



Univerzita Komenského v Bratislave  
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky



**Jozef Plavčan**

**Autoreferát dizertačnej práce**

**Štúdium vplyvu parametrov plazmy na presnosť automatizovanej  
kvantitatívnej prvkovej analýzy pomocou bezkalibračnej metódy laserom  
indukovanej iskrovej spektroskopie**

**na získanie akademického titulu philosophiae doctor**

**v odbore doktorandského štúdia: 4.1.4 Kvantová elektronika a optika**

**Bratislava 2013**

**Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia na Katedre experimentálnej fyziky**

**Predkladateľ:**           **Mgr. Jozef Plavčan**  
Katedra experimentálnej fyziky  
Mlynská dolina F2  
842 48 Bratislava

**Školiteľ:**               **prof. Dr. Pavel Veis, CSc.**  
Katedra experimentálnej fyziky  
Mlynská dolina F2  
842 48 Bratislava

**Oponenti:**               .....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

(meno a priezvisko oponenta s uvedením jeho titulov a hodností a názov ustanovizne, s ktorou je oponent v pracovnom pomere)

**Obhajoba dizertačnej práce sa koná ..... o ..... h**  
**pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce v odbore doktorandského štúdia vymenovanou**  
**predsedom odborovej komisie .....**  
(uviesť dátum vymenovania)

#### **4.1.4 Kvantová elektronika a optika**

**na Univerzite Komenského, Fakulte matematiky, fyziky a informatiky**

**Predseda odborovej komisie:**

.....

## **Abstrakt**

Cieľom tejto práce je prezentácia automatizovanej metódy bezkalibračnej laserom indukovanej iskrovej spektroskopie, štúdium fyzikálnych vlastností plazmy v závislosti od rôznych meniacich sa parametrov a sledovanie vplyvu zmeny teploty a hustoty elektrónov v plazme na výslednú presnosť kvantitatívnej prvkovej analýzy. V prvej časti sa práca venuje teórii atómovej emisnej spektroskopii. Výpočtu teploty elektrónov, hustoty elektrónov a kvantitatívnemu výpočtu relatívneho prvkového zloženia emitujúcej plazmy. V krátkosti je popísaná experimentálna aparátúra. Ďalej je v práci odprezentovaný program na automatické vyhodnocovanie nameraných spektier. Záverom výsledky analýzy nerastných materiálov, meteoritov a zliatin kovov vynesené do grafov, dobre ilustrujú ciele tejto práce.

## **Úvod**

Laserom indukovaná iskrová spektroskopia (LIBS) alebo aj laserom indukovaná plazma (LIP) je metóda, ktorá sa používa na určenie zloženia skúmanej vzorky. Existuje veľa metód, ktoré sú schopné určiť zloženie vzorky ako napríklad optická emisná spektroskopia indukčne viazanej plazmy (OES ICP) alebo hmotnostná spektroskopia indukčne viazanej plazmy (MS ICP), analýzy založené na XRF, NMR alebo EPR, chemické analýzy atď. Niektoré z týchto metód používajú žiarenie emitované plazmou, ktorá obsahuje prvky skúmanej vzorky. Napríklad v prípade populárnej metódy OES ICP je plazma vygenerovaná a udržiavaná energiou z mikrovlnného zdroja ktorý generuje magnetické pole. Jedná sa o veľmi čistý zdroj plazmy, keďže nedochádza ku kontaminácii plazmy prvkami katódy alebo anódy. Plazma je vygenerovaná v plyne obsahujúcom atómy skúmanej vzorky, tieto atómy sú vygenerovanou plazmou excitované a následne pri spontánnej deexcitácii vyžarujú spektrum charakteristické pre dané prvky. Toto spektrum je snímané spektrometrom a jednotlivé spektrálne čiary je možné identifikovať.

Metóda LIBS na generovanie plazmy nepoužíva mikrovlnný výboj, ale laserový pulz s veľkou energiou. Takýto pulz je generovaný v impulznom lasery a je fokusovaný na povrch vzorky. Na povrchu je hustota energie dostatočná na vytvorenie iskry a na generovanie voľných elektrónov. Voľné elektróny absorbujú zvyšok energie laserového pulzu opačným procesom brzdného žiarenia a vytvoria laserom indukovanú plazmu (LIP). Tento proces je doprevádzaný vytrhovaním atómov z povrchu vzorky – abláciou, čo má za následok vznik malého krátera na povrchu vzorky. Vzniknutá plazma je zložená z atómov okolitej atmosféry a prvkov ablovaných z povrchu vzorky. Tieto atómy sú plazmou v počiatkovej fáze ionizované a excitované. Plazma teda vyžaruje aj charakteristické spektrálne čiary prvkov

vytrhnutých z povrchu vzorky. Spektrálne čiary sa dajú identifikovať a zloženie plazmy, a teda aj zloženie vzorky sa dá určiť, ak predpokladáme, že ablovaný materiál je dobrým reprezentantom zloženia celej vzorky. Z tohto zároveň vyplýva, že príprava vzorky a generácia plazmy prebiehajú naraz, a teda žiadna špeciálna príprava vzorky nie je potrebná. Jednoduchosť experimentálnej aparatúry LIBS a fakt, že vzorky nevyžadujú prípravu, je veľkou výhodou v porovnaní s inými metódami analýzy prvkového zloženia. Táto metóda má aj svoje limity a obmedzenia. Predpoklad, že vygenerovaná plazma má rovnaké stochiometrické zloženie ako vzorka, môže, ale nemusí byť pravdivé a teda aj výsledok kvantitatívnej LIBS pre zloženie plazmy nemusí byť správnym výsledkom pre zloženie vzorky. Tento problém sa štandardne v LIBS komunite označuje ako „matrix effect“. Ďalším problémom môžu byť procesy prebiehajúce v plazme, ktoré môžu mať za následok zmenu intenzity emitovaných čiar a teda aj vplyv na celkový výsledok analýzy. Takýto problém vzniká napríklad pri opticky hrubej plazme, kedy fotón emitovaný zo stredu plazmy je znova absorbovaný atómom v okrajových častiach plazmy, tento efekt sa nazýva „self absorption“.

LIBS vzhľadom na cenu a možnosť analyzovať vzorky bez prípravy, má veľkú výhodu hlavne keď je príprava vzorky veľmi zložitá, alebo nie je možné vzorku pripravovať. Používanie metódy LIBS v priemysle, napríklad oceliarskom, na kontrolu kvality materiálov sa ukazuje ako veľmi vhodné vzhľadom na cenu a rýchlosť analýzy.

Existuje množstvo článkov a pár kníh o LIP a LIBS, ktoré sumarizujú doterajšie znalosti a skúsenosti s LIBS (Singh, J.P. - Thakur, S.N., 2006, Cramers, D. A. et al., 2006, Miziolek, A.W. – Palleschi, V. - I. Schechter, 2006, Lee, Y.I.- Song, K.- Sneddon, J., 2000, Radziemski, L.J. – Cremers, D.A., 1989).

### **Aktuálny stav problematiky**

Najčastejšie sa metóda CF LIBS používa na vzorky tuhého skupenstva: hliníkové zliatiny (Ciucci, A. et al., 1999, Tognoni, E. et al., 2007, Lednev, V.L. - Pershin, S.M., 2008, Herrera, K. et al., 2009a, Herrera, K. et al., 2009b, Sun, L. - Yu, H., 2009), ocelové a železné zliatiny (Tognoni, E. et al., 2007, Sun, L. - Yu, H., 2009, Herrera, K. et al., 2009b, Bulajic, D. et al., 2002), vzácne zliatiny pre šperky (Corsi, M. et al., 2001, Bel'kov, M.V. et al., 2005), medené zliatiny (Herrera, K. et al., 2009b, Burakov, V.S. et al., 2004, Colao, F. et al., 2004, Fornarini, L. et al., 2005, Pershin, S.M. et al., 2006, De Giacomo, A. et al., 2007, Aguilera, J.A. et al., 2009), archeologické medené artefakty (Colao, F. et al., 2004, Corsi, M. et al., 2005), sklá (Burakov, V.S. et al., 2004), pigmenty na románskych freskách (Borgia, I. et al., 2000), pergamenoch (Bicchieri, M. et al., 2001), pôde a kameňoch (Colao, F. et al., 2004, Sallé, B. et

al., 2006, Wang, L. - Zhang, C. - Feng, Y., 2008), meteoritoch (De Giacomo, A. et al., 2007), koraloch (Pandhija, S. - Rai, A.K., 2009), ľudských vlasoch (Corsi, M. et al., 2003).

