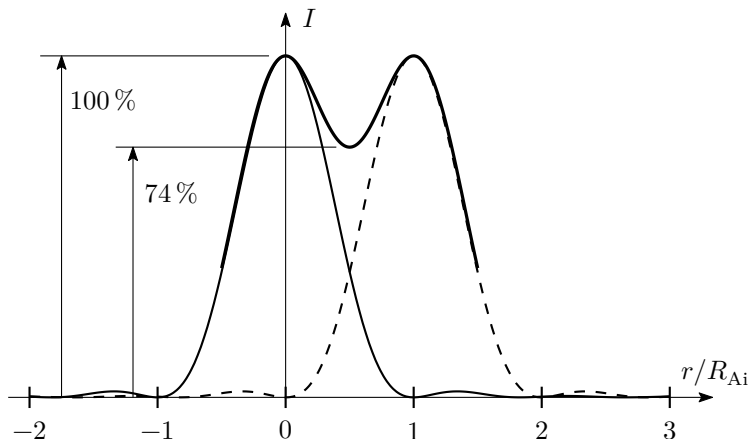
$$R_{Ai} = 1,22\lambda(f/\#), \quad (3.2)$$

### 3.1. OPTICKÁ SOUSTAVA A VADY ZOBRAZENÍ



**Obrázek 3.5:** Barevné vady pro viditelnou oblast, obecně můžeme modrým a červeným paprskem myslet libovolné vlnové délky  $\lambda_1 < \lambda_2$ . Překresleno podle obrázku v [47, str. 83, 84].

tato podmínka se nazývá Rayleighovo rozlišovací kritérium a popisuje stav, kdy rozptylová funkce jednoho bodu leží v minimu rozptylové funkce druhého bodu. Vzdálenost  $R_{Ai}$  tak odpovídá poloměru Airyho disku jak je objasněno na obr. 3.6. [47]

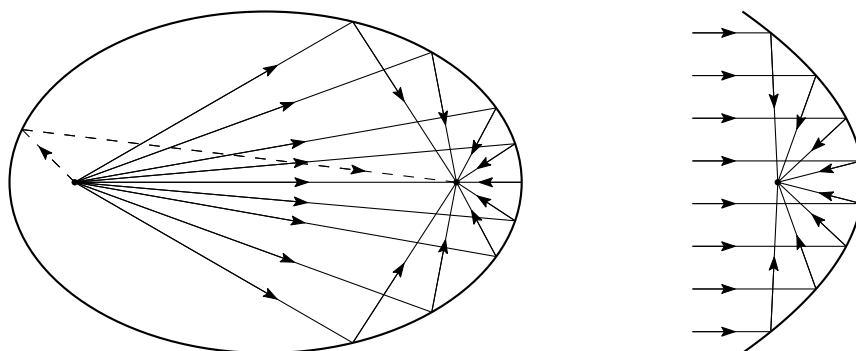


**Obrázek 3.6:** Difrakční limit zobrazení dvou bodů – Rayleighovo rozlišovací kritérium. Nakresleno podle obrázku v [47, str. 193].

#### 3.1.7. Stigmatické zobrazení

Jako stigmatické zobrazení se označuje zobrazení bez geometrických vad, kdy se všechny paprsky vycházející z předmětového bodu střetnou v obrazovém bodě. Takové zobrazení je možné realizovat zrcadly mající tvar rotačních kuželoseček – zobrazení předmětu s reálným obrazem lze uskutečnit elipsoidou, viz obr. 3.7, zobrazení s virtuálním obrazem hyperboloidem. Zobrazení bodu v nekonečnu do reálného bodu, tj. zrcadlo fokusuje rov-

noběžné svazky, je možné paraboloidem, viz obr. 3.7. V praxi jsou komerčně dostupná například mimoosová paraboloidní zrcadla. [47, 51]



**Obrázek 3.7:** Stigmatické zobrazení bodu. Vlevo zobrazení z bodu do bodu pomocí elipsy, v trojrozměrném prostoru pak takové zobrazení bude realizováno rotačním elipsoidem. Vpravo zobrazení bodu v nekonečno, resp. fokusace rovnoběžného svazku, pomocí paraboly, v trojrozměrném prostoru stigmaticky zobrazí bod v nekonečno rotační paraboloid. Nakresleno podle [47, str. 507, 512].

### 3.2. Spektrometr s difrakční mřížkou

Jako difrakční mřížku označujeme sadu periodicky opakujících se odrazných (reflexních) nebo propustných (transmisních) prvků, na které můžeme nahlížet jako na sadu apertur či štěrbin, přičemž perioda, tedy vzdálenost mezi jednotlivými prvky, je srovnatelná s vlnovou délkou světla, které chceme difrakční mřížkou analyzovat. Difrakční mřížka tedy může být odrazná nebo propustná, v kontextu spektroskopie v oblasti VUV je významná výhradně odrazná difrakční mřížka, vzhledem k problematické propustnosti optických materiálů v oblasti VUV, jak bylo uvedeno v předchozí kapitole. [52]

Označme  $g$  periodu opakujících se prvků a nazvěme jej mřížkový parametr,  $\alpha$  a  $\beta$  pořadí úhel dopadajícího a odkloněného, v případě odrazné mřížky odraženého, paprsku, viz obr. 3.8. Pro uvedené veličiny pak platí vztah

$$g(\sin \alpha + \sin \beta) = m\lambda, \quad (3.3)$$

který se označuje jako mřížková rovnice, kde navíc  $m \in \mathbb{Z}$  značí difrakční řád a  $\lambda$  je, v souladu s předchozí kapitolou, vlnová délka světla. Difrakční mřížka tudíž odklání světlo v závislosti na vlnové délce, polychromatické světlo je proto možné rozložit na spektrum. Namísto mřížkového parametru  $g$  se často používá veličina  $G = 1/g$  nazývaná jako hustota vrypů. [49, 52]

Výše uvedená mřížková rovnice platí v případě, že rovina dopadajícího paprsku je kolmá k vrypům, resp. rovina dopadu svírá s rovinou kolmou k vrypům (tj. rovina obr. 3.8) úhel  $\varepsilon = 0$ . V případě pro  $\varepsilon \neq 0$  je nutné mřížkovou rovnici upravit do tvaru

$$g(\sin \alpha + \sin \beta) \cos \varepsilon = m\lambda, \quad (3.4)$$

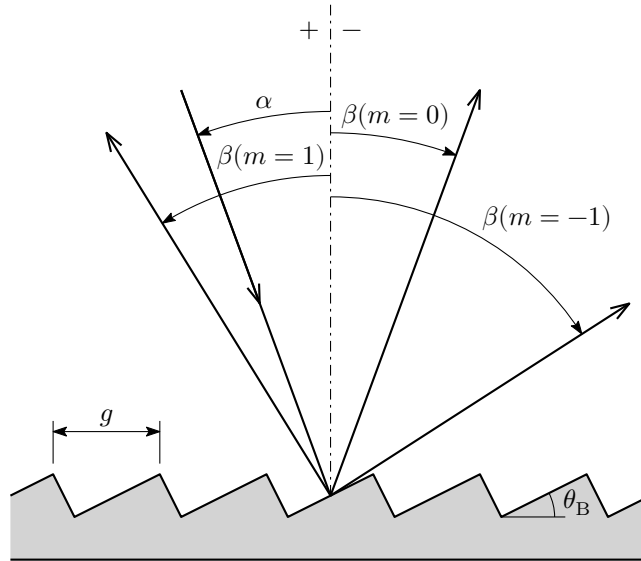
nový člen  $\cos \varepsilon$  způsobí zakřivení, hovoříme pak o tzv. kónické difrakci, protože difrakční řády leží na kuželosečce. [49, 52]

### 3.2. SPEKTROMETR S DIFRAKČNÍ MŘÍŽKOU

Jestliže platí  $\alpha = \beta$  (a  $\varepsilon = 0$ ), uspořádání se označuje jako Littrowovo a mřížková rovnice je degenerovaná na tvar

$$2d \sin \alpha = m\lambda, \quad (3.5)$$

toto uspořádání bývá poměrně časté [52].



**Obrázek 3.8:** Odrazná difrakční mřížka s vyznačením zavedených parametrů. Překresleno podle schématu v [52].

V případě monochromátorů se často používá uspořádání s konstantním úhlem deviace, tedy úhlem mezi dopadajícím a odkloněným paprskem, kdy je požadovaná vlnová délka  $\lambda$  nastavována rotací difrakční mřížky podél osy rovnoběžné s vrypy. Úhel deviace  $2K$  je při znaménkové konvenci definované výše určen jako

$$2K = \alpha - \beta = \text{konst.}, \quad (3.6)$$

skenovací úhel  $\phi$  je pak určen vztahem

$$2\phi = \alpha + \beta \quad (3.7)$$

a mřížková rovnice má poté tvar

$$2g \cos K \sin \phi = m\lambda. \quad (3.8)$$

Takové uspořádání je běžné u monochromátorů pro oblast VUV, například v případě uspořádání typu Seya-Namioka, které bude popsáno později. [52]

Schopnost rozkladu světla difrakční mřížky číselně popisuje úhlová disperze  $D$ , kterou lze vyjádřit vztahem

$$D = \frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{g \cos \beta}, \quad (3.9)$$

jenž můžeme získat diferencováním mřížkové rovnice (3.3). Z úhlové disperze můžeme dopočítat lineární disperzi spektrometru s efektivní ohniskovou délkou  $r'$

$$r' D = r' \frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{mr'}{g \cos \beta}. \quad (3.10)$$

Zpravidla se však používá reciproká lineární disperze  $P$

$$P = \frac{g \cos \beta}{mr'}, \quad (3.11)$$

typická jednotka této proměnné je  $\text{nm} \cdot \text{mm}^{-1}$ . Je však důležité dodat, že pro výpočet lineární disperze na detektoru můžeme hodnotu  $P$  použít pouze v případě, kdy je detektor umístěn kolmo, tj. rovina detektoru svírá úhel  $\Phi = 90^\circ$  s optickou osou. Je-li detektor nakloněn, hodnota  $P$  se musí násobit faktorem náklonu  $1/\sin \Phi$ . [52]

Veličinu popisující schopnost rozlišení dvou blízkých spektrálních čar, která byla již uvedena v předchozí kapitole, označujeme jako rozlišovací výkon  $R$  a platí pro ni

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = |m|N, \quad (3.12)$$

kde  $\lambda$  je střední hodnota vlnové délky dvojice rozlišovaných čar,  $\Delta\lambda$  představuje limit pro jejich rozlišení,  $m$  značí difrakční řád a  $N$  je počet vrypů na difrakční mřížce, které jsou osvětleny dopadajícím svazkem. Jako limit pro rozlišení dvou čar se obvykle uvažuje Rayleighovo kritérium. Je-li osvětlena celá mřížka o šířce  $W$ , pak s využitím mřížkové rovnice můžeme rozlišovací výkon vyjádřit vztahem

$$R = \frac{W(\sin \alpha + \sin \beta)}{\lambda}. \quad (3.13)$$

A protože platí

$$|\sin \alpha + \sin \beta| < 2, \quad (3.14)$$

můžeme vyjádřit maximální dosažitelný rozlišovací výkon

$$R_{\max} = \frac{2W}{\lambda}, \quad (3.15)$$

k němuž se lze nejlépe přiblížit v Littrowově uspořádání při  $\alpha \approx 90^\circ$ . [2, 52]

Uvažujeme-li spektrometr se vzdáleností  $r$  mezi štěrbinou a kolimačním prvkem, šířkou  $W$  svazku na mřížce a délkou  $r'$  mezi fokusačním prvkem a obrazem štěrbin (potažmo detektorem), přičemž samotná difrakční mřížka může být zároveň kolimačním i fokusačním prvkem, viz dále, tak můžeme definovat clonová čísla

$$f_{\text{vstup}}/\# = \frac{r}{W \cos \alpha}, \quad f_{\text{výstup}}/\# = \frac{r'}{W \cos \beta}, \quad (3.16)$$

která charakterizují světelnost systému. Analogicky k těmto hodnotám můžeme pracovat s hodnotami numerických apertur, důležitá je zejména hodnota pro vstupní svazek

$$\text{NA}_{\text{vstup}} = n_1 \sin \gamma_1, \quad (3.17)$$

kde  $n_1$  je index lomu prostředí, v němž se svazek šíří, a  $\gamma_1$  je poloviční úhel kuželu svazku, viz schéma na obr. 3.10 vpravo. Pro malé hodnoty clonového čísla  $f_{\text{vstup}}$ , zhruba menší než 2, lze použít přibližný vztah [2, 52]

$$f_{\text{vstup}}/\# \approx \frac{1}{2\text{NA}_{\text{vstup}}}. \quad (3.18)$$

### 3.3. TECHNIKY VÝROBY A TYPY DIFRAKČNÍCH MŘÍŽEK

#### 3.2.1. Účinnost difrakční mřížky

Účinnost difrakční mřížky je dána především rozložením energie do difrakčních řádů. Toto rozložení závisí na mnoha parametrech – polarizaci a úhlu dopadajícího svazku, tvaru vrypů a dalších. Pro odrazné mřížky však můžeme při známém úhlu vrypů  $\theta_B$  (difrakční mřížky s takovým profilem vrypů se označují jako *blejzované* podle anglického *blazed*), viz obr. 3.8, určit uspořádání s lepší účinností. Platí odlesková podmínka (blaze condition)

$$2d \sin \theta_B = m\lambda, \quad (3.19)$$

ta je splněna, jestliže platí

$$\alpha - \theta_B = \beta - \theta_B. \quad (3.20)$$

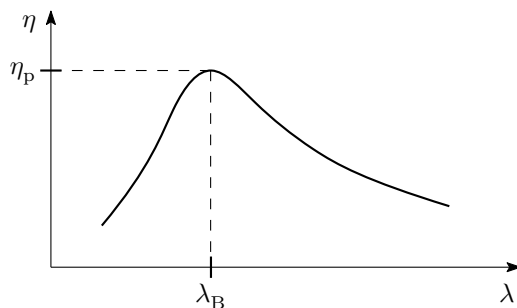
Nejvyšší účinnosti je dosaženo, pokud dopadající a difraktovaný paprsek svírají nulový úhel, tj.

$$2K = \alpha - \beta = 0, \quad (3.21)$$

taková konfigurace se označuje jako odleskové Littrowovo uspořádání. Pro mřížku s daným parametrem  $\theta_B$  existuje odlesková vlnová délka  $\lambda_B$ , která se zpravidla uvádí pro řád  $m = 1$ , potom tedy platí

$$\lambda_B = 2d \sin \theta_B. \quad (3.22)$$

Typický průběh závislosti účinnosti na vlnové délce  $\lambda$  vypadá přibližně jako na obr. 3.9. Přesná závislost se liší pro s a p polarizaci, také se v ní často vyskytují různé anomálie (typicky další píky mimo  $\lambda_B$  či lokální minima pro určité vlnové délky), především pro s polarizaci. Jedním z fyzikálních mechanismů anomálií je například excitace povrchových plazmonů. [52]



**Obrázek 3.9:** Typická křivka účinnosti  $\eta$  difrakční mřížky pro různé vlnové délky  $\lambda$  pro daný řád  $m$ . Maximum účinnosti je pro vlnovou délku  $\lambda_B$ . Nakresleno podle [52, str. 114].

### 3.3. Techniky výroby a typy difrakčních mřížek

Nejstarším způsobem výroby difrakční mřížky je rytí diamantovým nástrojem. Výroba tímto způsobem je poměrně zdoluhavá a náročná. Tvar vrypů je typicky pilový. Druhým způsobem výroby jsou holografické metody používané od konce 60. let 20. století díky rozvoji laserů a fotorezistů. Profil vrypů mřížek vyrobených holograficky má tvar funkce sinus. Tento profil lze ovšem v případě potřeby upravit na pilový leptáním iontovým svazkem. Velkou výhodou holografických mřížek je absence lokálních vad a nepřesnostech v periodicitě oproti rytým mřížkám. [52]

Výše popsanými způsoby se vyrábí zpravidla tzv. master grating, ze kterých se replikací, zpravidla litím, vyrábí komerčně dostupné difrakční mřížky za nižší cenu. Replikované mřížky mají vrypy z resinu, který se nachází na skleněném substrátu, vrstva resinu je v případě odrazných mřížek ještě pokryta odraznou vrstvou hliníku, zlata, či stříbra. [52]

## 3.4. Typy spektrometrů

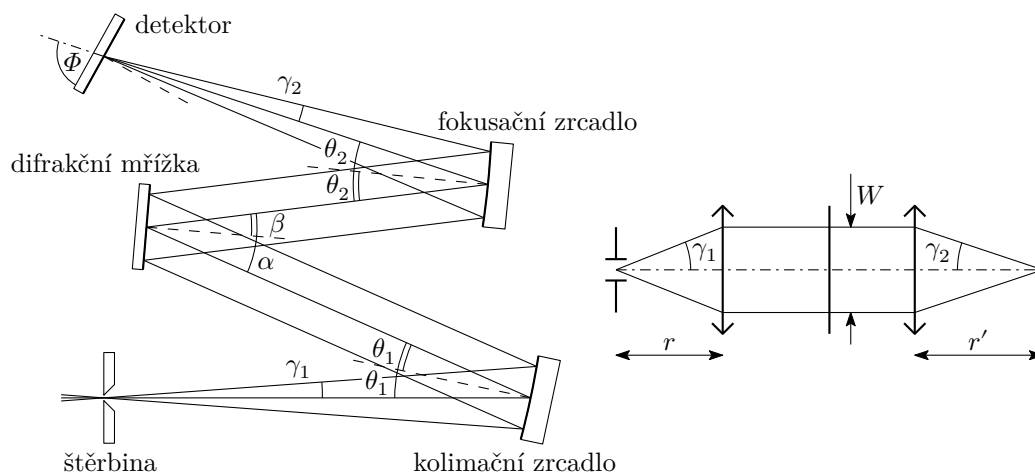
### 3.4.1. Czerny–Turner

Nejčastějším typem zobrazovacího spektrometru je Czernyho–Turnerovo uspořádání, které je nakresleno na obr. 3.10. Je poměrně jednoduché – svazek světla vycházející ze štěrbinu je kolimačním zrcadlem kolimován na rovnoběžný svazek, ten je rozložen na spektrum rovinnou difrakční mřížkou, odražené svazky jsou pak fokusovány druhým, fokusačním, zrcadlem na detektoru. Velmi rozšířená je symetrická konfigurace se dvěma zrcadly o stejné ohniskové vzdálenosti, která částečně koriguje optické vady. Jestliže nejsme omezeni na symetrickou konfiguraci, lze korigovat sférickou vadu a tangenciální komu při splnění Shaferovy rovnice

$$\frac{\sin \theta_2}{\sin \theta_1} = \left( \frac{R_2}{R_1} \right)^2 \cdot \left( \frac{\cos \theta_2 \cdot \cos \alpha}{\cos \theta_1 \cdot \cos \beta} \right)^3, \quad (3.23)$$

