

Instytut Podstawowych Problemów Techniki

Polska Akademia Nauk

mgr Marcin Jedyński

**Wpływ gazu otaczającego na osadzanie impulsem
laserowym hydroksyapatytu na podkładach ze stopu
tytanu**

rozprawa doktorska

promotor
doc. dr hab. Zygmunt Szymański

Warszawa 2007

Spis treści

1. Wstęp	4
2. Opis eksperymentu	10
2.1. Układ eksperymentalny	10
2.2. Techniki badania osadzonych warstw	13
2.2.1. Fourierowska spektrometria w podczerwieni	14
2.2.2. Dyfraktometria rentgenowska	15
2.2.3. Mikroskopia sił atomowych	15
3. Ekspansja obłoku plazmy	17
3.1. Model teoretyczny	17
3.1.1. Ruch swobodny obłoku	20
3.1.2. Fala rozrzedzeniowa obłoku	21
3.1.3. Wewnętrzna fala uderzeniowa	22
3.1.4. Zewnętrzna fala uderzeniowa	23
3.1.5. Przejście między ruchem swobodnym a ruchem hamowanym obłoku	26
3.2. Wyniki eksperymentu	27
4. Temperatura i gęstość elektronów w obłoku	38
4.1. Lokalna równowaga termodynamiczna	38
4.2. Mechanizmy poszerzenia linii widmowych	40
4.2.1. Poszerzenie linii widmowych wywołane oddziaływaniem Van der Waalsa	40
4.2.2. Poszerzenie rezonansowe linii widmowych	41
4.2.3. Poszerzenie dopplerowskie linii widmowych	42
4.2.4. Poszerzenie starkowskie linii widmowych	43
4.3. Wyznaczanie temperatury elektronów	45

4.3.1. Temperatura wyznaczana ze stosunku natężenia linii jonowej do atomowej	45
4.3.2. Temperatura wyznaczana ze stosunku natężenia linii do natężenia promieniowania ciągłego	46
4.3.3. Temperatura wyznaczana z wykresu Boltzmann	47
4.4. Wyniki eksperymentu	48
4.4.1. Gęstość elektronów w obłoku plazmy	48
4.4.2. Temperatura elektronów w obłoku plazmy	55
5. Analiza osadzonych warstw	59
5.1. Badania spektroskopowe	59
5.2. Badania rentgenowskie	65
5.3. Badania topografii powierzchni warstw	67
6. Wnioski	70
7. Literatura	71

1. Wstęp

1.1 Rozważania wstępne

Nowe wyzwania pojawiające się w medycynie, związane z leczeniem ubytków kostnych, zaliczane są do jednego z trudniejszych problemów zarówno współczesnej ortopedii, jak i stomatologii. Wymuszają one stałe poszukiwanie nowych materiałów nadających się do wypełniania ubytków kostnych, a spełniających wymagania współczesnej medycyny.

W dotychczasowej praktyce ubytki kostne wypełniano najczęściej przeszczepami kostnymi autogennymi (z tkanki własnej pacjenta) lub allogennymi (odpowiednio spreparowane tj. mrożone, liofilizowane itp.). Wymienione materiały posiadają jednak wyraźne wady. W przypadku przeszczepu autogennego może wystąpić problem braku wymaganej ilości materiału niezbędnego do wypełnienia ubytku kostnego, ponadto pozyskiwanie takiego materiału naraża pacjenta na wystąpienie infekcji, bądź innych powikłań pooperacyjnych. Z materiałami allogennymi związane są problemy z ich przechowywaniem, jak również pojawia się ryzyko przeniesienia chorób (np.: wirusowe zapalenie wątroby typu b i c, HIV). Ponadto w przypadku takich zabiegów obserwowano również resorpcję przeszczepu (wchłanianie składników mineralnych kości prowadzące do zaniku przeszczepu) bez odnowy tkanki kostnej.

Powyższe przyczyny powodują gwałtowny wzrost zainteresowania materiałami zamiennymi względem naturalnej kości. Materiały te należą do szerokiej grupy tzw. biomateriałów, określanych jako komponenty wprowadzane do żywego organizmu przeznaczone do spełniania określonych funkcji biologicznych. Ze względu na ich przeznaczenie stawia się im wysokie wymagania techniczne oraz biologiczne. Wymaga się od nich między innymi aby spełniały następujące warunki:

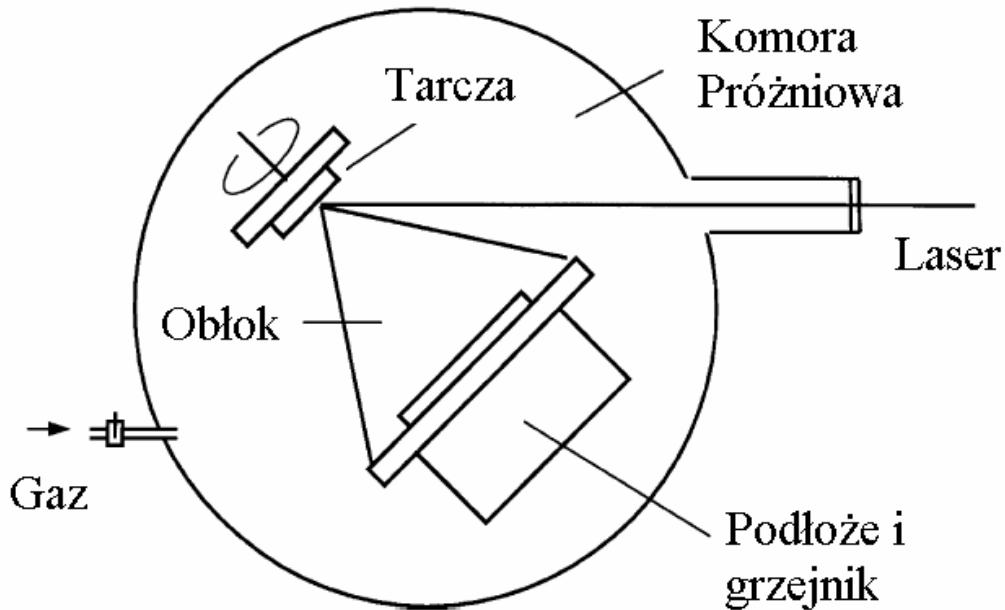
- biogodność
- brak alergizacji oraz kancerogenności
- wysoka czystość chemiczna
- stabilność fizyczna oraz chemiczna w środowisku żywego organizmu
- odpowiednie parametry mechaniczne i wytrzymałościowe.

Wśród stosowanych dotychczas biomateriałów w ortopedii oraz stomatologii największe znaczenie ma hydroksyapatyt (hydroksyfosforan wapnia, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), należący do

grupy biologicznych apatytów [1]. Hydroksyapatyt jest nieorganicznym, polikrystalicznym składnikiem kości oraz zębów. Stanowi mineralne rusztowanie tkanki łącznej odpowiedzialnej za mechaniczną wytrzymałość kości. Stosowany jest zarówno do stymulowania rozwoju kości w niewielkich ubytkach, jak również jako pokrycia implantów. Takie rozwiązanie łączy mechaniczną wytrzymałość rdzenia implantu (najczęściej stopu tytanu) ze zdolnością warstwy hydroksyapatytu do bezpośredniego tworzenia wiązań chemicznych z otaczającą tkanką kostną, w wyniku czego implant obrasta kością i trwale się z nią łączy. Połączenie warstwy hydroksyapatytu z otaczającą tkanką kostną zwane osteointegracją redukuje naprężenia mechaniczne oraz mikroruchy kontaktu kość-implant [2]. Mimo swoich zalet związanych z biogodnością, hydroksyapatyt może ulegać zbyt szybkiemu rozpuszczaniu w środowisku organizmu. Proces ten uzależniony jest nie tylko od współczynnika pH środowiska, ale także od stopnia skrzystalizowania hydroksyapatytu. Ponieważ skład fazowy warstw hydroksyapatytowych może zawierać również inne związki biologicznych apatytów, trwałość warstwy jest także pochodną zawartości tych apatytów w warstwie. Podatność na rozpuszczalność różnych faz apatytów w środowisku organicznym reprezentowana jest następującym ciągiem: amorficzny hydroksyapatyt >> TTCP ($\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$) >> α -TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) regularny typ sieci >> OHA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x$ gdzie $0 < x < 1$) >> β -TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) rombowy typ sieci >> polikrystaliczny hydroksyapatyt. Oznacza to, że warstwy zawierające duży udział fazy polikrystalicznego hydroksyapatytu są mniej podatne na rozpuszczanie niż warstwy, w których dominuje faza amorficzna hydroksyapatytu. Jakkolwiek szybkie rozpuszczanie się hydroksyapatytu może prowadzić do zarastania ubytków materiałem kostnym, to nie jest ono pożądanym zjawiskiem w przypadku warstw osadzonych na metalowych implantach. Może ono wtedy prowadzić do obruszania się implantu w kości oraz jego wykruszania się [3]. Dlatego, z punktu widzenia zastosowania w medycynie, warstwy osadzone na metalowych implantach powinny charakteryzować się wysokim udziałem fazy polikrystalicznej hydroksyapatytu.

Spośród wielu technologii osadzania warstw metodami fizycznymi w próżni, kluczowe znaczenie ma metoda osadzania warstw powierzchniowych impulsem laserowym (PLD z ang. Pulsed Laser Deposition) [4,5]. Metoda ta wykorzystuje zjawisko ablacji laserowej, polegającej na uwolnieniu pewnej ilości materiału tarczy pod wpływem absorpcji promieniowania laserowego. Następnie uwolnione cząstki osadzone są na podłożu.

Schemat stanowiska do osadzania impulsem laserowym przedstawia rys. 1.1.



Rys. 1.1. Schemat układu do osadzania impulsem laserowym [6].

Ogólnie proces osadzania warstwy impulsem laserowym dzieli się na trzy główne etapy:

- Ablację materiału tarczy
- Uformowanie wysokoenergetycznego obłoku plazmy oraz jego rozlot
- Osadzanie i wzrost materiału na podłożu

W pierwszym etapie impulsowa wiązka lasera jest ogniskowana na materiale tarczy. Na skutek absorpcji promieniowania laserowego następuje konwersja energii fotonów na energię wzbudzenia atomów w materiale oraz ich wyrwanie z powierzchni tarczy (ablacja). Procesowi temu towarzyszy wzrost temperatury tarczy w miejscu oddziaływania z impulsem lasera. Temperatura, do której nagrzewana jest powierzchnia tarczy zależy od rodzaju mechanizmu ablacji materiału tarczy. Gdy absorbowana energia impulsu lasera transformowana jest w energię cieplną materiału tarczy, taki proces nazywany jest ablacją termiczną. Drugi typ oddziaływania nazywany ablacją fotochemiczną, podczas której energia kwantu promieniowania zużywana jest na bezpośrednie rozerwanie wiązań chemicznych cząsteczek tarczy oraz uwolnienie ich. Drugi typ oddziaływań występuje, gdy energia fotonu przewyższa energię wiązania cząsteczki. W tym przypadku temperatura powierzchni tarczy jest dużo mniejsza niż w przypadku ablacji termicznej [7].

Uwolnione cząstki absorbują energię impulsu lasera aż do jego zakończenia, na skutek czego formują wysokoenergetyczny obłok składający się z atomów, jonów oraz elektronów. Po

napromieniowaniu laserem następuje rozlot obłoku w kierunku materiału podłoża, na którym cząstki osadzają się [8].

Proces osadzania impulsem laserowym charakteryzuje się wieloma zaletami, spośród których wymienić można następujące:

- **Przenoszenie składu stechiometrycznego materiału**

Skład stechiometryczny większości materiałów jest przenoszony w trakcie procesu osadzania na podłożu. Oznacza to, że ilościowe proporcje pierwiastków w materiale osadzonym odpowiadają takim samym proporcjom w materiale tarczy. Wynika to z faktu, że olbrzymi strumień energii dostarczany do tarczy powoduje tak szybki wzrost temperatury w przypadku ablacji termicznej, że wszystkie cząstki odparowują praktycznie w tym samym momencie bez względu na ich energie parowania. W przypadku ablacji fotochemicznej rozzerwanie wiązań różnych atomów w sieci również następuje praktycznie w tym samym czasie.

Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że zachowanie stechiometrii istnieje tylko w pobliżu tarczy. W przypadku materiałów o zróżnicowanym składzie atomowym gdzie występują duże różnice mas atomów związane z nimi efekty gazodynamiczne (zróżnicowanie w rozkładzie kątowym poruszających się atomów bądź jonów różnych pierwiastków) powodują, że w trakcie rozlotu cząstek stechiometria jest tracona. Lekkie pierwiastki na skutek obecności gradientu ciśnienia w obłoku przemieszczane są w kierunku brzegu obłoku, przez co zmniejsza się ich udział w składzie osadzonej warstwy. Jest to niestety także przypadek hydroksyapatytu, który osadzany w próżni wykazuje brak warstwy OH prawdopodobnie głównie ze względu na ucieczkę lekkich atomów wodoru.

- **Modulacja składu i struktury osadzanego materiału**

Metoda ta umożliwia osadzanie materiałów o pożądanym składzie fazowym, strukturze krystalicznej, porowatości oraz topografii powierzchni. Właściwości otrzymywanych warstw zależą od warunków osadzania takich jak: długość fali zastosowanego lasera impulsowego, temperatura w jakiej utrzymywane jest podłożo podczas osadzania warstwy, jak również obecność i ciśnienie gazu otaczającego w komorze próżniowej.

- **Wysoka energia cząstek obłoku**

Cząstki obłoku poruszają się z prędkością rzędu 10^4 m/s. Wysoka energia cząstek wspomaga proces osadzania, prowadzi do zwiększenia siły adhezji do podłoża oraz wspomaga reakcje chemiczne między materiałem podłoża a samą warstwą.

- **Możliwość zastosowania gazów otaczających**

Architektura układu do osadzania impulsem laserowym umożliwia stosowanie gazu otaczającego podczas procesu osadzania. Jest to szczególnie istotne w przypadku hydroksyapatytu, którego osadzone warstwy wykazują zubożenie grup funkcyjnych OH. Zastosowana w tym przypadku para wodna w komorze próżniowej miesza się z obłokiem plazmowym i wchodzi w reakcję z osadzaną warstwą dostarczając jej wcześniej utraconych grup OH.

- **Możliwość osadzania struktur wielowarstwowych**

Zastosowanie ruchomego mechanizmu wielotarczowego umożliwia osadzanie struktur o wielu warstwach składających się z różnych materiałów. Właściwości każdej warstwy tworzącej kontroluje się przez ustalenie odpowiednich warunków osadzania. Grubość warstw kontrolowana jest przez energię pojedynczego impulsu laserowego oraz liczbę impulsów w trakcie osadzania.

Proces osadzania warstw hydroksyapatytu impulsem laserowym istotnie zależy od warunków osadzania takich jak obecność gazu otaczającego (neutralnego lub reaktywnego) oraz jego ciśnienie, jak również samych parametrów obłoku plazmy [9]. Rodzaj gazu otaczającego i jego ciśnienie podczas osadzania impulsem laserowym jest kluczowym czynnikiem wpływającym na właściwości chemiczne i fizyczne osadzonej warstwy. Ciśnienie gazu otaczającego determinuje charakter ekspansji obłoku plazmy: kształt frontu obłoku, oraz jego prędkość. Wpływa także na temperaturę i gęstość elektronów, oraz ciśnienie obłoku. Parametry te wpływają na właściwości fizyczne osadzonej warstwy. Ponieważ obłok w trakcie przemieszczania się w kierunku podkładu, na którym następuje osadzanie warstwy, może łączyć się ze składnikami gazu otaczającego, skład chemiczny atmosfery reaktywnej ma również znaczenie dla składu chemicznego osadzonej warstwy. Podczas osadzania hydroksyapatytu impulsem laserowym, obserwuje się zubożenie osadzonej warstwy w grupy wodorotlenowe (OH). Dlatego do osadzania hydroksyapatytu wymagana jest obecność pary wodnej, która zasila obłok, a tym samym osadzoną warstwę w grupy wodorotlenowe.

1.2 Obecny stan wiedzy

Do chwili obecnej przeprowadzono wiele badań dotyczących osadzania impulsem laserowym warstw hydroksyapatytu. Badania te dotyczyły ustalenia wpływu warunków osadzania na jakość otrzymanych warstw [10]. Do warunków tych zalicza się: długość fali lasera, czas trwania impulsu laserowego, fluencja impulsu laserowego, rodzaj i ciśnienie gazu otaczającego w komorze próżniowej, temperatura podkładu, odległość podkładu od tarczy.

W eksperymentach osadzano hydroksyapatyt przy użyciu różnych laserów, przy czym najczęściej były to lasery przestrajalne Nd:YAG ($\lambda=355$ nm, $\lambda=266$ nm) oraz ekscymerowy KrF* ($\lambda=248$ nm), rzadziej stosowany był laser ekscymerowy ArF* ($\lambda=193$ nm). Stosowane najczęściej czasy trwania impulsów wynoszą dla Nd:YAG 5 ns, dla ekscymerowych 20-30 ns.

Próby uzyskania warstw polikrystalicznych hydroksyapatytu przy osadzaniu impulsem lasera Nd:YAG nie przyniosły jak dotąd pożądaných rezultatów. Badania warstw osadzonych w komorze próżniowej wypełnionej mieszaniną argonu i pary wodnej w zakresie ciśnień 40-100 Pa [11] przy fluencjach lasera 2.6-4 J/cm² ($\lambda=266$) i 4-6.5 J/cm² (355 nm) wykazały, że przy zastosowaniu lasera Nd:YAG niezależnie od długości fali promieniowania otrzymane warstwy zawierają hydroksyapatyt amorficzny (dla temperatury podkładu **większej** od 400 °C) albo inne fazy apatytów również amorficzne (dla temperatury podkładu mniejszej od 400 °C) [11].

Próby uzyskania warstw polikrystalicznego hydroksyapatytu przeprowadzano także przy użyciu laserów ekscymerowych KrF* oraz ArF* (w zakresie fluencji 3.5 -4.2 J/cm²) w obecności w komorze próżniowej powietrza, argonu lub pary wodnej pod różnym ciśnieniem. Wyniki pokazały, że warstwy hydroksyapatytu z największym udziałem fazy polikrystalicznej otrzymuje się jedynie przy obecności pary wodnej w komorze próżniowej, przy czym ciśnienie pary powinno wynosić 40-50 Pa [12-14]. Zbadany został również wpływ odległości podkładu od tarczy na osadzone warstwy hydroksyapatytu. Osadzano hydroksyapatyt laserem ArF w obecności pary wodnej pod ciśnieniem 45 Pa [15]. Stwierdzono, że zbyt małe odległości podkładu od tarczy są przyczyną powstających uszkodzeń powierzchni hydroksyapatytu oraz jej niejednorodnej grubości. Przy fluencji impulsów lasera 3,5 J/cm² ustalono właściwą odległość podkładu na ok. 2 cm od tarczy. Przy tej odległości osadzony hydroksyapatyt ma stałą grubość.

Badano również wpływ temperatury podkładu na stopień polikrystaliczności osadzonego hydroksyapatytu. Ustalono, że w temperaturze poniżej 400 °C niezależnie od rodzaju i

ciśnienia gazu otaczającego w komorze próżniowej osadzone warstwy są amorficzne. Powyżej 400 °C można otrzymać warstwy polikrystalicznego hydroksyapatytu jednak pod warunkiem osadzania w obecności pary wodnej [16,17]. W eksperymentach tych para wodna była utrzymywana pod ciśnieniem w przedziale 30-45 Pa.

W pracy [18] wykazano, że warstwy hydroksyapatytu o grubości kilkudziesięciu nanometrów niezależnie od warunków osadzania mają tendencję do przybierania postaci amorficznej. Warstwy hydroksyapatytu o grubości powyżej 350 nm mogą być (w zależności od warunków) osadzone w postaci polikrystalicznej [18]. Najczęściej jednak osadza się warstwy hydroksyapatytu o grubości powyżej 1 μm [11,12,14,].

Prowadzono również badania dynamiki rozlotu obłoku plazmy podczas osadzania hydroksyapatytu. Wykonano zdjęcia obłoku w różnych odstępach czasowych od impulsu lasera ekscymerowego KrF* o fluencji 2.6 J/cm² [19,20] i przeprowadzono ich analizę. Badania prowadzono w warunkach zbliżonych do próżni ($p=5\times 10^{-3}$ Pa) [19] oraz w parze wodnej o ciśnieniu 10 Pa [20]. Uzyskano wykresy położenia frontu obłoku w funkcji czasu od impulsu lasera i na tej podstawie wyznaczono prędkość obłoku. O ile w warunkach próżni autorzy poprawnie interpretują wyniki uzyskując stałą prędkość równą 2×10^4 m/s [19] o tyle wyniki otrzymane w parze wodnej są tylko pobieżnie omówione [20]. W takim ciśnieniu obłok plazmowy jest stopniowo hamowany przez oddziaływanie z gazem otaczającym (patrz rozdział 3) i aproksymowanie prędkości dwoma funkcjami wykładniczymi jest zbytnim uproszczeniem.

1.3 Cel i zakres pracy

Ponieważ dynamika ekspansji obłoku plazmy wpływa na właściwości osadzonej warstwy hydroksyapatytu, celem pracy było wyznaczenie związków między parametrami gazu roboczego a parametrami obłoku takimi jak: prędkość, gęstość i temperatura elektronów oraz własnościami osadzonej warstwy. Badania przeprowadzono przy użyciu lasera ekscymerowego ArF o długości fali 193 nm do którego dostęp umożliwił Instytut Optoelektroniki WAT. Badania prowadzono przy dużej fluencji lasera 7 J/cm², która zapewnia dużą wydajność procesu osadzania. Przeprowadzone i przedstawione w pracy eksperymenty wykraczają poza zakres dotychczas opublikowanych wyników. Ich celem było wyznaczenie prędkości frontu obłoku plazmy w funkcji odległości od tarczy w warunkach

niskiego ciśnienia powietrza w komorze próżniowej ($\sim 8 \times 10^{-3}$ Pa) oraz w obecności pary wodnej i powietrza pod różnym ciśnieniem jak również porównanie wyników z istniejącymi teoriami. Ponieważ parametry termodynamiczne obłoku cząstek hydroksyapatytu nie były dotychczas mierzone kolejnym celem było wyznaczenie temperatury oraz gęstości elektronów w obłoku plazmy w funkcji odległości od tarczy. Powyższe wyniki miały dostarczyć informacji na temat energii termicznej i kinetycznej cząstek osadzających się na podkładzie. W połączeniu z analizą osadzanych warstw powyższe wyniki miały pozwolić na wyznaczenie parametrów obłoku w warunkach optymalnych dla procesu osadzania.