Zloženie okolitého vzduchu bolo taktiež predmetom analýzy (Ciucci, A. et al., 1999), tak isto ako zoženie plazmovej gule vytvorenej ožiarením hliníkového terčiku vo vzduchu (Cristoforetti, G. et al., 2008). Metóda CF LIBS bola použitá aj na kvapalnú vzorku (Tognoni, E. et al., 2009), kde však bolo spektrum získané metódou ICP AES (induction coupled plasma atomic emission spectroscopy) až následne na toto spektrum bola aplikovaný algoritmus CF LIBS.

Väčšina CF LIBS analýz prebehla v štandardnej atmosfére (t.j. vzduch), iba v pár prípadoch bol použitý iný okolitý plyn a tlak hlavne z dôvodu simulovania podmienok pre merania mimo Zeme. Colao a spol. (Colao, F. et al., 2004) a Sallé a spol. (Sallé, B. et al., 2006) simulovali Marťanskú atmosféru použitím 9 mbar CO<sub>2</sub> atmosféru. V tejto publikácii zároveň testovali CF LIBS na analýzu vzorky vzdialenej 3 metre od aparatury. V publikácii Herrera a spol. (Herrera, K. et al., 2009b), sú prezentované výsledky štúdie vplyvu rôznych tlakov plynu (1000mbar, 100mbar, 0.1mbar) na výsledok merania. Z pohľadu excitačných zdrojov, väčšina uvádzaných CF LIBS analýz použila na budenie plazmy nano sekundové pulzné lasery, okrem De Giacomo a spol. (De Giacomo, A. et al., 2007), ktorý porovnal výsledky bezkalibračnej metódy na spektrách medenej zliatiny získaných ako nano sekundovým laserom tak aj femto sekundovým laserom. Vo väčšine publikácii sa používal základný mód Nd:YAG laseru na 1064 nm, pár skupín použilo na excitáciu aj viditeľné alebo ultrafialové žiarenie Nd:YAG laseru. Energia laserového pulzu sa menila na úrovni dvoch rádov, od 1 mJ až po viac ako 100 mJ. CF LIBS bolo doteraz používané na analýzy spektier v rozsahu od blízkej UV cez viditeľnú až po blízku infračervenú oblasť spektra, avšak v princípe čiary z vákuovej ultrafialovej oblasti sú tiež vhodné pre výpočet, v prípade niektorých prvkov dokonca jediným vhodným zdrojom informácií. Je zrejmé, že v prípade použitia spektrometra typu echelle sa šetrí veľa času, keďže celé spektrum je zosnímané pri jednom impulze lasera, čo zároveň ruší problém, ktorý by mohol vzniknúť s nestabilitou intenzity signálu. Kritickým bodom získania presného spektra je poznanie účinnosti spektrometra, resp. celej optickej aparatury použitej na snímanie spektra v celej šírke vlnových dĺžok.

Vo všeobecnosti, časovo rozlíšene spektrá boli snímané s cieľom presnej charakterizácie základných vlastností plazmy, v ktorých je lokálna termodynamická rovnováha (Local Thermal Equilibrium) LTE do vhodnej miery splnená a zároveň sa dosahuje vhodný pomer signál / šum.

## LIBS

### Výpočet teploty elektrónov

Nutnou podmienkou výpočtu teploty elektrónov je predpoklad, že rozdelenie atómov v excitovaných stavoch zodpovedá Boltzmannovmu rozdeleniu a teda že systém sa nachádza v lokálnej termodynamicknej rovnováhe. Zároveň musí platiť aj distribúcia neutrálnych atómov, jednonásobne a dvojnásobne ionizovaných atómov pre danú energiu elektrónov. Analýzou elementárnych vzorcov (viď. dizertačná práca) sa dostaneme k rovniciam vyjadrujúcim  $x$  a  $y$  koordináty spektrálnych čiar v Saha Boltzmannovom diagrame. Ďalšou analýzou dostávame vzťah na určenie teploty, smernica lineárneho fitu je nepriamo úmerná teplote elektrónov. Rovnice pre výpočet koordinát spektrálnych čiar v Saha Boltzmannovom

diagrame: pre neutrálne atómy  $x = W_i$ ,  $y = \ln\left(\frac{I_{ik}^I}{A_{ik}^I g_i^I \nu_i^I}\right)$  a pre ionizované atómy

$$x = W_j + W_{ion}, \quad y = \ln\left(\frac{I_{jh}^{II}}{A_{jh}^{II} g_j^{II} \nu_j^{II}}\right) - \ln\left(\frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n_e h^3}\right),$$
 kde  $I$  je intenzita spektrálnej čiary,

$A$  je Einsteinov koeficient spontánnej emisie,  $g$  je faktor degenerácie hornej energetickej hladiny,  $\nu$  je vlnová dĺžka daného energetického prechodu. Každá spektrálna čiara je teda jedným bodom na Saha Boltzmannovom diagrame. Priamka preložená týmito bodmi metódou

najmenších štvorcov má smernicu, ktorá je rovná  $k = -\frac{1}{k_B T_e}$ . V dizertačnej práci je ďalej

popísaný aj proces určenia teploty z viacerých prvkov simultánne, čo zvyšuje presnosť určenia teploty elektrónov.

### Profil spektrálnych čiar

Spektrálne čiary môžu byť rozšírené vplyvom viacerých efektov:

**Prirodzená šírka čiary** – vyplýva z Heisenbergovho princípu neurčitosti a bežnými prístrojmi je nemerateľná (rozšírenie čiary je na úrovni  $10^{-5}$  nm).

**Rozšírenie vplyvom aparatury** - Každá aparatura použitá na meranie optických spektier a každá jej súčasť, použitá na prenos informácie od zdroja emisie žiarenie (teda plazmy) do spektroskopu rozširuje pôvodnú spektrálnu čiaru. Teda výsledná čiara v nameranom spektre bude konvolúciou prístrojovej funkcie  $F(\lambda)$  spektroskopu a reálneho rozšírenia spektrálnej

čiar  $S(\lambda)$  t.j.  $E(\lambda) = \int_0^{\infty} S(\lambda') F(\lambda - \lambda') d\lambda'$ . Spektroskop používaný pri našom experimente

má spektrálne rozlíšenie  $\lambda / \Delta\lambda$  rovne 5000 napríklad pre vlnovú dĺžku  $\lambda = 200$ nm je

prístrojová funkcia nášho spektroskopu 0.04nm. Táto transformácia nemení plochu pod spektrálnou čiarou respektíve integrál (intenzitu) spektrálnej čiary, mení len jej tvar.

**Dopplerovo rozšírenie** – vzniká pohybom častíc v smere ku alebo od pozorovateľa.

$\Delta\lambda_{1/2} = 2(\ln 2)^{1/2} \Delta\lambda_D = 1.665 \times \Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda (T/\mu)^{1/2}$  vyjadruje rozšírenie spektrálnej čiary Dopplerovým efektom, je vidieť že najväčší vplyv má toto rozšírenie na ľahké prvky pri vysokých teplotách.

**Starkovo rozšírenie** – vzniká hlavne vzájomnými zrážkami nabitých častíc v plazme.

### Výpočet hustoty elektrónov

Hustoty nabitých častíc je možné riešiť dvoma spôsobmi. Najčastejšie sa určuje hustota

z rozšírenia vodíkovej spektrálnej čiary H $\alpha$ ,  $FWHA \approx 0.549nm \times \left(\frac{n_e}{10^{23} m^{-3}}\right)^{0.67965}$  kde FWHA

je parameter plnej šírky v polovici amplitúdy spektrálnej čiary (Gigosos, M.A. et al., 2003).