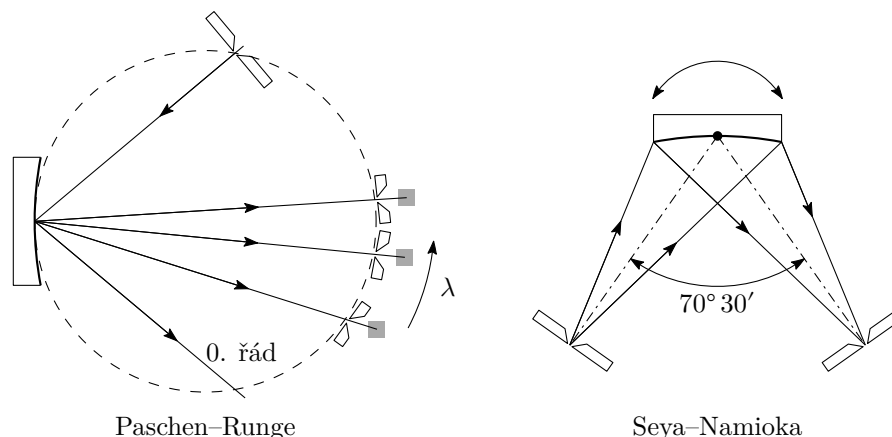
kde  $R_1$ ,  $R_2$  jsou poloměry křivosti kolimačního a fokusačního zrcadla,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  značí úhly dopadu a odrazu na kolimačním a fokusačním zrcadle a  $\alpha$ ,  $\beta$  jsou úhly dopadu a odrazu daného difrakčního řádu na difrakční mřížce (úhly od kolmice) v souladu s mřížkovou rovnicí výše. [2, 49, 53]

Uspořádání Czerny–Turner může být poměrně kompaktní s vysokým rozlišením. Nevýhodou je ovšem malý rozsah vlnových délek, který se obvykle pohybuje v nižších desítkách nm. [2]



**Obrázek 3.10:** Spektrometr typu Czerny–Turner. Vlevo geometrie uspořádání s vyznačenými úhly, vpravo zjednodušené schéma s vyznačením vzdáleností mezi prvky  $r$ ,  $r'$  a šířkou kolimovaného svazku  $W$ . Nakresleno podle schématu v [2, str. 52].

### 3.4. TYPY SPEKTROMETRŮ



**Obrázek 3.11:** Spektroskopické přístroje s konkávní difrakční mřížkou. Vlevo spektrometr s uspořádáním Paschen-Runge, vpravo monochromátor typu Seya-Namioka. Nakresleno podle [2, str. 54] a [49, str. 97].

#### 3.4.2. Echelle

Oproti předchozímu typu spektrometr tento typ dokáže poskytnout velký rozsah detekovaných vlnových délek, typicky celou viditelnou oblast s přesahem do NIR či UV. Rozlišovací výkon spektrometru typu echelle bývá zhruba  $R = 20\,000$ . Princip spektrometru spočívá v kombinaci optického hranolu a difrakční mřížky – kolimované světlo ze štěrbin je směřováno na hranol, za nímž se nachází difrakční mřížka. Spektrum je zobrazeno na plošný detektor rozdělené do mnoha „řádků“, které odpovídají různým difrakčním řádům. [2]

#### 3.4.3. Paschen-Runge

Spektrometr typu Paschen-Runge využívá konkávní difrakční mřížku s kulovým povrchem v uspořádání, které je možné vidět na obr. 3.11 vlevo. Spektrometr poskytuje dobré rozlišení a velký rozsah vlnových délek, spektrum však leží na kružnici, tzv. Rowlandově kružnici, a není možné použít jediného rovinného detektoru. Oproti dvěma výše popsaným typům spektrometrů je tento typ nejméně kompaktní, ohnisková vzdálenost konkávní difrakční mřížky bývá typicky v rozsahu 0,5 m až 1 m. [2, 49]

#### 3.4.4. Spektrometry s konkávní difrakční mřížkou

Spektrometr typu Paschen-Runge využívá konkávní mřížku v určité konfiguraci, existují však i další konfigurace, které využívají kulovou konkávní difrakční mřížku s rovnými ekvidistantními vrypy, jež se označuje jako Rowlandova mřížka, například existuje uspořádání typu Abney nebo Eagle. Dalším způsobem použití konkávní je v případě monochromátoru, kdy se pohybem, typicky rotací mřížky, mění vlnová délka dopadající na výstupní štěrbinu. Velmi rozšířenou konfigurací monochromátoru pro oblast VUV je uspořádání Seya-Namioka, které je znázorněno na obr. 3.11 vpravo. Vstupní a výstupní svazek svírají úhel  $2K = 70^\circ 30'$ . [49, 52]

Výroba mřížek holografickými metodami však umožňuje i jiné než klasické ekvidistantně rozložené rovné vrypy, například vrypy tvořené průsečíky konfokálních hyperboloidů či elipsoidů s povrchem mřížky. Vlnoplocha tvořícího světla může být kulová nebo toroidní,



po řadě se takové mřížky označují jako holografické mřížky první a druhé generace. Modifikace tvaru vrypů umožňuje korigovat tvar ohniskové roviny, lze tak vytvořit mřížky s „plochou“ obrazovou rovinou (označované v angličtině *flat-field*). [52]

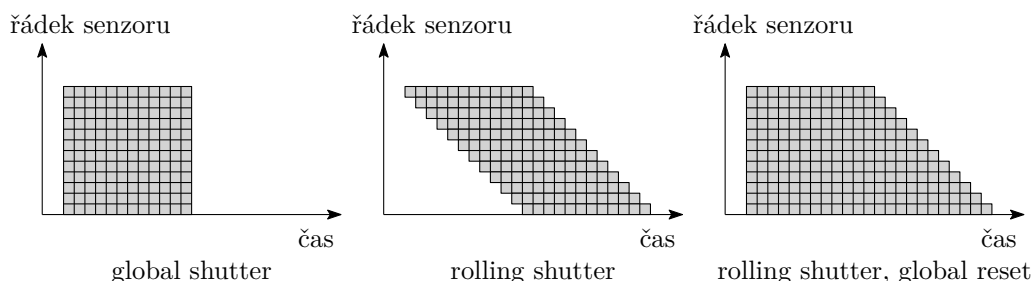
Tvar konkávních mřížek nemusí být pouze kulový, ačkoliv je tento tvar nejběžnější, existují konkávní mřížky s toroidním, elipsoidním nebo paraboloidním tvarem. Výhodou toroidního povrchu je lepší korekce astigmatismu, nevýhodou je ale náročnější na výrobu a uložení v optickém systému. Jiné než toroidní povrchy nepřinášejí významné výhody a nelze jejich použitím zlepšit defokus a astigmatismus. [52]

### 3.5. Detektory pro oblast VUV

V současnosti nejběžnějšími detektory světla jsou polovodičové senzory na bázi křemíku převádějící fotony na elektrony v samostatných pixelech pro prostorové rozlišení. Účinnost převodu fotonů na elektrony se označuje jako kvantová účinnost (QE – *Quantum efficiency*) [54]. Existují dva základní typy senzorů – CCD (*Charge-coupled device*) a CMOS (*Complementary Metal–Oxide–Semiconductor*), senzor typu CMOS pro vědecké aplikace se zpravidla označuje jako sCMOS (*Scientific CMOS*) [55]. Samotný CCD senzor je analogový, převod na digitální signál probíhá až po odečtení mimo samotný senzor v analogově-digitálním (A/D) převodníku, oproti tomu je u senzoru CMOS A/D převodník pro každý pixel přímo v senzoru. Typ CCD je historicky starší a až do poměrně nedávné doby byl výhradním typem senzoru pro vědecké aplikace. V současné době však již senzory typu CMOS dosahují podobných citlivostí s výhodou typicky rychlejšího snímání a většího dynamického rozsahu. Senzory typu CCD a CMOS mají v běžném uspořádání fotocitlivou vrstvu umístěnou pod vrstvou vodičů, což má negativní vliv na kvantovou účinnost. Z tohoto důvodu existuje typ s umístěním vrstvy s vodiči pod vrstvou detekující fotony, který se označuje jako BI (*Back-illuminated*) či BSI (*Back-side illuminated*). [55, 56, 57]

Senzory CCD a CMOS jsou vybaveny zpravidla elektronickou závěrkou. Ta může být typu *rolling shutter*, kdy jednotlivé řádky snímají v mírně odlišný okamžik, nebo typu *global shutter*, kdy všechny řádky snímají obraz ve stejný čas. Určitým kompromisem je *rolling shutter* vybavený funkcí *global reset*, kdy všechny řádky začínají snímat od stejného okamžiku, ale konec snímání nastane pro řádky v různý okamžik, viz obr. 3.12. [59, 60]

V kontextu metody LIBS je důležité časování senzoru. Ideálním řešením jsou intenzifikované senzory označované jako ICCD či ICMS, které mají před senzorem umístěnou postupně fotokatodu, mikrokanálovou desku (MCP – *Microchannel plate*) a fosforovou obrazovku. Intenzifikované senzory vedle primárního účelu zesilování signálu mohou být



**Obrázek 3.12:** Schématické znázornění rozdílných typů závěrek – global shutter, rolling shutter a rolling shutter s funkcí global reset. Nakresleno podle [58, 59].

### 3.5. DETEKTORY PRO OBLAST VUV

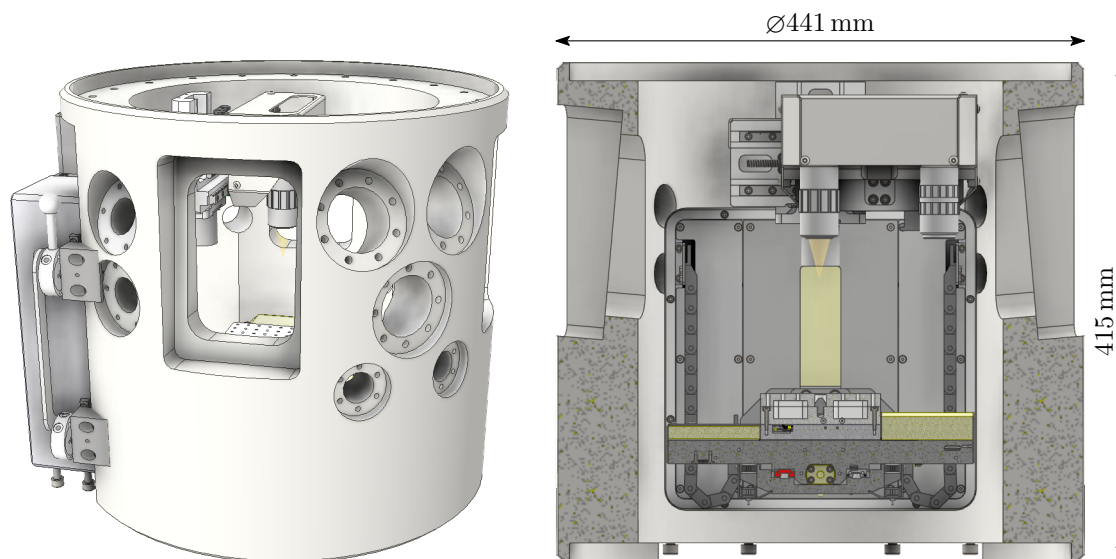
použity pro velmi přesné hradlování, které definuje okamžik začátku snímání. Vedle intenzifikovaných sensorů mohou pro aplikaci LIBS dostačovat některé kamery vybavené závěrkou global shutter či rolling shutter s funkcí global reset. Velkou výhodou je jejich výrazně nižší cena oproti intenzifikovaným kamerám. Samotné časování senzoru, respektive kamery, je prováděno pomocí trigger signálu, důležitým parametrem je doba mezi tímto signálem a skutečným začátkem snímání, která se označuje jako *jitter*, společně s nejistotou této doby. [2, 10]

Komerčně nabízené senzory se zpravidla liší v množství různých parametrů – například velikost senzoru, velikost pixelu a tedy pixelové rozlišení, vyčítací a temný šum, rychlost čtení, bitová hloubka daná A/D převodníkem nebo dynamický rozsah. [61]

## 4. Vývoj VUV spektrometru

### 4.1. Požadavky VUV spektrometru

Základním požadavkem na spektrometr je, aby rozsah detekovaných vlnových délek co nejvíce pokrýval oblast VUV, tj. rozsah od 100 nm do 200 nm. Vzhledem k použití při metodě LIBS je velmi žádoucí přesné časování kamery, to znamená požadavek na hradlování detektoru či global reset a malý jitter. Navrhovaný spektrometr má být připojen k interakční komoře, kterou je možné vidět na obr. 4.1, ideálně s využitím jednoho z bočních vstupů.



**Obrázek 4.1:** Interakční komora, ke které má být připojen navrhovaný VUV spektrometr.

### 4.2. Komerčně dostupné VUV spektrometry

Před započítím návrhu spektrometru byla provedena rešerše spektrometrů určených pro požadovaný rozsah vlnových délek v oblasti VUV. Nalezeny byly produkty firem McPherson, HP Spectroscopy, Resonance a Horiba (VUV monochromátory od firmy Horiba již mají ukončený prodej a nejsou tak komerčně dostupné [62, 63]), jedná se však zpravidla o monochromátory, nikoliv spektrometry pro současnou detekci mnoha vlnových délek lineárním nebo plošným detektorem (nazývané také jako spektrografy). Monochromátory jsou povětšinou v konfiguraci s konkávní difrakční mřížkou, v nabídce lze však nalézt i monochromátory typu Czerny–Turner [64, 65]. Některé takové monochromátory jsou uvedeny v tabulce 4.1.

V nabídce firmy Resonance se vedle zmíněných monochromátorů nachází pro oblast VUV také kompaktní spektrometry typu Czerny–Turner – VS7550 VUV [66] a VS150CT [67]. Spektrometry mají integrovaný lineární detektor, ten ale není možné ovládat dálkovou spouští (trigger signal), což je činí nevhodnými pro metodu LIBS.

### 4.3. OPTICKÁ KONSTRUKCE A VÝBĚR KOMPONENT

Spektrometr easyLIGHT (s kamerou Andor Newton DO920P-BEN) byl použit v kombinaci s metodou LIBS v pracích [12] a [37]. Pro sběr světla bylo použito jediné mimoosové parabolické zrcadlo s ohniskovou vzdáleností 152,4 mm od Edmund Optics, umístěné ve vzdálenosti 290 mm od plazmatu, které na štěrbinu zobrazuje defokusaný obraz plazmatu zatížený aberacemi [12, 37]. Světelnost systému je v tomto případě  $f/11,4$  za předpokladu, že se jedná o zrcadlo o průměru 25,4 mm – autor tento parametr neuvádí, nicméně v nabídce Edmund Optics je kombinace autorem uvedené ohniskové vzdálenosti a povrstvení pouze pro „palcový“ průměr [68].

**Tabulka 4.1:** Některé komerčně dostupné VUV spektrometry – monochromátory.

	Výrobce a model	Rozsah (nm)	Rozlišení (nm)	Disperze (nm·mm <sup>-1</sup> )	$f/\#$	$2K$	Štěrbina (mm)
1.	McPherson Monarch [69]	120–380	0,1	4	4,5	64°	0,01–3
2.	HP Spectroscopy easyLIGHT VUV [70]	80–300	0,1	2,5	4,2	64°	0–4
3.	Resonance VM200 [71]	25–300	0,17	3,6	4,2	—	0–4
4.	Horiba H20-UVL [62]	100–600	0,1	2,3	6	70°	0.01–2
5.	Horiba H30-UVL [63]	50–300	0,2	3,6	4,2	64°	0.01–3

## 4.3. Optická konstrukce a výběr komponent

### 4.3.1. Prvotní koncepce

Jako první krok v návrhu spektrometru bylo nutné si ujasnit koncepci spektrometru, tj. zvolit preferovaný způsob sběru světla a konfiguraci spektrometru. Pro největší efektivitu sběru světla je výhodné umístit sběrnou optiku co nejbližší plazmatu tak, aby bylo světlo sbíráno z největšího možného prostorového úhlu. Tento požadavek je však v konfliktu s navrženou interakční komorou, ke které má být spektrometr připojen, protože v prostoru blízko plazmatu se nachází objektivy pro fokusaci laseru a optickou inspekci vzorku. Zprvu bylo uvažováno umístění dichroického zrcátka pro odraz vlnových délek v oblasti VUV mezi objektiv pro fokusaci laseru a vzorek, vzhledem k nutné integraci takového řešení k objektivu a nemožnosti justáže takového zrcátka, vzhledem k umístění uprostřed komory, byla tato možnost zavržena a bylo upřednostněno řešení se sběrnou optikou oddělenou od ostatních komponent s možností justáže a integrací ostatních součástí spektrometru do jedné sestavy, která se připojí ke komoře, za cenu horší světelnosti. Pro minimalizaci počtu odrazných členů, za účelem lepší celkové účinnosti, bylo upřednostněno řešení s elipsoidním zrcadlem pro sběr světla a konkávní difrakční mřížkou.

**Tabulka 4.2:** Srovnání parametrů konkávních difrakčních mřížek pro rozsah vlnových délek 140 nm až 200 nm.

Parametr		Horiba	Zeiss
Hustota vrypů	$G$	1 340 mm <sup>-1</sup>	1 600 mm <sup>-1</sup>
Disperze	$P/\sin(\Phi)$	1,8 nm·mm <sup>-1</sup> *	3,8 nm·mm <sup>-1</sup>
Světelnost	$f_{\text{vstup}}/\#$	7,9	8,5
Vzdálenost od štěrbin	$r$	238 mm	144,7 mm
Mechanický průměr		30 mm	25 mm
Efektivní průměr		18 mm <sup>†</sup>	≥ 17 mm
Délka spektra		33,5 mm*	15,8 mm
Odlesková vlnová délka	$\lambda_B$		210 nm
Astigmatismus (protažení bodu)		< 0,8 mm*	< 0,3 mm
Bodové rozlišení	$\Delta\lambda$	< 0,10 nm*	< 0,08 nm
Cena		—	€555

\*Hodnoty byly dopočítány na základě trasování mřížky při optimalizaci zobrazení pro rozsah 100 nm až 200 nm.