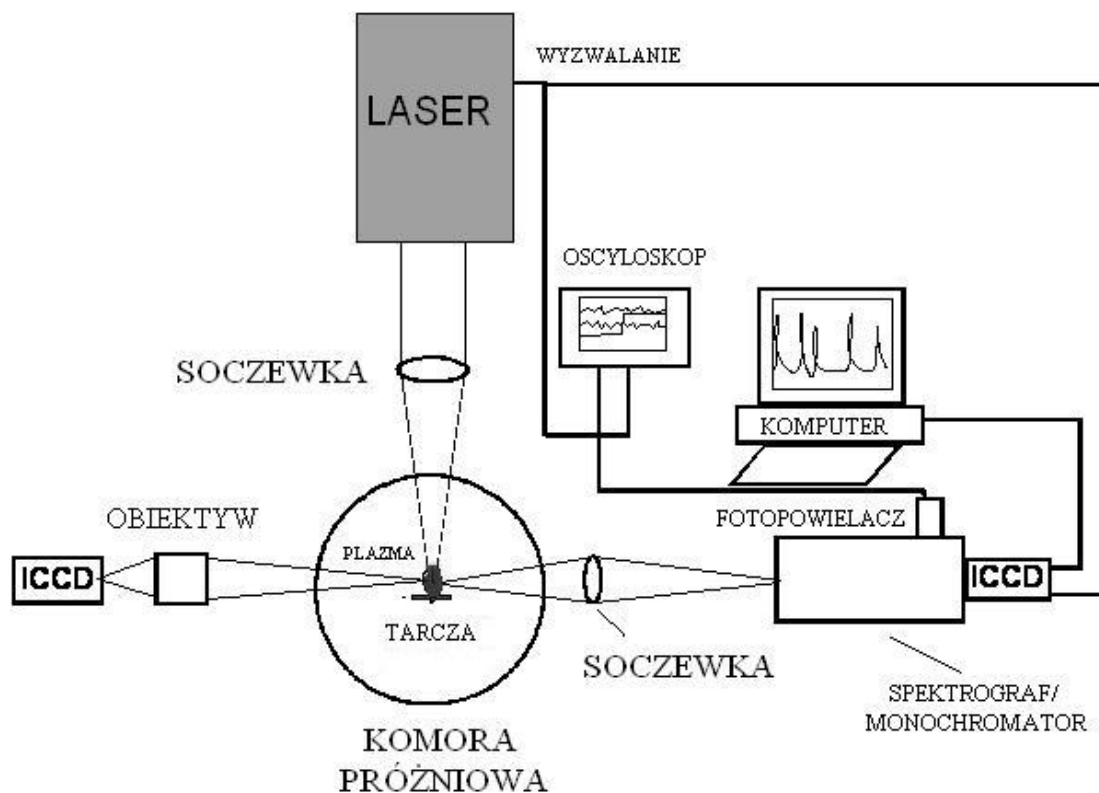
Analiza osadzanych warstw była przeprowadzana przy użyciu mikroskopu sił atomowych, spektrometru fourierowskiego na podczerwień i dyfraktometru rentgenowskiego. Miała ona pozwolić na wyznaczenie topografii osadzonej warstwy jej składu fazowego i stopnia krystaliczności.

Zbadany został również związek między obecnością i ciśnieniem pary wodnej oraz temperaturą podkładu w trakcie osadzania impulsem lasera ArF* a polikrystalicznością otrzymanych warstw hydroksyapatytu.

2. Opis eksperymentu

2.1. Układ eksperymentalny

Schemat układu eksperymentalnego do badania dynamiki rozlotu obłoku plazmy oraz gęstości i temperatury elektronów przedstawiony jest na rys. 2.1.



Rys 2.1. Schemat układu eksperymentalnego.

Do przeprowadzenia eksperymentu użyto impulsowego lasera ekscymerowego ArF (Lambda Physik LPX 300) o długości fali generowanego promieniowania 193 nm oraz szerokości półwkowej czasu trwania impulsu 20 ns. Podczas prowadzonych badań energia impulsu lasera była utrzymywana w przedziale 300-350 mJ. Wiązka promieniowania laserowego o prostokątnym przekroju poprzecznym zogniskowana na powierzchni tarczy tworzyła prostokąt o wymiarach 2x2,5 mm, w efekcie fluencja impulsu wynosiła $\sim 7 \text{ J/cm}^2$.

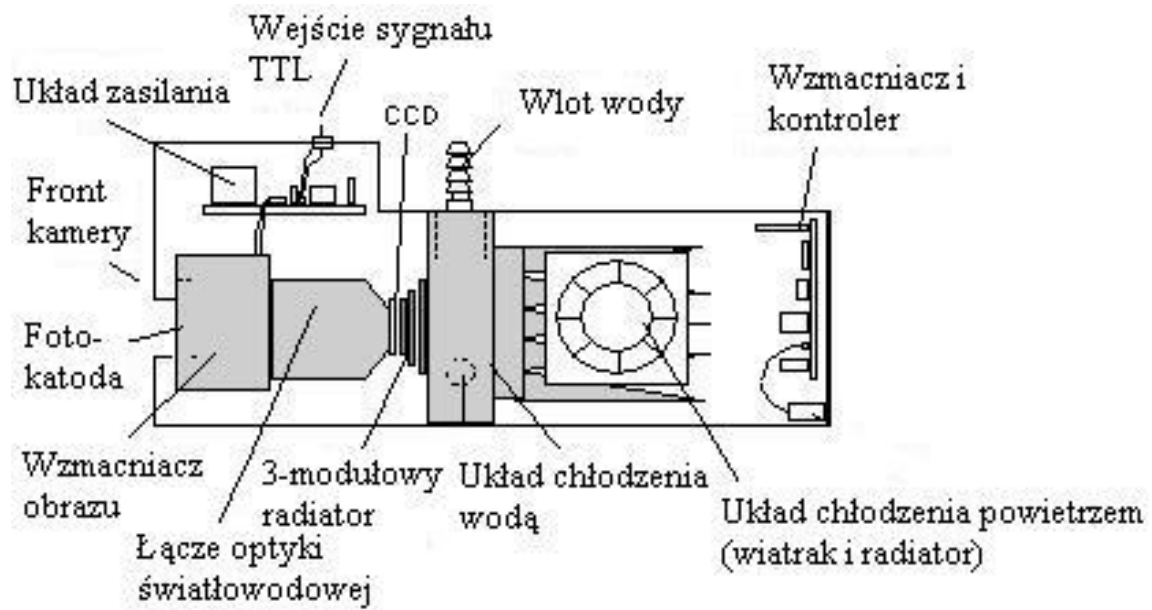
W eksperymencie wykorzystano komorę próżniową wyposażoną w bezolejową pompę rotacyjną i pompę turbomolekularną Pfeiffer, jak również układ umożliwiający wypełnianie uprzednio odpompowanej komory parą wodną.

Centralna część komory wyposażona jest w sterowany komputerowo ruchomy układ mocujący tarczę. Układ ten umożliwia poruszanie tarczą na zadaną odległość w trzech kierunkach x,y,z (góra-dół, prawo-lewo, przód-tył) oraz obracanie o zadany kąt względem kierunku padania wiązki laserowej umożliwiając w ten sposób wyznaczenie kierunku rozlotu obłoku plazmy. Naprzeciwko tarczy zamontowany jest uchwyt mocujący podłoże, na którym osadzany jest hydroksyapatyt. W trakcie osadzania powierzchnia podłoża oraz powierzchnia tarczy są wzajemnie równoległe, a odległość między nimi wynosi 4 cm. Układ, na którym montuje się podłoże, wyposażony jest w grzejnik pozwalający w trakcie osadzania utrzymywać podłoże w podwyższonej temperaturze, w zakresie 150 °C – 650 °C.

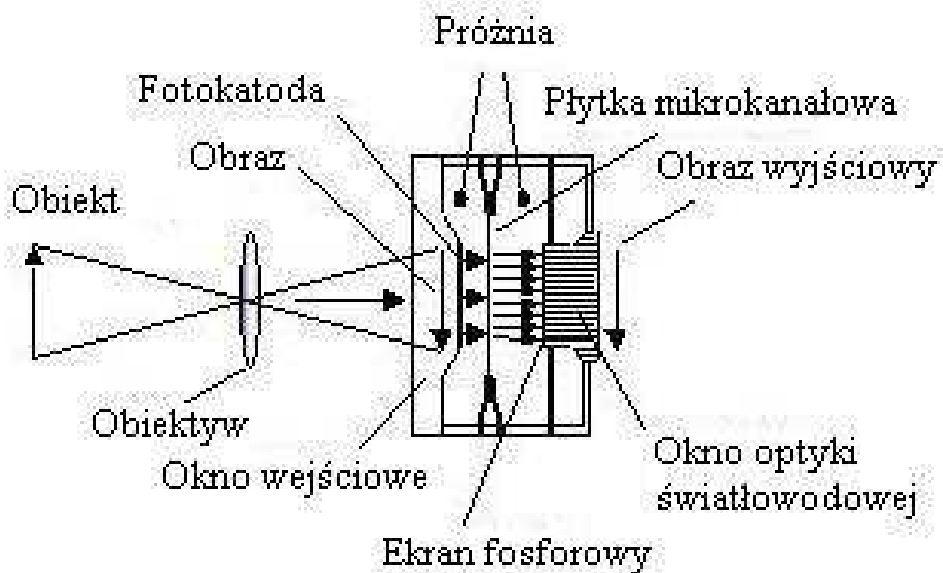
Obłok plazmowy obrazowany był na szczelinie wejściowej spektrografu za pomocą obiektywu o długości ogniskowej 180 cm, bądź też soczewką CaF₂ o długości ogniskowej 250 cm. Szerokość szczeliny wejściowej wynosiła 50 μm. Zarówno obiektyw, jak i soczewka zamontowane zostały na szynie przesuwnej. Wyposażone zostały w mechanizm śruby mikrometrycznej umożliwiający poruszanie obiektywem lub soczewką w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku obłok – szczelina. Dzięki takiemu rozwiązaniu możliwe było obrazowanie obszaru obłoku w zadanej odległości od tarczy. W eksperymencie badany zakres odległości rozciągał się od 0 do 30 mm.

Widmo promieniowania rejestrowane było za pomocą spektrografu Hilger & Watts z zamontowaną na szczelinie wyjściowej kamerą ICCD Andor iStar, której schemat przedstawia rys. 2.2. Widma rejestrowane były na pierwszym rzędzie dyfrakcji, dla którego odwrotność dyspersji wynosiła 10 Å/mm. Użyta kamera wyposażona jest w zintegrowany wzmacniacz obrazu (rys. 2.3.) oraz cyfrową linię opóźniającą, które sterowane są z poziomu oprogramowania komputera. We wzmacniaczu fotony padające na fotokatodę generują elektrony, których liczba zwiększana jest w trakcie przejścia przez płytkę mikrokanałową. Schemat działania płytki przedstawia rys. 2.4. Po przejściu przez płytkę mikrokanałową elektrony padają na ekran fosforowy, gdzie generowane są fotony kierowane dalej światłowodami na matrycę CCD.

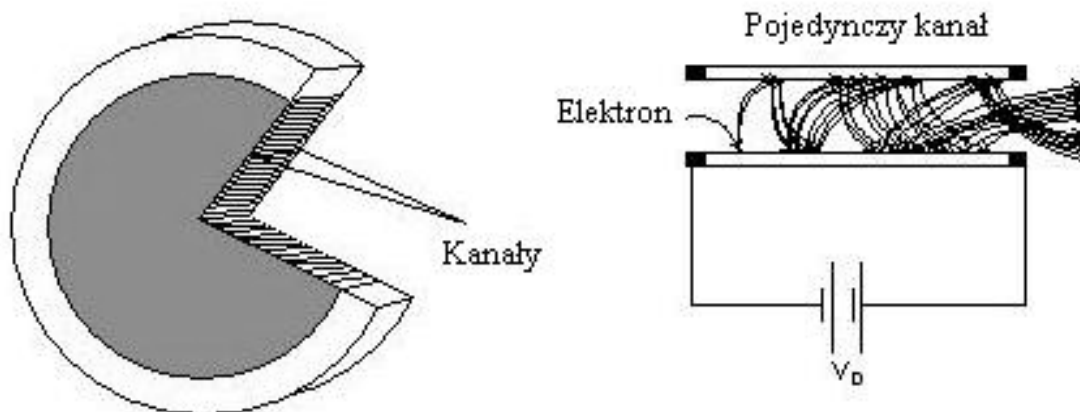
Całość układu kamery wyzwalana jest sygnałem pochodzącym z fotodiody zamontowanej na tylnym zwierciadle rezonatora lasera. Oprogramowanie kamery umożliwia zadanie opóźnienia między impulsem wyzwalającym a rozpoczęciem rejestracji obrazu przez wzmacniacz obrazu, jak również samego czasu trwania ekspozycji (szerokość bramki). Później wzmocniony obraz jest odczytywany przez matrycę CCD. W eksperymencie czas ekspozycji utrzymywany był w zakresie od stu do kilkuset nanosekund. Dzięki takiemu rozwiązaniu możliwa jest rejestracja widma, w tym kształtu linii spektralnych z rozdzielczością czasową.



Rys. 2.2. Schemat budowy kamery ICCD.



Rys. 2.3. Schemat budowy wzmacniacza obrazu.



Rys. 2.4. Schemat budowy płytki mikrokanalowej.

Spektrograf mógł być używany jako monochromator. W tym celu szerokość drugiej szczeliny wyjściowej ustalana była tak aby objąć pojedynczą wybraną linię widmową. Na wyjściu tej szczeliny zamontowany był fotopowielacz Hamamatsu H7732_10 o czasie narastania sygnału 2,2 ns, do którego wyjścia podłączony był oscyloskop Tektronix TDS 3014. Odczyt oscyloskopu wyzwalany był tym samym sygnałem z fotodiody, którym wyzwalany był układ kamery ICCD. Dzięki takiemu rozwiązaniu możliwe było rejestrowanie zmian natężenia wybranych linii widmowych w funkcji czasu w kolejnych odległościach od tarczy.

Przeprowadzono również bezpośrednie obrazowanie dynamiki rozlotu obłoku. W tym celu kamerę ICCD ustawiono równoległe do kierunku rozlotu obłoku plazmy (rys. 2.1). Promieniowanie obłoku obrazowano za pomocą obiektywu używanego do obrazowania obłoku na szczeliny spektrografu. W celu rozdzielenia promieniowania pochodzącego od atomów bądź jonów wapnia selekcjonowano wybrane linie spektralne za pomocą filtrów spektralnych.

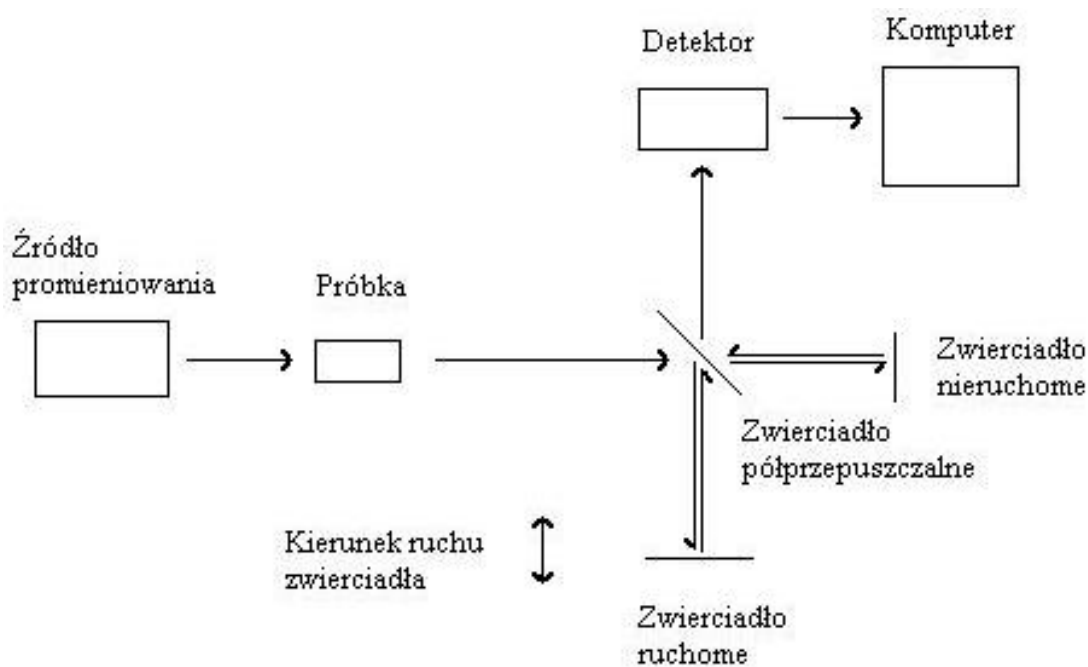
2.2. Techniki badania osadzonych warstw

W celu dokonania oceny osadzonych warstw, otrzymane warstwy poddane zostały badaniom fourierowskim spektrometrem podczerwieni, dyfraktometrem rentgenowskim oraz mikroskopem sił atomowych. Badania te miały na celu ustalenie struktury chemicznej osadzonych warstw, jak również topografii ich powierzchni. Porównanie właściwości warstw hydroksyapatytu osadzonych w różnych warunkach umożliwiło ustalenie optymalnych warunków ich otrzymywania.

2.2.1. Fourierowska spektrometria w podczerwieni

Spektrometria w podczerwieni z transformatą Fouriera umożliwia rejestrację widma absorpcji badanego materiału w zakresie podczerwonym. Dzięki temu umożliwia ona badanie w materiałach procesów niskoenergetycznych takich jak ruchy drgające grup funkcyjnych w molekułach. Pozwala to identyfikować obecność poszczególnych związków w strukturze analizowanej próbki.

W metodzie tej promieniowanie polichromatyczne emitowane przez źródło poddawane jest oddziaływaniu z próbką, następnie dzielone jest na dwie wiązki, które przechodzą przez układ interferometru. W układzie tym zmienia się różnica dróg optycznych dwóch wiązek dając na wyjściu interferogram rejestrowany przez detektor (rys. 2.5). Interferogram ten stanowi natężenie interferujących wiązek promieniowania w funkcji różnicy czasu propagacji wiązek promieniowania. W wyniku przeprowadzenia transformaty Fouriera tego sygnału otrzymuje się widmo absorpcyjne badanej próbki.



Rys. 2.5. Schemat fourierowskiego spektrometru podczerwieni.

W badaniach użyto fourierowskiego spektrometru podczerwieni Perkin Elmer Spectrum GX działającym w zakresie widmowym $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ z rozdzielczością 4 cm^{-1} . Dla zwiększenia stosunku sygnału do szumu w przypadku każdego widma sumowano po 10 pomiarów.

2.2.2. Dyfraktometria rentgenowska

Metoda ta umożliwia między innymi badanie struktury fazowej materiałów. Na podstawie uzyskiwanych dyfraktogramów można ocenić jakościowo zawartość faz polikrystalicznej i amorficznej w badanych próbkach.

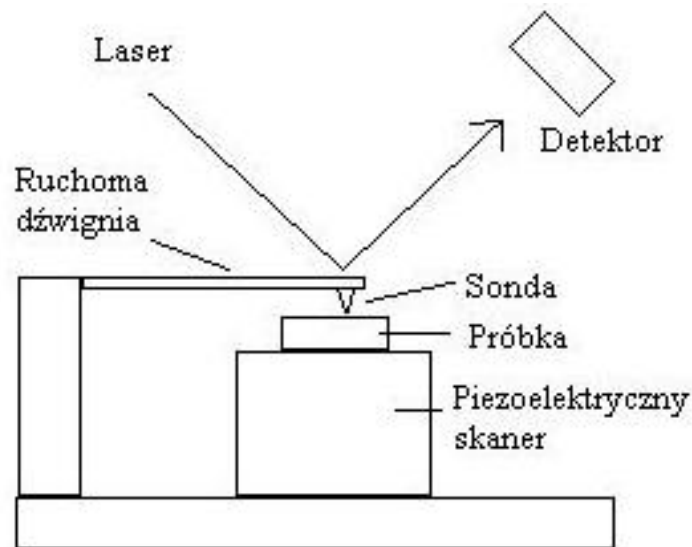
W metodzie tej dokonuje się pomiaru ugiętej na skutek dyfrakcji na atomach wiązki promieniowania rentgenowskiego. Promieniowanie ugina się pod różnymi kątami dla różnych płaszczyzn sieci. Zjawisko ugięcia promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach sieci i następująca po tym interferencja powoduje wygaszenie lub wzmocnienie powstałej w ten sposób fali wypadkowej. Ugięcie to zachodzi zgodnie z prawem Bragga:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (2.1)$$

gdzie n oznacza rząd ugięcia, λ jest długością fali promieniowania rentgenowskiego, d oznacza odległość międzypłaszczyznową, θ jest kątem odbłyску. Otrzymane widmo stanowi natężenie promieniowania rentgenowskiego w funkcji kąta ugięcia. Pozwala ono ustalić obecność danych związków chemicznych w badanym materiale na podstawie występowania odpowiednich pików dyfrakcyjnych w widmie. Sama szerokość pików wskazuje jakościowo na strukturę amorficzną bądź polikrystaliczną.

2.2.3. Mikroskopia sił atomowych

Technika ta służy do badań powierzchniowych właściwości materiałów. W szczególności pozwala ona ustalić topografię powierzchni badanego materiału. Pomiar dokonywany jest sondą o niewielkim promieniu krzywizny, której średnica nie przekracza dziesięciu nanometrów. Sonda umieszczona jest na drgającej dźwigni, która na skutek oddziaływania sondy z atomami na powierzchni materiału zmienia amplitudę drgań. Badana próbka przesuwana jest względem sondy przez skaner wykonany z materiału piezoelektrycznego zmieniającego swój wymiar pod wpływem przyłożonego napięcia. Ugięcia dźwigni rejestrowane są przez układ laser – detektor. Ponieważ stopień wychylenia dźwigni odzwierciedla profil powierzchni w danym miejscu, technika ta umożliwia dokładne obrazowanie kształtu powierzchni próbki. Schemat mikroskopu sił atomowych przedstawia rys. 2.6.