V prípade, že vodík nie je prítomný v plazme dá sa na určenie hustoty elektrónov použiť aj iná spektrálna čiara, za predpokladu, že poznáme jej tabuľkové hodnoty – elektrónový zrážkový parameter a iónový zrážkový parameter.

$\Delta\lambda_{1/2} \approx 2 \left[ 1 + 1.75 \times 10^{-4} N_e^{1/4} \alpha (1 - 0.068 N_e^{1/6} T^{-1/2}) \right] 10^{-16} \omega N_e$  - určenie hustoty z rozšírenia

$\Delta\lambda_s \approx \left[ (d/\omega) \pm 2 \times 10^{-4} N_e^{1/4} \alpha (1 - 0.068 N_e^{1/6} T^{-1/2}) \right] 10^{-16} \omega N_e$  - určenie hustoty elektrónov z posunu spektrálnej čiary (Griem, H. R., 1964).

### Určenie relatívneho zloženia vzorky

Bezkalibračná metóda – je metóda založená na kalkulácii zloženia skúmanej vzorky len na základe informácii obsiahnutých v nameranom spektre. Na správne fungovanie tejto metódy je potrebné spĺňať 4 podmienky: musí byť dosiahnutá lokálna termodynamická rovnováha, ablovaný materiál musí mať rovnaké zloženie (stechiometricky) ako má skúmaná vzorka, plazma musí byť opticky tenká, aby nedochádzalo k efektu samoabsorbcie spektrálnych čiar a priestorové rozloženie plazmy musí byť homogénne. Podmienka pre LTE je vyjadrená McWhirtetovým kritériom  $n_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} (\Delta E)^3$ , ktoré je splnené ak sa hustota nabitých častíc pohybuje na úrovni  $10^{23}$ - $10^{24} m^{-3}$ . Ablácia materiálu s laserovým pulzom s hustotou výkonu radovo  $10^9 W.cm^{-2}$  postačuje na splnenie podmienky pre stochiometrickú abláciu (Tognoni, E. et al., 2010). Samoabsorbcia spektrálnych čiar sa dá kontrolovať sledovaním parametra FWHM jednotlivých čiar, máme tabuľkové hodnoty pre danú teplotu a hustotu

elektrónov a parameter FWHM spektrálnej čiary je výrazne vyšší, jedná sa o samoabsorbovanú spektrálnu čiaru. V prípade silnej samoabsorpcie je kontrola cez parameter zbytočná, keďže spektrálna čiara ma v strede charakteristický prepád intenzity.

Ak sú splnené všetky podmienky môžeme zo Saha Boltmannovho diagramu pre každý prvok nájsť priamku lineárneho fitu bodov reprezentujúcich spektrálne čiary daného prvku.

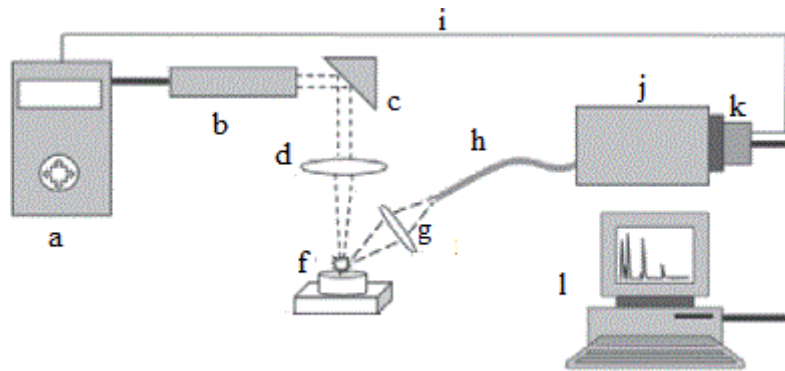
$$C^s = \frac{U^s(T)e^{b^s}}{\sum_s U^s(T)e^{b^s}},$$

určuje koncentráciu  $s$ -tého prvku, kde  $U^s(T)$  je rozdelovacia funkcia  $s$ -

tého prvku pri danej teplote a  $b^s$  je priesečníkom lineárneho fitu  $s$ -tého prvku a osi  $y$ .

### Experimentálna aparatóra

Základom každej aparatóry LIBS je zdroj budenia plazmy – výkonný impulzný laser, spektrometer a prvky optickej sústavy.



**Obrázok 1** Schéma experimentálnej aparatóry metódy LIBS. a) zdroj a chladienie lasera b) impulzný laser c) hranol a iné optické prvky vedúce laserový lúč d) šošovka na fokusovanie laserového lúča f) stolček alebo x,y,z posuv so vzorkou g) šošovka na fokusáciu emisie plazmy do optického vlákna h) optické vlákno i) spúšť lasera na synchronizáciu so spektrometrom j) spektrometer k) iCCD kamera l) počítač

V našom laboratóriu sme použili ako zdroj budenia plazmy impulzný Q-switch Nd:YAG laser značky QUANTEL Brilliant EaZy, pracujúci na vlnovej dĺžke 1064 nm s modulom generujúcim 2 harmonickú frekvenciu pracujúci na vlnovej dĺžke 532 nm, dĺžka laserového impulzu je približne 5 ns a maximálna energia v jednom pulze je 300mJ resp. 165mJ (pre základnú a druhú harmonickú frekvenciu respektíve). Laser je schopný dosiahnuť opakovaciu frekvenciu až 10 Hz. Laserový lúč bol následne sériou optických prvkov, 2 zrkadlá, optický hranol (BK7) a šošovka (BK7, ohnisková vzdialenosť  $f = 14$  cm) dovedený a sfokusovaný na povrch skúmanej vzorky. Tu došlo k ablácii materiálu, ionizácii a takto vzniknutá plazma vyžarovala spektrum, ktoré bolo znova fokusované šošovkou (BK7,  $f = 10$  cm) do optického vlákna (Ocean optics, materiál kremeň, priemer vlákna  $r = 0,635$  mm). Vlákno bolo pripojené



k štrbine echelle spektrometra. Spektrometer používaný v našom laboratóriu ma spektrálne rozlíšenie  $\lambda/\Delta\lambda = 5000$ , je schopný zachytiť spektrum od 230 nm do 950 nm, ohniskovú vzdialenosť 195 mm, a štrbinu f/7. Na spektrometer sme mali napojenú iCCD kameru (iStar, DH 734i – 18F – 03) na zaznamenávanie rozloženého spektra.

### **Program CF LIBS**

Analýza veľkého množstva spektier rovnakého charakteru, t.j. spektier tej istej látky s mierne zmenenými nastaveniami, kedy sa menili len intenzity jednotlivých spektrálnych čiar, si žiadala vytvorenie programu, ktorý by tento opakovaný proces zvládol urobiť sám. Vývoj programu začal pred 4 rokmi, odvtedy bolo do programu pridaných množstvo ďalších funkcionalít a v dnešnej podobe je program už schopný spraviť skoro celú analýzu úplne samostatne. Podrobný popis programu je v dizertačnej práci, tu spomeniem len hlavné funkcionality. Program v aktuálnej verzii obsahuje:

1. získanie reálneho spektra predelením nameraného spektra citlivosťou funkciou spektrometra
2. určenie hustoty elektrónov z vodíkovej H $\alpha$  čiary (656,27 nm)
3. rozpoznávanie prvkov pomocou význačných spektrálnych čiar
4. fitovanie spektrálnych čiar prvkov rozpoznaných v spektre
5. načítanie spektrálnych dát k fitovaným spektrálnym čiarom z databázy
6. realizácia mnohoprvkového Saha-Boltzmannovho diagramu a následné určenie teploty elektrónov
7. počítanie rozdeľovacích funkcií všetkých prvkov pre danú teplotu, a určenie rozdelenia na neutrálne, ionizované a dvojnásobne ionizované atómy.
8. korekcia samoabsorbovaných čiar – na základe rozšírenia spektrálnych čiar
9. vyradenie nevhodných spektrálnych čiar
10. určenie koncentrácie zastúpených prvkov vo vzorke pomocou CF LIBS

Význačné spektrálne čiary sú také, ktoré musí zachytené spektrum obsahovať, aby sa dalo o danom prvku vôbec uvažovať, štandardne sa jedná o rezonančné spektrálne čiary, veľmi intenzívne. V dizertačnej práci je charakterizovaných 21 prvkov, ktoré sme doteraz identifikovali v zachytených spektrách. Pre každý prvok sú vybrané charakteristické spektrálne čiary aj s tabuľkovými hodnotami a výseky spektier, v ktorých boli tieto charakteristické spektrálne čiary pozorované. Tieto prvky sú: H, N, O, Al, Ba, C, Ca, Co, Cr, Cu, K, Li, Na, Ni, Fe, Mg, Mn, P, Si, Sr, Ti.