†Dopočítáno z ostatních hodnot.

### 4.3.2. Komerčně dostupné konkávní difrakční mřížky

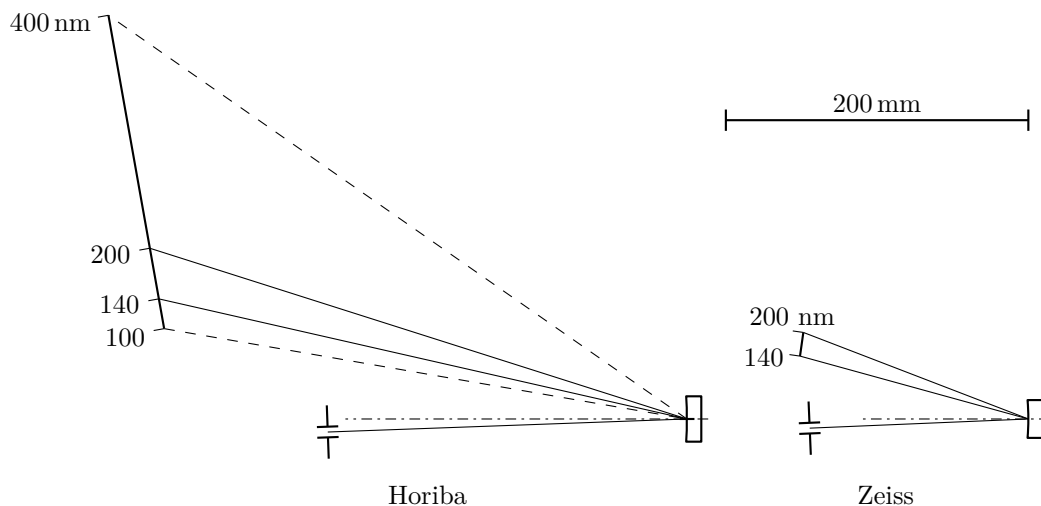
V rámci rešerše konkávních difrakčních mřížek s rovným polem (označované jako flat-field) byly prozkoumány nabídky firem Horiba, Richardson Gratings (Newport), Zeiss, Spectrum Scientific, GratingWorks, Shimadzu a Hitachi. Komerčně dostupné konkávní difrakční mřížky s rozsahem v oblasti pod 190 nm byly nalezeny pouze dvě v nabídkách firem Horiba a Zeiss s katalogovými označeními po řadě 523 00 430 a 264510-1227-541, dále budeme tyto mřížky označovat pouze názvem firmy. Vzhledem k velmi malé nabídce se nabízí úvaha nad možností návrhu a výroby speciální konkávní difrakční mřížky, ta je však zcela mimo finanční možnosti v rámci této práce, neboť takový vývoj včetně výroby se pohybuje v částkách nad €100 000 v případě firmy Horiba.

Mřížka Horiba má doporučený rozsah vlnových délek 100 nm až 400 nm, mřížka Zeiss nabízí tři konfigurace, do oblasti VUV zasahuje pouze první s rozsahem 140 nm až 200 nm. K mřížce Horiba se v rámci komunikace s výrobcem podařilo získat soubor pro simulaci v programu Zemax OpticStudio, pro mřížku Zeiss se takový soubor nepodařilo obdržet. Na základě optického trasování a informací z datových listů byla vytvořena tabulka 4.2, která poskytuje srovnání obou mřížek. Difrakční mřížky poskytují podobný rozlišovací výkon s téměř shodnou světelností. Mřížka Horiba však má poněkud větší disperzi vyžadující větší senzor, větší disperze ale potenciálně umožňuje lepší rozlišení. Zároveň mřížka Horiba není ve srovnání s mřížkou Zeiss prostorově příliš kompaktní, viz obr. 4.2. Cena mřížky Zeiss činí €555, při zakoupení je však nutný odběr minimálně 2 kusů kusů, pro prototyp je tak cena mřížky Zeiss de facto €1 110.

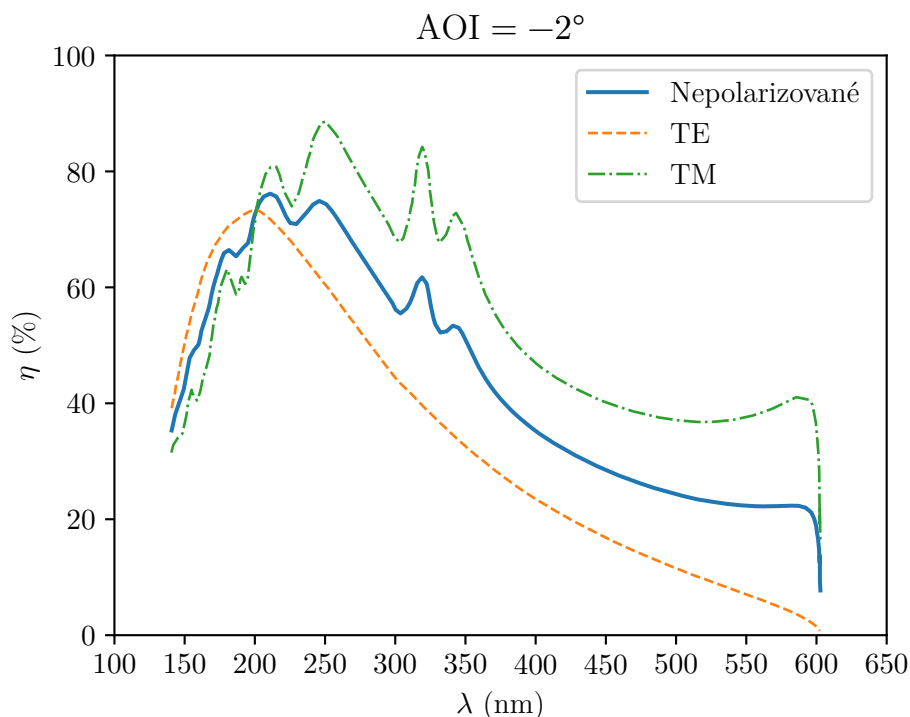
### 4.3.3. Alternativní návrh

Alternativní možností ke spektrometru s konkávní difrakční mřížkou je uspořádání typu Czerny–Turner s odraznou rovinnou difrakční mřížkou a dvěma kulovými zrcadly. Pod-

### 4.3. OPTICKÁ KONSTRUKCE A VÝBĚR KOMPONENT

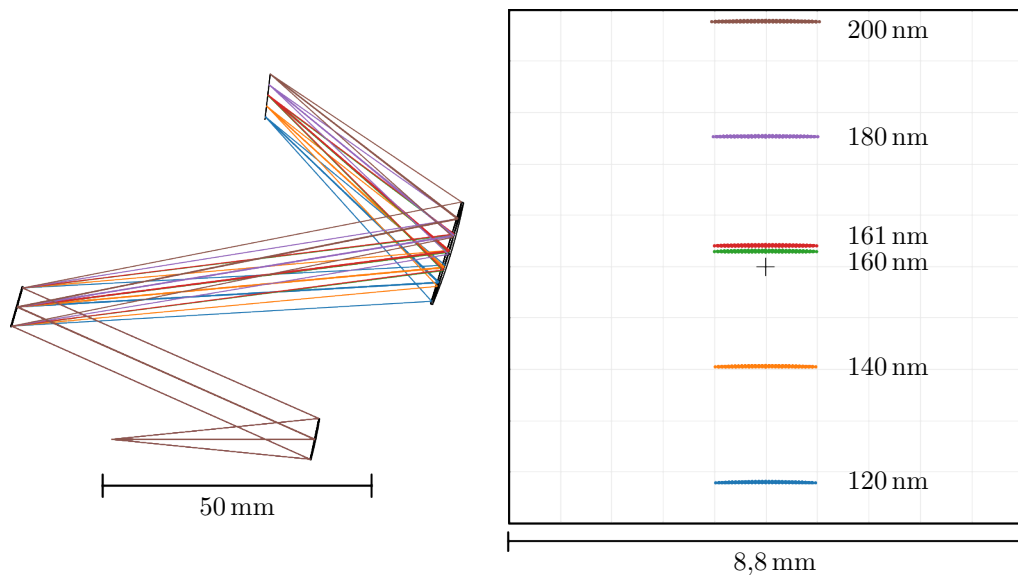


**Obrázek 4.2:** Srovnání velikostí konkávních difrakčních mřížek Horiba (523 00 430) a Zeiss (264510-1227-541). Mřížka Zeiss má výrazně kompaktnější rozměry.



**Obrázek 4.3:** Účinnost difrakční mřížky Zeiss pro první difrakční řád a dopadový úhel (AOI – angle of incidence)  $\alpha = -2^\circ$ . Hodnoty převzaty z datového listu k difrakční mřížce – podle informací v datovém listu byly hodnoty spočítány simulací elektromagnetického pole na základě změřeného profilu pomocí mikroskopu atomárních sil (AFM – atomic force microscopy).

statným omezením je malý počet komerčně dostupných zrcadel do oblasti VUV s různými ohniskovými délkami. V nabídce Edmund Optics se nachází zrcadla s ohniskovými vzdálenostmi 25, 50, 75 a 100 mm o průměru 25,4 mm [72]. S pomocí Shaferovy rovnice (3.23) byl vytvořen optický návrh se zrcadly s ohniskovými délkami 75 mm a 100 mm optima-



**Obrázek 4.4:** Optický návrh Czernyho–Turnerova spektrometru s využitím komerčně dostupných komponent. Vlevo schéma optického návrh, vpravo je zobrazený tzv. footprint diagram, tj. simulované spektrum na detektoru.

lizovaný pro rozsah 120 nm až 200 nm. Ve srovnání s konkávními difrakčními mřížkami má tento návrh horší astigmatismus (délka protažení bodu) i bodové rozlišení – hodnoty jsou po řadě 1,8 mm a 0,35 nm při použití difrakční mřížky s hustotou vrypů  $1\,600\text{ mm}^{-1}$ . Schéma optického návrhu a simulace spektra je zobrazená na obr. 4.4. Zároveň toto řešení není finančně významně výhodnější, protože pouze kulová zrcadla vyžadují částku €730 [72], potřeba je navíc rovinná difrakční mřížka a větší počet justážních prvků.

#### 4.3.4. Pokročilejší koncepce

S využitím konkávních difrakčních mřížek Horiba a Zeiss bylo vytvořeno několik pracovních koncepcí uspořádání optických členů navrhovaného spektrometru uvedených v tabulce 4.3, koncepce č. 1 a č 5 jsou znázorněny na obr. 4.5. Všechny pět koncepcí bylo uspořádáno v rovině odpovídající řezu interakční komorou, ve kterém jsou koncepce zobrazeny na obr. 4.5. Elipsoidní zrcadlo bylo vždy navrženo tak, aby byla štěrbina osvětlována světelným kuželem odpovídající světelnosti konkávní difrakční mřížky (tj.  $f/8$  pro obě konkávní difrakční mřížky). V tabulce 4.3 jsou uvedeny pro každou koncepci parametry světelného svazku, který sbírá elipsoidní zrcadlo – polovina vrcholového úhlu  $\gamma_0$ , z něj pak numerická apertura

$$\text{NA} = n_0 \sin \gamma_0, \quad (4.1)$$

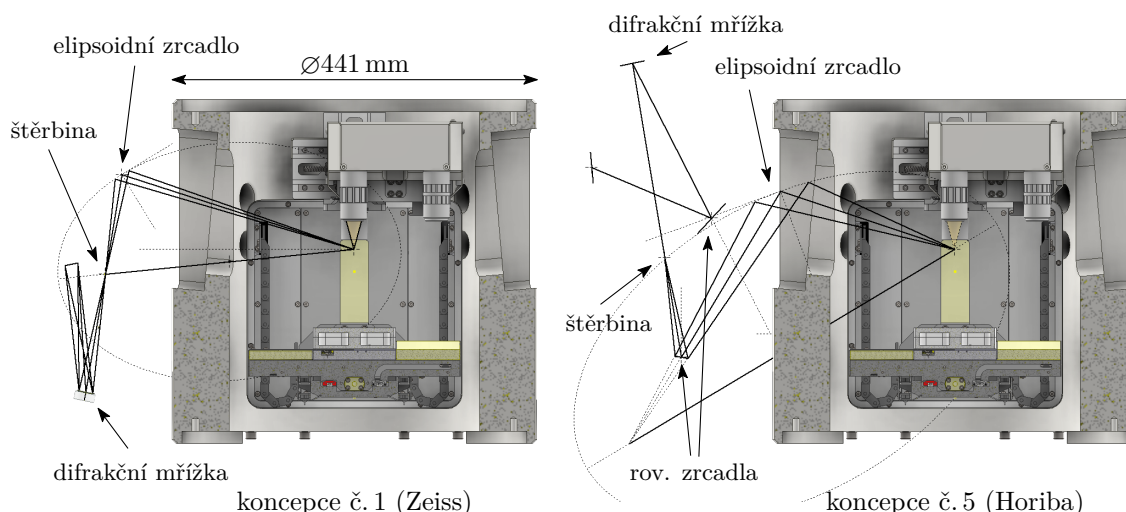
kde  $n_0 = 1$ , a prostorový úhel

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos \gamma_0). \quad (4.2)$$

Jak vyplývá z hodnot v tabulce 4.3, uspořádáním komponent lze významně ovlivnit prostorový úhel sbíraného světelného svazku.

Z koncepcí v tabulce 4.3 ovšem žádná není dostatečně prostorově kompaktní, proto vznikly koncepty s uspořádáním komponent v rovině kolmé na rovinu řezu interakční

### 4.3. OPTICKÁ KONSTRUKCE A VÝBĚR KOMPONENT



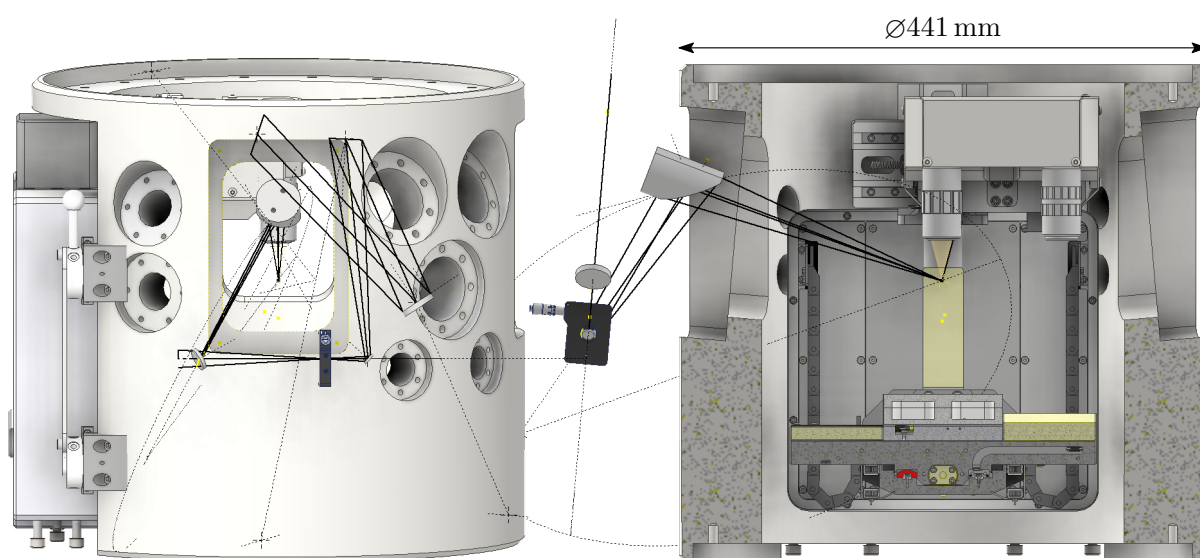
**Obrázek 4.5:** Koncepte č. 1 a č. 5 z tabulky 4.3. V obou koncepcích je sběr světla řešen jedním elipsoidním zrcadlem, v koncepci 5 je optická trasa zalomena dvěma rovinnými zrcadly, výstup pro kameru pak směřuje do boku.

komory. Takové uspořádání s mřížkou Horiba lze vidět na obr. 4.6, velmi podobné uspořádání bylo navrženo i pro mřížku Zeiss. Uvedené uspořádání je již prostorově dostatečně kompaktní, proto byla poprána výroba elipsoidního zrcadla pro tuto koncepci. Na základě výkresu, který je na obr. 4.7, byla výroba poprána u firem Edmund Optics, Thorlabs, EKSMa Optics a Rays Optics. Edmund Optics by vytvořil nabídku pouze pro počet poprávaných kusů ve vyšších desítkách. Thorlabs odmítl vytvořit nabídku z důvodu neschopnosti vytvořit povrchovou úpravu pro požadovaný spektrální rozsah v oblasti VUV, v případě vynechání tohoto požadavku by byl minimální počet kusů 8. Firma EKSMa Optics na poprávku nereagovala. Čínská firma Rays Optics vytvořila nabídku na 2 a 10 kusů s jednotkovou cenou \$1 400 a \$950.

**Tabulka 4.3:** Tabulka pokročilejších koncepcí uspořádání spektrometru s parametry svazku vstupujícího do sběrné optiky (polovina vrcholového úhlu kužele paprsků, numerická apertura a prostorový úhel) a počtem zrcadel (difrakční mřížka není započítaná jako zrcadlo).

č.	Difrakční mřížky	$\gamma_0$	NA	Prost. úhel $\Omega$	Počet zrcadel
1	Horiba, Zeiss	1,45	0,025	0,002	1
2	Horiba, Zeiss	4,35	0,076	0,018	2
3	Horiba	4,85	0,085	0,022	3
4	Horiba	6,5	0,113	0,040	2
5	Horiba	5,5	0,096	0,029	3





**Obrázek 4.6:** Pokročilejší koncepce s konkávní difrakční mřížkou Horiba při umístění komponent v rovině kolmé k rovině řezu komorou (s výjimkou elipsoidního zrcadla).



**Tabulka 4.4:** Kamery citlivé v oblasti UV nalezené v rámci rešerše, jako nejvhodnější detektor byla zvolena kamera Dhyana 400BSI v3.