Rys. 2.6. Schemat mikroskopu sił atomowych.

Wyróżnia się trzy tryby pracy mikroskopu AFM. Tryb kontaktowy, podczas którego sonda znajduje się w niewielkim kontakcie z badaną próbką. Na sondę działają odpychające siły Van der Waalsa, jak również przyciągające siły kapilarne wywierane przez cienką warstwę wody obecnej często na próbkach w środowisku atmosferycznym. Tryb bezkontaktowy charakteryzowany zachowaniem pewnej odległości między warstwą a sondą. W tym przypadku występuje jedynie przyciągająca siła Van der Waalsa. Ostatnim trybem pracy AFM jest tryb przerywanego kontaktu polegający na utrzymywaniu mniejszej odległości między warstwą a sondą niż w trybie kontaktowym. Dzięki temu sonda uderza cyklicznie w powierzchnię warstwy podczas jej skanowania. Tryb ten jest wydajniejszy od dwóch pozostałych ponieważ na wynik pomiaru nie mają wpływu siły tarcia oraz adhezji między sondą a powierzchnią, wynikające z obecności zaadsorbowanej przez próbkę wody. Stosuje się go do skanowania dużych powierzchni. Tryb ten został zastosowany przy badaniach powierzchni, których wyniki przedstawione są w pracy. Badania przeprowadzono na układzie AFM Nanoscope IV firmy Veeco.

3. Ekspansja obłoku plazmy

3.1. Model teoretyczny

Ogólnie opis ekspansji plazmy dotyczy dwóch typów jej rozlotu: w warunkach próżni (ruch swobodny obłoku), oraz wysokiego ciśnienia (ruch hamowany obłoku). W pierwszym przypadku średnia droga swobodna cząstek gazu otaczającego obłok plazmy jest dużo większa od charakterystycznych wymiarów obłoku plazmowego. Drugi przypadek dotyczy wyższego ciśnienia gazu otaczającego, dla którego średnia droga swobodna cząstek jest dużo mniejsza od wymiarów obłoku plazmowego, a gęstość cząstek otaczających poruszający się obłok jest wystarczająca aby wpłynąć na dynamikę jego rozlotu.

Cząstki materiału tarczy uwolnione na skutek oddziaływania z impulsem laserowym na początku poruszają się tylko w kierunku od tarczy ($v_z > 0$ gdzie v_z jest składową prędkości prostopadłą do powierzchni tarczy). Pełny maxwellowski rozkład prędkości cząstki osiągają po kilku zderzeniach w obszarze o grubości kilku średnich dróg swobodnych zwanym warstwą Knudsen. Dokładnie rzecz biorąc jest to przesunięty rozkład maxwellowski opisany funkcją:

$$f(t) = C_0 \exp\left(-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2) - \frac{m}{2k_B T}(v_z - v_0)^2\right) \quad (3.1)$$

gdzie m jest masą cząstki, v_0 jest prędkością skierowaną cząstek prostopadłą do powierzchni, T jest temperaturą, k_B jest stałą Boltzmanna, indeksy x, y, z oznaczają współrzędne.

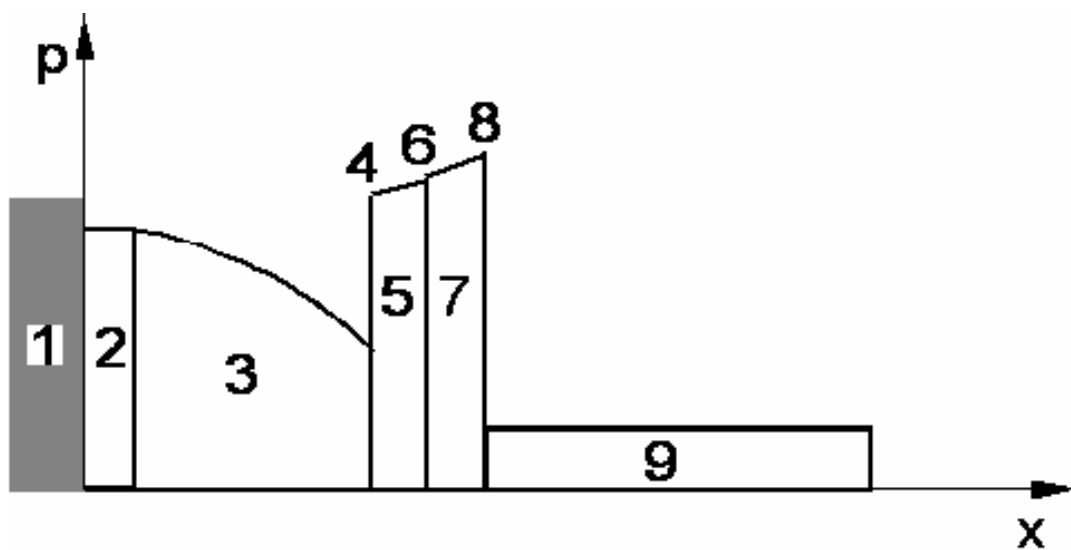
Dalej rozlot cząstek może być opisywany równaniami gazodynamiki.

Plazma powstająca na skutek oddziaływania impulsu laserowego z odparowanym materiałem tarczy rozpoczyna swój ruch w kierunku przeciwnym do powierzchni tarczy. Rozprężanie obłoku zachodzi w sposób adiabatyczny. W przypadku rozlotu obłoku do próżni, po zakończeniu trwania impulsu lasera oraz adiabatycznego rozprężania obłoku, podczas którego energia wewnętrzna obłoku zamieniana jest na energię kinetyczną (100-200 ns), ruch obłoku plazmy jest bezwładny.

W przypadku obecności gazu otaczającego obłok poruszającej się plazmy oddziałuje zderzeniowo z cząstkami gazu otaczającego. W wyniku tego oddziaływania gaz otaczający ulega sprężeniu formując zewnętrzną falę uderzeniową. Sprężony gaz otaczający spowalnia poruszający się obłok plazmy, a jednocześnie spręża i nagrzewa go do wyższej temperatury niż w przypadku swobodnej ekspansji do próżni. Proces ten zachodzi gdy masa zewnętrznej

fali uderzeniowej jest porównywalna z masą obłoku. Nagrzewanie obłoku rozpoczyna się przy powierzchni rozdziału obłoku z gazem otaczającym, gdzie cząstki obłoku zderzają się z cząstkami gazu. Zewnętrzna fala uderzeniowa jest styczna do powierzchni rozdziału, jednak gdy ciśnienie obłoku maleje, zewnętrzna fala uderzeniowa słabnie i odrywa się od powierzchni rozdziału. Wraz ze spadkiem ciśnienia w obłoku maleje jego prędkość stając się porównywalna z prędkością dźwięku w gazie otaczającym.

Na skutek zderzeń z cząstkami gazu otaczającego, cząstki obłoku plazmy zmieniają kierunek ruchu i cofając się formują wewnętrzną falę uderzeniową, która porusza się w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu zewnętrznej fali uderzeniowej. W trakcie zwalniania ruchu obłoku wewnętrzna fala uderzeniowa cofając się dociera do centralnej części obłoku tzw. fali rozrzedzeniowej. Energia kinetyczna obłoku na skutek zderzeń cząstek transformowana jest w energię ciepłą. Schemat rozlotu obłoku plazmy w gazie otaczającym, reprezentujący zależność ciśnienia od odległości od tarczy przedstawia rys 3.1.



Rys. 3.1. Schemat rozlotu plazmy w gazie otaczającym. 1-tarcza, 2-warstwa Knudsena, 3-fala rozrzedzeniowa, 4-wewnętrzna fala uderzeniowa, 5-sprężony obłok, 6-powierzchnia rozdziału, 7-sprężony gaz otaczający, 8-zewnętrzna fala uderzeniowa, 9-gaz otaczający.

Analityczny model ekspansji obłoku plazmy został przedstawiony przez Arnolda i in. [1]. W modelu tym przyjmuje się symetrię sferyczną obłoku, w przypadku założenia symetrii półsferycznej należy podwoić energię początkową obłoku oraz jego masę. Energia początkowa obłoku związana jest z absorpcją energii wiązki laserowej ale nie uwzględnia strat na grzanie i odparowanie materiału tarczy. W modelu tym pomijane są także zjawiska

wzbudzenia, jonizacji oraz rekombinacji cząstek obłoku i gazu otaczającego, jak również mieszanie się cząstek obłoku z cząstkami gazu otaczającego na powierzchni rozdziału.

Ponieważ typowe wymiary rozważane w modelu są dużo większe od średniej drogi swobodnej cząstek w obłoku plazmy, pomija się obecność warstwy Knudsen.

Podstawowe równania modelu mają następującą postać:

- zasada zachowania energii w ruchu swobodnym obłoku

$$E = E_k \left(M, \dot{R} \right) + E_t (E, R, R_0) \quad (3.2)$$

gdzie E , E_k , E_t oznaczają energię całkowitą, kinetyczną i cieplną obłoku, M jest masą obłoku, R_0 , R oznaczają promień początkowy i bieżący obłoku. Kropka nad zmienną oznacza jej pochodną po czasie.

- zasada zachowania masy obłoku z wewnętrzną falą uderzeniową

$$M = M_p (R_i, R) + M_i (R_c, R_i, R) \quad (3.3)$$

gdzie M_p , M_i są masą centralnej części obłoku oraz wewnętrznej fali uderzeniowej, R_c , R_i to promień powierzchni rozdziału oraz wewnętrznej fali uderzeniowej.

- zasada zachowania masy dla zewnętrznej fali uderzeniowej i gazu otaczającego

$$M_o (R_e, \rho_g) = M_e \left(R_c, R_e, \rho_e \left(\dot{R}_e \right) \right) \quad (3.4)$$

gdzie M_o , M_e oznaczają masę gazu otaczającego oraz zewnętrznej fali uderzeniowej, R_e to promień zewnętrznej fali uderzeniowej, ρ_e , ρ_g są gęstością cząstek w zewnętrznej fali uderzeniowej oraz w gazie otaczającym.

- zasada zachowania energii w ruchu hamowanym obłoku

$$\begin{aligned} E = & E_{pk} \left(R_i, R, \dot{R} \right) + E_{pt} + E_{ik} \left(R_i, R_c, R, \dot{R}_c \right) + E_{it} (R_i, R_c, p_c) \\ & + E_{ek} \left(R_c, R_e, \dot{R}_c, \dot{R}_e \right) + E_{et} (R_c, R_e, p_c) \end{aligned} \quad (3.5)$$

gdzie E_{pk} , E_{pt} oznaczają kinetyczną i ciepłą energię centralnej części obłoku, E_{ik} , E_{it} to kinetyczna i ciepła energia wewnętrznej fali uderzeniowej, E_{ek} , E_{et} są kinetyczną i ciepłą energią zewnętrznej fali uderzeniowej, p_c to ciśnienie na powierzchni rozdziału.

Na równania (3.3)-(3.5) nałożone są następujące warunki początkowe:

$$\begin{aligned} R_i(0) = R_c(0) = R_e(0) = R(0) = R_0 \\ \dot{R}_c(0) = v_f(E, M) \end{aligned} \quad (3.6)$$

gdzie v_f to prędkość ruchu swobodnego obłoku

Ciśnienie p_c z równania (3.5) wyznaczone jest z następującego związku

$$\frac{d}{dt} \left[P_e \left(R_c, R_e, \dot{R}_c, \dot{R}_e \right) \right] = 4\pi R_c^2 p_c - 4\pi R_e^2 p_g \quad (3.7)$$

gdzie P_e oznacza pęd zewnętrznej fali uderzeniowej, p_g jest ciśnieniem gazu otaczającego.

Poniżej przedstawione są wielkości opisujące dynamikę rozlotu poszczególnych części obłoku w różnych warunkach gazu otaczającego.

3.1.1. Ruch swobodny obłoku

Zachodzi w przypadku obecności niskiego ciśnienia gazu otaczającego. Obłok wtedy rozpręża się adiabatycznie [2,3]. Rozkłady gęstości i ciśnienia mają następującą postać:

$$\rho_p = \frac{\Gamma(k + 5/2)M}{\pi^{3/2}\Gamma(k + 1)R^3} \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right)^k \quad (3.8)$$

$$p_p = (\gamma_p - 1) \frac{\Gamma(k + 7/2)E}{R_0^3} \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma_p} \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right)^{k+1} \quad (3.9)$$

gdzie ρ_p , p_p oznaczają gęstość i ciśnienie w obłoku, Γ jest funkcją gamma, r to zmienna radialna, γ_p oznacza wykładnik adiabaty.

Dla stałej $k = 1/(\gamma_p - 1)$ entropia ma stałą wartość w całym przekroju obłoku. Gdy $k < 1/(\gamma_p - 1)$ entropia maleje od centralnej części obłoku.

Równanie (3.2) przybiera następującą postać

$$E = E_k + E_t = \frac{3}{4k + 10} M \dot{R}^2 + E \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3(\gamma_p - 1)} \quad (3.10)$$

Przy czym energia cieplna obłoku ma znacznie mniejszy udział w energii całkowitej niż energia kinetyczna.

Po czasie wystarczającym aby promień obłoku R osiągnął rozmiar kilku R_0 , obłok porusza się ze stałą prędkością równą:

$$\dot{R} \equiv v_f = \sqrt{\frac{(4k + 10)E}{3M}} \quad (3.11)$$

Profil prędkości w obłoku wyraża się następująco:

$$v_p = \dot{R} \frac{r}{R} \quad (3.12)$$

3.1.2. Fala rozrzedzeniowa obłoku

Jest to obszar obłoku spełniający zależność $r < R_i$, toteż cząstki obłoku w fali rozrzedzeniowej nie oddziałują z cząstkami gazu otaczającego. Zależności przedstawiające masę i energię tej części obłoku pochodzą z (3.8) i (3.9) i mają następującą postać:

$$M_p = \int_0^{R_i} \rho_p 4\pi r^2 dr = \frac{\Gamma(k + 5/2)}{\Gamma(k + 1)} \left(\frac{R_i}{R} \right)^3 {}_2F_1 \left[\frac{3}{2}, -k, \frac{5}{2}, \left(\frac{R_i}{R} \right)^2 \right] M \quad (3.13)$$

$$E_{pk} = \int_0^{R_i} \rho_p \frac{v_p^2}{2} 4\pi r^2 dr = \frac{2(4k + 10)\Gamma(k + 5/2)}{15\pi^{1/2}\Gamma(k + 1)} \left(\frac{R_i}{R} \right)^3 {}_2F_1 \left[\frac{5}{2}, -k, \frac{7}{2}, \left(\frac{R_i}{R} \right)^2 \right] E \quad (3.14)$$

$$E_{pt} = \int_0^{R_i} \frac{P_p}{\gamma_p - 1} 4\pi r^2 dr \approx 0 \quad (3.15)$$

W zależnościach tych symbol ${}_2F_1$ oznacza funkcję hipergeometryczną.

Wyrażenia na energie wyprowadzone są przy założeniu swobodnego rozlotu obłoku.

3.1.3. Wewnętrzna fala uderzeniowa

Występuje przy obecności wyższego ciśnienia gazu otaczającego. Tworzą ją cząstki obłoku, które ulegają zderzeniom z cząstkami gazu otaczającego na powierzchni rozdziału w wyniku czego zmieniają kierunek prędkości na przeciwny.

Masa wewnętrznej fali uderzeniowej ma następującą postać:

$$M_i = \int_{R_i}^{R_c} \rho_i 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi}{3} (R_c^3 - R_i^3) \frac{\gamma_p + 1}{\gamma_p - 1} \rho_p(R_i) \quad (3.16)$$

W tej zależności ρ_p dane jest wyrażeniem (3.8), w którym r zastąpione zostało R_i .

Położenie wewnętrznej fali uderzeniowej R_i definiowane jest przez równanie (3.3) przy uwzględnieniu wyrażeń (3.13) oraz (3.16)

$$M = \left[\left(\frac{R_i}{R} \right)^3 {}_2F_1 \left[\frac{3}{2}, -k, \frac{5}{2}, \left(\frac{R_i}{R} \right)^2 \right] + \frac{\gamma_p + 1}{\gamma_p - 1} \left(\frac{R_c^3 - R_i^3}{R^3} \right) \left(1 - \left(\frac{R_i}{R} \right)^2 \right)^k \right] \frac{4\Gamma(k + 5/2)}{3\pi^{1/2}\Gamma(k + 1)} M \quad (3.17)$$

Energia kinetyczna i cieplna wewnętrznej fali uderzeniowej wyrażają się następująco:

$$E_{ik} = \int_{R_i}^{R_c} \rho_i \frac{v_i^2}{2} 4\pi r^2 dr = \frac{2(\gamma_p + 1)\Gamma(k + 5/2)}{5\pi^{1/2}(\gamma_p - 1)\Gamma(k + 1)} \left(\frac{R_c^5 - R_i^5}{R_c^2 R^3} \right) \left(1 - \left(\frac{R_i}{R} \right)^2 \right)^k M \dot{R}_c^2 \quad (3.18)$$

$$E_{it} = \int_{R_i}^{R_c} \frac{P_i}{\gamma_p - 1} 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi p_c}{3(\gamma_p - 1)} (R_c^3 - R_i^3) \quad (3.19)$$

W powyższych wyrażeniach prędkość wewnętrznej fali uderzeniowej v_i definiowana jest jako:

$$v_i = \dot{R}_c \frac{r}{R_c} \quad (3.20)$$

Model dynamiki rozlotu obłoku plazmy przedstawiony w [1] zakłada, że gdy wewnętrzna fala uderzeniowa dociera do fali rozrzedzeniowej, obłok staje się jednorodny. W rzeczywistości wewnętrzna fala uderzeniowa przebiega wielokrotnie dystans między falą rozrzedzeniową a powierzchnią rozdziału. W trakcie tego ruchu słabnie i istotnie można przyjąć założenie o jednorodności obłoku [4,5].

3.1.4. Zewnętrzna fala uderzeniowa

Jest zjawiskiem charakterystycznym dla wyższego ciśnienia gazu otaczającego. Powstaje w gazie otaczającym który jest sprężany przez działający jak tłok poruszający się obłok gazu. W obszarze fali prędkość cząstek aproksymowana jest liniowo między wartościami prędkości powierzchni rozdziału w punkcie R_c i R_e . Prędkość w punkcie R_e przedstawia się następująco:

$$v_{R_e} = \frac{2\dot{R}_e}{\gamma_g + 1} (1 - Ma_e^{-2}) \quad (3.21)$$

gdzie γ_g oznacza wykładnik adiabaty.

W tym wzorze liczba Macha definiowana jest następująco:

$$Ma_e = \frac{\dot{R}_e}{c_g} \quad (3.22)$$

Gęstość i masa w obszarze zewnętrznej fali uderzeniowej są następujące:

$$\rho_e = \frac{\gamma_p + 1}{\gamma_p - 1} \left(1 + \frac{2Ma_e^{-2}}{\gamma_g - 1} \right)^{-1} \rho_g \quad (3.23)$$

$$M_e = \int_{R_c}^{R_e} \rho_e 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi}{3} (R_e^3 - R_c^3) \rho_e = \frac{4\pi}{3} R_e^3 \rho_g \quad (3.24)$$

gdzie ρ_g jest gęstością gazu otaczającego, c_g oznacza prędkość dźwięku w gazie otaczającym.

Wyrażenie (3.24) wyprowadzone jest z (3.4) przy założeniu $R_0 \ll R_e$. Umożliwia ono wyznaczenie następujących wielkości:

$$\dot{R}_e = c_g \left(1 - \frac{\gamma_g + 1}{2} \left(\frac{R_c}{R_e} \right)^3 \right)^{-1/2} \quad (3.25)$$

$$v_{R_e} = \dot{R}_e \left(\frac{R_c}{R_e} \right)^3 \quad (3.26)$$

Energia kinetyczna, potencjalna oraz pęd zewnętrznej fali uderzeniowej ma następującą postać:

$$E_{ek} = \int_{R_c}^{R_e} \rho_e \frac{v_e^2}{2} 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho_g}{6} \left(R_e^3 \dot{R}_c^2 + R_c^3 \dot{R}_c \dot{R}_e + \frac{R_c^6}{R_e^3} \dot{R}_e^2 \right) \quad (3.27)$$

$$E_{et} = \int_{R_c}^{R_e} \frac{P_e}{\gamma_g - 1} 4\pi r^2 dr - E_{eto} = \frac{4\pi}{3} (R_e^3 - R_c^3) \frac{P_c}{\gamma_g - 1} - \frac{4\pi}{3} R_e^3 \frac{P_g}{\gamma_g - 1} \quad (3.28)$$

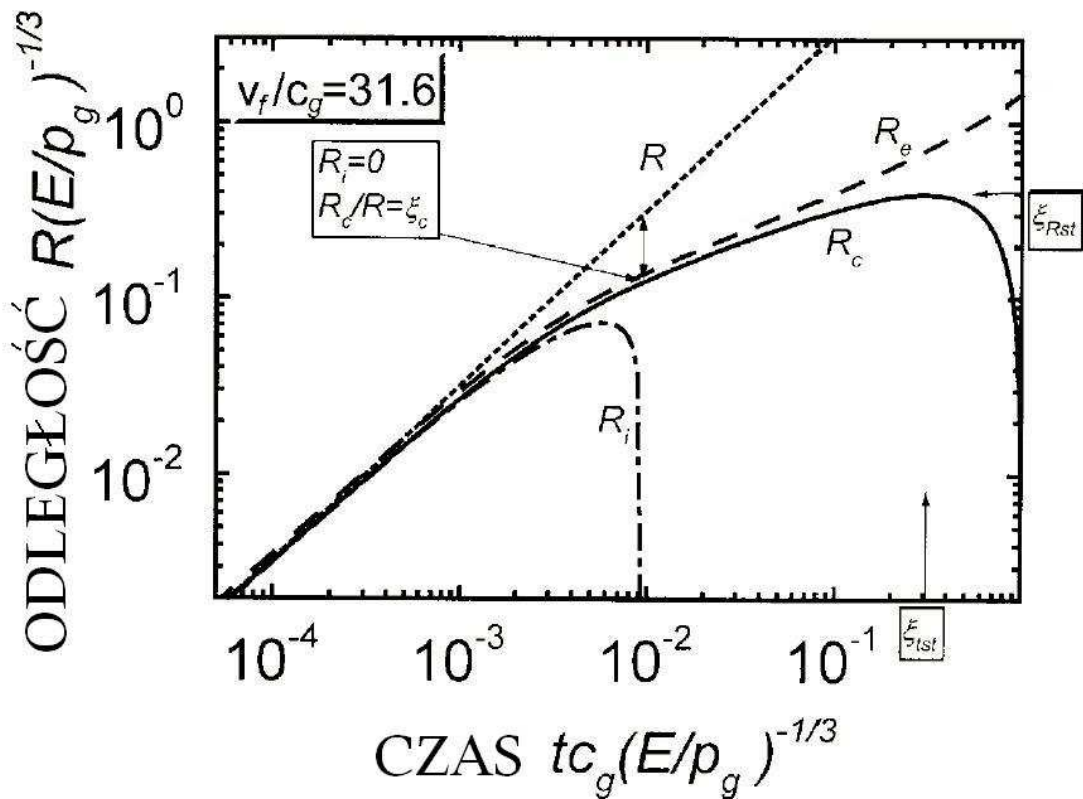
$$P_e = \int_{R_c}^{R_e} \rho_e v_e 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho_g}{2} \left(R_e^3 \dot{R}_c + R_c^3 \dot{R}_e \right) \quad (3.29)$$

Ciśnienie na powierzchni rozdziału wyznaczone z (3.7) przy uwzględnieniu (3.29) wynosi:

$$P_c = \frac{\dot{P}_e}{4\pi R_c^2} + \left(\frac{R_e}{R_c} \right)^2 = \frac{\rho_g}{6R_c^2} \frac{d}{dt} \left[R_e^3 \dot{R}_c + R_c^3 \dot{R}_e \right] + \left(\frac{R_e}{R_c} \right)^2 P_g \quad (3.30)$$

Wielkość ta uwzględniana jest przy wyznaczaniu (3.19) oraz (3.28).