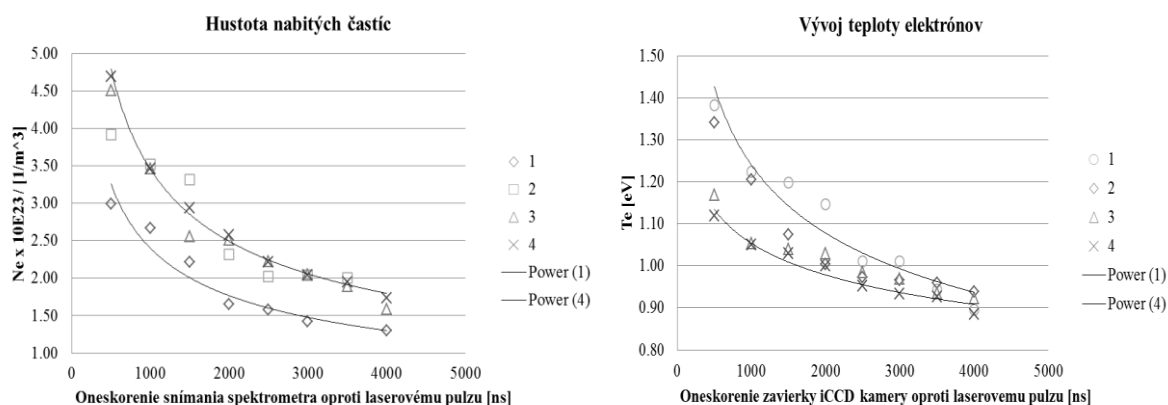
## Výsledky

Študované boli viaceré materiály: meteorit Košice, meteorit Sikhote Alin, bazalt, granit, referenčný pásik (obsahujúci Fe, Co, Nb, Si, B) a medený terčík.

Cieľom štúdie referenčného pásika bolo zmapovanie vývoja teploty elektrónov, hustoty elektrónov, presnosti merania v závislosti od rôznych štádií evolúcie plazmy (zmenou parametra oneskorenia expozície od laserového pulzu) a v závislosti od miesta snímania spektra nad vzorkou (tesne nad povrchom až po 3 mm nad povrchom).

Počet laserových impulzov akumulovaných v jednom spektre	Ne			Te		
		záporná odchýlka	kladná odchýlka		záporná odchýlka	kladná odchýlka
	[ $\times 10^{23} \text{m}^{-3}$ ]			[eV]		
5	<b>3.286</b>	1.15	1.98	<b>1.04</b>	0.057	0.058
10	<b>3.431</b>	1.43	1.113	<b>1.064</b>	0.059	0.045
25	<b>4.023</b>	0.677	0.867	<b>1.074</b>	0.03	0.026
50	<b>4.185</b>	0.169	0.174	<b>1.076</b>	0.005	0.007
100	<b>4.186</b>	0.004	0.006	<b>1.074</b>	0.004	0.005

Tabuľka 1 Vývoj presnosti určenia teploty a hustoty elektrónov v závislosti od počtu laserových výstrelů akumulovaných do jedného spektra.

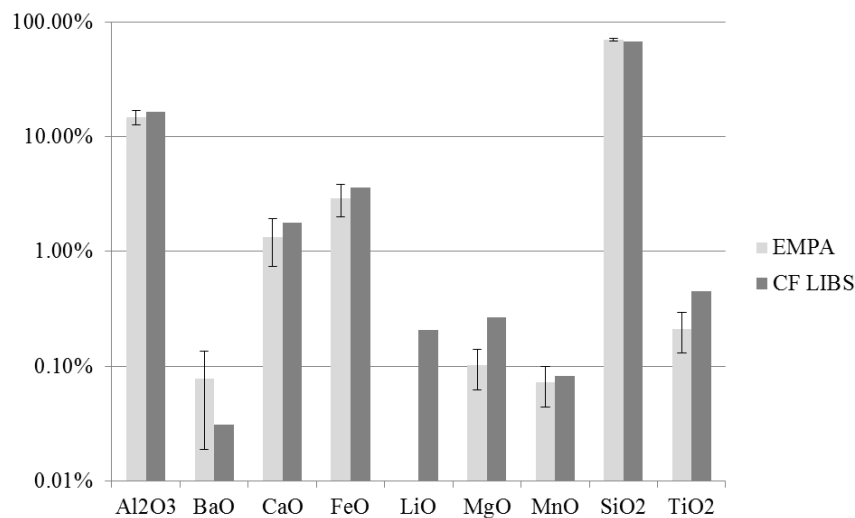


Graf 1 Vývoj teploty a hustoty elektrónov v závislosti od polohy optického vlákna ktoré fokusovalo emisiu z plazmy do spektrometra (1 mm až 4 mm) a od oneskorenia snímania spektrometra voči laserovému pulzu.

	1	2	3	4
500	8%	6%	#N/A	12%
1000	7%	16%	12%	11%
1500	19%	21%	18%	19%
2000	22%	18%	9%	8%
2500	13%	23%	9%	11%
3000	15%	18%	7%	11%
3500	15%	10%	10%	12%
4000	#N/A	14%	11%	12%

Tabuľka 2 hodnoty presnosti kvantitatívnej CF LIBS analýzy. Presnosť bola určovaná ako suma odchýliek koncentrácií všetkých analyzovaných prvkov od ich teoretických hodnôt.

Bazalt bol špecifický svojou štruktúrou, aj keď sa na prvý pohľad zdal byť homogénny, obsahoval malé (vzhľadom na veľkosť krátera generovaného laserovou abláciou) zrná plagioklasu, pyrexénu, magnetitu a skla. Keďže nebolo možné určiť pomer práve ablovaných minerálov vo vzorke spravili sme jednoduchý program, ktorý analyzoval snímku získanú pri analýze EMPA. Výsledkom bol priemerný obsah jednotlivých minerálov v oblasti veľkosti krátera aj s teoretickými fluktuáciami týchto hodnôt. Priemerovaním výsledkov CF LIBS z viacerých miest sme teda dospeli k presným priemerným výsledkom, ktoré súhlasili s výsledkami metódy EMPA.



**Graf 2** Výsledky určenia molekulového zloženia bazaltu (prepočítané z atomárneho zloženia)

Granit na rozdiel od bazaltu obsahuje veľké zrná biotitu, plagioklasu, K živice a kremeňa. Analýza bola teda výrazne jednoduchšia, stačilo vizuálne namieriť fokálne miesto laserového lúča na miesto biele, sivé alebo čierne a snímať spektrum. Porovnanie s výsledkami analýzy EMPA dodatočne ukázali, že biela oblasť bola K živec, čierna časť prislúchala biotitu a sivá časť bola v niektorých prípadoch kremeň a v ostatných plagioklas.