Výrobce a model	Velikost senzoru (mm)	Teor. délka spektra (nm)		Jitter < 1 $\mu$ s	Cena
		Horiba	Zeiss		
HP Spectroscopy easyCAM [73]	26,7 $\times$ 6,7	47	101	ne*	€14 800
Horiba Sincerity VUV [74]	28,7 $\times$ 0,98	50	109	ne*	—
Greateyes ALEX-s [75]	26,6 $\times$ 6,7	46	101	ne*	—
Andor Newton SO [76]	26,7 $\times$ 6,7	47	101	ne*	> €18 000
Photek iCMOS 160 [77]	11,25 $\times$ 7,0	19	43	ano, < 3 ns	—
Raptor Eagle XO [78]	27,6 $\times$ 27,6	48	105	ne*	—
Tucsen Dhyana 9KTDI [79]	45,36 $\times$ 1,28	78	172	ne, ms	\$15 000
Tucsen Dhyana 4040BSI [80]	36,0 $\times$ 36,0	62	137	ne, ms	\$23 000
Tucsen Dhyana 400BSI v3 [81]	13,3 $\times$ 13,3	23	51	ano, < 700 ns	\$10 000
Princeton Instr. PIXIS (BUV) [82]	27,6 $\times$ 6,9	48	105	ne	—
Princeton Instr. PIXIS XO (100BR) [83]	26,8 $\times$ 2,0	47	102	ne	—
Princeton Instr. SOPHIA XO 4096B-154) [84]	61,4 $\times$ 61,4	111	233	ne	—

\*Informace není uvedena / absence funkce global shutter či global reset.

#### 4.3.5. Výběr detektoru

Detektor je nedílnou součástí spektrometru, proto byl i výběr detektoru, respektive kamery, součástí návrhu. Byla tedy provedena rešerše vhodných kamer, které by splňovaly požadované parametry. V tabulce 4.4 jsou vypsány některé modely kamer, které splňují požadavek citlivosti v ultrafialové oblasti. V tabulce je uvedena teoretická délka spektra na senzoru při použití konkávních difrakčních mřížek Horiba nebo Zeiss. V případě mřížky Horiba byla délka spočítána na základě simulace, v případě mřížky Zeiss byl výpočet na základě hodnoty disperze  $3,8 \text{ nm} \cdot \text{mm}^{-1}$ . Vedle výběru podle dostupných informací na webových stránkách výrobců byla uskutečněna komunikace s firmami HP Spectroscopy, Horiba, Andor, Greateyes, Photek, Raptor, Tucsen a Princeton Instruments s dotazy na citlivost, cenu, jitter a možnost zapůjčení pro možnost uskutečnění testu.

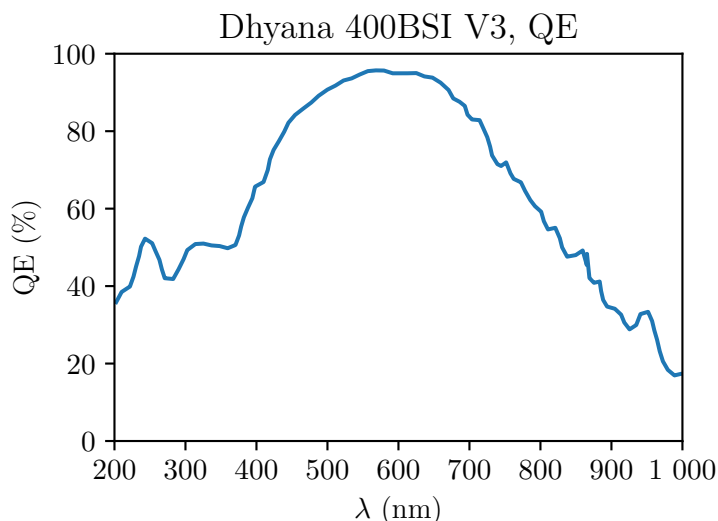
Z nalezených kamer byla zvolena kamera Tucsen Dhyana 400BSI v3, poměrně dobře splňuje všechny požadavky. Důležité parametry této kamery jsou v tabulce 4.5, graf kvantové účinnosti je vykreslen na obr. 4.8 – tento graf končí na hodnotě 200 nm, výrobce

### 4.3. OPTICKÁ KONSTRUKCE A VÝBĚR KOMPONENT

**Tabulka 4.5:** Parametry vybrané kamery Tucsen Dhyana 400BSI v3 [81].

Parametr	Hodnota
Typ senzoru	BSI sCMOS
Velikost senzoru	13,3 mm × 13,3 mm
Pixelové rozlišení	2 048 × 2 048
Velikost pixelu	6,5 μm
Shutter	Rolling
Global reset	ano
Jitter	< 700 ns
Bitová hloubka	11, 12, 16
Dynamický rozsah	90 dB
Rozměry	85 mm × 85 mm × 127 mm
Hmotnost	995 g
Cena	\$10 000

však poskytl informaci, že v oblasti nižších vlnových délek je citlivost dostatečná v případě výměny křemenného (fused silica) krycího skla senzoru za  $\text{MgF}_2$ , kterou výrobce umožňuje. Jedinou nevýhodou vybrané kamery je relativně malý senzor, který umožňuje ve spojení s konkávní difrakční mřížkou Zeiss pozorovat spektrum o délce asi 50 nm. Protože v kombinaci s konkávní difrakční mřížkou Horiba by pozorovatelné spektrum bylo jen velmi úzké (délka pouze asi 20 nm), bylo rozhodnuto ve prospěch mřížky Zeiss, se kterou je výsledný rozsah vlnových délek od 150 nm do 200 nm, či 140 nm až 190 nm, dle finálně zvolené polohy kamery. V případě kamery Dhyana 400BSI v3 se podařilo domluvit zapůjčení, bylo tak možné provést testy prototypu s touto kamerou.



**Obrázek 4.8:** Kvantová účinnost (QE – *Quantum efficiency*) kamery Dhyana 400BSI V3 od firmy Tucsen dle výrobce. Převzato z datového listu kamery, upraveno. [81]

## 4.4. Konstrukce prototypu

### 4.4.1. Optické komponenty

Z prostorových důvodů a na základě zvolené kamery byla vybrána mřížka od firmy Zeiss. V návaznosti na pokročilejší koncepce, které nebyly prostorově dostatečně kompaktní, byla zvolena optická konstrukce s optickou osou zalomenou v rovině kolmé k rovině řezu vakuové komory, viz obr. 4.6. Pro test prototypu nebylo možné použít větší interakční komoru, proto byl prototyp zkonstruován pro připojení k interakční komoře systému Discovery v laboratoři laserové spektroskopie na Ústavu fyzikálního inženýrství.

Navržená optická soustava, viz obr. 4.10, se skládá výhradně z komerčně dostupných komponent – elipsoidní zrcadlo bylo nahrazeno dvojicí mimoosových parabol (P1, P2) s ohniskovými vzdálenostmi  $f' = 203,2 \text{ mm}$  od Edmund Optics, které vytvářejí obraz plazmatu na štěrbině s jednotkovým zvětšením. Mimoosové parabolické zrcadlo odklání svazek o  $90^\circ$ , průměr zrcadla vzhledem k dopadajícímu, resp. odraženému svazku je  $d_{\perp}^{P1,P2} = 25,4 \text{ mm}$ , efektivní průměr činí 90 %, tj. 22,9 mm. Světelnost difrakční mřížky je

$$f_{\text{vstup}}^{\text{Zeiss}}/\# = 8,5, \quad (4.3)$$

aby sběrná optika toto pokryla, musí být průměr parabolického zrcadla alespoň

$$d_{\perp,\text{min}}^{P1,P2} = \frac{f'^{P1,P2}}{f_{\text{vstup}}^{\text{Zeiss}}/\#} = \frac{203 \text{ mm}}{8,5} \doteq 23,9 \text{ mm}, \quad (4.4)$$

což vybrané „palcové“ zrcadlo téměř splňuje. Mezi komerčně dostupnými zrcadly tohoto typu se nepodařilo najít vhodnější variantu s ohledem na potřebnou ohniskovou vzdálenost, rozměr a odrazivost.

Optická soustava je zalomena pro kompaktnost systému dvěma rovinnými zrcadly. První zrcadlo (Z1), nacházející se mezi druhým parabolickým zrcadlem (P2) a štěrbinou (ST), odklání svazek o úhel  $40^\circ$ . Druhé zrcadlo (Z2), umístěné v systému za štěrbinou (ST), odklání svazek o úhel  $60,4^\circ$ . Velikost zrcadla Z2 musí být proto alespoň

$$d_{\perp,\text{min}}^{Z2} = \frac{60 \text{ mm}}{f_{\text{vstup}}^{\text{Zeiss}}/\#} = \frac{60 \text{ mm}}{8,5} \doteq 7,1 \text{ mm}, \quad d_{\text{min}}^{Z2} = \frac{d_{\perp,\text{min}}^{Z2}}{\cos(60,4^\circ/2)} \doteq 9,6 \text{ mm}. \quad (4.5)$$

Velikost Z1 musí být analogicky minimálně

$$d_{\perp,\text{min}}^{Z1} = \frac{85 \text{ mm}}{f_{\text{vstup}}^{\text{Zeiss}}/\#} = \frac{85 \text{ mm}}{8,5} = 10,0 \text{ mm}, \quad d_{\text{min}}^{Z1} = \frac{d_{\perp,\text{min}}^{Z1}}{\cos(40,0^\circ/2)} \doteq 10,6 \text{ mm}. \quad (4.6)$$

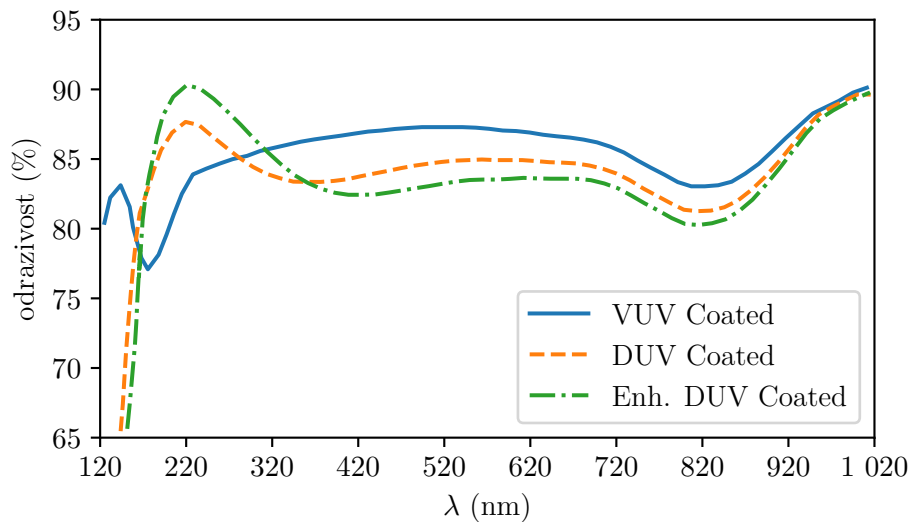
Zrcadla Z1 a Z2 byla zvolena od firmy Edmund Optics po řadě s průměrem 20 mm a 15 mm o tloušťce 3 mm, přičemž efektivní optický průměr je 90 % jmenovitého, tj. 18 mm a 13,5 mm, což splňuje minimální rozměry uvedené výše.

Vybrané komerčně dostupné komponenty jsou uvedeny v tabulce 4.6. Zrcadla Z1 a Z2 mají odraznou vrstvu pro rozsah VUV (VUV Coated), parabolická zrcadla pro DUV (Enh. DUV Coated), viz obr. 4.9. Vedle zrcadel byla vybrána laditelná štěrbinová mřížka od firmy Thorlabs.

#### 4.4. KONSTRUKCE PROTOTYPU

**Tabulka 4.6:** Zrcadla pro sběr záření od firmy Edmund Optics. Pro křivky odrazivosti uvede-  
ných povrstvení viz obr. 4.9.

Součást	Typ zrcadla	Průměr (mm)	Katalog. č.	Povrstvení	Cena (1 ks)
P1, P2	mimoos. parabola	25,4	25-469	Enh. DUV	€495
Z1	rovinné	20	18-728	VUV	€273
Z2	rovinné	15	18-727	VUV	€263



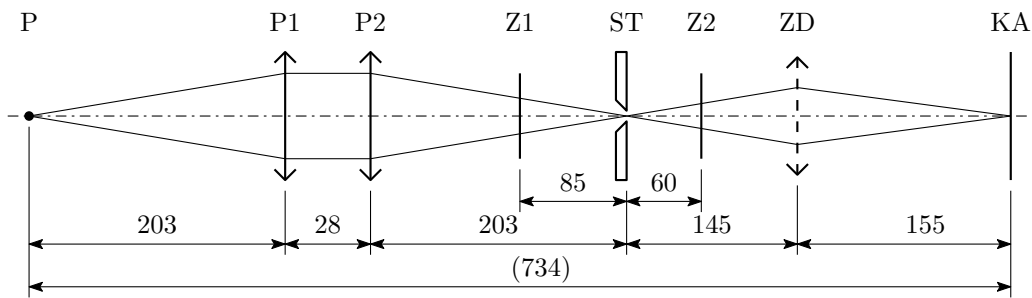
**Obrázek 4.9:** Odrazivost zrcadel Edmund Optics s různým povrstvením – VUV, DUV a Enhanced DUV. Převzato z [85], upraveno.

#### 4.4.2. Mechanická konstrukce

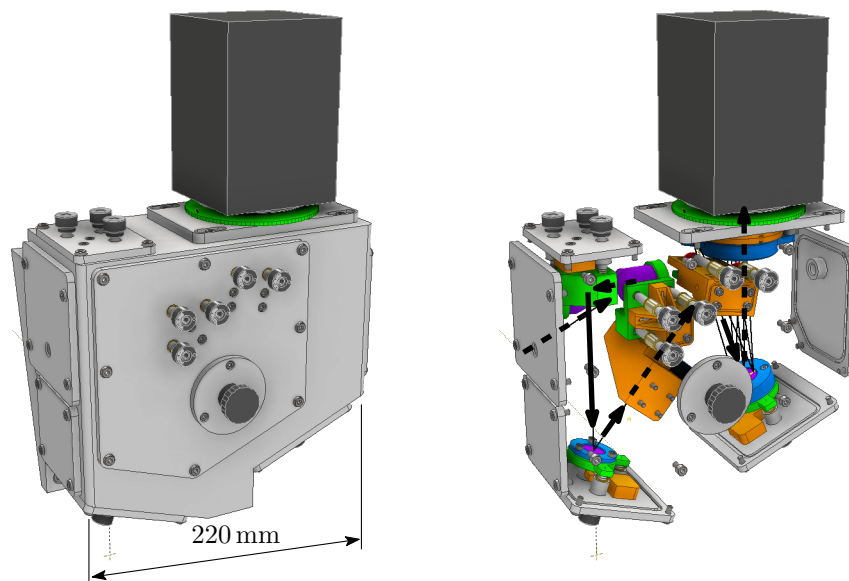
Pro vybrané optické komponenty byla navržena mechanická konstrukce testovacího prototypu. Z důvodů potřebné časové flexibility byl zvolen FDM (*Fused deposition modeling*) 3D tisk jako výrobní metoda prototypu. Na základě této volby tak nebylo možné předpokládat možnost otestovat prototyp v prostředí vakua, pro otestování prototypu se tak od začátku mechanické konstrukce prototypu předpokládalo použití inertního plynu (argonu) pro snížení absorpce kyslíku v testovaném rozsahu vlnových délek.

Navržená mechanická konstrukce je na obr. 4.11, pro detailnější pohled na jednotlivé komponenty viz obr. 4.12. V hlavním dílu – bloku – jsou umístěny jednotlivé optické součásti. Celkové rozměry bloku byly voleny s ohledem na rozměrové možnosti tiskárny Prusa MK4, resp. Prusa MK3S ((210 × 210 × 250) mm<sup>3</sup>). Optické uspořádání je schématicky nakresleno na obr. 4.10 – dvojice parabolických zrcadel (P1, P2) vytváří obraz plazmatu (P) na štěrbině (ST), jejíž obraz je rozkládán na spektrum konkávní difrakční mřížkou (ZD). Pro kompaktnost systému je optická osa zalomena dvěma rovinnými zrcadly (Z1, Z2). Optické součásti jsou přes kinematický mechanismus uchyceny k přírubám, které jsou následně přišroubovány šrouby M4 k základnímu bloku, příruby mají na vnitřní straně o-kroužek sloužící k utěsnění vnitřního prostoru plněného inertním plynem.

#### 4. VÝVOJ VUV SPEKTROMETRU



**Obrázek 4.10:** Schéma optické soustavy prototypu spektrometru. P – plazma; P1, P2 – mimoosová parabolická zrcadla; Z1, Z2 – rovinná zrcadla, ST – štěrbina; ZD – konkávní difrakční mřížka; KA – senzor kamery (kamera). Uvedené rozměry jsou v mm.



**Obrázek 4.11:** Konstrukce prototypu. Vpravo – znázornění optické trasy.

Samostatnou přírubu mají díly parabolické zrcadlo 2 (P1), zrcadlo 1 (Z1) a difrakční mřížka (ZD), ke společné přírubě jsou připojeny parabolické zrcadlo 1 (P1), zrcadlo 2 (Z2) a štěrbina (ST). Optické komponenty P1, P2, Z1, Z2 a ZD jsou připojeny k zelenému dílu – klopné desce, která je dvojicí tažných pružin přitahována k oranžovému dílu – základní desce, viz obr. 4.13. Pružiny oba díly přitahují k sobě přes kolíky, které jsou usazeny v drážkách obou dílů. V případě parabolických zrcadel je optická součást připojena ke klopné desce třemi šrouby s 3/8" UNC závitem. V případě dílů Z1, Z2 a ZD je optická součást uchycena pomocí modrého dílu – přitlačné desky, která je třemi šrouby M3, resp. čtyřmi v případě dílu Z2, přišroubovaná ke klopné desce.