Rys. 3.2 przedstawia numeryczne rozwiązanie układu (3.2)-(3.7) wyrażone w bezwymiarowych jednostkach reprezentujących czas oraz odległość. Rozłot plazmy odbywa się przy obecności gazu otaczającego. Początkowy ruch swobodny obłoku plazmy zachodzący zgodnie z zależnością $R \sim t$ od pewnego momentu, na skutek oddziaływania z gazem otaczającym tworzącym zewnętrzną falę uderzeniową, jest spowalniany.

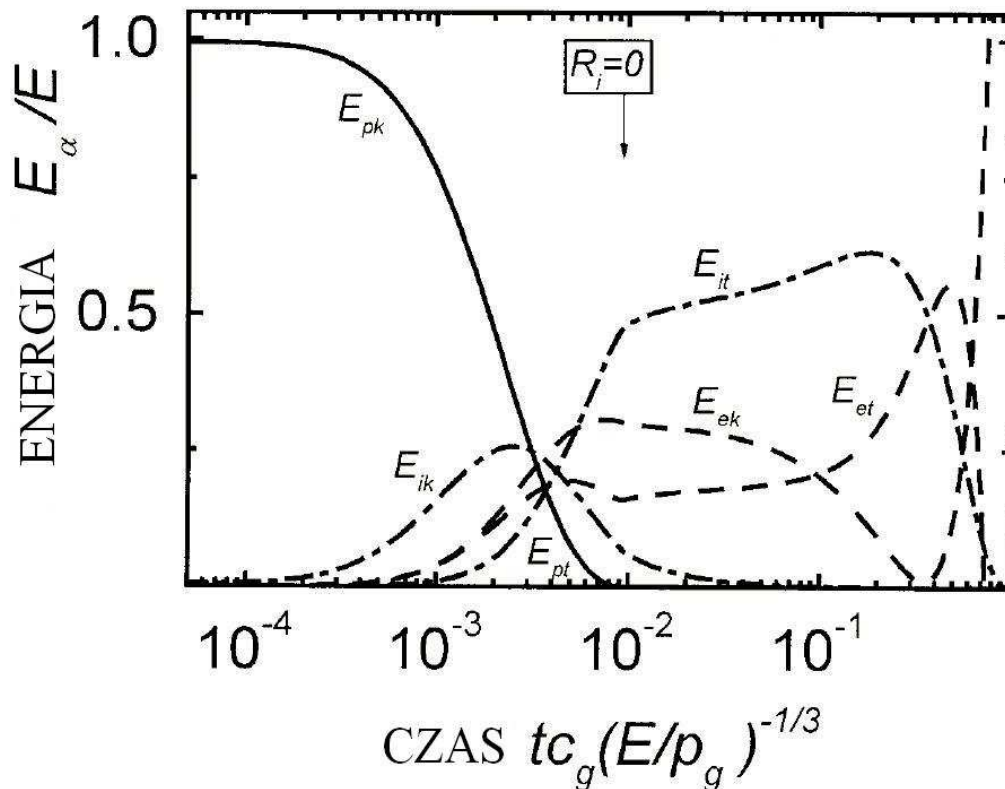


Rys. 3.2. Dynamika rozłotu obłoku plazmy wyrażona w bezwymiarowych jednostkach. Obliczone dla parametrów: $\gamma_p=5/3$, $\gamma_g=5/3$, $k=1/(\gamma_p-1)=3/2$, $v_f/c_g=31,6$ [1].

Powstaje wewnętrzna fala uderzeniowa, która początkowo porusza się stycznie do powierzchni rozdziału. Na tym etapie prawie całą energię obłoku stanowi energia kinetyczna, co przedstawione jest na rys 3.3. Wewnętrzna fala uderzeniowa zwiększając swój rozmiar dociera do obszaru fali rozrzedzeniowej, jednocześnie jej energia kinetyczna zwiększa się w stosunku do energii kinetycznej całego obłoku, stanowiąc znaczącą jego część. Od tego momentu energia obłoku opisywana jest przez energię kinetyczną oraz ciepłą wewnętrzną fali uderzeniowej. Równoległe do tego procesu rośnie energia kinetyczna oraz ciepła zewnętrznej fali uderzeniowej. Na tym etapie rozłot obłoku plazmy odbywa się zgodnie z zależnością [2,9]:

$$R = \xi_0 \left(\frac{E}{\rho_0} \right)^{1/5} t^{2/5} \quad (3.31)$$

gdzie R jest pozycją frontu obłoku, E oznacza energię wybuchu, ρ_0 to gęstość gazu otaczającego, t jest czasem, ξ_0 jest parametrem krzywej ($\xi_0 \approx 1$), natomiast rozkład energii pomiędzy składniki układu obłok-gaz otaczający ulega zmianie. Większa część energii termicznej zgromadzona jest w obłoku, podczas gdy dominująca część energii kinetycznej zawarta jest w zewnętrznej fali uderzeniowej.



Rys. 3.3. Podział energii kinetycznej i ciepłej pomiędzy różne obszary obłoku w trakcie rozłotu. Jednostki bezwymiarowe [1].

Dla dużych wartości parametru v_f/c_g (od którego zależy rozmiar obszaru obejmowanego przez fale uderzeniowe) wzrost ciśnienia w obszarze zewnętrznej fali uderzeniowej prowadzi do zatrzymania obłoku. Następuje wtedy oderwanie zewnętrznej fali uderzeniowej od powierzchni rozdziału, natomiast sama fala staje się falą dźwiękową. Na tym etapie maleje energia kinetyczna tej fali a energia cieplna wzrasta.

3.1.5. Przejście między ruchem swobodnym a ruchem hamowanym obłoku

Przy wyższym ciśnieniu gazu otaczającego obłok jest hamowany przez cząstki gazu otaczającego i dochodzi do powstawania fal uderzeniowych. Fale te powstają na skutek spiętrzenia gazu otaczającego w okolicy frontu poruszającego się obłoku. Do spiętrzenia gazu otaczającego dochodzi po upływie pewnego czasu od początku rozlotu (koniecznego aby spiętrzyć odpowiednią masę), któremu odpowiada przebycie odpowiedniej drogi przez obłok. Zatem ruch obłoku przy obecności wyższego ciśnienia gazu otaczającego można podzielić na dwa etapy: etap rozlotu swobodnego oraz rozlotu hamowanego charakteryzowanego przez powstawanie fal uderzeniowych. Przejście pomiędzy tymi etapami charakteryzowane jest przez punkt przejścia, przy założeniu półsferycznej symetrii [1,6,7]:

$$\frac{2}{3}\pi R_{sw}^3 \rho_g \approx M_p \quad (3.32)$$

Uwzględniając energię kinetyczną obłoku:

$$E_k = \frac{1}{2} \int \rho_p(r) v_p^2(r) 2\pi r^2 dr \quad (3.33)$$

oraz zależności (3.8) oraz (3.12) otrzymujemy następującą relację opisującą punkt przejścia:

$$R_{sw} = \left(\frac{8}{\gamma\pi} \right)^{1/3} \left(\frac{v_f}{c_g} \right)^{-2/3} \left(\frac{E_p}{p_g} \right)^{1/3} \quad (3.34)$$

W literaturze spotyka się także model, w którym profil gęstości (3.8) zastąpiony jest profilem gaussowskim [8]:

$$\rho_p = \frac{M_p}{\pi^{3/2} \sqrt{2} R^3} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \quad (3.35)$$

W takim przypadku zamiast związku (3.34) otrzymuje się:

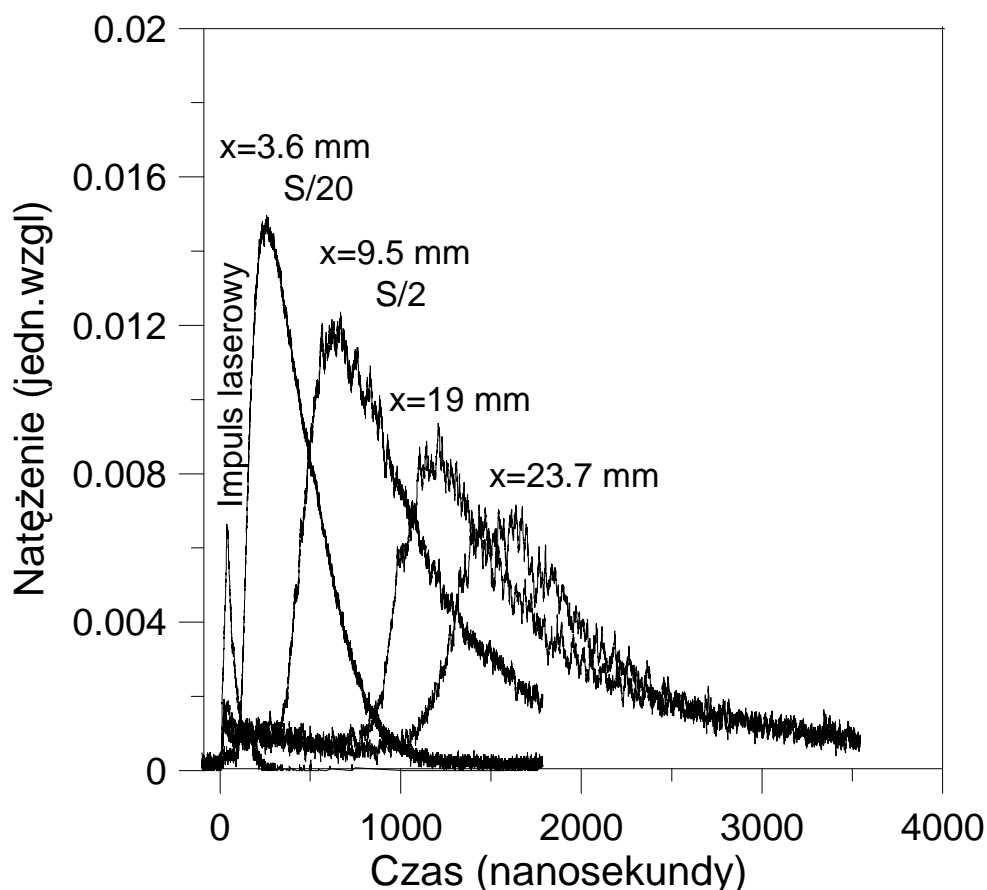
$$R_{SW} = \left(\frac{2}{\gamma\pi} \right)^{1/3} \left(\frac{v_f}{c_g} \right)^{-2/3} \left(\frac{E_p}{P_g} \right)^{1/3} \quad (3.36)$$

3.2. Wyniki eksperymentu

Widmo promieniowania obłoku plazmowego zdominowane jest przez promieniowanie wapnia, którego linie są najsilniejsze. Linie widmowe pozostałych składników plazmy są dużo słabsze i dlatego niewidoczne na tle linie wapnia. W zarejestrowanym widmie stwierdzono także obecność pasma molekularnego w okolicy 560 nm odpowiadającego zielonemu pasmu promieniowania cząsteczki CaOH.

Przed rejestracją widma promieniującego obłoku plazmy kamerą ICCD spektrograf został ustawiony w modzie monochromatora na pojedyncze linie widmowe i zarejestrowano przy pomocy fotopowielacza i oscyloskopu przebiegi czasowe natężeń poszczególnych linii widmowych w różnych odległościach od tarczy. Posłużyły one do wyznaczenia prędkości rozlotu obłoku plazmy, jak również pozwoliły ustalić czas ekspozycji oraz opóźnienie czasowe dla rejestracji widma kamerą ICCD.

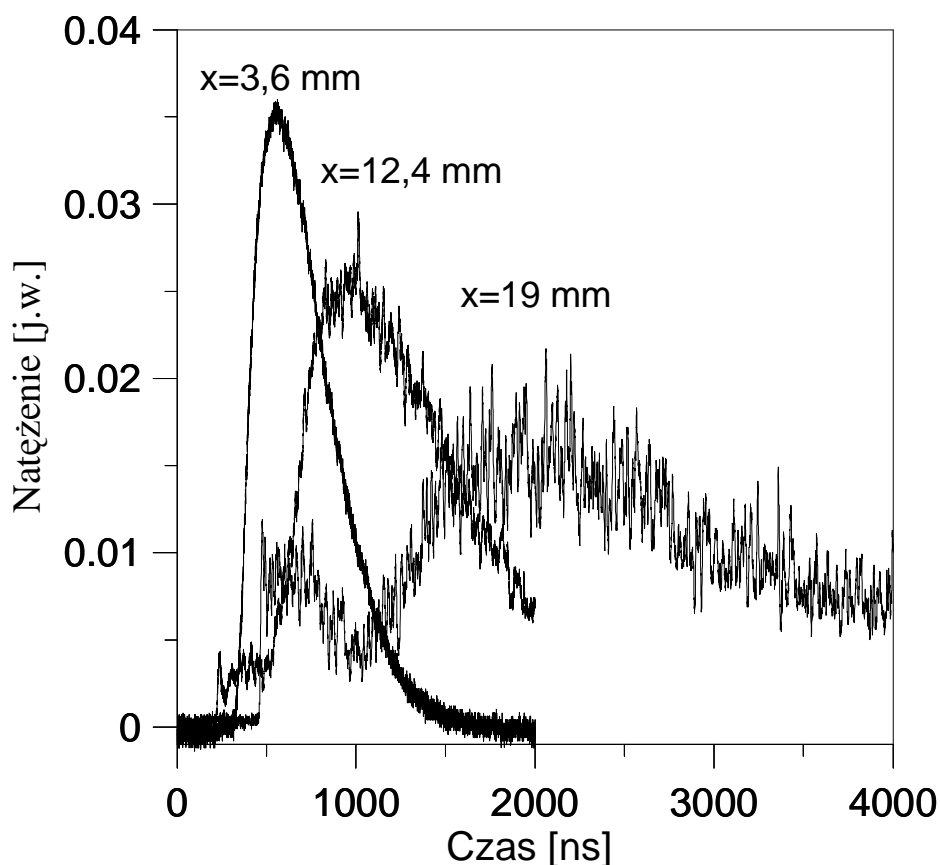
Przy niskim ciśnieniu w komorze próżniowej (przypadek bez obecności pary wodnej) rozlot obłoku plazmowego ma charakter swobodny. Średnia droga swobodna cząstek powietrza w tym przypadku wynosi około 50 cm (dla ciśnienia 8×10^{-3} Pa) co przekracza rozmiary komory próżniowej, a zatem można uważać ten przypadek za swobodny rozlot do próżni. W przypadku obecności pary wodnej przy ciśnieniu 20 Pa podczas rozlotu obłok plazmy charakteryzuje się ruchem hamowanym zgodnie z opisem zawartym w podrozdziale 3.1. Średnia droga swobodna cząsteczek H₂O dla ciśnienia 20 Pa wynosi około 0,2 mm. Zmiana charakteru rozlotu zależna od ciśnienia w komorze próżniowej jest wyraźnie widoczna na zarejestrowanych w różnych odległościach od tarczy przebiegach czasowych natężeń linii spektralnych.



Rys. 3.4. Profile natężenia linii widmowej Ca I 5188,84 Å w funkcji czasu, zarejestrowane w trzech odległościach od tarczy. Ciśnienie pary wodnej 20 Pa.

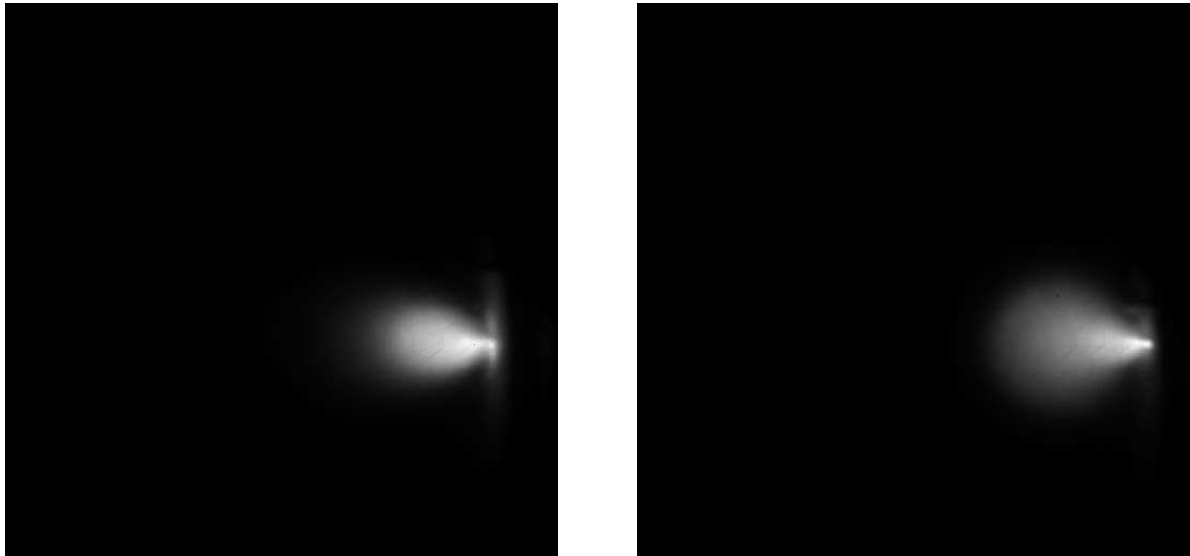
Przykładowe profile natężeń linii 5188 Å w funkcji czasu liczonego od impulsu lasera potwierdzają, że w początkowej fazie rozlot obłoku w niskim i wysokim ciśnieniu ma podobny charakter. Profile natężeń wykonane w bliskich odległościach od tarczy charakteryzują się podobnym narastaniem. W późniejszej fazie, gdy cząstki gazu otaczającego zostają odpowiednio sprężone, profil natężenia w przypadku wyższego ciśnienia charakteryzuje się wyraźnie szybszym narastaniem niż profil natężenia wykonany dla niższego ciśnienia. W odległości 19 mm od tarczy efekt ten jest wyraźnie widoczny (rys. 3.4 i 3.5).

Pierwszy niewielki pik w zarejestrowanych oscylogramach jest wynikiem fluorescencji wywołanej rozproszonym promieniowaniem laserowym i nie ma znaczenia dla naszych rozważań.

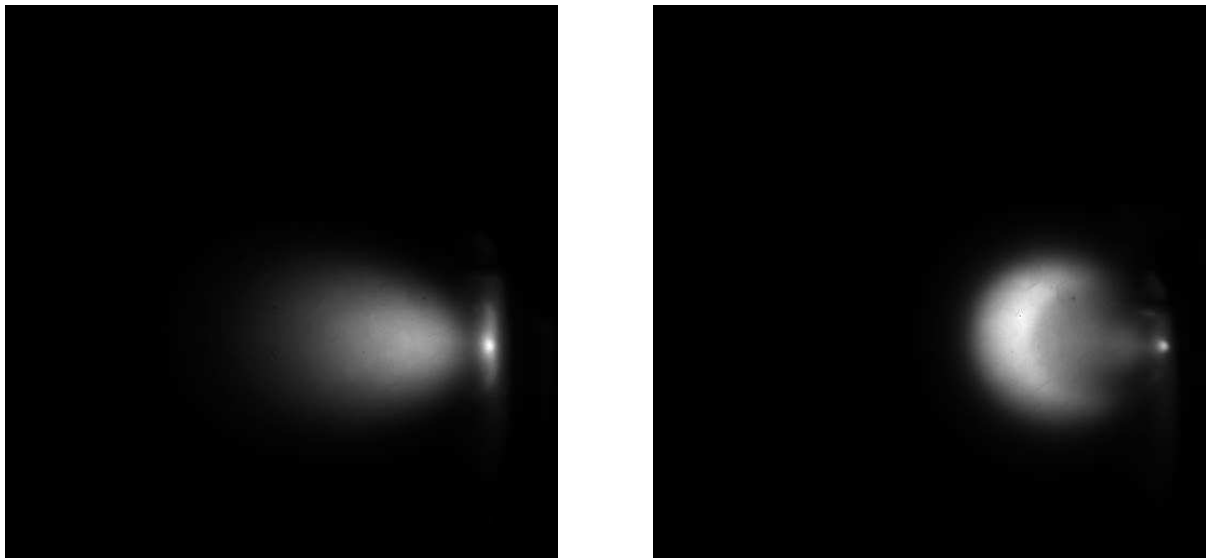


Rys. 3.5. Profile natężenia linii widmowej Ca I 5188,84 Å w funkcji czasu, zarejestrowane w trzech odległościach od tarczy. Ciśnienie powietrza 6×10^{-3} Pa.