	EMPA				CF LIBS			
	Kremeň	K živec	Plagioklas	Biotit	Kremeň	K živec	Plagioklas	Biotit
SiO <sub>2</sub>	99%	64%	62%	35%	99%	63.4%	59.0%	42.9%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		19%	23%	16%		18.8%	22.8%	19.1%
Na <sub>2</sub> O			9%				12.5%	
K <sub>2</sub> O		14%		10%		14.7%		12.0%
CaO			5%				4.2%	
FeO				20%				12.0%
MgO				9%				2.8%
TiO <sub>2</sub>				3%				4.3%

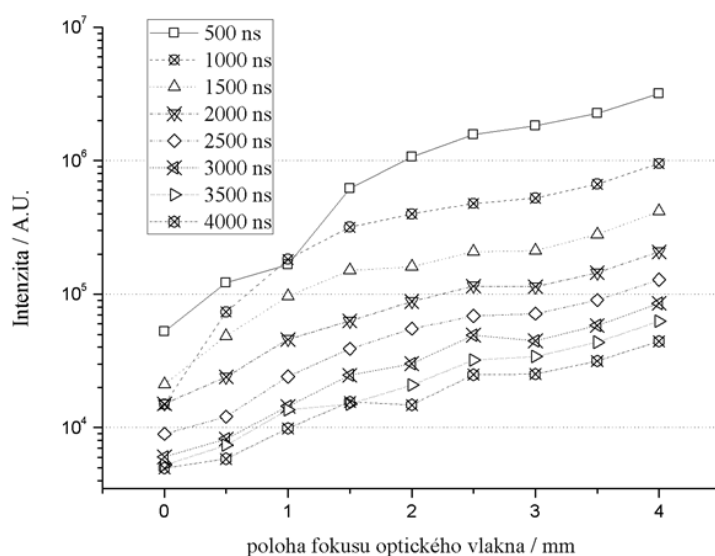
**Tabuľka 3** Výsledky analýzy granitu.

Meteorit Košice bol jedným z dvoch typov meteoritov, ktoré boli analyzované aj metódou CF LIBS, celkovo sme mali 3 úločky tohto meteoritu a dva z nich mali aj vnútornú časť aj vonkajšiu – ktorá pri prelete atmosférou zuhoľnatela. Analýzy jednotlivých vzoriek, porovnanie výsledkov vnútorných strán vs vonkajších zuhoľnatých strán a na záver aj porovnanie priemeru všetkých CF LIBS výsledkov s výsledkami analýzy ICP MS sú v tabuľke 4.

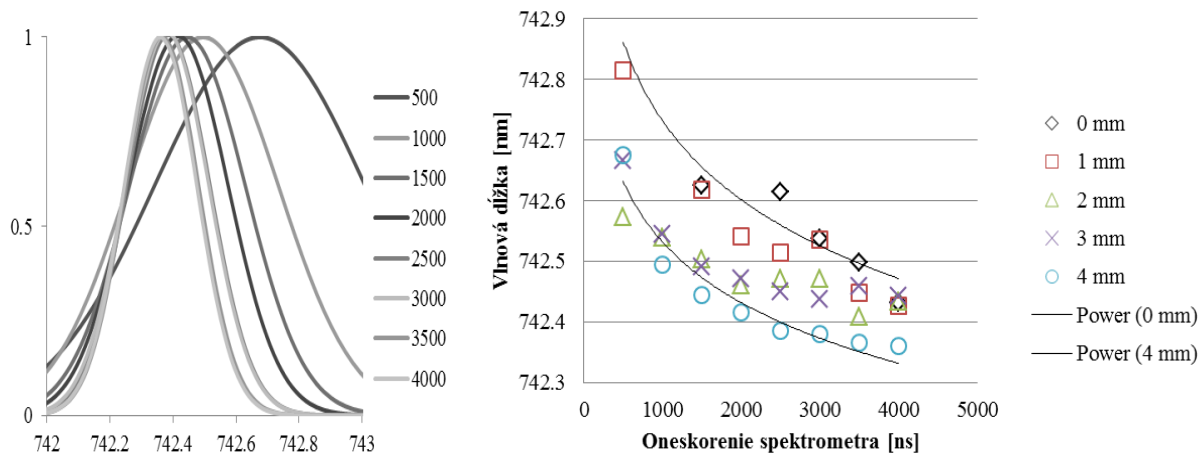
	Al	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Si
M35K	1.07%	1.52%	0.57%	26.09%	31.82%	0.29%	2.49%	0.56%	35.48%
M35V	1.23%	1.86%	0.24%	25.27%	31.93%	0.21%	2.59%	0.36%	36.19%
M54K	1.42%	1.13%	0.54%	19.77%	37.03%	0.29%	2.50%	0.60%	36.60%
M54V	1.16%	1.63%	0.44%	34.63%	27.51%	0.28%	2.69%	0.28%	31.24%
M37K	0.94%	1.31%	0.49%	35.14%	26.69%	0.24%	2.81%	0.69%	31.56%
Kôra	1.14%	1.32%	0.53%	27.00%	31.84%	0.27%	2.60%	0.61%	34.54%
Vnútro	1.19%	1.75%	0.34%	29.95%	29.72%	0.24%	2.64%	0.32%	33.71%
<b>CF LIBS</b>	<b>1.19%</b>	<b>1.51%</b>	<b>0.44%</b>	<b>28.46%</b>	<b>30.93%</b>	<b>0.26%</b>	<b>2.63%</b>	<b>0.46%</b>	<b>33.99%</b>
ICP MS	2.21%	1.58%	0.52%	28.86%	31.71%	0.24%	1.46%	0.48%	32.83%

Tabuľka 4 Výsledky prvkového zloženia meteoritu Košice. Názov vzorky znamená M- meteorit XX- číslo meteoritu V/K – vnútorná strana / kôra meteoritu (spálená počas preletu atmosférou)

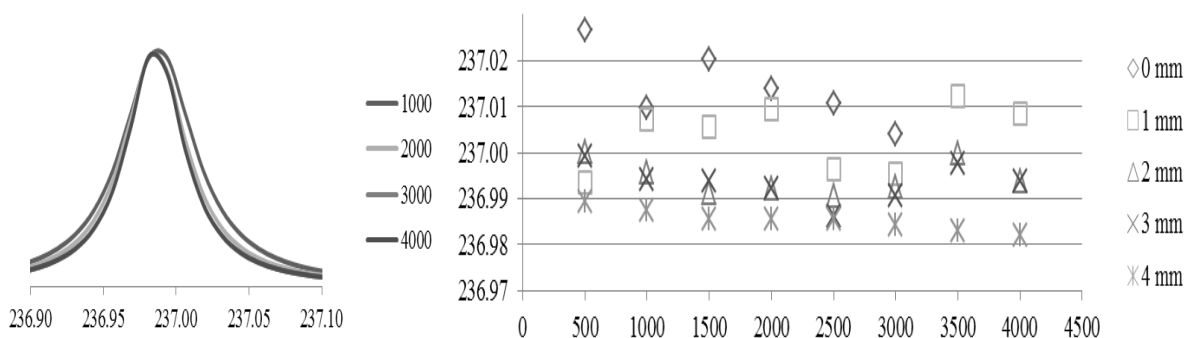
Medený terčik sme skúmali za účelom objasnenia vplyvu veľkosti brzdného žiarenia na kvantitatívnu analýzu. Med' sme vybrali pretože obsahuje málo spektrálnych čiar, a teda väčšina spektra obsahovala iba, pre spektrometre typu echelle, typický hrebeňový tvar.



Graf 3 Veľkosť intenzity kontinua pre rôzne nastavenia aparátúry.



**Graf 4** Ukážka zmeny profilu a centra dusíkovej čiar pri rôznych podmienkach. Na grafe vľavo sú normované pseudo-voightové profily tejto spektrálnej čiar pri rôznych oneskoreniach snímania kamery.



**Graf 5** Ukážka zmeny profilu a polohy centra medenej spektrálnej čiar pri rôznych podmienkach.

## Diskusia a záver

Táto práca sa venovala štúdiu presnosti automatizovanej kvantitatívnej bezkalibračnej LIBS metódy. Bola použitá základná LIBS experimentálna aparatura, impulzný laser Nd:YAG pracujúci na druhej harmonicknej frekvencii (vlnová dĺžka 532nm) sa používal ako zdroj budenia plazmy. Spektrum bolo snímané spektrometrom typu echelle spojeným s intenzifikovanou CCD kamerou. Spektrá boli spracovávané programom, ktorý bol vyvinutý v rámci tejto dizertačnej práce a je v nej podrobne opísaný. Program bol vyvinutý s cieľom zautomatizovania analýzy, teda tých častí, ktoré nie je potrebné riešiť manuálne. Získaný čas sa môže venovať ďalšej štúdiu efektov v plazme, ktoré výrazne ovplyvňujú presnosť, ako napríklad tzv. „matrix efekt“ alebo „efekt samoabsorbcie“. Efekt samoabsorbcie sa nám podarilo vyriešiť sledovaním profilu spektrálnej čiar. Riešenie ešte nie je kompletne, ale už sme schopní rozpoznať spektrálnu čiaru ovplyvnenú týmto efektom od spektrálnej čiar neovplyvnenej samoabsorbciou. Každá spektrálna čiar má totiž svoju definovanú FWHM pre danú teplotu a hustotu elektrónov, sú to tabuľkové hodnoty, ktoré je treba si vyhľadať. Ak je čiar ovplyvnená samoabsorbciou, vrch tejto spektrálnej čiar je deformovaný (urezaný).