Pozici klopné desky s optickou součástí je možné justovat trojicí šroubů M6×0,25, jež klopnou desku odtlačují proti opačně působícím pružinám. Tyto šrouby mají na svém konci, kterým tlačí na klopnou desku, kuličku, na opačném konci je umístěna hlava pro pohodlnější ovládání. V místech dotyku šroubů jsou v klopné desce pro každý šroub postupně kuželové zahlabení, v-drážka a rovinná plocha tak, aby šrouby nakonec odebraly všechny stupně volnosti a soustava nebyla staticky přeúřčená. Trojice justážních šroubů,

#### 4.4. KONSTRUKCE PROTOTYPU

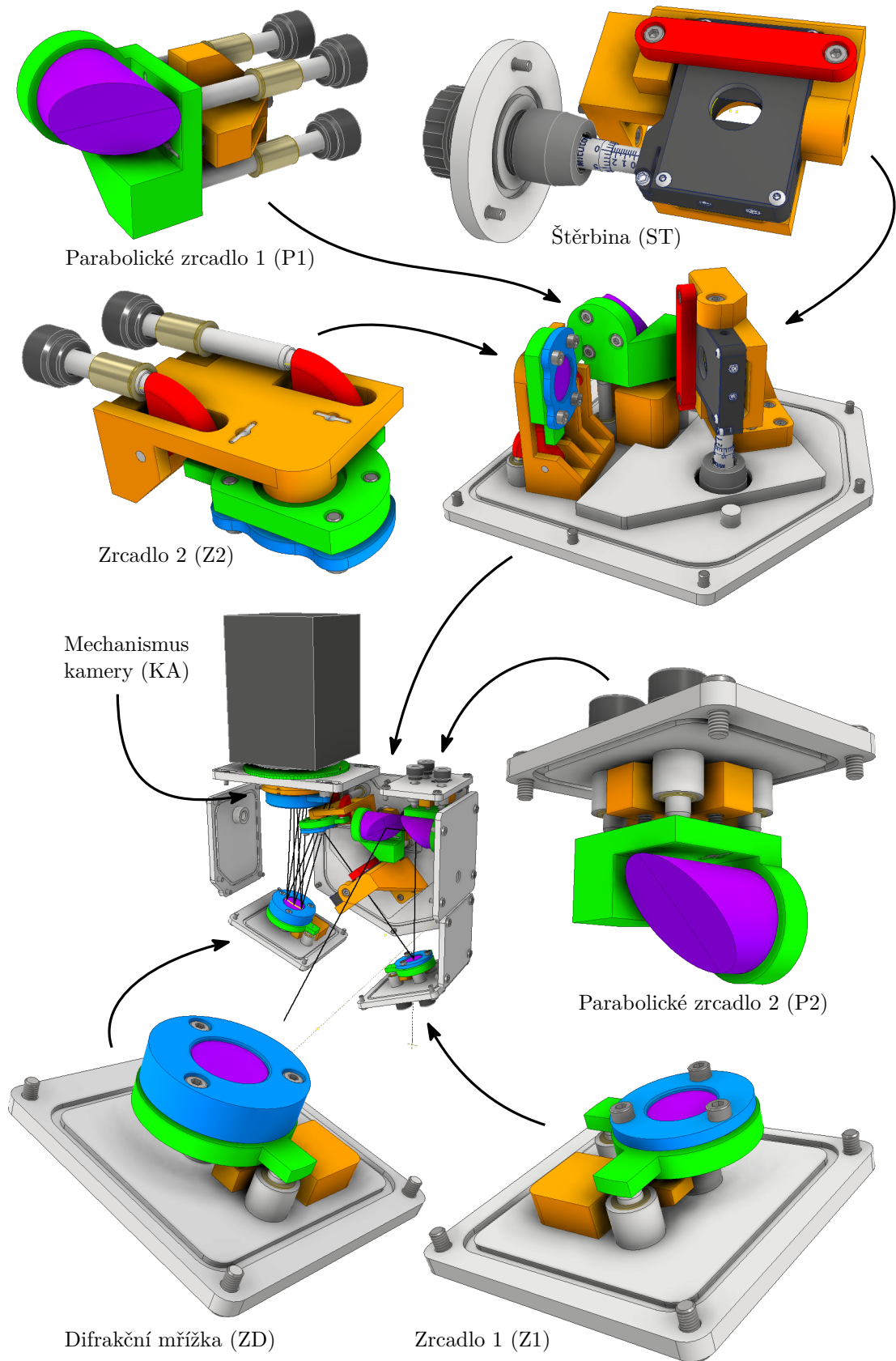
respektive navržený tříbodový kinematický mechanismus, zajišťuje kontrolu náklonu ve dvou osách a posun v jedné ose, tj. ovládají tři stupně volnosti. Výjimkou je zrcadlo Z2, které lze justovat dvěma šrouby a u kterého nelze ovládat pohyb v jedné ose. Důvodem je prostorové omezení dané pozicí kamery, které neumožnilo zkonstruovat výstup pro šrouby stejným způsobem, jako u ostatních optických komponent. Směr pohybu šroubů je proto pomocí jednoduchých pák (červené díly na obr. 4.12) otočen o 90°. Na klopnou desku dosedají v místech dotyku, kde jsou v případě ostatních dílů konce šroubů, tři ocelové kuličky o průměru 4 mm, pro něž je vytvořeno kuželové zahlobení v pákách (červené díly) a základní desce (oranžový díl).

Justážní šrouby se pohybují v závitových vložkách, které jsou nalisovány do děr v přírubách – šedé díly na obr. 4.12. K těmto deskám jsou také připojeny základní desky (oranžové díly) pomocí dvojice šroubů M3, v případě Z2 jsou použity čtyři šrouby M3.

Kamera je připojena k hlavnímu bloku přes mechanismus na obr. 4.14. Samotná kamera je připojena k výsuvnému tubusu (červený díl) závitem C-mount. Výsuvný tubus je posouván rotací pohybového kroužku (zelený díl), ve kterém se zároveň pohybuje. Výsuvný tubus se otáčí v otvoru v přírubě, jež je přišroubovaná k bloku, přičemž je možné polohu příruby nastavit v rozsahu 15 mm díky drážkám pro šrouby M4, viz obr. 4.14 dole. Poloha pohybového kroužku je v desce zajištěna dvojicí závitových kroužků, které jsou přišroubované z vnitřní strany a vymezují vůli. Aby mechanismus fungoval, musí být výsuvný tubus zajištěn proti rotaci. K tomu slouží dvojice vodících drážek, ve kterých se nachází zuby vodícího kroužku (žlutý díl). Protože po přišroubování kamery k výsuvnému tubusu není zaručena poloha vodících drážek, lze nastavit pozici zubů vodícího kroužku libovolně a tuto pozici pak zajistit dotažením spodního závitového kroužku v modrém dílu pro uložení vodícího kroužku, který je pevně spojen s deskou dvěma šrouby M3.

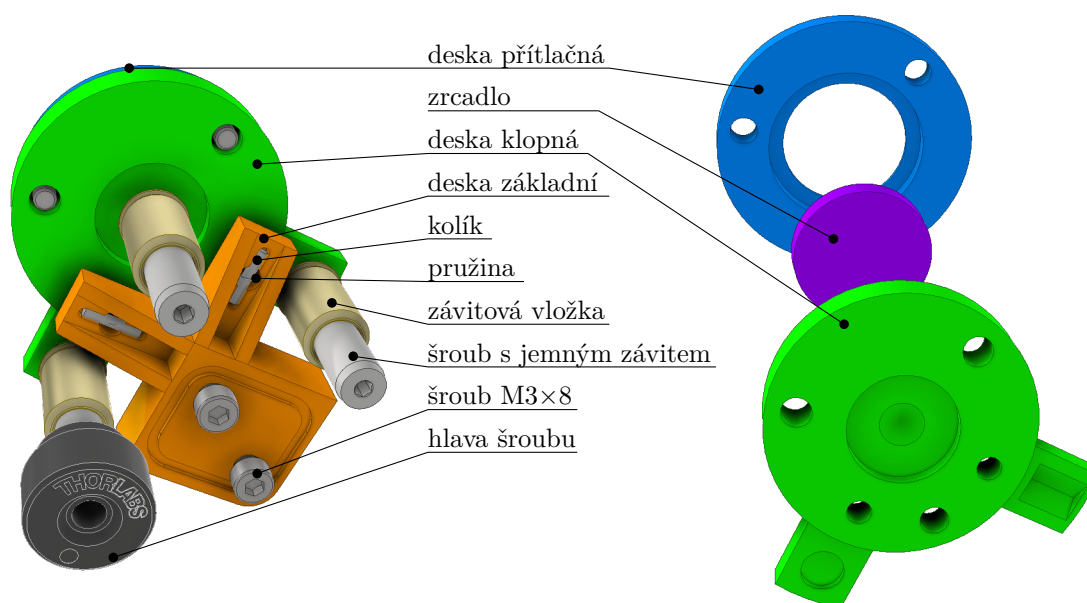


#### 4. VÝVOJ VUV SPEKTROMETRU

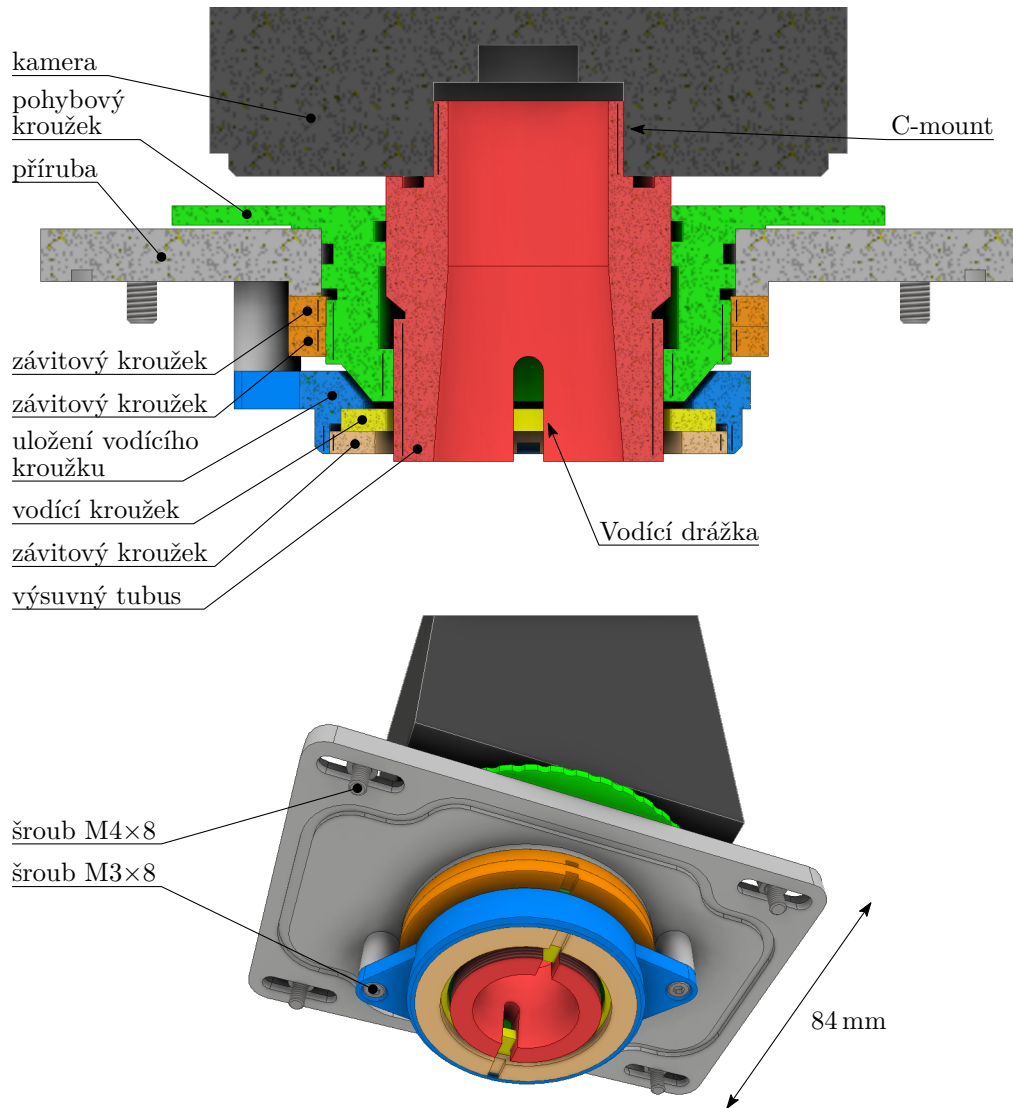


Obrázek 4.12: Mechanický návrh spektrometru.

#### 4.4. KONSTRUKCE PROTOTYPU



**Obrázek 4.13:** Tříbodový kinematický mechanismus zrcadla 1 (Z1). Ostatní komponenty jsou ovládány analogickým mechanismem.



**Obrázek 4.14:** Mechanismus pro připojení kamery (KA) umožňující justování vzdálenosti senzoru od difrakční mřížky otáčením pohybového kroužku. Drážka pro šrouby M4 umožňuje nastavení polohy spektra na senzoru kamery.

#### 4.4. KONSTRUKCE PROTOTYPU

**Tabulka 4.7:** Parametry použitých pružin.

Parametr	Symbol	Jednotka	30850	E00940120380M	40840
Průměr drátu	$d$	mm	0,50	0,30	0,50
Vnější průměr	$D_e$	mm	3,50	2,39	3,50
Délka bez zatížení	$L_0$	mm	17,00	9,65	12,50
Max. délka při zatížení	$L_n$	mm	27,80	16,76	19,41
Maximální zdvih	$S_n$	mm	10,80	7,11	6,91
Maximální zatížení při $L_n$	$F_n$	N	12,00	4,45	10,00
Počáteční síla	$F_0$	N	1,85	0,44	1,57
Tuhost pružiny	$R$	N mm <sup>-1</sup>	0,94	0,56	1,22
Počet ks			4	4	2
Cena (1 kus)		Kč	135,32	170,21	207,77
Cena celkem		Kč	541,28	680,84	415,54

#### 4.4.3. Proces mechanického návrhu prototypu

Celý model prototypu byl vytvořen v programu Autodesk Inventor. Hlavním úkolem mechanické konstrukce je zajistit polohu optických součástí v prostoru. Přesnost umístění je zajištěna pomocí kinematických mechanismů popsanych výše. Jejich součástí jsou pružiny, které bylo potřeba vybrat tak, aby jejich síla a pracovní rozsah natažení vyhovovaly požadavkům.

V případě parabolických zrcadel P1 a P2 byl požadovaný rozsah pohybu  $\pm 4$  mm, tj. zdvih 8 mm. Pro namíření svazku na zrcadlo Z2 pohybem zrcadla P2, resp. na libovolné místo zrcadla o průměru 20 mm, dostačuje náklon zhruba

$$\pm \operatorname{tg}^{-1} \left( \frac{20 \text{ mm}/2}{118 \text{ mm}} \right) \doteq \pm 4,8^\circ. \quad (4.7)$$

Při vzdálenosti 12 mm pružiny od středu otáčení kinematického mechanismu zrcadla P2 postačí pro takový náklon rozsah pohybu pružiny

$$\operatorname{tg}(\pm 4,8^\circ) \cdot 12 \text{ mm} \doteq \pm 1,0 \text{ mm}, \quad (4.8)$$

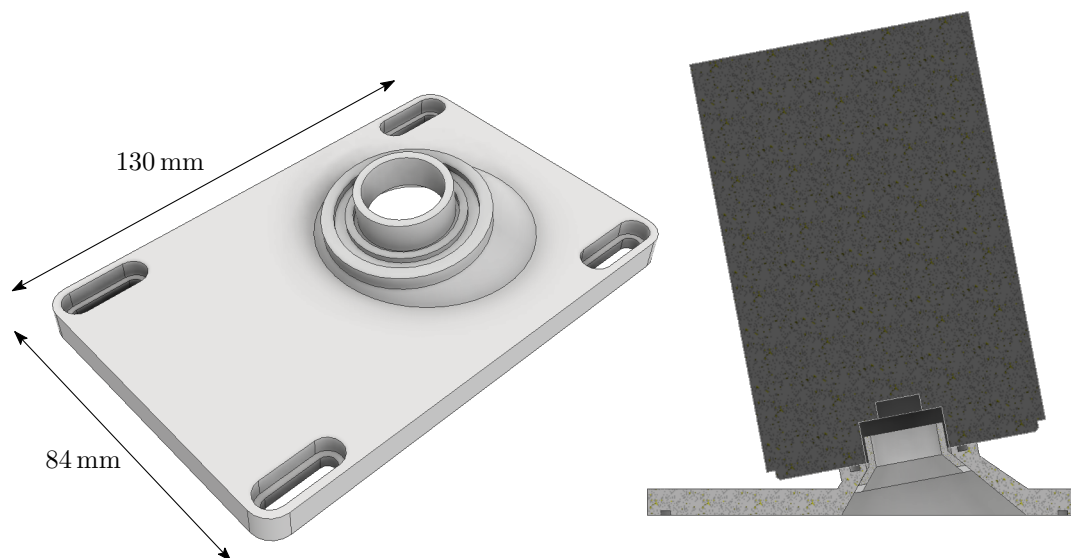
větší rozsah je však kromě určité rezervy nutný pro současnou justáž polohy, tj. vzájemné vzdálenosti zrcadel P2 a Z1. Z velikosti dílů pak dalším požadavkem na pružinu byla délka bez zatížení 11 mm až 17 mm. Hmotnosti zrcátka, klopné desky a šroubů byly určeny z modelu po řadě jako 25 g, 19 g a 1,4 g, vzniklá gravitační síla je proto zhruba

$$(25 \text{ g} + 19 \text{ g} + 1,4 \text{ g}) \cdot 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \doteq 0,48 \text{ N}, \quad (4.9)$$

protože je sestava těchto komponent přitahována dvěma pružinami a uvažujeme koeficient bezpečnosti 5 z důvodu zjednodušeného uvažování zatěžování a možných rázů, požadujeme pro pružinu počáteční sílu alespoň

$$0,48 \text{ N} \cdot \frac{1}{2} \cdot 5 = 1,2 \text{ N}. \quad (4.10)$$

Na základě požadovaných parametrů byla vybrána pružina 30850 od firmy Sodemann, jejíž parametry jsou uvedeny v tabulce 4.7.



**Obrázek 4.15:** Příruba kamery k tělu spektrometru odstraňující chybu původního návrhu. Kamera je přišroubována k přírubě pomocí závitového kroužku.

Analogickým postupem byly vybrány pružiny pro další navržené kinematické mechanismy – v případě rovinných zrcadel Z1 a Z2 byly vybrány pružiny E00940120380M, pro mechanismus s difrakční mřížkou ZD pak 40840, také parametry těchto pružin jsou uvedeny v tabulce 4.7, ve které je zároveň uvedena i cena vybraných pružin.