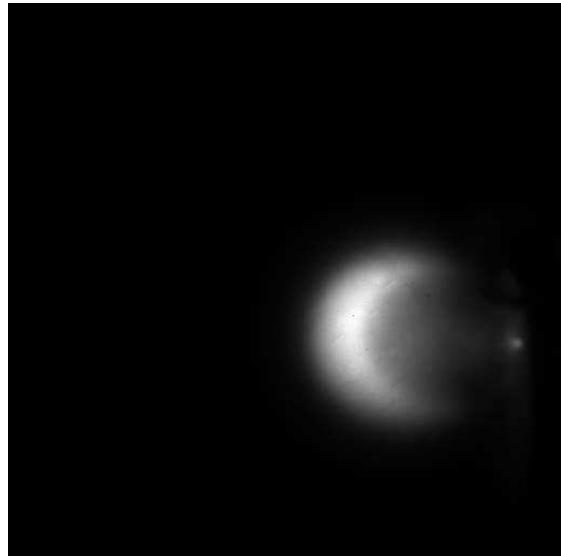
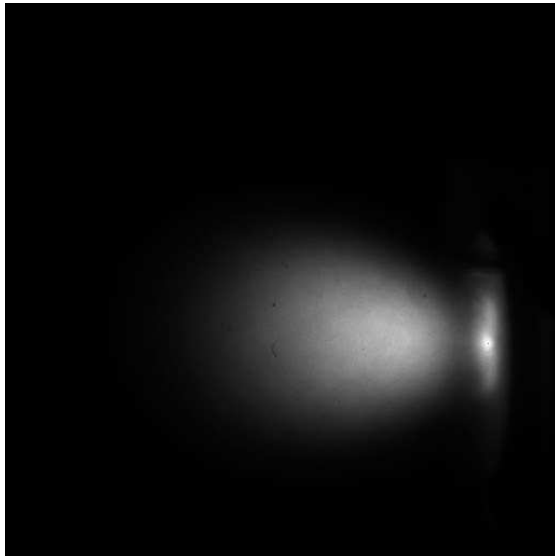
Dynamika ekspansji obłoku plazmy została również zobrazowana za pomocą szybkiej kamery. Wykonano zdjęcia zarówno obłoku w świetle widzialnym, jak również poszczególnych linii widmowych: Ca I 4226,7 Å, Ca II 3933,6/3968,4 Å. Czas ekspozycji wykonanych obrazów wynosi 18 ns. Opóźnienie czasowe od impulsu lasera zawiera się w zakresie 100 ns – 3 μs. Przykładowe zdjęcia obłoku w świetle widzialnym wykonane dla dwóch ciśnień: 20 Pa (para wodna) oraz 7×10^{-3} Pa (powietrze) przedstawiają rys. 3.6 – 3.9. Każdy z rysunków przedstawia obszar 39x39 mm.



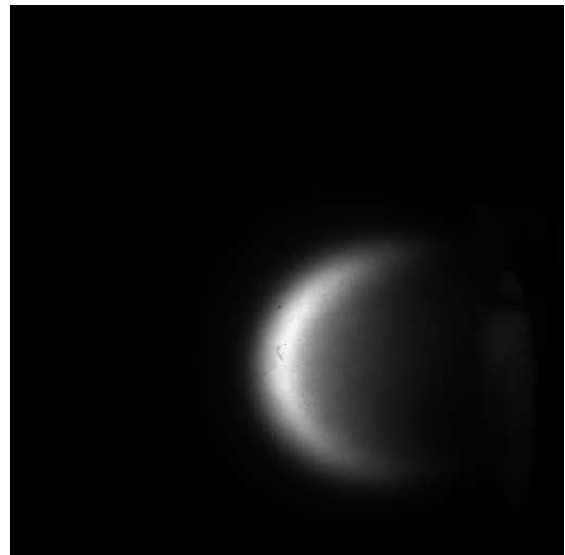
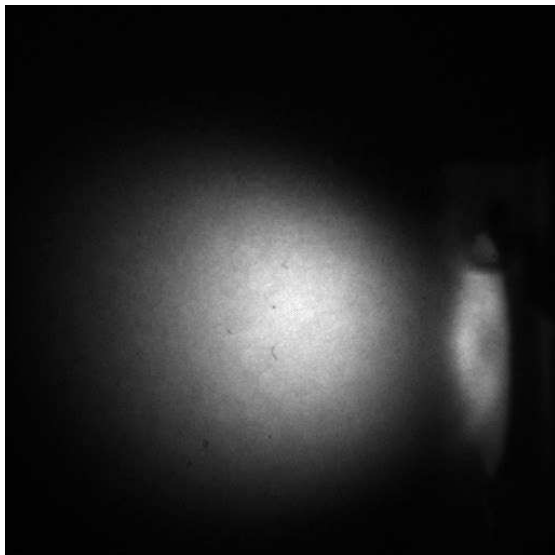
Rys. 3.6. Obłok plazmy w ciśnieniu powietrza 7×10^{-3} Pa (lewy obraz) oraz pary wodnej 20 Pa (prawy obraz). Czas od impulsu lasera: 400 ns.



Rys. 3.7. Obłok plazmy w ciśnieniu powietrza 7×10^{-3} Pa (lewy obraz) oraz pary wodnej 20 Pa (prawy obraz). Czas od impulsu lasera: 800 ns.



Rys. 3.8. Obłok plazmy w ciśnieniu powietrza 7×10^{-3} Pa (lewy obraz) oraz pary wodnej 20 Pa (prawy obraz). Czas od impulsu lasera: 1 μ s.

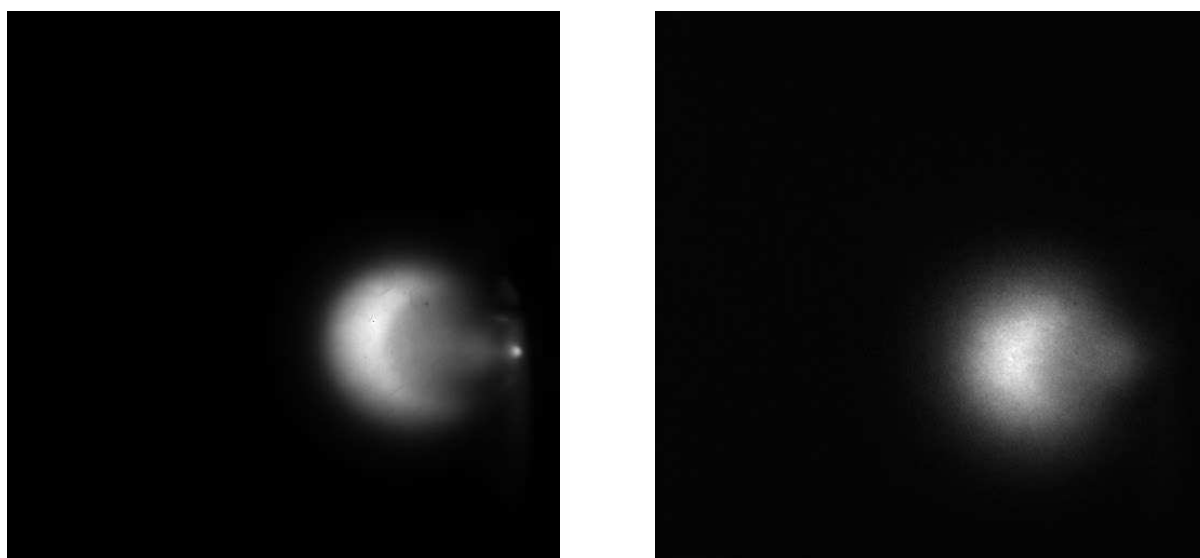


Rys. 3.9. Obłok plazmy w ciśnieniu powietrza 7×10^{-3} Pa (lewy obraz) oraz pary wodnej 20 Pa (prawy obraz). Czas od impulsu lasera: 2 μ s.

Otrzymane zdjęcia obłoku potwierdzają fakt, że w początkowym etapie rozłot obłoku w niskim i wysokim ciśnieniu ma taki sam charakter. Obłok w obydwu przypadkach ma zbliżony kształt i rozmiar (rys. 3.6). Niemniej już w chwili 800 ns od impulsu lasera widoczna jest różnica w charakterze rozłotu obłoku (rys. 3.7). W przypadku wysokiego ciśnienia kształt obłoku ulega zmianie, a obłok ulega spiętrzeniu na powierzchni rozdziału z gazem otaczającym. Z tego też obszaru pochodzi większość promieniowania (pamiętajmy, że obserwujemy głównie świecenie cząstek wapnia). Dobrze rozwinięta jest również linia wewnętrznej fali uderzeniowej. Na zdjęciach wykonanych w chwilach późniejszych efekt ten

staje się coraz bardziej widoczny. Zdjęcia promieniowania linii wapnia wykazują świecenie tego samego obszaru co w przypadku promieniowania widzialnego (rys. 3.10). Oznacza to, że świecący obszar między powierzchnią rozdziału, a wewnętrzną falą uderzeniową składa się głównie z wapnia.

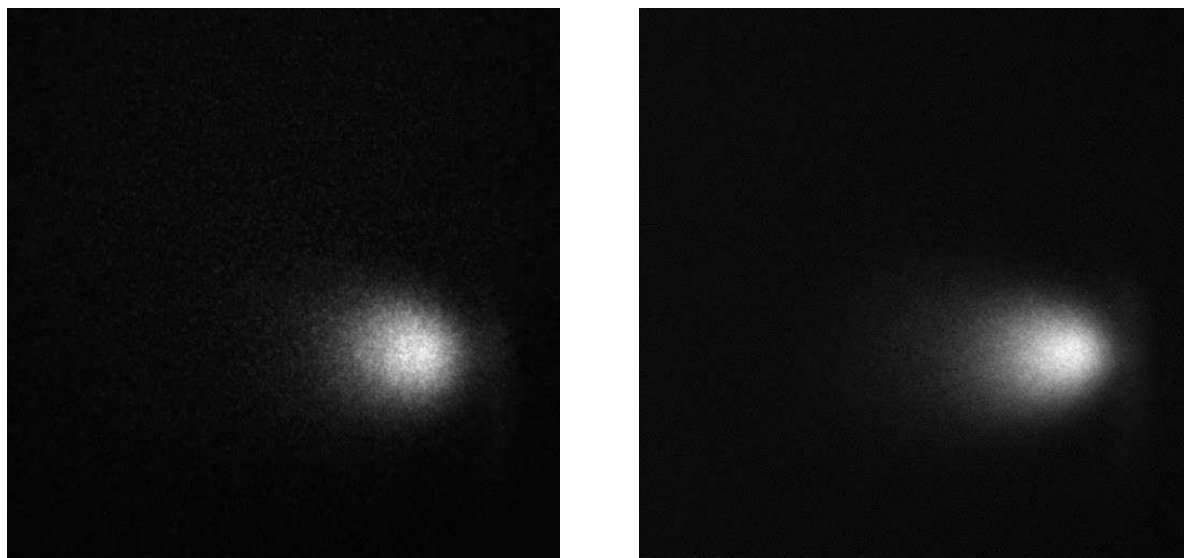
W niskim ciśnieniu obłok zachowuje swój kulisty kształt, a ponieważ cząstki obłoku nie są spowalniane przez cząstki gazu otaczającego obłok w tym przypadku zajmuje większy obszar niż obłok poruszający się w wyższym ciśnieniu.



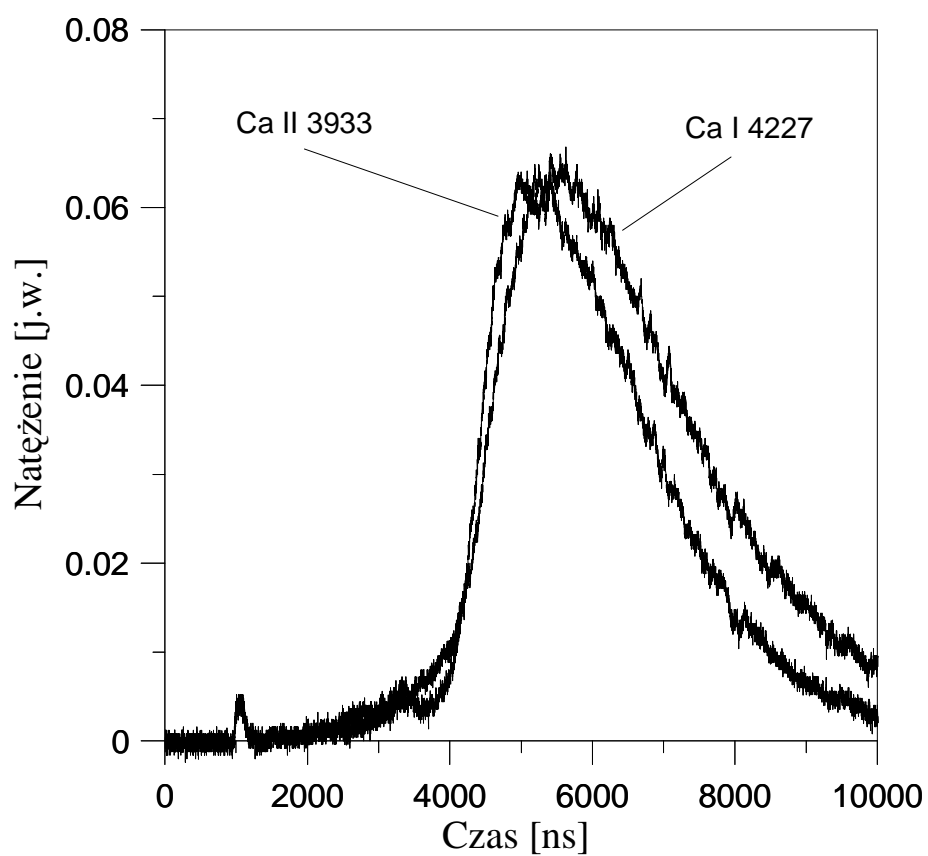
Rys. 3.10. Obłok plazmy w ciśnieniu pary wodnej 20 Pa wykonany w świetle widzialnym (lewy obraz) oraz dla linii Ca I 4227 Å (prawy obraz). Czas od impulsu lasera: 800 ns.

Zarówno wykonane zdjęcia obłoku (z użyciem filtrów bądź bez ich użycia), jak i otrzymane profile natężeń linii widmowych Ca I i Ca II posłużyły do wyznaczenia prędkości obłoku w kierunku prostopadłym do powierzchni tarczy. Umożliwiły one ustalenie położenia maksimum promieniowania oraz świecącego frontu obłoku dla określonych chwil od impulsu lasera. Do obliczeń prędkości przyjęto, że front obłoku jest w miejscu, w którym promieniowanie rejestrowane wynosi 10% maksymalnego natężenia promieniowania.

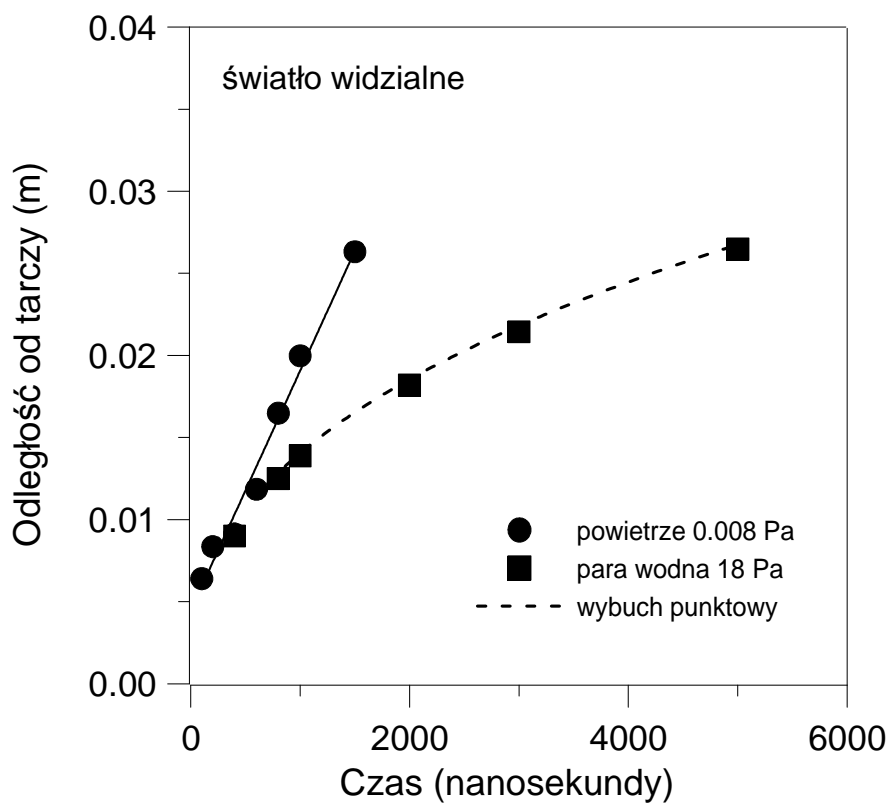
Otrzymane wyniki pokazują, że nie ma żadnych istotnych różnic między czasową zależnością promieniowania jonów Ca II i atomów wapnia w obłoku. Położenie maksimum oraz frontów obłoku jest takie samo dla jonów i atomów co zobrazowane jest przykładowo na rys. 3.11 i 3.12. Oznacza to, że prędkości atomów oraz jonów są takie same.



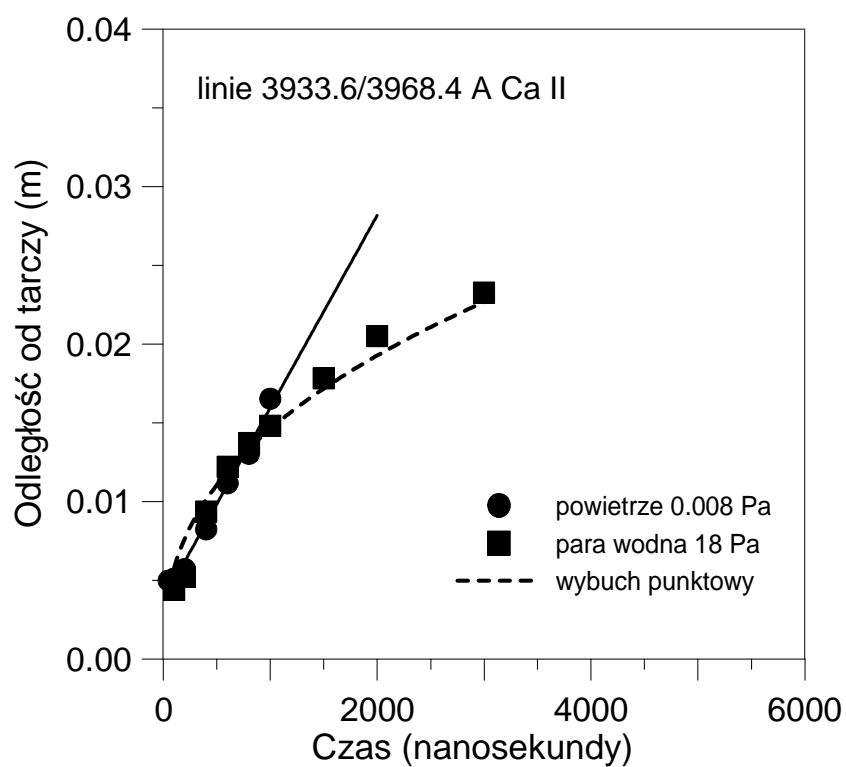
Rys. 3.11. Obłok plazmy w czasie 800 ns od impulsu lasera. Promieniowanie Ca II 3933 Å (lewy obraz) oraz Ca I 4227 Å (prawy obraz).



Rys. 3.12. Profile natężenia linii widmowych wapnia 4226.7 Å Ca I i 3933.6 Å Ca II w funkcji czasu, zarejestrowane w odległości 6,8 mm od tarczy. Ciśnienie pary wodnej 20 Pa.

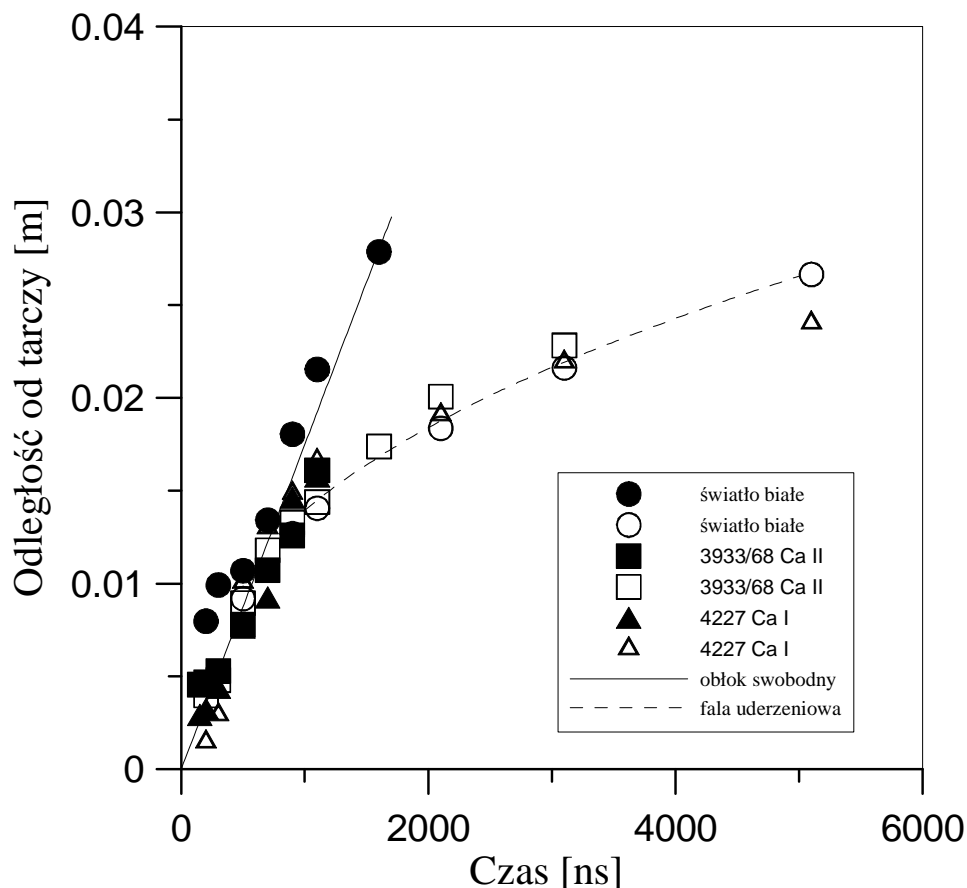


Rys. 3.13. Odległość świecącego frontu obłoku (światło widzialne) od tarczy jako funkcja czasu od impulsu lasera.