V prípade silnej samoabsorbcie je v strede spektrálnej čiary dokonca nižšia intenzita ako na krajoch spektrálnej čiary, výsledkom je teda výrazne väčšia hodnota FWHM oproti tabuľkovej. Rekonštrukcia (korekcia) takýchto spektrálnych čiar je v štádiu vývoja.

Programom boli analyzované spektrá získané z ablácie meteoritu, bazaltu, granitu, medeného terčika a referenčného pásika, ktorý obsahoval prvky s definovanými koncentraciami.

Štúdiom referenčného pásika sme získali informáciu o vplyve akumulácie jednotlivých meraní do jedného spektra na presnosť určenia teploty a hustoty elektrónov (tabuľka 1), ale aj na kvantitatívnu CF LIBS (tabuľka 2). Sledovaný bol aj vplyv výšky fokusu optického vlákna nad povrchom vzorky. Porovnávané boli jednotlivé časti plazmy, tesne nad povrchom vzorky ( $h = 0$  mm) a časti plazmy nad povrchom vzorky

( $h = 1$  mm, 2 mm, 3 mm). Zároveň bol študovaný vývoj teploty a hustoty elektrónov v jednotlivých časových oknách od odznenia laserového pulzu. Expozícia kamery na spektrometre bola vždy nastavená na 500 ns, menil sa iba parameter oneskorenia snímania kamery oproti laserovému pulzu. Plazma bola teda sledovaná v časoch od 500 ns po laserovom impulze až po 4500 ns po laserovom impulze. Dĺžka kroku bola 500 ns. Každé nastavenie, výška fokusu a oneskorenie snímania kamery, bolo snímané akumuláciou 100 výstrelov. Výsledok potvrdil zistenia Herreru a kol. (Herrera, K. et al., 2009b), ktorý tvrdí, že presnosť rastie v prípade, že jeden stav atómu prevláda nad iným a presnosť klesá ak je pomer neutrálnych atómov a iónov rovnaký. Tabuľka 2 sumarizuje dosiahnuté presnosti pre jednotlivé podmienky, najväčšia presnosť bola dosiahnutá v prípade sledovania plazmy tesne nad povrchom vzorky a v skorom štádiu vývoja plazmy, kedy dominovali v spektre spektrálne čiary iónov jednotlivých prvkov, potom presnosť poklesla a znova sa zlepšila až keď sa dominantným stali spektrálne čiary neutrálnych atómov.

Ďalej sme sa venovali štúdiu nehomogénnych materiálov – bazaltu a granitu. Bazalt na pohľad homogénny obsahoval zrná plagioklasu, pyrexenu, magnetitu a skla, ktoré však boli výrazne menšie ako priemer krátera vzniknutého laserovým impulzom. Teda ablovaný bol vždy kus povrchu s nedefinovaným pomerom jednotlivých zrn. Tento problém sme vyriešili analýzou EMPA snímky. Jednoduchým programom sme simulovali kráter na náhodných miestach snímky a výsledkom bola informácia o priemernom množstve jednotlivých zrn aj s odchýlkami v teoretickom krátery vzniknutom laserom. Porovnanie výsledkov LIBS (získaných priemerovaním výsledkov spektier z rôznych miest povrchu bazaltu) s analýzou EMPA je v grafe 2. V prípade granitu sú veľkosti zrn jednotlivých minerálov na úrovni veľkosti krátera, alebo väčšie a teda bolo možné fokusovať laser do konkrétneho minerálu. Výsledky analýzy s porovnaním s výsledkami analýzy EMPA sú v tabuľke 3.

Analyzované boli aj úlomky meteoritou Košice a Sikhote Alin. Získané koncentrácie prvkov v meteorite Košice boli porovnané s výsledkami analýzy ICP MS (tabuľka 4), odchýlky jednotlivých meraní boli spôsobené nehomogenitou vzorky, podobne ako v prípade bazaltu.

Na záver sú predstavené výsledky štúdia medeného terčika. Tento bol analyzovaný za účelom lepšieho pochopenia vplyvu brzdného žiarenia – kontinua, na presnosť analýzy.

Porovnaním výsledkov presností v tabuľke 2 a vývoja kontinua v grafe 3, môžeme povedať, že presnosť kvantitatívnej analýzy CF LIBS nezávisí od veľkosti kontinua, podmienky merania treba teda navoliť tak aby rozdelenie neutrálnych a ionizovaných atómov všetkých prvkov bolo nerovnomerné, a nie je nutné brať ohľad na veľkosť intenzity brzdného žiarenia.

Zároveň boli sledované profily spektrálnych čiar medi a dusíku za účelom vytvorenia sekundárneho mechanizmu na určenie hustoty elektrónov. V prípadoch, keď sa vodík v plazme nenachádza (ak je experiment vedený vo vákuovej komore pod inou ochrannou atmosférou), je potrebné určiť hustotu elektrónov z iného zdroja, dusík sa ukázal ako vhodný prvok (graf 4) naopak vplyv hustoty alebo teploty elektrónov na profil medenej spektrálnej čiary bol minimálny (graf 5).

#### **Použitá literatúra:**

- Aguilera, J.A.* et al., 2009. Application of calibration-free laser induced breakdown spectroscopy to radially resolved spectra from a copperbased alloy laser induced plasma, *Spectrochim. Acta Part B* 64 685–689.
- Bel'kov, M.V.* et al., 2005. Spectral standardfree laser microanalysis of gold alloys, *J. Appl. Spectrosc.* 72 376–381.
- Bicchieri, M.* et al., 2001. Characterization of azurite and lazurite based pigments by laser induced breakdown spectroscopy and micro-raman spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 56 915–922.
- Borgia, I.* et al., 2000. Self-calibrated quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy: application to pigment analysis, *J. Cult. Heritage* 1 S281–S286.
- Bulajic, D.* et al., 2002. A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 57 339–353.
- Burakov, V.S.* et al., 2004. Calibration-free laser spectral analysis of glasses and copper alloys, *J. Appl. Spectrosc.* 71 740–746.
- Ciucci, M.* et al. 1999. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 53 960–964.
- Colao, F.* et al., 2004. LIBS as a diagnostic tool during the laser cleaning of copper based alloys: experimental results, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 502–504.
- Corsi, M.* et al., 2001. A fast and accurate method for the determination of precious alloys caratage by laser induced plasma spectroscopy, *Eur. Phys. J. D* 13 (2001) 373–377.
- Corsi, M.* et al., 2003. Application of laser-induced breakdown spectroscopy technique to hair tissue mineral analysis, *Appl. Opt.* 42 6133–6137.
- Corsi, M.* et al., 2005. Archaeometric analysis of ancient copper artefacts by laser-induced breakdown spectroscopy technique, *Microchim. Acta* 152 105–111.

*Cramers, D. A. et al.*, 2006 Handbook of Laser induced Breakdown spectroscopy, Wiley, New York, p. 45, 2006

*Cristoforetti, G. et al.*, 2008. Observation of different mass removal regimes during the laser ablation of an aluminium target in air, *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 1518–1528.

*De Giacomo, A. et al.*, 2007. Laser induced breakdown spectroscopy on meteorites, *Spectrochim. Acta Part B* 62 1606–1611.

*Fornarini, L. et al.*, 2005. Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy: a theoretical and experimental approach, *Spectrochim. Acta Part B* 60 1186–1201.

*Gigosos, M.A. et al.*, 2003. Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Starkline profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics, *Spectrochimica Acta Part B* 58 1489-1504.

*Griem, H. R.*, 1964. Plasma Spectroscopy, McGraw-Hill, Inc., New York, 1964

*Herrera, K. et al.*, 2009a. Comparative study of two standard-free approaches in laser-induced breakdown spectroscopy as applied to the quantitative analysis of aluminum alloy standards under vacuum conditions, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 426–438.