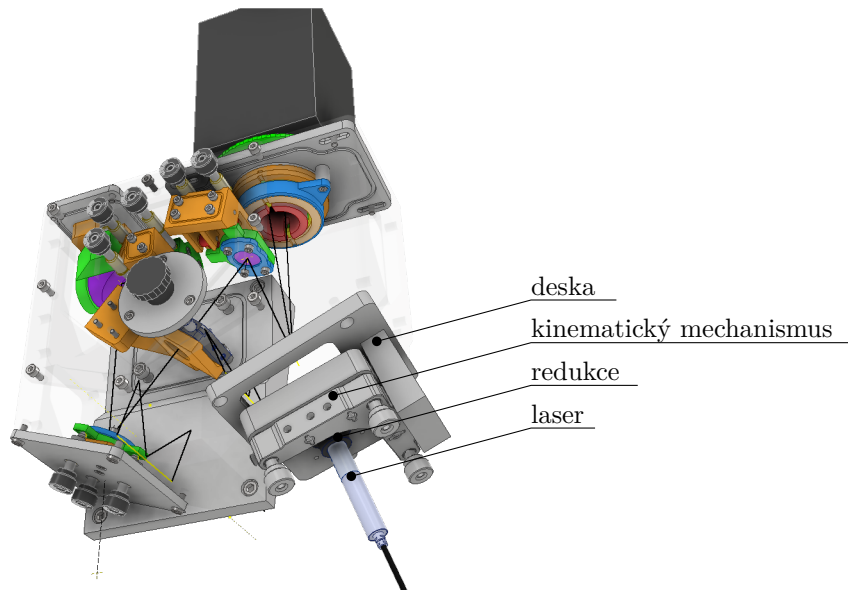
Pro minimalizaci úniku čerpaného inertního plynu z prostoru spektrometru jsou v přírubě utěsněny o-kroužky. Ty jsou vloženy do nekruhových drážek podél okraje přírub. O-kroužky mají průměr kruhového průřezu 2 mm, hloubka drážky je dle doporučení 1,5 mm, stlačení je tedy 25 %, šířka drážky je 2,8 mm. Výjimkou je příruba připojená ke komoře, kde je použit o-kroužek s průměrem v průřezu 3 mm, pro kterou je velikost drážky větší úměrně k většímu rozměru.

Pro přívod inertního plynu do komory byly ve dvou bočních přírubách vytvořeny díry pro závitové vložky M6, do kterých jsou přišroubovány pneumatické rychlospojky pro hadičky s průměrem 6 mm. Z rychlospojek vedoucí hadičky jsou pak spojeny pomocí pneumatické spojky typu Y, inertní plyn je tak možné přivádět jednou hadičkou připojenou k tlakové lahvi.

Všechny díly spektrometru byly vyrobeny na FDM 3D tiskárně z materiálů PLA a PETG. Již v průběhu návrhu byly díly modelovány tak, aby je bylo možné jednoduše vyrobit technologií 3D tisku, tj. aby měly díly dostatečně velkou rovnou plochu pro umístění na podložku tiskárny a aby tisk dílů nevyžadoval mnoho podpěr. Materiál PETG byl použit především v případě velkých dílů – tělo spektrometru, příruby apod. Menší díly, jako součásti kinematických mechanismů, byly vytištěny z PLA. K tisku byly použity tiskárny Prusa MK3S, Prusa MK4S a Creality Ender 3.

Jelikož součástí několika komponent jsou závity, bylo nutné pro tyto díly vytvořit vhodné objemové modely z důvodu specifik technologie 3D tisku. Pro testovací účely byly vytisknuty závitové kroužky s vnitřním a vnějším závitem M53×1, závitové kroužky s vnějším závitem byly vyrobeny s odsazením závitu (zmenšením poloměru) o 0,1 mm,

#### 4.4. KONSTRUKCE PROTOTYPU



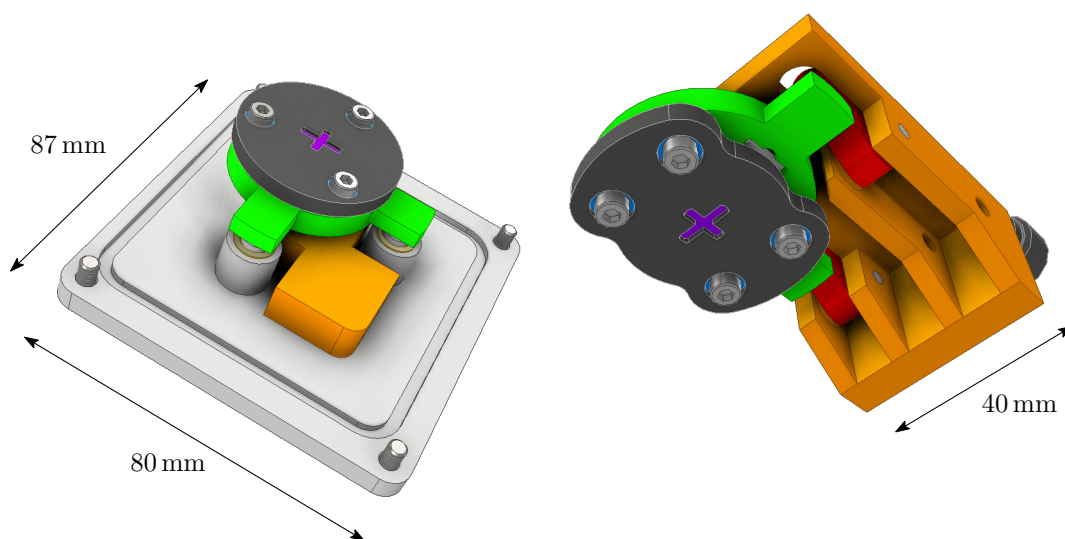
**Obrázek 4.16:** Justáž komponent pomocí laseru. Namísto difrakční mřížky je ke spektrometru připojen laser, kterým je zkolimována optická soustava.

0,2 mm, 0,3 mm a 0,4 mm. Závit nejlépe fungoval při použití hodnoty 0,2 mm a 0,3 mm, proto byla jako hodnota ideálního odsazení zvolena 0,25 mm.

Závity pro šrouby nebyly tisknuté, ale bylo využito mosazných závitových vložek určených pro aplikaci do 3D tištěných dílů. Pro tyto vložky byly v modelu vytvořeny díry s průměrem a hloubkou doporučenou výrobcem závitových vložek. Pro aplikaci vložek bylo nutné použít hrotovou pájku, samotný proces je poměrně jednoduchý. Výsledný závit je s použitím závitové vložky spolehlivý jako v případě dílu vyráběného standardními technologickými postupy ve strojírenství.

V procesu výroby prototypu byla autorem objevena konstrukční chyba v optickém návrhu – v modelu prototypu byla chybně definována geometrie použité konkávní difrakční mřížky pro úhel dopadu na difrakční mřížku a úhel sklonu roviny detektoru z důvodu chyby ve znaménkové konvenci. Tuto chybu bylo naštěstí možné odstranit přepracováním připojení kamery a nakloněním difrakční mřížky v mezích již navrženého kinematického uložení. Namísto původně navrženého mechanismu kamery, popsáno na obr. 4.14, byla navržena příruba zobrazená na obr. 4.15, k níž je kamera připojena závitovým kroužkem se závitem typu C-mount.

Za účelem justáže systému byla navržena příruba pro uchycení kinematického mechanismu Thorlabs K6X v pozici konkávní difrakční mřížky, viz obr. 4.16. Pro možnost míření laserem na středy zrcadel Z1 a Z2 byly vytvořeny krytky těchto zrcadel s vybráním pro omezení odrazné plochy na střední část ve tvaru kříže, krytky příslušných zrcadel jsou na obr. 4.17. Pro zrcadla P1 a P2 takové krytky vytvořeny nebyly především z prostorových důvodů neumožňující jejich následně relativně snadné vyjmutí po provedení justáže.



**Obrázek 4.17:** Krytky zrcadel Z1 (vlevo) a Z2 (vpravo) s centrálním křížem pro justáž sestavy pomocí laseru.

## 4.5. Testování prototypu

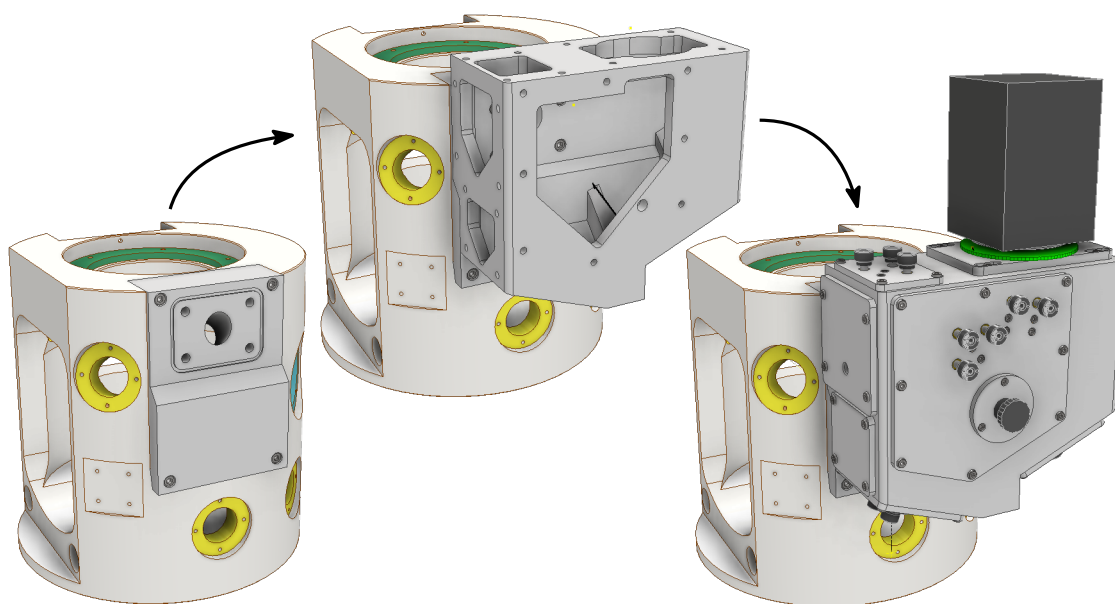
### 4.5.1. Sestavení a justáž prototypu

V průběhu kompletace prototypu se nevyskytly žádné významnější potíže. Nejprve byly sestaveny kinematické mechanismy, ty byly následně upevněny k příslušným přírubám. Do takto nachystaných podsestav byly upevněny optické součásti. V další fázi již bylo možné začít s připojením k interakční komoře systému Discovery. Ke komoře byla připojena základní příruba, k ní pak přišroubován hlavní blok čtveřicí šroubů M6, viz obr. 4.18. Do bloku byly následně připojeny jednotlivé podsestavy s optickými komponenty, přičemž na zrcadla Z1 a Z2 byly nasazeny justážní krytky. Namísto difrakční mřížky byl připojen laser uchycený ve výše popsané přírubě, pomocí kterého byl spektrometr zjustován – výsledkem justáže byla stopa laseru na místě ablace vzorku. Po justáži byl odejmut laser a namontovány byly zbývající komponenty včetně kamery, která byla ještě předtím připojena k příslušné přírubě. Fotografii sestaveného prototypu spektrometru je možné vidět na obr. 4.19. Po zkompletování bylo možné spektrometr otestovat.

### 4.5.2. Testovací měření

Pro ověření funkčnosti prototypu byla naměřena spektra několika vzorků – hliníku, polymeru PLA (výtisk na 3D tiskárně), neznámé horniny a oceli, viz obr. 4.20. Při měření byla použita ručně řízená expozice 800 ms, protože trigger signál pro kameru byl příliš zpožděný, což mělo za následek velmi nízkou intenzitu spektrálních čar. Pro správné nastavení trigger signálu by bylo potřeba komplikovanější konfigurace systému Discovery. Testovací spektra tak mají ve spektru pozadí z počátku doby života plazmatu, které zhoršuje poměr signál/šum emisních čar.

#### 4.5. TESTOVÁNÍ PROTOTYPU



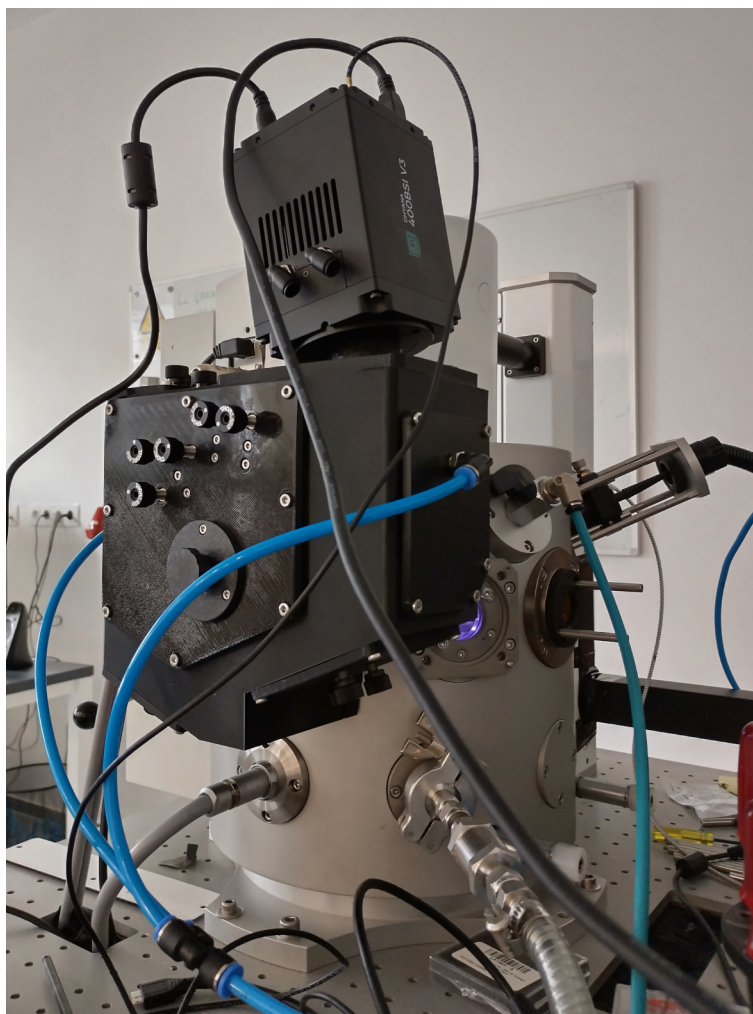
**Obrázek 4.18:** Postup připojení prototypu ke komoře. Nejprve je přišroubována příruba (vlevo), k ní je přišroubován hlavní blok (uprostřed), k němuž jsou následně připojeny zbývající komponenty (vpravo).

Protože justáž pomocí laseru nastavila správnou polohu optických komponent s výjimkou difrakční mřížky, bylo nutné její pozici nastavit až při samotném měření spekter. Kromě pohybu difrakční mřížky bylo možné také nastavit polohu kamery díky drážkám pro šrouby v přírubě kamery. Laděním šířky štěrbin pak bylo možné nastavit intenzitu a rozlišení spektra. Testovací spektra na obr. 4.20 byla získána při šířce štěrbin asi 80  $\mu\text{m}$ . Energie laserového pulzu byla nastavena odlišně pro různé vzorky v rozmezí 50 mJ až 80 mJ tak, aby nebyly nejintenzivnější spektrální čáry saturované.

Přestože byl v průběhu měření do spektrometru přiváděn argon, nepodařila se detekce spektrálních čar s vlnovou délkou kratší než 185 nm vzhledem k silné absorpci zbývajícího kyslíku v komoře a spektrometru. Testovat proto bylo možné pouze v rozsahu vlnových délek od 185 nm do 210 nm<sup>1</sup>. I v případě vakua by však nešlo detekovat spektrální čáry pod zhruba 170 nm, protože zapůjčená kamera měla krycí sklo z křemenného skla (fused silica). V omezeném rozsahu vlnových délek pozorovatelných v rámci testu se ale experimentálně podařilo prototyp úspěšně otestovat, detekovány byly emisní čáry prvků Al, C, O, Fe, Cu, Cr a absorpční molekulové spektrum kyslíku, ve kterém se podařilo rozlišit spektrální čáry vibračně-rotačního spektra, na základě čehož bylo rozlišení určeno přibližně jako 0,1 nm. Spektrální čáry byly přiřazeny podle [20, 86], spektrum bylo zkalibrováno podle čar O<sub>2</sub> (7,0) (186,3 nm), Cu II (200,0 nm) a Cu II (205,5 nm).