Rys. 3.14. Odległość świecącego frontu obłoku (jony wapnia Ca II) od tarczy jako funkcja czasu od impulsu lasera.

Uzyskane dane dotyczące położenia frontu obłoku i czasu który upłynął od impulsu laserowego posłużyły do wykonania wykresów przedstawiających pozycję frontu obłoku w funkcji czasu (rys. 3.13 i rys. 3.14).



Rys. 3.15. Odległość świecącego frontu obłoku od tarczy jako funkcja czasu od impulsu lasera. Symbole puste – para wodna 20 Pa, symbole wypełnione – powietrze 8×10^{-3} Pa.

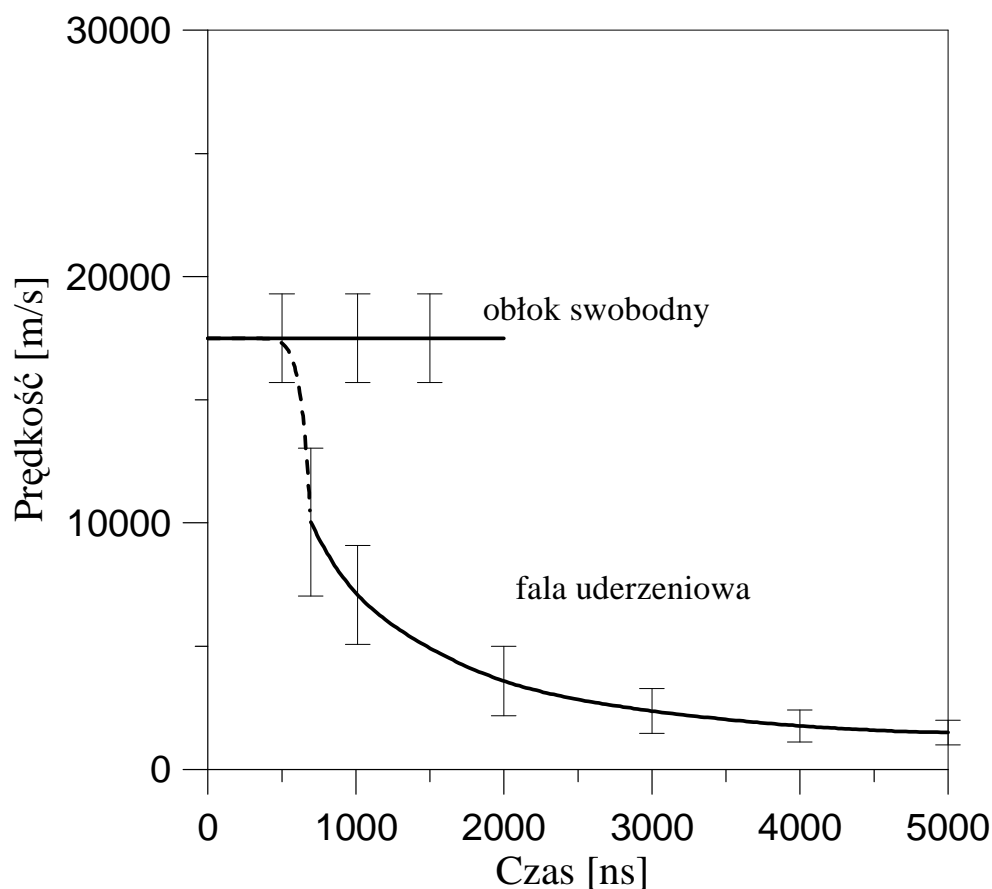
Rys. 3.15 przedstawia zebrane wszystkie dane dotyczące świecenia atomów, jonów wapnia oraz światła białego (świecenie wszystkich składników obłoku). Pokazuje on, że dane eksperymentalne otrzymane w niskim ciśnieniu istotnie opisywane są modelem obłoku swobodnego opisanego w podrozdziale 3.1.1. Punkty reprezentujące front obłoku układają się na linii prostej w całym zakresie co świadczy o ruchu inercyjnym. W tym przypadku prędkość frontu obłoku jest stała i wynosi $\sim 1,75 \times 10^4$ m/s. Wartość ta jest sumą prędkości środka masy obłoku, która wynosi $\sim 1 \times 10^4$ m/s oraz prędkości ekspansji obłoku (rozprężania) wynoszącej $\sim 0,75 \times 10^4$ m/s [10].

W przypadku wyższego ciśnienia (20 Pa) punkty eksperymentalne układają się zgodnie z krzywą pozycji frontu obłoku wynikającą z modelu punktowego wybuchu w atmosferze (przy którym powstaje fala uderzeniowa), a opisywaną zależnością (3.31).

Zebrane dane dotyczące zarówno przypadku niskiego ciśnienia, jak i wysokiego mogą służyć (po zróżniczkowaniu) do obliczenia prędkości obłoku (rys. 3.16).

Dane eksperymentalne dobrze pasują do krzywej (3.31), jednak energia impulsu lasera wynikająca z dopasowania krzywej wynosi tylko 64 mJ, co stanowi jedynie 10% podwojonej energii impulsu lasera jaka była w eksperymencie. Pamiętając o tym, że duża część energii lasera idzie na nagrzanie tarczy i odparowanie cząstek i tak wartość 64 mJ wydaje się być mała w porównaniu z absorbowaną przez obłok energią wiązki.

Zgodnie z modelem teoretycznym przedstawionym w podrozdziale 3.1. w początkowym etapie ekspansja obłoku ma taki sam charakter dla przypadku niskiego i wysokiego ciśnienia. Punkty eksperymentalne układają się wzdłuż jednej krzywej w pierwszych 700 ns rozlotu obłoku. Przejście między ruchem swobodnym a ruchem hamowanym obłoku wyrażone punktem przejścia (3.34) wynosi w przeprowadzonym eksperymencie $R_{SW} = 0,0154$ m. Jednak lepsze dopasowanie do wyników eksperymentu otrzymano z modelu przedstawionego w [8] gdzie R_{SW} wyrażone jest wzorem (3.36) i wynosi 0,0097 m.



Rys. 3.16. Prędkość frontu obłoku plazmy dla dwóch ciśnień gazu otaczającego: 20 Pa para wodna (fala uderzeniowa), 8×10^{-3} Pa powietrze (obłok swobodny).

Rysunek 3.16 przedstawia prędkości frontu obłoku w przypadku swobodnego wypływu do próżni i do pary wodnej o ciśnieniu 20 Pa gdy powstaje fala uderzeniowa. Widać, że w tym drugim przypadku obłok jest wyraźnie hamowany a jego prędkość spada z 1.75×10^4 m/s do $\sim 2 \times 10^3$ m/s w odległości 25 mm od tarczy.

4. Temperatura i gęstość elektronów w obłoku

4.1. Lokalna równowaga termodynamiczna

Lokalna równowaga termodynamiczna (LRT) jest stanem układu, w którym każdy proces, z wyjątkiem procesu promieniowania jest zrównoważony przez proces odwrotny. Dzięki temu wszystkie rozkłady energetyczne cząstek opisywane są związkami równowagowymi, podobnie jak ma to miejsce w całkowitej równowadze termodynamicznej. Tylko rozkład promieniowania plazmy w stanie LRT nie spełnia rozkładu Plancka.

W LRT rozkład prędkości elektronów opisany jest rozkładem Maxwella:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2 \quad (4.1)$$

gdzie m jest masą cząstki, k jest stałą Boltzmanna, T jest temperaturą.

Rozkład energii atomów i jonów opisywany jest rozkładem Boltzmanna:

$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i}{U(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{kT} \right) \quad (4.2)$$

gdzie n_i oznacza gęstość obsadzeń cząstek w stanie i , n jest całkowitą gęstością cząstek, g_i to krotność degeneracji stanu i , a $U(T)$ oznacza sumę statystyczną daną wzorem:

$$U(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT} \right) \quad (4.3)$$

gdzie sumowanie przeprowadza się po wszystkich poziomach.

Rozkład wzajemny atomów, jonów i elektronów opisywany jest równaniem Sahy [1]:

$$n_e \frac{n_z}{n_{z-1}} = 4,83 * 10^{21} T^{3/2} \frac{U_z(T)}{U_{z-1}(T)} \exp\left(-\frac{E_{z-1} - \Delta E_{z-1}}{kT} \right) \quad (4.4)$$

gdzie n_z , n_{z-1} są gęstościami cząstek o ładunku odpowiednio z lub $z-1$ (indeks $z = 1$ oznacza atomy neutralne, $z = 2$ pojedynczo zjonizowane itd.), n_e to gęstość elektronów, E_{z-1} oznacza energię jonizacji, ΔE_{z-1} to obniżenie energii jonizacji wskutek pola elektrycznego plazmy.

Rozkłady (4.1) – (4.4) charakteryzuje ta sama temperatura T . Jeżeli temperatury ciężkich cząstek i elektronów nie są jednakowe to temperatura występująca w wyrażeniu (4.5) oraz (4.2)-(4.4) jest temperaturą cząstek decydujących o obsadzeniu poziomów wzbudzonych i stopniu jonizacji, a więc temperaturą elektronów.

Ustalenie czy plazma znajduje się w stanie LRT ma kluczowe znaczenie dla wybrania metody pomiarowej oraz interpretacji wyników badań spektroskopowych. Ponieważ emisja promieniowania nie jest zrównoważona procesem odwrotnym (dlatego promieniowanie wydostaje się z plazmy), warunkiem koniecznym dla istnienia LRT jest aby o liczebności populacji poziomów wzbudzonych decydowały przejścia zderzeniowe. Ponieważ wzbudzenia następują prawie wyłącznie wskutek zderzeń atomów z elektronami, warunek istnienia LRT dotyczy gęstości elektronów i przyjmuje następującą postać [1]:

$$n_e^{kr} \geq 1,6 * 10^{18} T^{1/2} (\Delta E)^3 \quad (4.5)$$

gdzie T to temperatura w kelwinach, ΔE jest największą różnicą energii między poziomami wyrażoną w elektronowoltach.

Krytyczna gęstość elektronów we wzorze (4.5) wyrażona jest w m^{-3} .

Jeżeli warunek na lokalną równowagę termodynamiczną nie jest spełniony plazma może się znajdować w częściowej lokalnej równowadze termodynamicznej co oznacza, że równanie (4.2) jest spełnione tylko między poziomami leżącymi powyżej pewnego krytycznego poziomu a w równaniu Sahy (4.4) czynnik n_{z-1} musi być zastąpiony przez gęstość obsadzenia odpowiedniego poziomu a energia jonizacji E_{z-1} przez energię jonizacji tego poziomu [2,6].

W przypadku obłoku powstającego w procesie osadzania impulsem laserowym, plazma ma charakter niestacjonarny. Temperatura wtedy wzrasta gwałtownie z T_1 do T_2 . Czas relaksacji elektronów związanych w atomie do nowego rozkładu równowagowego o temperaturze T_2 jest wyznaczony czasem relaksacji najwolniejszego procesu, czyli czasem zmiany populacji stanu podstawowego. Zmiana gęstości atomów w stanie podstawowym $n_{z-1,1}$ jest opisana równaniem ciągłości z zaniedbanym członem konwekcyjno-dyfuzyjnym:

$$\frac{\partial n_{z-1,1}}{\partial t} = -n_{z-1,1} n_e \alpha + n_e n_z \beta \quad (4.6)$$

gdzie α , β oznaczają odpowiednio współczynnik jonizacji i rekombinacji.

Prawa strona równania (4.6) opisuje procesy zderzeniowe. Dla uproszczenia można zaniedbać proces rekombinacji i przyjąć, że współczynnik jonizacji równy jest w przybliżeniu współczynnikowi wzbudzenia pierwszego poziomu wzbudzonego [2]:

$$\alpha \approx \langle \sigma v \rangle_{1-2} = \int_v v^3 \sigma_{1-2}(v) f(v) dv \quad (4.7)$$

gdzie σ_{1-2} jest przekrojem czynnym na wzbudzenie (przejście 1-2) a $f(v)$ funkcją rozkładu prędkości elektronów.

Przyjęte założenie (4.7) uzasadnione jest faktem, że w gęstej plazmie jonizacja przebiega stopniowo poprzez wzbudzanie elektronu na kolejne poziomy, przy czym o szybkości procesu decyduje największy odstęp energetyczny.

Tak otrzymany czas relaksacji konieczny dla ustalenia się LRT przyjmuje następującą postać:

$$\tau_{rel} = \frac{1}{\langle \sigma v \rangle_{1-2, T_2} n_e(T_2)} \frac{\Delta n_{z-1,1}(T_1, T_2)}{n_{z-1,1}(T_2)} \quad (4.8)$$

4.2. Mechanizmy poszerzenia linii widmowych

4.2.1. Poszerzenie linii widmowych wywołane oddziaływaniem Van der Waalsa

Poszerzenie to wywołane jest oddziaływaniem atomu neutralnego (perturbera) w stanie podstawowym ze wzbudzonym atomem bądź jonem (emiterem). Perturberem może być atom tego samego pierwiastka co emiter, bądź też innego. Oddziaływanie to występuje w wyniku indukowania się w perturberze momentu dipolowego. Najczęściej przyjmuje się, że w trakcie oddziaływania pomiędzy emiterem a perturberem występują oddziaływania przyciągające wyrażane potencjałem w postaci C_6/r^6 . W wyniku tych krótkozasięgowych oddziaływań przyciągających dochodzi do poszerzenia linii widmowej emitera, której połowa szerokości połówkowej (HWHM) wyrażona w Angstrmach jest przedstawiana następującym związkiem [3]:

$$\Delta\lambda = 8,5 * (\Delta C_6)^{0,4} V^{0,6} N \frac{\lambda^2}{2\pi c} \quad (4.9)$$

gdzie N oznacza gęstość cząstek perturbera wyrażona w cm^{-3} , V jest średnią względną prędkością emitera i perturbera w jednostkach cm/s , λ to długość fali promieniowania poszerzanej linii widmowej wyrażana w Angstrmach, c oznacza prędkość światła wyrażoną w \AA/s , ΔC_6 jest wielkością charakteryzującą potencjał oddziaływania układu emiter-perturber.

We wzorze (4.9) wielkość $\Delta C_6 = C_{6,l} - C_{6,k}$ oblicza się z następujących zależności:

$$C_{6,l} = \frac{e^2 a_0^2 \alpha}{h} \frac{n^{*2}}{2Z^2} [5n^{*2} + 1 - 3l(l+1)] \quad (4.10)$$

$$C_{6,k} = \frac{e^2 a_0^2 \alpha}{h} \frac{n^{*2}}{2Z^2} [5n^{*2} + 1 - 3k(k+1)] \quad (4.11)$$

gdzie e oznacza ładunek elektronu wyrażony w jednostkach elektrostatycznych, h to stała Plancka wyrażona w jednostkach erg×s, a_0 to klasyczny promień Bohra wyrażony w cm, α jest polaryzowalnością perturbora w cm³, Z jest ładunkiem elektrycznym emitera, l oraz k oznaczają orbitalną liczbę kwantową wyższego i niższego poziomu energetycznego, pomiędzy którymi zachodzi przejście emitera, n^* to efektywna główna liczba kwantowa.

Średnią prędkość wyraża się za pomocą następującego wyrażenia [1]:

$$V = \left[\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right] \quad (4.12)$$

w którym m_1 , m_2 oznaczają masy emitera i perturbora wyrażone w gramach, k jest stałą Boltzmanna w jednostkach erg/K, T oznacza temperaturę gazu w Kelwinach.

Kwadrat efektywnej głównej liczby kwantowej występujący w wyrażeniach (4.10) i (4.11) definiowany jest następującym związkiem [3]:

$$n^{*2} = \frac{13,6Z^2}{E_j - E_w} \quad (4.13)$$

gdzie E_j , E_w są energią odpowiednio jonizacji i wzbudzenia emitera wyrażoną w elektronowoltach.

4.2.2. Poszerzenie rezonansowe linii widmowych

Poszerzenie to wywołane jest oddziaływaniem atomu, bądź jonu emitera z neutralnym atomem perturbora w stanie podstawowym. Perturberem może być jedynie atom tego samego pierwiastka co emiter. W przypadku jonów oddziaływania kulombowskie są dużo silniejsze i ten typ poszerzenia może być zaniedbany. Poszerzenie rezonansowe występuje gdy co najmniej z jednego z poziomów energetycznych rozważanego przejścia $l \rightarrow k$ emitera dozwolone jest dipolowe przejście do poziomu podstawowego emitera. Połowa szerokości połówkowej (HWHM) w Angstromach odpowiadająca temu poszerzeniu wyrażana jest następującym wzorem [3]:

$$\Delta\lambda = 2\pi^2 C_3 N \frac{\lambda^2}{2\pi c} \quad (4.14)$$

Wielkość C_3 definiowana jest następująco:

$$C_3 = \frac{e^2 f_{kl}}{2m_e \omega_0} \quad (4.15)$$

gdzie f_{kl} jest siłą oscylatora przejścia zaburzanego, m_e to masa elektronu wyrażona w gramach, ω_0 oznacza częstość kołową linii rezonansowej.

Siła oscylatora występująca w (4.15) ma następującą postać [4]:

$$f_{kl} = 1,5 \frac{g_l}{g_k} \lambda^2 A_{lk} \quad (4.16)$$

gdzie g_b , g_k są krotnościami degeneracji odpowiednio wyższego i niższego poziomu przejścia zaburzanego, λ stanowi długość fali promieniowania poszerzanej linii wyrażoną w cm, A_{lk} oznacza prawdopodobieństwo przejścia dla zaburzanej linii w jednostkach s^{-1} .

4.2.3. Poszerzenie dopplerowskie linii widmowych

Ten rodzaj poszerzenia linii widmowych jest skutkiem termicznego ruchu emiterów względem detektora. Gdy emiter zbliża się do detektora częstość promieniowania emitowanego zwiększa się, gdy emiter się oddala, częstość promieniowania ulega zmniejszeniu. Obserwowana częstość promieniowania ma następującą postać:

$$\omega_p = \omega_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right) \quad (4.17)$$

gdzie ω_p jest obserwowaną częstością promieniowania, ω_0 oznacza niezabuzoną częstość promieniowania, v jest prędkością emitera względem detektora, c oznacza prędkość światła w próżni.

Uwzględniając założenie o rozkładzie Maxwella dla prędkości emiterów o temperaturze T otrzymujemy wyrażenie na pełną szerokość połówkową (FWHM) w Angstromach, linii poszerzonej dopplerowsko:

$$\Delta\lambda = 7,17 * 10^{-7} \lambda \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (4.18)$$

gdzie λ to długość fali linii widmowej w Angstromach, T jest temperaturą emitera w Kelvinach, M oznacza masę emitera wyrażoną w jednostkach masy atomowej.

4.2.4. Poszerzenie starkowskie linii widmowych

Jest ono spowodowane zderzeniami elektronów obecnych w plazmie z emiterami. Zderzenia te prowadzą do powstania dyspersyjnego (lorentzowskiego) profilu linii widmowej, którego szerokość jest proporcjonalna do gęstości elektronów w plazmie. W plazmie dodatkowo występuje quasistatyczne oddziaływanie z jonami, które można opisać oddziaływaniem mikropola elektrycznego plazmy z emiterem. Jest to oddziaływanie skutkujące poszerzeniem linii około 10 razy słabszym niż oddziaływanie z elektronami i wywołującym nieznaczną asymetrię linii [5].

Profil linii widmowej może być opisany następującą funkcją [6]:

$$j(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{W_r(\beta) d\beta}{1 + (x - A^{4/3} \beta^2)^2} \quad (4.19)$$

gdzie $W_r(\beta)$ jest rozkładem mikropola w plazmie dla parametru ekranowania r będącego stosunkiem średniej odległości między perturbatorami a elektronowym promieniem Debye'a, A jest parametrem asymetrii linii.

W funkcji (4.19) zmienna x przedstawia bezwymiarową odległość od położenia niezaburzonej linii λ_0 wyrażoną następująco:

$$x = \frac{\lambda - \lambda_0 - d_\lambda}{w_\lambda} \quad (4.20)$$

gdzie d_λ jest przesunięciem linii widmowej względem położenia niezaburzonego, w_λ to połowa elektronowej szerokości półwkowej linii.

Szerokość półwkowa linii w_λ oraz przesunięcie d_λ są liniowymi funkcjami gęstości elektronów w plazmie n_e , parametr asymetrii linii A zależy od $n_e^{1/4}$.

Pełna szerokość półwkowa linii tego profilu może być obliczona ze wzoru:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2w_\lambda [1 + 1,75A(1 - Cr)] \frac{n_e}{n_e^{nor}} \quad (4.21)$$

gdzie n_e^{nor} to znormalizowana gęstość elektronów w plazmie.

Gęstość znormalizowana elektronów jest pewną ustaloną wartością (na ogół 10^{16} lub 10^{17} cm^{-3}) dla której podane są parametry w_λ , d_λ oraz A [5,6]. Parametr C w wyrażeniu (4.21) wynosi 0,75 dla linii atomowych i 1,2 dla linii jonowych.

Korzystając z faktu, że w_λ jest liniową funkcją gęstości elektronów oraz znana jest wartość w_λ dla konkretnej wartości gęstości elektronów, można na podstawie eksperymentalnie zmierzonej szerokości linii ustalić gęstość elektronów w plazmie.

Do wyznaczenia gęstości elektronów z poszerzenia starkowskiego nie musi być spełniony warunek LRT, wystarczy, że rozkład energii elektronów jest rozkładem maxwellowskim.

Profil linii dopplerowskiej ma kształt funkcji Gaussa, natomiast profil starkowski (jak również inne profile zderzeniowe: rezonansowy, van der Waalsa) jest opisywany funkcją Lorentza. Profil emitowanej linii kształtowany przez poszczególne mechanizmy poszerzenia jest opisany splotem profili wynikających z poszczególnych mechanizmów poszerzenia, jeśli tylko mechanizmy te są od siebie niezależne. Profil linii emitowanej jest funkcją Voigta będącą splotem funkcji Gaussa i Lorentza, wynika to z nałożenia się mechanizmów dopplerowskiego i starkowskiego. W dalszej części pracy zostanie wykazane, że poszerzenia rezonansowe i van der Waalsa można pominąć ze względu na małe wartości poszerzeń. Mierzony profil linii widmowej jest dodatkowo rozszerzony na skutek stosowania aparatury spektralnej o skończonej rozdzielczości. Zatem profil linii mierzonej eksperymentalnie jest splotem profilu aparaturowego (mającego w naszym przypadku kształt funkcji Voigta) z profilem emitowanym. Taki profil ma wszystkie własności splotu tzn. można sumować wszystkie składowe gaussowskie i dyspersyjne (Lorentza) przy czym szerokość lorentzowska splotu dwóch funkcji lorentza jest ich sumą, natomiast szerokość dopplerowska splotu dwóch funkcji dopplera jest pierwiastkiem sumy ich kwadratów.