*Herrera, K. et al.*, 2009b, Semiquantitative analysis of metal alloys, brass and soil samples by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: recent results and considerations, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 413–425.

*Lednev, V.L. - Pershin, S.M.*, 2008. Plasma stoichiometry correction method in laserinduced breakdown spectroscopy, *Laser Phys.* 18 1–5.

*Lee, Y.I.- Song, K.- Sneddon, J.*, 2000. Laser-induced breakdown spectrometry. Nova Science Publishers, 2000.

*Miziolek, A.W. – Palleschi, V. - I. Schechter*, 2006 Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Cambridge University Press, Cambridge

*Pandhija, S. - Rai, A.K.*, 2009. In situ multielemental monitoring in coral skeleton by CFLIBS, *Appl. Phys. B* 94 (2009) 545–552.

*Pershin, S.M. et al.*, 2006. Quantitative analysis of bronze samples by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a new approach, model, and experiment, *Laser Phys.* 16 455–467.

*Radziemski, L.J. – Cremers, D.A.*, 1989. Laser-induced plasmas and applications. Optical engineering. M. Dekker, 1989.

*Sallé, B. et al.*, 2006. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated Martian atmosphere, *Spectrochim. Acta Part B* 61 301–313.

*Sun, L. - Yu, H.*, 2009. Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy by an internal reference method, *Talanta* 79 388–395.

*Singh, J.P. - Thakur, S.N.*, 2006. Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Elsevier Science, Amsterdam, 2006

*Tognoni, E. et al.*, 2007. A numerical study of expected accuracy and precision in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma, *Spectrochim. Acta Part B* 62 1287–1302.

*Tognoni, E. et al.*, 2009. Towards a calibration-less ICP-AES method for the determination of trace elements in aqueous solutions: double ratio plasma diagnostics combined with an internal standard, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 655–662.

*Tognoni, E. et al.*, 2010. Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art. In *Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*: 65 1-14

*Wang, L. - Zhang, C. - Feng, Y.*, 2008. Controlled calibration method for laser induced breakdown spectroscopy, *Chinese Optics Letters* 6 5–8.



## Zoznam publikačnej činnosti

### ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

ADC01 Ozdín, Daniel 9%– Plavčan, Jozef 9%– Horňáčková, Michaela 9%– Uher, Pavel 9%– Porubčan, Vladimír 9%– Veis, Pavel 9% - Rakovský, Jozef 9% – Svoreň, Ján 9%– Povinec, Pavel 9%– Konečný, Patrik 9%– Ján, Sitek 9%: Mineralogy, petrography, geochemistry and classification of the Košice meteorite – poslané do Meteoritics and Planetary Science

### ADF Vedecké práce v domácich nekarentovaných časopisoch

ADF01 M. Horňáčková 15%– J. Plavčan 15%– Z. Grolmusová 14%– J. Hulík 14%– P. Konečný 14%– I. Holický 14%– P. Veis 14%: „Analysis of acid pitchstone (Iceland) using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)“ – prijaté v Acta Montanistica Slovaca

### AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

AFC01 Plavčan, Jozef 100% - Grolmusová, Zuzana 20% - Rakovský, Jozef 20% - Čermák, Peter 20% - Veis, Pavel 20%: Determinatin of stark broadening parameters for O, N from H alpha using laser inducaed breakdown spectroscopy  
Recenzované  
Lit. 6 záz., 5 obr., 1 tab.  
In: WDS 2010: Proceedings of Contributed Papers: Part II Physics of Plasmas and Ionized Media. - Prague : MATFYZPRES, 2010. - S. 101-104. - ISBN 978-80-7378-140-8  
[WDS 2010 : Week of Doctoral Students : Annual Conference of Doctoral Students. 19th, Prague, 1.-4.6.2010]

AFC02 Horňáčková, Michaela 20% - Grolmusová, Zuzana 19% - Rakovský, Jozef 19% - Plavčan, Jozef 19% - Veis, Pavel 19% - Heitz, Johannes 2% - Pedarnig, Johannes D. 2%: Optimization of plasma parameters for preliminary analysis of chromium containing tablety by laser induced breakdown spectroscopy  
Lit. 13 záz.  
In: WDS 2011: Proceedings of Contributed Papers: Part II Physics of Plasmas and Ionized Media. - Prague : MATFYZPRES, 2011. - S. 198-203. - ISBN 978-80-7378-185-9  
[WDS 2011 : Week of Doctoral Students : Annual Conference of Doctoral Students. 20th, Prague, 31.5.-3.6.2011]

AFC03 Horňáčková, Michaela 16% - Plavčan, Jozef 15% - Grolmusová, Zuzana 15% - Rakovský, Jozef 15% - Kociánová, Mária 15% - Tóth, Juraj 3% - Porubčan, Vladimír 3% - Svoreň, Ján 3% - Veis, Pavel 15%: Evaluation of minor and trace elements in meteorite "Košice" by calibration - free laser induced breakdown spectroscopy  
In: 21st Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionised Gases: Proceedings [elektronický zdroj]. - Lisbon : Euroepan Physical Society, 2012. - s. P3.12.9 [USB kľúč]. - ISBN 2-914771-74-6. - (Europhysics Conference Abstracts ; Vol. 36A)  
[ESCAMPIG 2012 : Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionised Gases. 21st, Viana do Castelo, 10.-14.7.2012]

AFC04 Horňáčková, Michaela 16% - Grolmusová, Zuzana 12% - Plavčan, Jozef 12% - Kociánová, Mária 12% - Rakovský, Jozef 12% - Veis, Pavel 12% - Hornáček, M. 12% - Hudec, Ladislav 12%: Pre-study of silicon and aluminum containing materials for furtherzeolites CF-LIBS analysis  
Recenzované  
Lit. 8 záz., 5 obr., 2 tab.  
In: WDS 2012: Proceedings of Contributed Papers: Part II Physics of Plasmas and Ionized Media. - Prague : MATFYZPRESS, 2012. - S. 134-139. - ISBN 978-80-7378-225-2  
[WDS 2012 : Week of Doctoral Students : Annual Conference of Doctoral Students. 21st, Prague, 29.5.-1.6.2012]

AFC05 Hulík, J. 16% - Kociánová, Mária 12% - Grolmusová, Zuzana 12% - Horňáčková, Michaela 12% - Plavčan, Jozef 12% - Rakovský, Jozef 12% - Veis, Pavel 12% - Kopáni, Martin 12%: Study of spleen elemental composition using CF-LIBS

Recenzované

Lit. 9 zázň., 4 obr.

In: WDS 2012: Proceedings of Contributed Papers: Part III Physics. - Prague : MATFYZPRESS, 2012. - S. 36-39. - ISBN 978-80-7378-226-9

[WDS 2012 : Week of Doctoral Students : Annual Conference of Doctoral Students. 21st, Prague, 29.5.-1.6.2012]

AFC06 Kociánová, Mária 16% - Grolmusová, Zuzana 12% - Plavčan, Jozef 12% - Horňáčková, Michaela 12% - Rakovský, Jozef 12% - Veis, Pavel 12% - Bača, M. 12% - Barta, Peter 12%: Assigning of parts of archaeological bronzeartefacts and their fragments using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)

Recenzované

Lit. 13 zázň., 6 obr.

In: WDS 2012: Proceedings of Contributed Papers: Part II Physics of Plasmas and Ionized Media. - Prague : MATFYZPRESS, 2012. - S. 140-145. - ISBN 978-80-7378-225-2

[WDS 2012 : Week of Doctoral Students : Annual Conference of Doctoral Students. 21st, Prague, 29.5.-1.6.2012]

AFC07 Plavčan, Jozef 20% - Horňáčková, Michaela 16% - Grolmusová, Zuzana 16% - Kociánová, Mária 16% - Rakovský, Jozef 16% - Veis, Pavel 16%: Sikhote-Alin meteorite, elemental composition analysis using CF LIBS

Recenzované

Lit. 11 zázň., 4 obr.