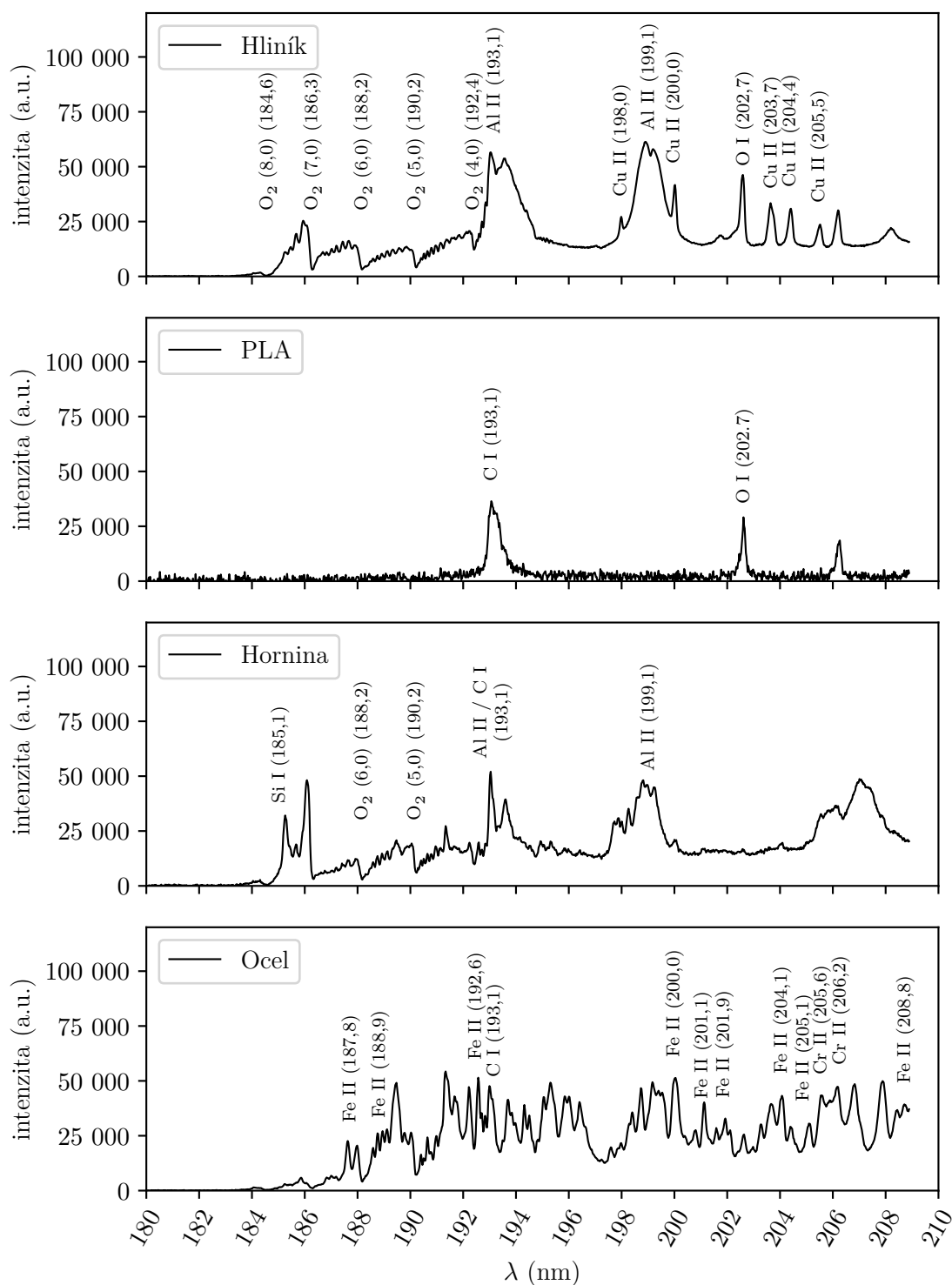
<sup>1</sup>Při větším pohybu difrakční mřížkou bylo možné detekovat spektrální čáry i nad 210 nm, vzhledem ke geometrii difrakční mřížky však v této oblasti nebylo možné zaostřit na zobrazovaný rozsah vlnových délek kvůli nakloněné ohniskové rovině vzhledem k rovině senzoru. Tento problém by bylo možné vyřešit možností justáže náklonu kamery.





**Obrázek 4.19:** Testovací prototyp je připojen k interakční komoře systému Discovery na Ústavu fyzikálního inženýrství.

#### 4.5. TESTOVÁNÍ PROTOTYPU



**Obrázek 4.20:** Naměřená spektra čtyř vzorků – hliníková slitina, polymer PLA (polylaktid, kyselina polymléčná), neznámá hornina a ocel s množstvím čar železa. Délka expozice kamery byla 800 ms, energie laserového pulzu v rozsahu 50 mJ až 80 mJ. Kamera nebyla časovaná, ve spektru je tedy obsaženo i pozadí z počátku života plazmatu. Šířka štěrbinu byla zhruba 80 μm.

# Závěr

Tato diplomová práce se zabývala návrhem VUV spektrometru pro metodu spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS). V rámci práce bylo vyhodnoceno uspořádání spektrometru s konkávní difrakční mřížkou jako optimální a byla vybrána vhodná komerčně dostupná konkávní difrakční mřížka od firmy Zeiss, která má doporučený rozsah vlnových délek pro oblast VUV od 140 nm do 200 nm. Na základě provedené rešerše vhodných kamer, zahrnující komunikaci s výrobcí, byla vybrána pro navrhovaný spektrometr kamera Dhyana 400BSI v3 od firmy Tucsen. Jako součást optického návrhu byl navržen sběr světelného záření pomocí odrazného elipsoidního zrcadla.

Pro ověření návrhu byl zkonstruován prototyp používající pro sběr záření dvojici komerčně dostupných mimoosových parabolických zrcadel a využívající dvě rovinná zrcadla zalamující optickou osu pro kompaktnost systému. V programu Autodesk Inventor byla vytvořena optomechanická konstrukce umožňující justáž a zajišťující těsnost vnitřního prostoru, která zabraňuje úniku inertního plynu. Prototyp byl navržen pro připojení k interakční komoře systému Discovery v laboratoři laserové spektroskopie na Ústavu fyzikálního inženýrství, kde byl následně otestován.

Navržený prototyp byl vyroben metodou 3D tisku z materiálů PETG a PLA, sestaven a otestován po připojení k systému Discovery. V rámci testu se podařilo ověřit funkčnost spektrometru v oblasti vlnových délek od 185 nm až 210 nm na vzorcích hliníku, polymeru PLA, hornině a oceli. Přestože byl vnitřní prostor plněn argonem, nepodařilo se významně snížit omezení spektrálního rozsahu dané absorpcí molekulárního kyslíku. Byly detekovány spektrální čáry prvků Al, C, O, Fe, Cu a Cr společně s molekulovým absorpčním spektrem kyslíku. Rozlišení bylo určeno přibližně jako 0,1 nm.

Výhodou použité metody 3D tisku pro výrobu prototypu byla velká časová flexibilita. Nedostatkem metody 3D tisku je však především nemožnost vytvoření potřebného vakua ve vnitřním prostoru spektrometru z důvodu propustnosti stěn. Tato práce tak může sloužit jako základ pro budoucí konstrukci spektrometru z kovových materiálů vyráběného konvenčními strojními postupy určeného do prostředí vakua, které by umožnilo využít celého rozsahu navrhovaného optického uspořádání od 150 nm do 200 nm. Pro detekci v tomto rozsahu by budoucí návrh zahrnoval použití kamery Dhyana 400BSI v3 s krycím sklem senzoru  $MgF_2$  namísto křemenného skla, které bylo v zapůjčené verzi kamery, což bylo společně s absorpcí kyslíku limitem pro detekci kratších vlnových délek v případě prototypu. Budoucí návrh by také využíval pro sběr světla elipsoidního zrcadla namísto dvojice mimoosových parabol, což by snížilo počet odrazných ploch ve prospěch vyšší citlivosti spektrometru.

# Literatura

- [1] ANZANO, Jesús; LASHERAS, Roberto-Jesús; BONILLA, Beatriz; CASAS, Justiano. Classification of Polymers by Determining of C1:C2:CN:H:N:O Ratios by Laser-Induced Plasma Spectroscopy (LIPS). *Polymer Testing* [online]. 2008, roč. 27, č. 6, s. 705–710 [cit. 2023-02-12]. ISSN 01429418. Dostupné z DOI: 10.1016/j.polymeresting.2008.05.012.
- [2] NOLL, Reinhard. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 2012th edition. Berlin Heidelberg : Springer, 2012. ISBN 978-3-642-20667-2 [556 s.].
- [3] CREMERS, David A.; RADZIEMSKI, Leon J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 2nd edition. Chichester : Wiley, 2013. ISBN 978-1-119-97112-2 [432 s.].
- [4] MIZIOLEK, Andrzej W.; PALLESCHI, Vincenzo; SCHECHTER, Israel. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* [online]. Cambridge : Cambridge University Press, 2006 [cit. 2023-10-13]. ISBN 978-0-521-85274-6. Dostupné z DOI: 10.1017/CBO9780511541261.
- [5] PEDARNIG, Johannes D.; TRAUTNER, Stefan; GRÜNBERGER, Stefan; GIANNAKARIS, Nikolaos; ESCHLBÖCK-FUCHS, Simon et al. Review of Element Analysis of Industrial Materials by In-Line Laser—Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Applied Sciences* [online]. 2021, roč. 11, č. 19, s. 9274 [cit. 2023-05-22]. ISSN 2076-3417. Dostupné z DOI: 10.3390/app11199274.
- [6] ŠINDELÁŘOVÁ, Anna; POŘÍZKA, Pavel; MODLITBOVÁ, Pavlína; VRLÍKOVÁ, Lucie; KISS, Kateřina et al. Methodology for the Implementation of Internal Standard to Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Analysis of Soft Tissues. *Sensors* [online]. 2021, roč. 21, č. 3, s. 900 [cit. 2024-01-26]. ISSN 1424-8220. Dostupné z DOI: 10.3390/s21030900.
- [7] HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. *Fyzika*. 2. přeprac. vydání. Brno : VUTIUM, 2019. ISBN 978-80-214-4123-1.
- [8] COWAN, Robert D. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. First Edition. Berkeley : University of California Press, 1981. ISBN 978-0-520-03821-9 [650 s.].
- [9] GRIFFITHS, David J.; SCHROETER, Darrell F. *Introduction to Quantum Mechanics*. 3rd edition. Cambridge : Cambridge University Press, 2018. ISBN 978-1-107-18963-8 [508 s.].
- [10] SINGH, Jagdish P.; THAKUR, Surya N. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 2. vyd. San Diego : Elsevier Science & Technology, 2020. ISBN 978-0-12-818829-3. Dostupné z DOI: 10.1016/C2018-0-03938-9.
- [11] GROTRIAN, W. *Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit Ein, Zwei und Drei Valenzelektronen: Zweiter Teil*. Softcover reprint of the original 1st ed. 1928. Ed. BORN, M.; FRANCK, J. Berlin : Springer, 1928. ISBN 978-3-642-88886-1 [180 s.].

- [12] KUBITZA, Simon. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the Vacuum-Ultraviolet Wavelength Regime for the Application in Planetary Exploration* [online]. 2021. [cit. 2023-10-16]. Dostupné z DOI: 10.18452/22543. Doctoral Thesis. Humboldt-Universität zu Berlin.
- [13] LYMAN, Theodore. The Spectrum of Hydrogen in the Region of Extremely Short Wave-Length. *Memoirs of the American Academy of Arts and Sciences* [online]. 1906, roč. 13, č. 3, s. 125–146 [cit. 2024-01-30]. ISSN 0096-6134. Dostupné z DOI: 10.2307/25058084.
- [14] KRAMIDA, A.; OLSEN, K.; RALCHENKO, Yu. *NIST: Atomic Spectra Database Lines Form* [online]. [cit. 2024-04-29]. Dostupné z: [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html).
- [15] SALEH, Bahaa E. A.; TEICH, Malvin Carl. *Základy fotoniky, svazek 3*. Praha : Matfyzpress, 1995. ISBN 978-80-85863-05-5.
- [16] JASIK, Juraj; HEITZ, Johannes; PEDARNIG, Johannes D.; VEIS, Pavel. Vacuum Ultraviolet Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Analysis of Polymers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2009, roč. 64, č. 10, s. 1128–1134 [cit. 2023-10-16]. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2009.07.013.
- [17] SALEH, Bahaa E. A.; TEICH, Malvin Carl. *Základy fotoniky, svazek 1*. Praha : Matfyzpress, 1994. ISBN 978-80-85863-01-7.
- [18] GRIEM, Hans R. *Principles of Plasma Spectroscopy* [online]. Cambridge : Cambridge University Press, 1997 [cit. 2024-01-27]. Cambridge Monographs on Plasma Physics. ISBN 978-0-521-61941-7. Dostupné z DOI: 10.1017/CB09780511524578.
- [19] HAHN, David W.; OMENETTO, Nicolás. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma—Particle Interactions: Still-Challenging Issues within the Analytical Plasma Community. *Applied Spectroscopy* [online]. 2010, roč. 64, č. 12, 335A–336A [cit. 2024-01-30]. ISSN 0003-7028. Dostupné z DOI: 10.1366/000370210793561691.
- [20] KRAMIDA, A.; OLSEN, K.; RALCHENKO, Yu. *NIST LIBS Database* [online]. National Institute of Standards a Technology. [cit. 2024-02-24]. Dostupné z: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/lib-form.html>.
- [21] KRAMIDA, A.; OLSEN, K.; RALCHENKO, Yu. *NIST: Atomic Spectra Database - Spectral Lines Help File* [online]. National Institute of Standards a Technology. [cit. 2024-02-28]. Dostupné z: [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/Html/lineshelp.html#LINES\\_INP\\_SAHA\\_PLOT](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/Html/lineshelp.html#LINES_INP_SAHA_PLOT).
- [22] SCHROEDER, W. W.; VAN NIEKERK, J. J.; DICKS, L.; STRASHEIM, A.; PIEPEN, H. v. d. A New Electronic Time Resolution System for Direct Reading Spectrometers and Some Applications in the Diagnosis of Spark and Laser Radiations. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 1971, roč. 26, č. 6, s. 331–340 [cit. 2024-02-29]. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/0584-8547(71)80031-9.
- [23] *Handheld LIBS Spectrometer | Laser Induced Breakdown | Vulcan+ | Hitachi High-Tech* [online]. Hitachi High Tech Analytical Science. [cit. 2024-03-04]. Dostupné z: <https://hha.hitachi-hightech.com/en/product-range/products/handheld-xrf-lib-analyzers/handheld-lib-analyzers>.

## LITERATURA

- [24] MARS.NASA.GOV. *SuperCam for Scientists - NASA* [online]. [cit. 2024-02-29]. Dostupné z: <https://mars.nasa.gov/mars2020/spacecraft/instruments/supercam/for-scientists/>.
- [25] *Handheld LIBS | KT-100S | Rigaku Global Website* [online]. [cit. 2024-03-04]. Dostupné z: <https://www.rigaku.com/de/node/2718>.
- [26] *LIBS, Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Thermo Fisher - CZ* [online]. [cit. 2024-03-04]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/uk/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/portable-analysis-material-id/industrial-elemental-radiation-solutions/how-does-libs-work.html>.
- [27] NOLL, Reinhard; FRICKE-BEGEMANN, Cord; CONNEMANN, Sven; MEINHARDT, Christoph; STURM, Volker. LIBS Analyses for Industrial Applications – an Overview of Developments from 2014 to 2018. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. 2018, roč. 33, č. 6, s. 945–956 [cit. 2024-03-04]. Dostupné z DOI: 10.1039/C8JA00076J.
- [28] SENESI, Giorgio S.; HARMON, Russell S.; HARK, Richard R. Chapter 23 - Field-portable and Handheld LIBS. In: SINGH, Jagdish P.; THAKUR, Surya N. (ed.). *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Second Edition)* [online]. Amsterdam : Elsevier, 2020, s. 537–560 [cit. 2024-03-04]. ISBN 978-0-12-818829-3. Dostupné z DOI: 10.1016/B978-0-12-818829-3.00023-X.
- [29] RAKOVSKÝ, Jozef; MUSSET, Olivier; BUONCRISTIANI, JeanFrançois; BICHET, Vincent; MONNA, Fabrice et al. Testing a Portable Laser-Induced Breakdown Spectroscopy System on Geological Samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2012, roč. 74–75, s. 57–65 [cit. 2024-03-04]. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2012.07.018.
- [30] WIENS, R. C.; MAURICE, S.; LASUE, J.; FORNI, O.; ANDERSON, R. B. et al. Pre-Flight Calibration and Initial Data Processing for the ChemCam Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Instrument on the Mars Science Laboratory Rover. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2013, roč. 82, s. 1–27 [cit. 2024-02-29]. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2013.02.003.
- [31] MARS.NASA.GOV. *ChemCam for Scientists | ChemCam* [online]. NASA Mars Exploration. [cit. 2024-02-29]. Dostupné z: <https://mars.nasa.gov/msl/spacecraft/instruments/chemcam/for-scientists>.
- [32] RAJASEKHAR, R. P.; DAGAR, Aditya K.; NAGORI, Rohit; BHIRAVARASU, Sriram Saran; OJHA, Satya P. et al. Comprehensive Analysis of Chandrayaan-3 Landing Site Region Focussing on Morphology, Hydration and Gravity Anomalies. *Icarus* [online]. 2024, roč. 415, s. 116074 [cit. 2024-04-09]. ISSN 0019-1035. Dostupné z DOI: 10.1016/j.icarus.2024.116074.
- [33] GROSS, Herbert (ed.). *Handbook of Optical Systems, Volume 1: Fundamentals of Technical Optics*. 1st ed. Weinheim : Wiley-VCH, 2005. ISBN 978-3-527-40377-6 [848 s.].

- [34] *What are the light sources in VUV?* [online]. [cit. 2024-04-19]. Dostupné z: <https://www.horiba.com/aut/scientific/technologies/vacuum-ultra-violet-spectroscopy/light-sources-in-vuv/>.
- [35] *MgF2 Window Deuterium / McPherson* [online]. [cit. 2024-04-19]. Dostupné z: <https://mcpersoninc.com/lightsources/model632.html>.
- [36] VEIS, Pavel; MARÍN-ROLDÁN, Alicia; KRIŠTOF, Jaroslav. Simultaneous Vacuum UV and Broadband UV–NIR Plasma Spectroscopy to Improve the LIBS Analysis of Light Elements. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. 2018, roč. 27, č. 9, s. 095001 [cit. 2023-10-18]. ISSN 0963-0252. Dostupné z DOI: 10.1088/1361-6595/aad668.
- [37] KUBITZA, Simon; SCHRÖDER, Susanne; DIETZ, Enrico; FROHMANN, Sven; HANSEN, Peder Bagge et al. Detecting Sulfur on the Moon: The Potential of Vacuum Ultraviolet Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2020, roč. 174, s. 105990 [cit. 2023-10-16]. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2020.105990.
- [38] RADZIEMSKI, Leon; CREMERS, D.; BENELLI, K.; KHOO, C.; HARRIS, R. LIBS-based Detection of As, Br, C, Cl, P, And S in the VUV Spectral Region in a Mars Atmosphere. In: 2005.
- [39] ANDREWS, David G. *An Introduction to Atmospheric Physics*. 2nd edition. Cambridge : Cambridge University Press, 2010. ISBN 978-0-521-69318-9 [248 s.].
- [40] BRASSEUR, Guy P.; SOLOMON, Susan. *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*. 3rd edition. New York : Springer, 2005. Atmospheric and Oceanographic Sciences Library. ISBN 978-1-4020-3284-4 [658 s.].
- [41] *eSource Optics Tutorial* [online]. [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: <https://www.esourceoptics.com/optics.html>.
- [42] MOORE, Christopher Samuel; HENNESSY, John; JEWELL, April D.; NIKZAD, Shouleh; FRANCE, Kevin. Recent Developments and Results of New Ultraviolet Reflective Mirror Coatings. In: *Space Telescopes and Instrumentation 2014: Ultraviolet to Gamma Ray* [online]. SPIE, 2014, sv. 9144, s. 1367–1377 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z DOI: 10.1117/12.2057272.
- [43] THIELSCH, Roland. Optical Coatings for the DUV / VUV. In: KAISER, Norbert; PULKER, Hans K. (ed.). *Optical Interference Coatings* [online]. Berlin, Heidelberg : Springer, 2003, s. 257–279 [cit. 2024-05-21]. ISBN 978-3-540-36386-6. Dostupné z DOI: 10.1007/978-3-540-36386-6\_11.
- [44] *Lenses & Mirrors - Lithography Principles* [online]. ASML. [cit. 2024-05-21]. Dostupné z: <https://www.asml.com/en/technology/lithography-principles/lenses-and-mirrors>.
- [45] EFFENBERGER, Andrew J.; SCOTT, Jill R. Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra. *Sensors* [online]. 2010, roč. 10, č. 5, s. 4907–4925 [cit. 2024-05-22]. ISSN 1424-8220. Dostupné z DOI: 10.3390/s100504907.