Linie widmowe stosowane do ustalenia parametrów plazmy powyższą metodą muszą być wolne od samoabsorpcji. W procesie osadzania impulsem laserowym, ze względu na niestacjonarność obłoku plazmy, pomiar eksperymentalny samoabsorpcji jest niezwykle skomplikowany i dodatkowo wymaga źródła o porównywalnej energii. Obecność zjawiska samoabsorpcji można sprawdzić poprzez obliczenie grubości optycznej plazmy dla danej linii widmowej. Wyrażenie na grubość optyczną w centrum linii ma następującą postać [7]:

$$\tau_{ki} = 8,85 \times 10^{-15} f_{ik} \lambda^2 n_{z,i} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right) \right] P_\lambda(\lambda_0) l \quad (4.22)$$

Przyjmując, że profil linii jest profilem dyspersyjnym w wyrażeniu (4.22) wartość profilu linii w centrum linii przybiera następującą postać:

$$P_{\lambda}(\lambda_0) = \frac{1}{\pi \Delta \lambda_{1/2}} \quad (4.23)$$

W wyrażeniach (4.22) i (4.23) f_{ik} oznacza siłę oscylatora, $n_{z,i}$ to gęstość obsadzenia dolnego poziomu linii w m^{-3} , λ jest długością fali w metrach, $\Delta \lambda_{1/2}$ to połowa szerokości połówkowej wyrażona w metrach, l to wymiar plazmy w metrach.

Przyjmuje się, że absorpcja w plazmie jest pomijalna gdy grubość optyczna dla centrum linii jest mniejsza od 0,1 [7].

4.3. Wyznaczanie temperatury elektronów

4.3.1. Temperatura wyznaczana ze stosunku natężenia linii jonowej do atomowej

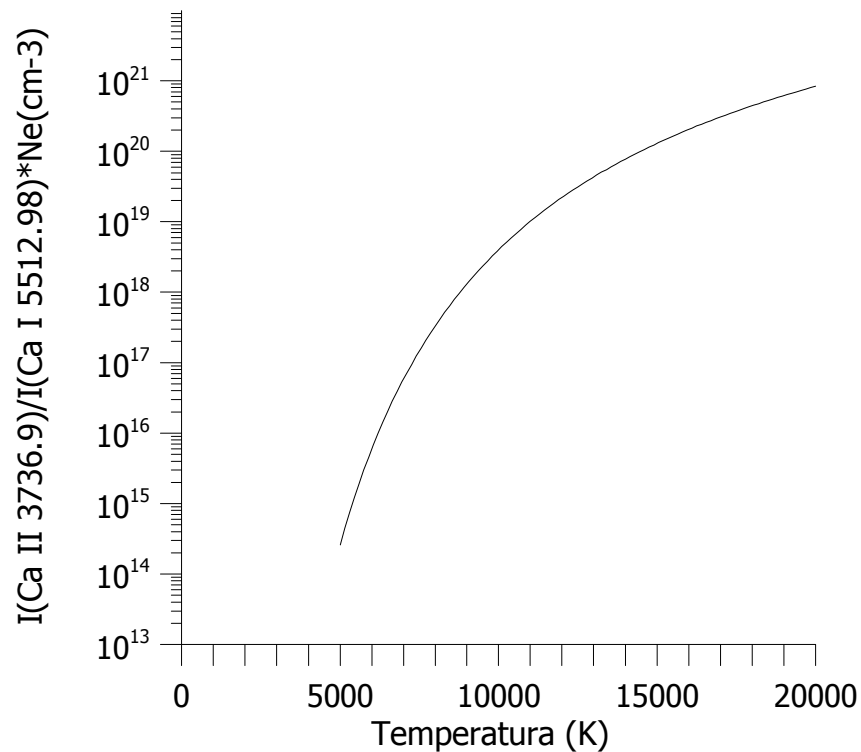
Rozkład Boltzmanna (4.2) przedstawia stosunek atomów lub jonów w stanie i w stosunku do całkowitej gęstości atomów bądź jonów. Przyjmując, że znane są wartości n_i dla atomów i jonów, możliwe jest otrzymanie wyrażenia na całkowitą gęstość atomów i jonów w plazmie. Jeśli wielkości n_z oraz n_{z-1} w rozkładzie Saha (4.4) zastąpimy całkowitymi gęstościami atomów i jonów obliczonymi z (4.2), to prostych przekształceniach otrzymamy następującą zależność:

$$n_e \frac{I_{ki}^{jon}}{I_{ki}^{atom}} = 4,83 * 10^{21} \frac{\nu_{ki}^{jon} A_{ki}^{jon} g_k^{jon}}{\nu_{ki}^{atom} A_{ki}^{atom} g_k^{atom}} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{atom} - \Delta E_{atom} + E_k^{jon} - E_k^{atom}}{kT}\right) \quad (4.24)$$

gdzie I_{ki}^{jon} , I_{ki}^{atom} są natężeniami linii widmowych dla odpowiednio jonów i atomów, ν_{ki}^{jon} , ν_{ki}^{atom} to częstości promieniowania dla danych przejść w jonach, bądź atomach, A_{ki}^{jon} , A_{ki}^{atom} są prawdopodobieństwami danych przejść w jonach lub atomach, g_k^{jon} , g_k^{atom} to krotność degeneracji wyższego stanu przejścia w jonach i atomach.

Przy założeniu znajomości gęstości elektronów związek (4.24) przedstawia stosunek natężeń linii spektralnych dla jonu i atomu jako funkcję jednej zmiennej, mianowicie temperatury. Wyznaczając eksperymentalnie stosunek natężeń wybranych linii widmowych jonów i atomów oraz znając gęstość elektronów można otrzymać temperaturę elektronów. Rysunek

4.1. przedstawia przykładowy przebieg funkcji wyrażonej związkiem (4.24) wyznaczony dla stosunku linii jonowej wapnia 3736,9 Å i linii atomowej wapnia 5512,98 Å.



Rys. 4.1. Wykres iloczynu gęstości elektronów i stosunku linii jonowej i atomowej wapnia w funkcji temperatury.

4.3.2. Temperatura wyznaczana ze stosunku natężenia linii do natężenia promieniowania ciągłego

Współczynnik emisji promieniowania ciągłego można wyrazić następującym wzorem [4]:

$$\epsilon_{\nu} = \frac{16\pi e_0^6}{3c_0^3 (6\pi m_0^3 k)^{1/2}} n_e \sum_z n_z \frac{z^2}{T_e^{1/2}} \quad (4.25a)$$

Występuje w nim iloczyn gęstości elektronów i jonów; przy małej gęstości drugich jonów

$$\sum_z n_z \frac{z^2}{T_e^{1/2}} = n_z \frac{z^2}{T_e^{1/2}} \quad (4.25b)$$

Iloczyn gęstości jonów i elektronów może być zastąpiony gęstością atomów przy użyciu równania Sahy (4.4). Wtedy

$$\varepsilon_\nu = \text{const} \cdot n_{z-1} T^{-2} \frac{U_z(T)}{U_{z-1}(T)} \exp\left(\frac{E_{z-1} - \Delta E_{z-1}}{kT}\right) \quad (4.25c)$$

gdzie n_{z-1} jest gęstością atomów.

Z kolei współczynnik emisji linii spektralnej dany jest wyrażeniem :

$$\varepsilon_{\lambda,L} = \frac{hc}{4\pi\lambda} A_{ki} n_k P_\lambda = \frac{hc}{4\pi\lambda} A_{ki} g_k \frac{n_z}{U_z} \exp\left(-\frac{E_{z,k}}{kT}\right) P_\lambda \quad (4.25d)$$

Wyznaczając eksperymentalnie natężenie promieniowania danej linii oraz promieniowania ciągłego można ze stosunku natężenia linii do natężenia promieniowania ciągłego wyznaczyć temperaturę elektronów w plazmie.

4.3.3. Temperatura wyznaczana z wykresu Boltzmann

Temperatura elektronów może zostać wyznaczona ze względnych natężeń linii widmowych atomów lub jonów za pomocą wzoru Boltzmann (4.2) oraz zależności współczynnika emisji linii widmowej od obsadzenia górnego poziomu:

$$\varepsilon_L = \frac{hc}{4\pi\lambda} A_{ki} n_k \int_\lambda P_\lambda \quad (4.26)$$

Wzór Boltzmann przedstawia się w postaci tzw. wykresu Boltzmann, na którego osi pionowej odkłada się wartość:

$$\ln\left(\frac{n_k}{g_k}\right) = \ln\left(\frac{4\pi\varepsilon_L \lambda_{ki}}{g_k A_{ki} hc}\right) \quad (4.27)$$

Na osi poziomej wykresu Boltzmann znajduje się energia górnego poziomu linii E_k .

Jeżeli warunek LRT jest spełniony, to wartości (4.27) reprezentujące obsadzenia górnych poziomów poszczególnych linii widmowych leżą na następującej linii prostej:

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_L \lambda_{ki}}{g_k A_{ki} hc}\right) = -\frac{E_k}{kT} + \frac{n_z}{U(T)} - \ln(4\pi) \quad (4.28)$$

Drugie wyrażenie prawej strony równości (4.28) dla danej temperatury jest stałe, zatem nachylenie prostej wynosi $-(kT)^{-1}$.

Wyznaczając eksperymentalnie natężenia linii widmowych dla atomów bądź jonów i wiedząc, że są proporcjonalne go obsadzeń górnych poziomów linii można po naniesieniu ich

na wykres logarymiczny wyznaczyć prostą (4.28). Następnie z jej nachylenia oblicza się temperaturę elektronów. Należy jednak pamiętać, że dla osiągnięcia miarodajnego wyniku różnica energii górnych poziomów linii ΔE użytych do wyznaczenia temperatury musi być co najmniej porównywalna z mierzoną temperaturą T : $\Delta E \geq kT$.

4.4. Wyniki eksperymentu

4.4.1. Gęstość elektronów w obłoku plazmy

Gęstości elektronów wyznaczano na podstawie poszerzenia starkowskiego linii widmowych promieniowania plazmy. Opóźnienie czasowe między początkiem rejestracji widma promieniowania obłoku plazmy a impulsem lasera oraz czas ekspozycji (czas trwania pomiaru) były ustalane osobno dla każdej odległości od tarczy. Parametry powyższe ustalano na podstawie uprzednio zarejestrowanych w odpowiednich odległościach od tarczy przebiegów natężenia promieniowania odpowiedniej linii widmowej w funkcji czasu. Pozwoliły one ustalić przedział czasu, w którym promieniowanie danej linii widmowej ma maksymalną wartość natężenia. Przykładowe przebiegi czasowe natężenia promieniowania linii 5188 Å przedstawiają rysunki 3.4 i 3.5 rozdział 3. Ze względu na fakt, że maksima natężeń promieniowania linii spektralnych dla każdej odległości od tarczy występują w innych przedziałach czasowych, wyżej wymienione parametry zależne były bezpośrednio od odległości od tarczy, w jakiej dokonywany był pomiar. Czas ekspozycji zmieniał się od stu do kilkuset nanosekund.

Gęstość elektronów w małej odległości od tarczy wyznaczana była z poszerzenia starkowskiego linii jonowych wapnia 3706,0 Å oraz 3736,9 Å Ca II, natomiast w dużej odległości od tarczy gęstość elektronów wyznaczana była z poszerzenia linii atomowej wapnia 5188,84 Å (Ca I).

Przeprowadzono oszacowanie wpływu poszerzenia van der Waalsa oraz rezonansowego na całkowite poszerzenie rejestrowanych eksperymentalnie linii widmowych. Obliczenia przeprowadzono w oparciu o zależności (4.9) i (4.14).

Aby oszacować wpływ poszerzenia rezonansowego należało ustalić gęstość atomów wapnia w badanym obłoku plazmy. W przypadku oddziaływań van der Waalsa należało również obliczyć gęstość pozostałych składników obłoku. Ze względu na fakt, że skład analizowanej

plazmy charakteryzuje się dużym stopniem złożoności, ponieważ oprócz atomów i jonów występują również cząsteczki takie jak np.: O₂, CaO, CaOH itp., jedynie przybliżone szacowanie gęstości poszczególnych składników obłoku plazmy mogło zostać przeprowadzone. Blisko tarczy temperatura obłoku jest wystarczająco wysoka aby założyć, że wapń występuje w tym obszarze głównie w postaci jonów a liczba atomów wapnia jest znikoma. Wynika to z równania Sahy. Ze względu na niski potencjał jonizacji wapnia w stosunku do pozostałych pierwiastków chemicznych występujących w obłoku (tabela 4.1.), większość elektronów obecnych w obserwowanej plazmie pochodzi właśnie z wapnia. Zasadne zatem jest przyjęcie założenia, że gęstość jonów wapnia jest równa gęstości elektronów w obłoku, która wynosi około $1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ blisko tarczy i dalszej odległości od niej przyjmuje znacznie mniejsze wartości (rysunek 4.4). Gęstości atomów pozostałych pierwiastków w obserwowanej plazmie oszacowano korzystając ze stosunku molowego tych pierwiastków wynikającego z chemicznego wzoru hydroksyapatytu (tabela 4.1.).

Tabela 4.1. Potencjał jonizacji i udział w składzie chemicznym hydroksyapatytu poszczególnych pierwiastków.

Pierwiastek	Pierwszy potencjał jonizacji [eV]	Udział w składzie cząsteczki hydroksyapatytu [%]
Ca	6,1	22,7
O	13,6	59
P	10,5	13,7
H	13,6	4,6

Gęstość składników badanego obłoku plazmy można również oszacować zakładając, że 50% energii impulsu lasera jest zużywane na proces ablacji cząstek tarczy (pozostała część energii transformowana jest w energię cieplną tarczy im nagrzewanie obłoku). Energia wiązania cząsteczki hydroksyapatytu wynosi 12,75 eV na atom [8]. Ponieważ energia w impulsie lasera podczas przeprowadzania eksperymentu wynosiła ~300 mJ, na ablację zużywana była energia 150 mJ, która uwalniała z tarczy $\sim 0,73 \times 10^{17}$ atomów, spośród których $1,65 \times 10^{16}$ (22,7%) było atomami wapnia. Po 50-100 ns od impulsu laserowego, kiedy obłok plazmy jest przy

tarczy, jego kształt jest sferyczny o promieniu 0,154 cm. Obliczona na tej podstawie całkowita gęstość cząstek w obłoku plazmy wynosi $4,8 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ z czego oszacowana gęstość wapnia wynosi około $1,1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ i jest w zgodzie z rezultatem otrzymanym dla gęstości jonów (równej gęstości elektronów) z pomiarów spektroskopowych. Gęstości atomów innych pierwiastków które mogą wносить wkład do poszerzenia van der Waalsa obliczono przyjmując ich procentową zawartość w hydroksyapatycie.

W większej odległości od tarczy gęstość składników obłoku plazmy obliczono z gęstości obsadzeń wzbudzonych atomów (przy założeniu stanu równowagi boltzmannowskiej między gęstością obsadzeń rozważanego poziomu a gęstością całkowitą). Gęstość wzbudzonych stanów została otrzymana ze zmierzonego absolutnego natężenia linii widmowych.

Ponieważ z powyższych szacunków wynika, że maksymalna gęstość wapnia w bardzo niewielkiej odległości od tarczy wynosi 10^{24} m^{-3} , zbliżoną wielkość (10^{23} m^{-3}) przyjęto jako gęstość perturbatorów przy obliczaniu poszerzeń rezonansowego i Van der Waalsa.

Ponieważ w przypadku poszerzenia Van der Waalsa perturbatorem może być atom tego samego pierwiastka co emiter bądź innego, wykonano obliczenia dla wszystkich pierwiastków składowych hydroksyapatytu. Tym samym uwzględniono oddziaływania pomiędzy wszystkimi możliwymi składnikami obserwowanej plazmy. Wartości poszerzeń rezonansowego i Van der Waalsa przedstawiają tabele 3.2 oraz 3.3.

Wyniki zawarte w tabelach przedstawiają połowę szerokości połówkowej profilu linii (z ang. Half Width at Half Maximum, HWHM).

Tabela 4.2. Poszerzenie rezonansowe.

Linia [Å]	Poszerzenie (HWHM) [Å]
5188,84	$7 \cdot 10^{-2}$

Tabela 4.3. Poszerzenia Van der Waalsa.

Linia [\AA]	Oddziaływanie	Poszerzenie (HWHM) [\AA]
3706	Ca II – Ca I	$8,4 \cdot 10^{-5}$
	Ca II – O I	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	Ca II – P I	$2,4 \cdot 10^{-5}$
	Ca II – H I	$9,8 \cdot 10^{-6}$
5188,84	Ca I – Ca I	$4,9 \cdot 10^{-3}$
	Ca I – O I	$3,8 \cdot 10^{-3}$
	Ca I – P I	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	Ca I – H I	$5,7 \cdot 10^{-4}$

Dla poszerzenia Van der Waalsa największe wartości występują w przypadku oddziaływań Ca II – Ca I dla linii 3706 \AA oraz Ca I – Ca I dla linii 5188,84 \AA i są one mniejsze od poszerzenia rezonansowego o czynnik 100 dla linii 3706 \AA oraz o czynnik 10 dla linii 5188,84 \AA .

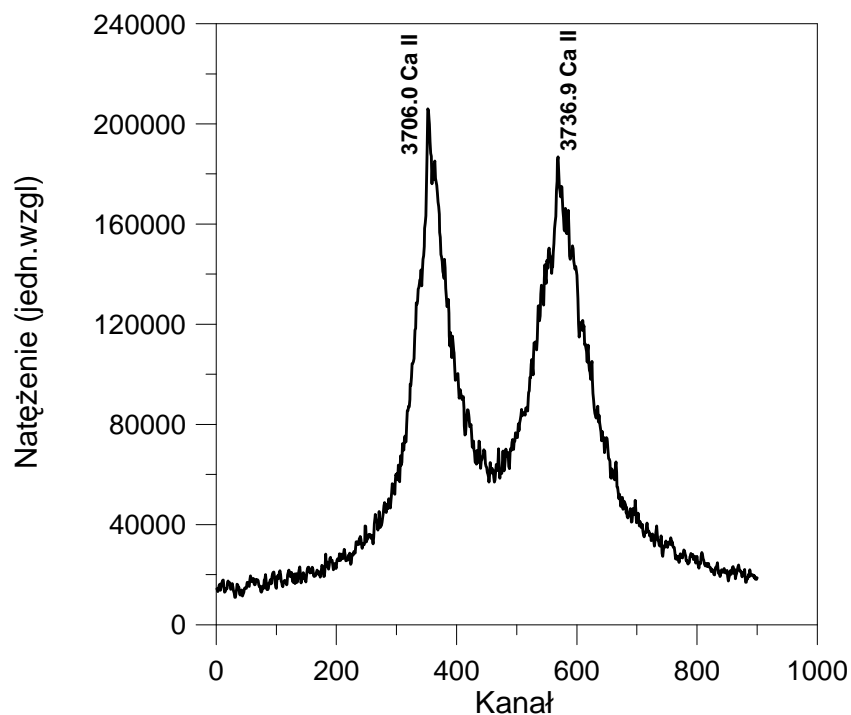
Oszacowano również poszerzenie Dopplera dane związkiem (4.18). Przy obliczeniach przyjęto temperaturę o wartości 11 000 K. Jest to zmierzona w eksperymencie temperatura przy tarczy (rysunek 4.7). Ponieważ wraz ze zwiększaniem się odległości od tarczy temperatura maleje, wartość 11 000 K ogranicza od góry zakres występujących temperatur. Wartość połowy szerokości połówkowej (HWHM) wynikającej z efektu Dopplera dla linii 3706 \AA wynosi 0,03 \AA , natomiast dla linii 5188,84 \AA wynosi 0,045 \AA . Dla porównania gaussowska część profilu aparaturowego wynosi 0.5 \AA .

Poszerzenie starkowskie linii widmowych wynosi 0,35 \AA przy gęstości elektronów 10^{23} m^{-3} dla linii 3706 \AA oraz 2,0 \AA przy takiej samej gęstości elektronów dla linii 5188,84 \AA [9-11]. W naszych warunkach eksperymentalnych wartości poszerzenia Starkowskiego są dwa rzędy wielkości większe od poszerzeń rezonansowych dla tych linii. Można zatem pominąć wpływ poszerzeń Van der Waalsa i rezonansowego na rzeczywiste poszerzenie eksperymentalnie zarejestrowanych linii widmowych.

Na rysunkach 4.2. i 4.3. przedstawiono przykładowo zarejestrowane widma linii jonowych i atomowych wapnia, z których poszerzenia wyznaczano gęstość elektronów w plazmie. Widma były zarejestrowane odpowiednio w odległości 1,35 mm oraz 4,7 mm od tarczy, dla

ciśnienia pary wodnej 20 Pa. Każde widmo zostało zarejestrowane jako wynik akumulacji 20 sygnałów aby zwiększyć stosunek sygnału do szumu. Otrzymane profile są uśrednione po czasie trwania ekspozycji, który przypadku linii jonowych zawierał się w przedziale 100–300 ns a w przypadku linii atomowych 150–600 ns w zależności od odległości od tarczy. Są także uśrednione po grubości fragmentu obłoku plazmy, z którego rejestrowane było promieniowanie.