In: WDS 2012: Proceedings of Contributed Papers: Part II Physics of Plasmas and Ionized Media. - Prague : MATFYZPRESS, 2012. - S. 123-127. - ISBN 978-80-7378-225-2

[WDS 2012 : Week of Doctoral Students : Annual Conference of Doctoral Students. 21st, Prague, 29.5.-1.6.2012]

AFC08 M. Horňáčková 18% - J. Plavčan 18% - Z. Grolmusová 16% - P. Konečný 16% - I. Holický 16% - P. Veis 16%: „Laser induced plasma spectroscopy of geological samples with different homogeneity“, In: 31st ICPIG: Proceedings, July 14-19, 2013, Granada, Spain, 4 pages – accepted.

#### **AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách**

AFD01 Plavčan, Jozef 12 % - Grolmusová, Zuzana 12 % - Čermák, Peter 12 % - Jašík, Juraj 12 % - Rakovský, Jozef 12 % - Vojtek, Pavel 12 % - Zábudlá, Zuzana 12 % - Veis, Pavel 12 %: Diagnostics of laser induced breakdown in argon at atmospheric pressure

Lit. 7 zázň.

In: Contributed Papers of the 5th Seminar on New Trends in Plasma Physics and Solid State Physics. - Bratislava : Knižničnė a edičné centrum FMFI UK, 2010. - S. 45-50. - ISBN 978-80-89186-62-4

[New Trends in Plasma Physics and Solid State Physics 2009 : Seminar. 5th, Dol'any, 4.10.2009]

AFD02 Grolmusová, Zuzana 50% - Plavčan, Jozef 10% - Horňáčková, Michaela 20% - Kociánová, Mária 10% - Veis, Pavel 10%: Silicon wafer as a support material for LIBS bioapplications

Recenzované

Lit. 4 zázň.

In: ELITECH '12 [elektronický zdroj]. - Bratislava : Slovenská technická univerzita, 2012. - [nestr., 2 s.] [CD-ROM]. - ISBN 978-80-227-3705-0

[ELITECH 2012 : Electrical Engineering and Information Technology : Conference of Doctoral Students. 14th, Bratislava, 22.5.2012]

AFD03 Horňáčková, Michaela 19% - Hornáček, M. 19% - Grolmusová, Zuzana 19% - Plavčan, Jozef 19% - Veis, Pavel 19% - Hudec, P. 5%: LIBS - an alternative method for analysis of microporous crystalline materials

Recenzované

Lit. 2 zázň.

In: ELITECH '12 [elektronický zdroj]. - Bratislava : Slovenská technická univerzita, 2012. - [nestr., 2 s.] [CD-ROM]. - ISBN 978-80-227-3705-0

[ELITECH 2012 : Electrical Engineering and Information Technology : Conference of Doctoral Students. 14th, Bratislava, 22.5.2012]

## **AFG Abstrakty príspevkov zo zahraničných konferencií**

AFG01 Jašík, Juraj 17% - Plavčan, Jozef 16,6% - Zábudlá, Zuzana 16,6% - Štrba, Anton 16,6% - Vojtek, Pavel 16,6% - Veis, Pavel 16,6%: Study of argon plasma produced by Nd: YAP laser at 1078 nm  
Lit. 3 záz. n.

In: EMSLIBS 2007 : LIBS from Research to Industry. - CEA : Gif-sur-Yvette, 2007. - S. 141  
[EMSLIBS 2007 : Biannual Euro-Mediterranean Symposium. Paris, 10.-13.9.2007]

AFG02 Veis, Pavel 14,8% - Rayar, Marius 14,2% - Jašík, Juraj 14,2% - Plavčan, Jozef 14,2% - Vojtek, Pavel 14,2% - Supiot, Philippe 14,2% - Gicquel, A. 14,2%: Boron detection in diamond doped layers by Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Lit. 3 záz. n.

In: EMSLIBS 2007 : LIBS from Research to Industry. - CEA : Gif-sur-Yvette, 2007. - S. 125  
[EMSLIBS 2007 : Biannual Euro-Mediterranean Symposium. Paris, 10.-13.9.2007]

AFG03 Plavčan, Jozef 20% - Jašík, Juraj 20% - Vojtek, Pavel 20% - Zábudlá, Zuzana 20% - Veis, Pavel 20%: Optical diagnostics of LIBS in argon at atmospheric pressure

In: LIBS 2008. - Berlin : BAM, 2008. - S. 67

[LIBS 2008 : Laser-induced Breakdown Spectroscopy : International Conference. 5th, Berlin, 22.-26.9.2008]

AFG04 Grolmusová, Zuzana 34% - Plavčan, Jozef 33% - Veis, Pavel 33%: Prvková analýza húb použitím LIBS

In: Sborník 14. česko-slovenské spektroskopické konferencie. - Pardubice : Univerzita Pardubice, 2010. - S. Po-50. - ISBN 978-80-7395-282-2

[Česko-slovenská spektroskopická konferencia 2010. 14., Litomyšl, 31.5.-3.6.2010]

AFG05 Grolmusová, Zuzana 70% - Horňáčková, Michaela 10% - Plavčan, Jozef 5% - Veis, Pavel 5% - Kopáni, Martin 5% - Babál, Pavel 5%: LIBS as a diagnostic tool for human soft tissues

Lit. 3 záz. n.

In: EMSLIBS 2011 : Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. - [Cesme] : [IZTECH], 2011. - S. 164

[EMSLIBS 2011 : Laser-Induced Breakdown Spectroscopy : Euro-Mediterranean Symposium. Cesme, 11.-15.9.2011]

AFG06 Grolmusová, Zuzana 20% - Záhradník, S. 20% - Krištof, Jaroslav 20% - Plavčan, Jozef 20% - Veis, Pavel 20%: Elemental analysis of bone tissues using Laser induced breakdown spectriscopy

In: Regional Biophysics Conference 2012. - Beograd : Društvo biofizičara Srbije, 2012. - S. 109. - ISBN 978-86-904161-2-7

[RBC 2012 : Regional Biophysics Conference. 6th, Kladovo-Belgrade, 3.-7.9.2012]

AFG07 M. Horňáčková 18% - J. Plavčan 18% - Z. Grolmusová 16% - P. Konečný 16% - I. Holický 16% - P.

Veis 16%: „Analysis of basic mineral phases in granite using calibration free laser induced breakdown spectroscopy (CF-LIBS)“, In: Journee LIBS France June 5-6, 2013, Lyon

## **AFH Abstrakty príspevkov z domácich konferencií**

AFH01 Jašík, Juraj 16% - Földes, Tomáš 16% - Čermák, Peter 16% - Plavčan, Jozef 16% - Macko, Peter 16% - Veis, Pavel 16%: High sensitivity spectroscopy using cavity ring-down spectroscopy and laser induced breakdown spectroscopy for trace detection

In: 19th Slovak-Czech Spectroscopic Conference: Book of Abstracts. - Bratislava : Comenius University, 2008. - S. 72. - ISBN 978-80-220-2557-8

[SCSC 2008 : Slovak-Czech Spectroscopic Conference. 19th, Častá-Papiernička, 12.-16.10.2008]

AFH02 Rakovský, Jozef 20% - Jaura, Ondrej 20% - Plavčan, Jozef 20% - Musset, Oliver 20% - Veis, Pavel  
20%: Self-absorption effect used in multi layer plasma modeling for element density determination in  
LIBS analysis

In: European Symposium on Atomic Spectrometry 2012 and 20th Slovak-Czech Spectroscopic Conference  
: Book of Abstracts. - Bratislava : Univerzita Komenského, 2012. - S. 184. - ISBN 978-80-223-3292-7  
[ESAS 2012 : European Symposium on Atomic Spectrometry. Tatranská Lomnica, 7.-12.10.2012]  
[SCSC 2012 : Slovak-Czech Spectroscopic Conference. 20th, Tatranská Lomnica, 7.-12.10.2012]

**Štatistika kategórií (Záznamov spolu: 22):**

- ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch (1)
- ADF Vedecké práce v domácich nekarentovaných časopisoch (1)
- AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách (8)
- AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách (3)
- AFG Abstrakty príspevkov zo zahraničných konferencií (7)
- AFH Abstrakty príspevkov z domácich konferencií (2)