## LITERATURA

- [46] NOVOTNÝ, J.; BRADA, M.; PETRILAK, M.; PROCHAZKA, D.; NOVOTNÝ, K. et al. A Versatile Interaction Chamber for Laser-Based Spectroscopic Applications, with the Emphasis on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2014, roč. 101, s. 149–154 [cit. 2024-02-21]. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2014.08.004.
- [47] SMITH, Warren J. *Modern Optical Engineering: The Design of Optical Systems*. 4th ed. New York : McGraw Hill, 2008. ISBN 978-0-07-147687-4.
- [48] SCHRÖDER, Gottfried. *Technická Optika*. Přel. BERGER, Zdeněk. Praha : SNTL, 1981.
- [49] JAMES, John. *Spectrograph Design Fundamentals* [online]. Cambridge : Cambridge University Press, 2007 [cit. 2021-10-29]. ISBN 978-0-521-86463-3. Dostupné z DOI: 10.1017/CB09780511534799.
- [50] GROSS, Herbert; ZÜGGE, Hannfried; PESCHKA, Martin; BLECHINGER, Fritz (ed.). *Handbook of Optical Systems, Volume 3: Aberration Theory and Correction of Optical Systems*. 1st ed. Weinheim : Wiley-VCH, 2007. ISBN 978-3-527-40379-0 [780 s.].
- [51] HECHT, Eugene. *Optics*. Fifth edition, global edition. Boston : Pearson Education Limited, 2017. ISBN 978-1-292-09693-3.
- [52] PALMER, Christopher. *Diffraction Grating Handbook*. 8th edition. New York : MKS Instruments, 2020. Dostupné také z: [https://www.newport.com/mam/celum/celum\\_assets/np/resources/MKS\\_Diffraction\\_Grating\\_Handbook.pdf](https://www.newport.com/mam/celum/celum_assets/np/resources/MKS_Diffraction_Grating_Handbook.pdf).
- [53] SHAFER, Arthur B.; MEGILL, Lawrence R.; DROPPLEMAN, LeAnn. Optimization of the Czerny–Turner Spectrometer. *JOSA* [online]. 1964, roč. 54, č. 7, s. 879–887 [cit. 2023-08-16]. Dostupné z DOI: 10.1364/JOSA.54.000879.
- [54] *How Is An Image Made?* [online]. Teledyne Photometrics. [cit. 2024-05-30]. Dostupné z: <https://www.photometrics.com/learn/camera-basics/how-is-an-image-made>.
- [55] *Types Of Camera Sensor* [online]. Teledyne Photometrics. [cit. 2024-05-30]. Dostupné z: <https://www.photometrics.com/learn/camera-basics/types-of-camera-sensor>.
- [56] *[Sensor Type] What Is Different between FSI sCMOS and BSI sCMOS?* [online]. <https://www.tucsen.com/>. [cit. 2024-05-30]. Dostupné z: <https://tucsen.com/443/learning/demystifying-specifications-sensor-model/>.
- [57] *Back-Illuminated Structure | Technology* [online]. Sony Semiconductor Solutions Group. [cit. 2024-05-30]. Dostupné z: <https://www.sony-semicon.com/en/technology/is/back-illuminated.html>.
- [58] *Rolling Shutter, Global Shutter – Two Principles of Exposure | Baumer USA* [online]. [cit. 2024-05-30]. Dostupné z: <https://www.baumer.com/us/en/service-support/technical-information-industrial-cameras/rolling-shutter-global-shutter-two-principles-of-exposure-/a/rolling-shutter-global-shutter>.



- [59] *Global Reset Release* [online]. [cit. 2024-05-30]. Dostupné z: <https://www.svs-vistek.com/en/knowledgebase/svs-about-machine-vision.php?p=global-reset-release-515>.
- [60] *Rolling vs Global Shutter - White Papers* [online]. Teledyne Photometrics. [cit. 2024-05-30]. Dostupné z: <https://www.photometrics.com/learn/white-papers/rolling-vs-global-shutter>.
- [61] *Camera Basics - Learn* [online]. Teledyne Photometrics. [cit. 2024-05-30]. Dostupné z: <https://www.photometrics.com/learn/camera-basics>.
- [62] *H20-UVL* [online]. [cit. 2024-05-21]. Dostupné z: <https://www.horiba.com/cze/scientific/products/detail/action/show/Product/h20-uvl-1-1845/>.
- [63] *H30-UVL* [online]. [cit. 2024-05-21]. Dostupné z: <https://www.horiba.com/cze/scientific/products/detail/action/show/Product/h30-uvl-1-1846/>.
- [64] *Monochromators for Vacuum UV and Deep Ultraviolet | McPherson* [online]. [cit. 2024-05-21]. Dostupné z: <https://mcpersoninc.com/spectrometers/vuvuvvis/vuvuvvis.html>.
- [65] *Spectrometers Listing - Resonance Ltd* [online]. [cit. 2024-05-21]. Dostupné z: [https://resonance.on.ca/spectrometers\\_listing.htm](https://resonance.on.ca/spectrometers_listing.htm).
- [66] *VUV/UV VS7550 Spectrograph - Resonance Ltd* [online]. [cit. 2024-05-21]. Dostupné z: <https://resonance.on.ca/vs7550%20vuv%20uv.htm>.
- [67] *VS150CT Spectrograph - Resonance Ltd* [online]. [cit. 2024-05-21]. Dostupné z: <https://resonance.on.ca/vs150ct.htm>.
- [68] *Off-Axis Mirrors | Edmund Optics* [online]. [cit. 2024-05-21]. Dostupné z: <https://www.edmundoptics.com/c/off-axis-mirrors/1198/>.
- [69] *VUV Deep Ultraviolet Spectrometer | McPherson* [online]. [cit. 2024-05-21]. Dostupné z: <https://mcpersoninc.com/spectrometers/vuvuvvis/model1234302.html>.
- [70] *easyLIGHT VUV | HP Spectroscopy* [online]. hpspectroscopy. [cit. 2024-05-21]. Dostupné z: <https://www.hp-spectroscopy.com/easy-light-vuv>.
- [71] *VM200 Monochromator Spectrometer - Resonance Ltd* [online]. [cit. 2024-05-21]. Dostupné z: <https://resonance.on.ca/vm200.htm>.
- [72] *Precision Spherical Ultraviolet (UV) Mirrors | Edmund Optics* [online]. [cit. 2024-05-30]. Dostupné z: <https://www.edmundoptics.com/f/precision-spherical-ultraviolet-uv-mirrors/39952/>.
- [73] *maxCAM | HP Spectroscopy* [online]. hpspectroscopy. [cit. 2024-05-29]. Dostupné z: <https://www.hp-spectroscopy.com/maxcam>.
- [74] *Syncerity VUV* [online]. [cit. 2024-05-29]. Dostupné z: <https://www.horiba.com/cze/scientific/products/detail/action/show/Product/syncerity-vuv-799/>.
- [75] *Greateyes - Cameras* [online]. [cit. 2024-05-29]. Dostupné z: [https://www.greateyes.de/en/cameras.html?mCtrl=Model&mOp=View&m\\_Products%5BmodelId%5D=30&origin=series](https://www.greateyes.de/en/cameras.html?mCtrl=Model&mOp=View&m_Products%5BmodelId%5D=30&origin=series).

## LITERATURA

- [76] *Newton SO CCD - Andor* [online]. Oxford Instruments. [cit. 2024-05-29]. Dostupné z: <https://andor.oxinst.com/products/high-energy-detection/newton-so>.
- [77] *ICOMS 160* [online]. Photek. [cit. 2024-05-29]. Dostupné z: <https://www.photek.com/icoms-160/>.
- [78] *X-Ray, High Energy, Direct, Indirect, CCD, CMOS, Plasma, Imaging, Fluorescence* [online]. [cit. 2024-05-29]. Dostupné z: <https://www.raptorphotonics.com/products/eagle-xo/>.
- [79] *Dhyana 9KTDI* [online]. <https://www.tucsen.com/>. [cit. 2024-05-29]. Dostupné z: <https://tucsen.com:443/dhyana-9ktdi-product/>.
- [80] *Dhyana 4040BSI* [online]. <https://www.tucsen.com/>. [cit. 2024-05-29]. Dostupné z: <https://tucsen.com:443/dhyana-4040-bsi-product/>.
- [81] *Dhyana 400BSI V3* [online]. <https://www.tucsen.com/>. [cit. 2024-05-29]. Dostupné z: <https://tucsen.com:443/scmos-dhyana-400bsi-v3-product/>.
- [82] *PIXIS* [online]. Teledyne Princeton Instruments. [cit. 2024-05-29]. Dostupné z: <https://www.princetoninstruments.com/products/pixis-family/pixis>.
- [83] *PIXIS XO* [online]. Teledyne Princeton Instruments. [cit. 2024-05-29]. Dostupné z: <https://www.princetoninstruments.com/products/pixis-family/pixis-xo>.
- [84] *SOPHIA XO* [online]. Teledyne Princeton Instruments. [cit. 2024-05-29]. Dostupné z: <https://www.princetoninstruments.com/products/sophia-family/sophia-xo>.
- [85] *Precision Ultraviolet Mirrors / Edmund Optics* [online]. [cit. 2024-05-13]. Dostupné z: <https://www.edmundoptics.com/f/precision-ultraviolet-mirrors/13325/>.
- [86] KRUPENIE, Paul H. The Spectrum of Molecular Oxygen. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* [online]. 1972, roč. 1, č. 2, s. 423–534 [cit. 2024-05-29]. ISSN 0047-2689. Dostupné z DOI: 10.1063/1.3253101.

## Seznam použitých zkratek a symbolů

A/D	Analogově-digitální (převodník)
AES	Atomová emisní spektroskopie
AOI	Úhel dopadu ( <i>Angle of incidence</i> )
$A_{ij}(\nu)$	Pravděpodobnost přechodu
BI	<i>Back-illuminated</i>
BSI	<i>Back-side illuminated CMOS</i>
CCD	<i>Charge-coupled device</i>
CMOS	<i>Complementary Metal–Oxide–Semiconductor</i>
$c$	Rychlost světla ve vakuu ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
DUV	Hluboká ultrafialová oblast spektra ( <i>Deep ultraviolet</i> )
$D$	Úhlová disperze ( $\text{rad}\cdot\text{nm}^{-1}$ , $^\circ\cdot\text{nm}^{-1}$ )
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
EUV	Extrémní ultrafialová oblast spektra ( <i>Extreme ultraviolet</i> )
$e$	Elementární náboj (C)
$E$	Energie (J, eV)
FDM	<i>Fused deposition modeling</i>
FWHM	Šířka čáry v polovině maxima ( <i>Full width at half maximum</i> )
$f/\#$	Světelnost (clonové číslo)
$g_i(\nu)$	Statistická váha
$g$	Mřížkový parametr (m)
$G$	Hustota vrypů ( $\text{mm}^{-1}$ )
$h$	Planckova konstanta ( $\text{J}\cdot\text{s}$ )
$\hbar$	Planckova redukováná konstanta ( $\text{J}\cdot\text{s}$ )
ICCD	<i>Intensified CCD</i>
ICMOS	<i>Intensified CMOS</i>
$I_{ij}(\nu)$	Intenzita čáry (integrovaná)
$\vec{J}$	Celkový moment hybnosti elektronů v atomu ( $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\vec{j}$	Moment hybnosti elektronu ( $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\vec{J}_{jj}$	Moment hybnosti ( $jj$ vazba) ( $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\vec{J}_{LS}$	Moment hybnosti ( $LS$ vazba) ( $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )
$k_B$	Boltzmannova konstanta ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$k_a$	Absorpční koeficient ( $\text{cm}^{-1}$ )
$2K$	Úhel deviace ( $^\circ$ )
LIBS	Spektroskopie laserem buzeného plazmatu ( <i>Laser-induced breakdown spectroscopy</i> )
LIPS	<i>Laser-induced plasma spectroscopy</i>
LOD	Limit detekce ( <i>Limit of detection</i> )
LTE	Lokální termodynamická rovnováha ( <i>Local thermodynamic equilibrium</i> )
$l$	Orbitální kvantové číslo
$\vec{\ell}$	Orbitální moment hybnosti elektronu ( $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\ell_z$	Průmět orbitálního momentu hybnosti elektronu ( $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )
$L$	Dobré kvantové číslo (orbitální)
$\vec{L}$	Moment hybnosti elektronů v atomu ( $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

MCP	<i>Microchannel plate</i>
$m$	Difrakční řád
$m_e$	Hmotnost elektronu (kg)
$m_l$	Magnetické orbitální kvantové číslo
$m_s$	Magnetické spinové kvantové číslo
$M$	Dobré kvantové číslo (magnetické)
$M_L$	Dobré kvantové číslo (magnetické orbitální)
$M_S$	Dobré kvantové číslo (magnetické spinové)
NASA	Národní úřad pro letectví a vesmír ( <i>National Aeronautics and Space Administration</i> )
NIST	Národní institut standardů a technologie ( <i>National Institute of Standards and Technology</i> )
NIR	Blízká infračervená oblast spektra ( <i>Near infrared</i> )
$n_e$	Elektronová hustota ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n^z$	Hustota počtu částic prvku s ionizací $z$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
NA	Numerická apertura
$n$	Energetická hladina atomu (Bohrův model); hlavní kvantové číslo
$n_0, n_1$	index lomu
$N$	počet vrypů na difrakční mřížce
$\mathbb{N}$	Přirozená čísla
$\mathbb{N}_0$	Přirozená čísla včetně nuly
OES	Optická emisní spektroskopie
$P$	Lineární disperze ( $\text{nm}\cdot\text{mm}^{-1}$ )
QE	Kvantová účinnost ( <i>Quantum efficiency</i> )
$r'$	Efektivní ohnisková délka spektrometru (mm)
$r$	Vzdálenost fokusačního členu od štěrbin (mm)
$R$	Rozlišovací výkon
$R_{\text{Ai}}$	Poloměr Airyho disku (m)
$R_\infty$	Rydbergova konstanta ( $\text{m}^{-1}$ )
$R_1$	Poloměr křivosti kolimačního zrcadla
$R_2$	Poloměr křivosti fokusačního zrcadla
$\vec{s}$	Spinový moment hybnosti elektronu ( $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )
$s$	Atomy prvku s ionizací $z$
$S$	Dobré kvantové číslo (spinové)
TE	Polarizace TE ( <i>Transverse electric</i> )
TM	Polarizace TM ( <i>Transverse magnetic</i> )
$T$	Termodynamická teplota (K)
$T(\lambda, d)$	Propustnost (Transmisivita)
UV	Ultrafialová oblast ( <i>Ultraviolet</i> )
$U(T)$	Partiční funkce
VUV	Vakuová ultrafialová oblast ( <i>Vacuum ultraviolet</i> )
VIS	Viditelná oblast spektra ( <i>Visible spectrum</i> )
$w$	Koeficient Starkova rozšíření
$W$	Šířka difrakční mřížky / šířka svazku na difrakční mřížce (mm)
XRF	Rentgenová fluorescence ( <i>X-ray fluorescence</i> )
$z$	Stupeň ionizace prvku
$Z$	Počet elektronů v atomu

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$\alpha$	Úhel dopadu na mřížku ( $^{\circ}$ )
$\beta$	Úhel odklonu od mřížky ( $^{\circ}$ )
$\gamma$	Úhel svazku (polovina vrcholového úhlu kuželu) ( $^{\circ}$ )
$\Gamma(\nu)$	Funkce tvaru čáry ( $\text{Hz}^{-1}$ )
$\Gamma_{\text{L}}(\nu)$	Funkce tvaru čáry s lorentzovským profilem ( $\text{Hz}^{-1}$ )
$\Gamma_{\text{L,Stark}}(\nu)$	Funkce tvaru čáry srážkového/Starkova rozšíření ( $\text{Hz}^{-1}$ )
$\Gamma_{\text{G,Doppler}}(\nu)$	Funkce tvaru čáry dopplerovského rozšíření ( $\text{Hz}^{-1}$ )
$\Gamma_{\text{Voigt}}(\nu)$	Funkce tvaru čáry Voigtova profilu ( $\text{Hz}^{-1}$ )
$\Delta\nu$	Šířka čáry (ve frekvenci) ( $\text{s}^{-1}$ )
$\Delta\lambda$	Šířka čáry (ve vlnové délce) (m)
$\varepsilon$	Úhel odklonu roviny dopadu ( $^{\circ}$ )
$\varepsilon_0$	Permitivita vakua ( $\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$ )
$\eta$	Účinnost
$\theta_1$	Úhel dopadu a odklonu na kolimačním zrcadle ( $^{\circ}$ )
$\theta_2$	Úhel dopadu a odklonu na fokusačním zrcadle ( $^{\circ}$ )
$\theta_{\text{B}}$	Úhel vrypů (blejzované) difrakční mřížky ( $^{\circ}$ )
$\lambda$	Vlnová délka světla (m, nm)
$\lambda_{\text{B}}$	Odlesková vlnová délka (nm)
$\nu$	Frekvence ( $\text{s}^{-1}$ , Hz)
$\sigma_E$	Střední kvadratická šířka energie (J·s)
$\sigma_t$	Střední kvadratická šířka času (J·s)
$\sigma_a$	Účinný průřez absorpce ( $\text{cm}^{-3}$ )
$\tilde{\sigma}$	Vlnové číslo ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\tau$	Doba života energetické hladiny (s)
$\varphi$	Úhel mezi paprskem a optickou osou (rad)
$\phi$	Skenovací úhel ( $^{\circ}$ )
$\Phi$	Úhel odklonu roviny detektoru ( $^{\circ}$ )
$\Omega$	Prostorový úhel (sr)