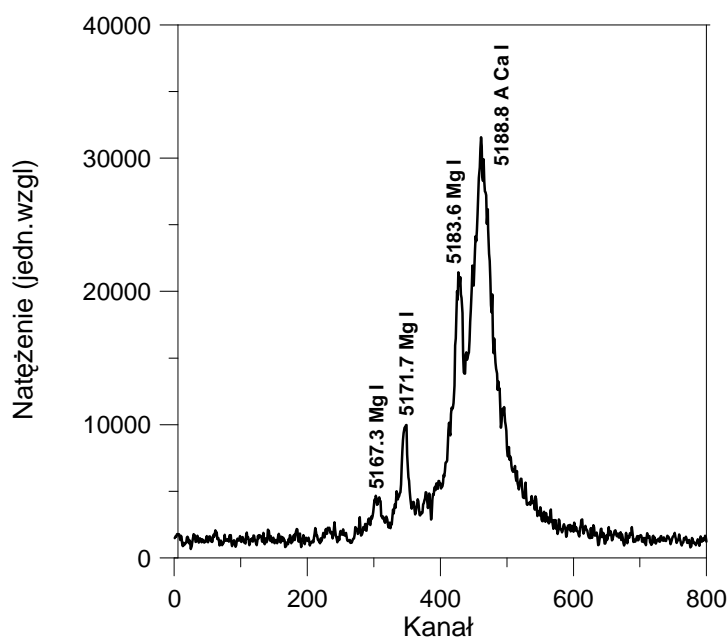
Pełny profil rejestrowanych linii widmowych jest profilem Voigta wynikającym ze splotu profili Gaussa (profil aparaturowy i dopplerowski) i Lorentza (profil starkowski). Aby wyznaczyć poszerzenie starkowskie wcześniej zmierzono profil aparaturowy (szerokość połówkową) używając do tego celu linii widmowej lasera He-Ne. Stwierdzono, że dla szczeliny 50 μm profil aparaturowy jest profilem Voigta z gaussowską szerokością połówkową (HWHM) 0.5 \AA i szerokością połówkową dyspersyjną 0.2 \AA .



Rys. 4.2. Linie widmowe jonów wapnia zarejestrowane w odległości 1,35 mm od tarczy, ciśnienie pary wodnej 20 Pa. Czas ekspozycji 100 nanosekund.

Parametry charakterystyczne poszerzenia starkowskiego potrzebne do obliczenia gęstości elektronów zaczerpnięto z [9-11]. Eksperymentalne wartości poszerzenia starkowskiego ω_s dla linii jonowych 3706 \AA oraz 3736,9 \AA przedstawione w [9,10] są w dobrej zgodności. Ich dokładność wynosi 30 %. Wyniki te były otrzymane dla temperatur 10-13 kK. Ponieważ w

przedstawionym w niniejszej pracy eksperymencie temperatura blisko tarczy była podobna (rysunek 4.6) to zależność: $\omega_s \sim T^{1/6}$ nie była brana pod uwagę. Znormalizowane poszerzenie

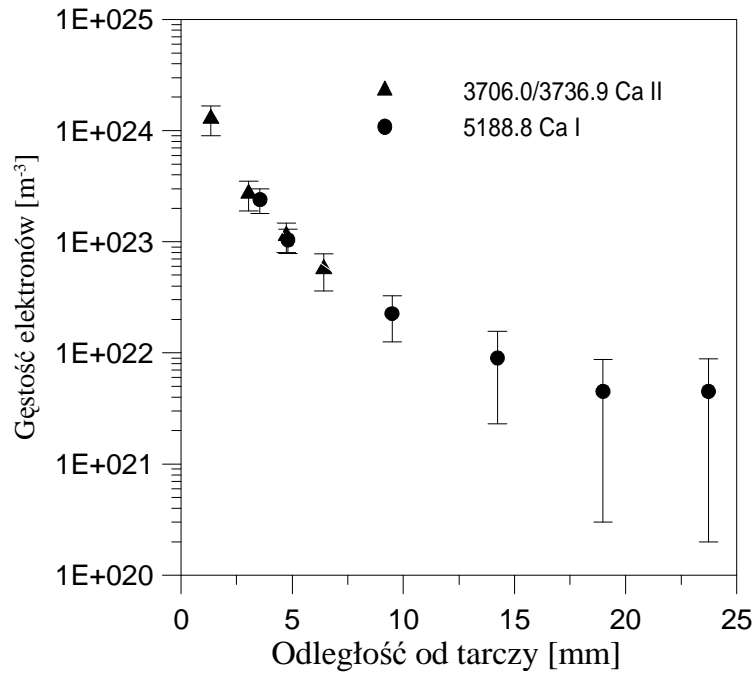


Rys. 4.3. Linia widmowa atomów wapnia zarejestrowana w odległości 4,7 mm od tarczy, ciśnienie pary wodnej 20 Pa. Czas ekspozycji 150 nanosekund

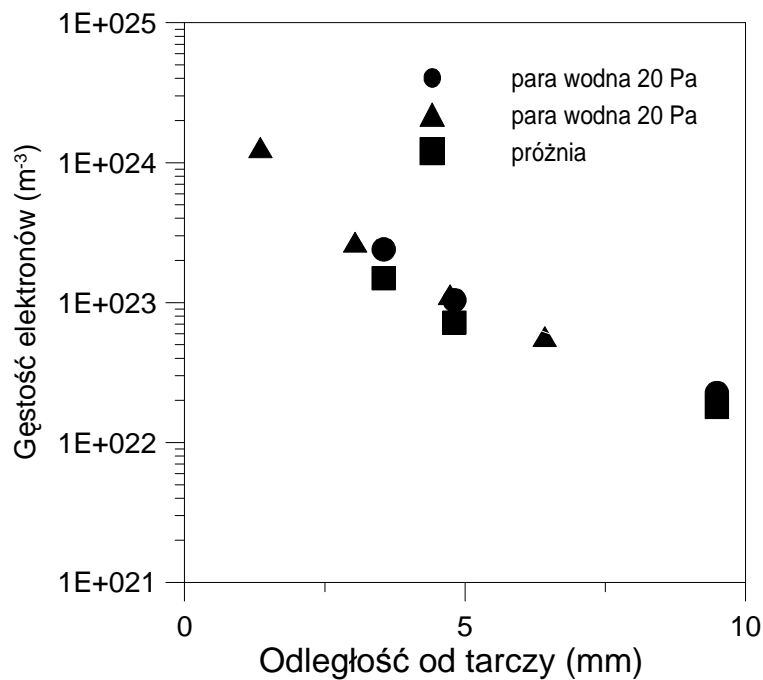
starkowskie linii 5188,84 Å zostało zaczerpnięte z [11] i jest ono bliskie wynikowi obliczeń teoretycznych przedstawionych w [12]. Ponieważ dane przedstawione w [11] zostały otrzymane dla temperatury 17500 K to zależność poszerzenia starkowskiego od temperatury zostało uwzględnione tak jak w [12].

Zmierzona w przeprowadzonym eksperymencie gęstość elektronów w zależności od odległości od tarczy przedstawiona jest na rysunku 4.4a. Gęstość elektronów osiąga największą wartość przy tarczy gdzie osiąga $\sim 1,2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$. Wraz ze zwiększaniem odległości od tarczy gęstość elektronów maleje i w odległości $\sim 18 \text{ mm}$ od tarczy wynosi $4,5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$.

Na rys. 4.4b porównano wyniki uzyskane przy ekspansji do pary wodnej 20 Pa i próżni. Podobnie jak w przypadku prędkości są takie same (w granicach błędu eksperymentalnego) dla czasów mniejszych niż 700 ns od impulsu laserowego (nie dalej niż 13 mm od tarczy).



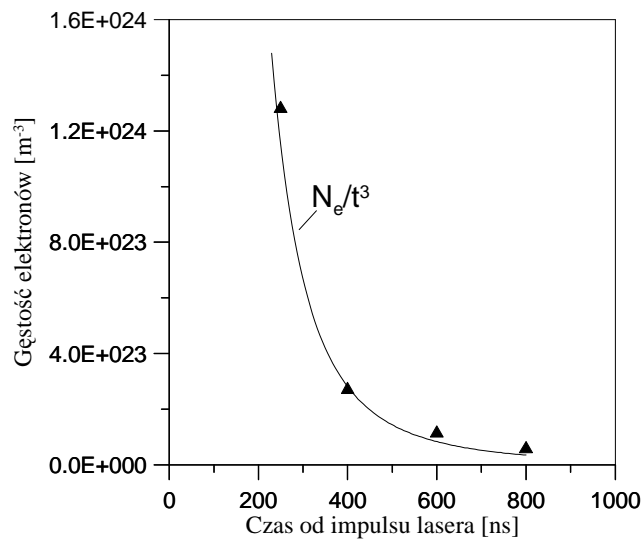
Rys. 4.4a. Gęstość elektronów w funkcji odległości od tarczy. Para wodna 20 Pa.



Rys. 4.4b. Gęstość elektronów w funkcji odległości od tarczy. Porównanie wyników dla ekspansji do pary wodnej 20 Pa i próżni .

Na wykresie przedstawiającym pozycję frontu obłoku w funkcji czasu (rys. 3.13 – 3.15) można zauważyć, że rozlot obłoku w warunkach pary wodnej pod ciśnieniem 20 Pa przez pierwsze 700 ns ma taki sam charakter jak rozlot swobodny obłoku. W konsekwencji, jak wynika z modelu teoretycznego [13-15] w tym przypadku dla czasu $t \leq 700$ ns gęstość obłoku

powinna zmieniać się proporcjonalnie do R^{-3} , gdzie R oznacza promień obłoku. Ponieważ prędkość obłoku w tym obszarze jest stała oraz $R = vt$, gęstość elektronów w obłoku n_e powinna zmieniać się zgodnie z zależnością $n_e \sim t^{-3}$. Otrzymana w eksperymencie zależność gęstości elektronów od czasu jaki upłynął od impulsu lasera przedstawiona na rysunku 4.5. potwierdza powyższą zależność w początkowym etapie rozlotu obłoku.



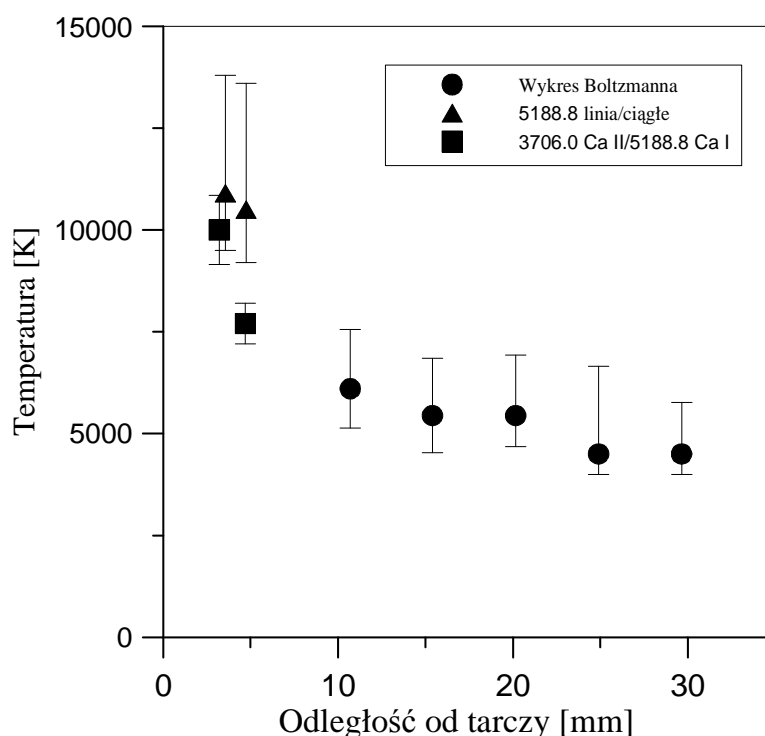
Rys. 4.5. Gęstość elektronów w obłoku w zależności od czasu jaki upłynął od impulsu lasera. Para wodna 20 Pa.

4.4.2. Temperatura elektronów w obłoku plazmy

Temperatura elektronów wyznaczana była w obecności pary wodnej pod ciśnieniem 20 Pa. W małej odległości od tarczy temperatura elektronów wyznaczana była ze stosunku natężenia linii atomowej Ca I 5188,84 Å i natężenia promieniowania ciągłego. Blisko tarczy temperatura elektronów wyznaczana była również ze stosunku natężeń linii jonowej Ca II 3706,0 Å oraz linii 5188,84 Å przemnożonego przez gęstość elektronów. W większych odległościach od tarczy temperatura elektronów ustalona została ze względnych natężeń następujących linii atomowych: 4283 Å, 4289,4 Å, 4298,9 Å, 4425,4 Å, 4878,1 Å, 6102,7 Å, 6122,2 Å, 6162,2 Å. Do tego celu posłużono się metodą wykresu Boltzmann. Prawdopodobieństwa przejść między poziomami energetycznymi zaczerpnięto z [16].

Wyznaczona temperatura elektronów w funkcji odległości od tarczy przedstawiona jest na rysunku 4.7. Temperatura elektronów w odległości ~ 4 mm od tarczy wynosi ~11500 K, następnie jej wartość maleje wraz ze zwiększaniem się odległości. W odległości ~25 mm od tarczy temperatura elektronów wynosi ~4500 K. Zmierzone wartości temperatury są

otrzymane dla profili linii widmowych zsumowanych po czasie ekspozycji oraz grubości obłoku plazmy, z której promieniowanie było rejestrowane.



Rys. 4.7. Temperatura elektronów w funkcji odległości od tarczy. Para wodna 20 Pa.

Ponieważ przekrój poprzeczny impulsowej wiązki lasera na powierzchni tarczy ma kształt prostokątny musi upłynąć pewien czas do momentu ukształtowania się symetrii osiowej obłoku plazmy. Dlatego też przeprowadzona odwrotna transformata Abela dla linii atomowych wapnia obejmowała zakres 10–30 mm od tarczy. Linie poddane odwrotnej transformacji Abela były tymi samymi liniami, które zostały użyte do wyznaczenia temperatury w tym zakresie odległości. Otrzymane wyniki pokazują, że dla $r = 0$ temperatura otrzymana z odwrotnej transformaty Abela natężeń linii jest taka sama jak temperatura otrzymana z przestrzennie zsumowanych profili linii. Różnica między otrzymanymi wynikami utrzymuje się na poziomie 5% co stanowi wartość mniejszą od błędu eksperymentalnego.

Ponadto ustalono, że profil natężenia ma charakter gaussowski, co oznacza, że temperatura ma stałą wartość na całym przekroju poprzecznym obłoku. Można to wyjaśnić następująco. Podczas rozlotu obłoku plazmy zewnętrzna fala uderzeniowa jest formowana w otaczającej obłok parze wodnej a po pewnym czasie pojawia się również wewnętrzna fala uderzeniowa uformowana wewnątrz obłoku. Wewnętrzna fala uderzeniowa posiada symetrię półsferyczną

(rys. 3.6 – 3.9) a większość rejestrowanego promieniowania pochodzi z obszaru między powierzchnią rozdziału a wewnętrzną falą uderzeniową (dokładniej między zewnętrzną a wewnętrzną falą uderzeniową ze względu na dyfuzję cząstek). Nawet jeżeli nie ma wewnętrznej fali uderzeniowej sprężony przez zewnętrzną falą uderzeniową obłok ma kształt zbliżony do kształtu fali. Kiedy obraz obłoku przechodzi przez szczelinę wejściową spektrografu, różne części pół-sferycznego obszaru obłoku za zewnętrzną falą uderzeniową odpowiadające różnym odległościom od osi symetrii obłoku przechodzą przez szczelinę wejściową w różnym czasie. Ponieważ czas ekspozycji jest wystarczająco duży, promieniowanie pochodzące z różnych części półsferycznego obszaru obłoku rejestrowane jest w ciągu tej samej ekspozycji lecz na różnych kanałach obrazu. W konsekwencji z każdego kanału otrzymujemy temperaturę uśrednioną po całej grubości sprężonego obszaru obłoku za zewnętrzną falą uderzeniową. Warta podkreślenia jest zgodność otrzymanych w eksperymencie wartości gęstości i temperatur elektronów z wynikami otrzymanymi dla obłoku plazmowego tytanu przez zespół J. Hermann'a [17].

Linie użyte do wyznaczenia gęstości oraz temperatury obłoku plazmy nie mogą być znacząco absorbowane w procesie samoabsorpcji. Aby zbadać czy wykorzystane linie widmowe ulegały samoabsorpcji obliczono grubość optyczną obłoku plazmy dla badanych linii widmowych ze związku (4.22).

Dla danego profilu linii widmowej związek między absorpcją (lub grubością optyczną) w centrum linii a całkowitą absorpcją linii może być ustalony jak w [18]. Absorpcja linii może zostać zaniedbana gdy grubość optyczna linii widmowej w jej centrum jest mniejsza od 0,1.

Spektrograf został skalibrowany przy użyciu lampy wolframowej usytuowanej w takiej samej odległości od szczeliny wejściowej jak obłok plazmy i przy użyciu tej samej optyki jak w eksperymencie. Kalibracja pozwoliła wyznaczyć bezwzględne wartości gęstości populacji górnych poziomów przejść dla linii widmowych użytych w eksperymencie. Następnie gęstości populacji niższych poziomów zostały otrzymane z rozkładu Boltzmanna dla obsadzeń poziomów energetycznych. Szerokości połówkowe linii widmowych użytych do obliczenia grubości optycznych zostały zaczerpnięte z [5,6]. Wyniki tych obliczeń wskazują, że linie użyte do wyznaczenia temperatury i gęstości elektronów nie ulegały samoabsorpcji.

Dla wyznaczenia gęstości elektronów z poszerzenia starkowskiego linii pożądane jest spełnienie rozkładu Maxwella przez rozkład prędkości elektronów. Aby temperatury elektronów uznać za wiarygodne musi być spełniony warunek częściowej lokalnej równowagi termodynamicznej dla rozważanych poziomów energetycznych. Lokalna równowaga termodynamiczna zapewniona jest przy gęstości elektronów wyznaczonej związkiem (4.5).

Wielkość ΔE dla atomów Ca I to 2,93 eV, natomiast dla jonów Ca II wynosi 3,12, (w analizie zaniedbane zostały poziomy Ca I i Ca II z energiami odpowiednio 1,88 i 1,69 ze względu na małe prawdopodobieństwa tych przejść). Obliczone z (4.5) wartości gęstości krytycznych wynoszą $3,4 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ oraz $5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ odpowiednio dla temperatur 5000 K i 10000 K. Na rysunku 4.5. widać, że najmniejsze wartości gęstości elektronów (daleko od tarczy) utrzymują się powyżej $7 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Zatem można przyjąć, że warunek konieczny (4.5) dla lokalnej równowagi termodynamicznej jest spełniony.

Ten warunek można uznać za wystarczający jeżeli transport cząstek i procesy niestacjonarne nie zakłócają równowagi Boltzmanna–Sahy. Czas relaksacji dla procesu rekombinacji można zapisać w postaci:

$$\tau = \frac{1}{N_e \alpha} \quad (4.29)$$

gdzie α jest współczynnikiem rekombinacji. W przypadku równowagi Sahy warunek ten jest równy warunkowi:

$$\tau = \frac{1}{N_e \beta} \quad (4.30)$$

gdzie β oznacza współczynnik jonizacji [3]. Wyrażenie (4.30) definiuje czas relaksacji dla procesu jonizacji.

Powyższe czasy relaksacji są krótsze od charakterystycznych czasów zmiany gęstości atomów wapnia spowodowanych rozlotem obłoku który przy założeniu

$$\frac{\partial N_a}{\partial t} \approx \frac{\partial N_e}{\partial t} \quad (4.31)$$

wynosił więcej niż 10^{-7} s.

Te warunki powinny być spełnione dla temperatur wyznaczanych ze stosunku linii jonowej i atomowej. Natomiast warunki dla wiarygodności temperatury otrzymanej ze stosunku współczynników emisji linii 5188,8 Å Ca I i promieniowania ciągłego jak również temperatury otrzymanej z wykresu Boltzmanna wymagają dużo łagodniejszego warunku częściowej lokalnej równowagi termodynamicznej. Szacowania pokazują, że warunek ten jest spełniony dla rozważanych poziomów energetycznych.

5. Analiza osadzonych warstw

5.1. Badania spektroskopowe

Spektroskopowe badania warstw przeprowadzono fourierowskim spektrometrem podczerwieni. Analizowane warstwy osadzono przy obecności pary wodnej w komorze próżniowej lub bez pary wodnej. W przypadku pary wodnej ciśnienie wynosiło 20 Pa, osadzanie bez pary wodnej, w powietrzu atmosferycznym odbywało się przy ciśnieniu 20 Pa oraz 1×10^{-2} Pa. W trakcie osadzania utrzymywano podwyższoną temperaturę podłoża: 650 ± 50 °C, 450 ± 50 °C, 350 ± 50 °C oraz 150 ± 50 °C.

Tabela 5.1. przedstawia najczęściej występujące pasma absorpcyjne w widmie hydroksyapatytu [1-4].

Pasmo [cm^{-1}]	Opis
430-460	Drgania zginające ν_2 grupy PO_4
575-610	Drgania zginające ν_4 grupy PO_4
950-1000	Drgania rozciągające symetryczne ν_1 grupy PO_4
1040-1090	Drgania rozciągające antysymetryczne ν_3 grupy PO_4
870	Drgania HPO_4 oraz $\text{Ca}(\text{OH})_2$
875	Drgania $\text{Ca}(\text{OH})_2$
1640	Drgania OH
3440	Drgania OH
3570	Drgania OH
3640	Drgania OH
850-890	Drgania CO_3
1410	Drgania CO_3
1470	Drgania CO_3
1550	Drgania CO_3
2850	Drgania CH
2930	Drgania CH
2960	Drgania CH

Tabela 5.1. Pasma w podczerwieni charakterystyczne dla widm osadzanego hydroksyapatytu.

Rysunki 5.1.-5.6. przedstawiają widma absorpcyjne warstw hydroksyapatytu osadzonych w warunkach obecności pary wodnej oraz powietrza atmosferycznego dla różnych temperatur podłoża. W otrzymanych widmach można rozróżnić dwa wyraźne obszary absorpcyjne grupy PO_4 . Pierwszy w przedziale $430\text{-}610\text{ cm}^{-1}$ reprezentujący drgania zginające ν_2 oraz ν_4 , drugi natomiast w przedziale $980\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$ charakteryzujący drgania rozciągające ν_1 oraz ν_3 . W obu obszarach w zależności od temperatury struktura pików ulega zmianie.

Otrzymane widma warstw wskazują na obecność grup OH w badanych warstwach. Jest ona reprezentowana przez pik w okolicy 1640 cm^{-1} oraz szerokie pasmo w obszarze $3400\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$. Obszary te reprezentują zarówno drgania wiązania OH w zaabsorbowanych przez warstwę cząsteczkach H_2O , jak również drgania tej grupy należącej strukturalnie do cząsteczki hydroksyapatytu [5].

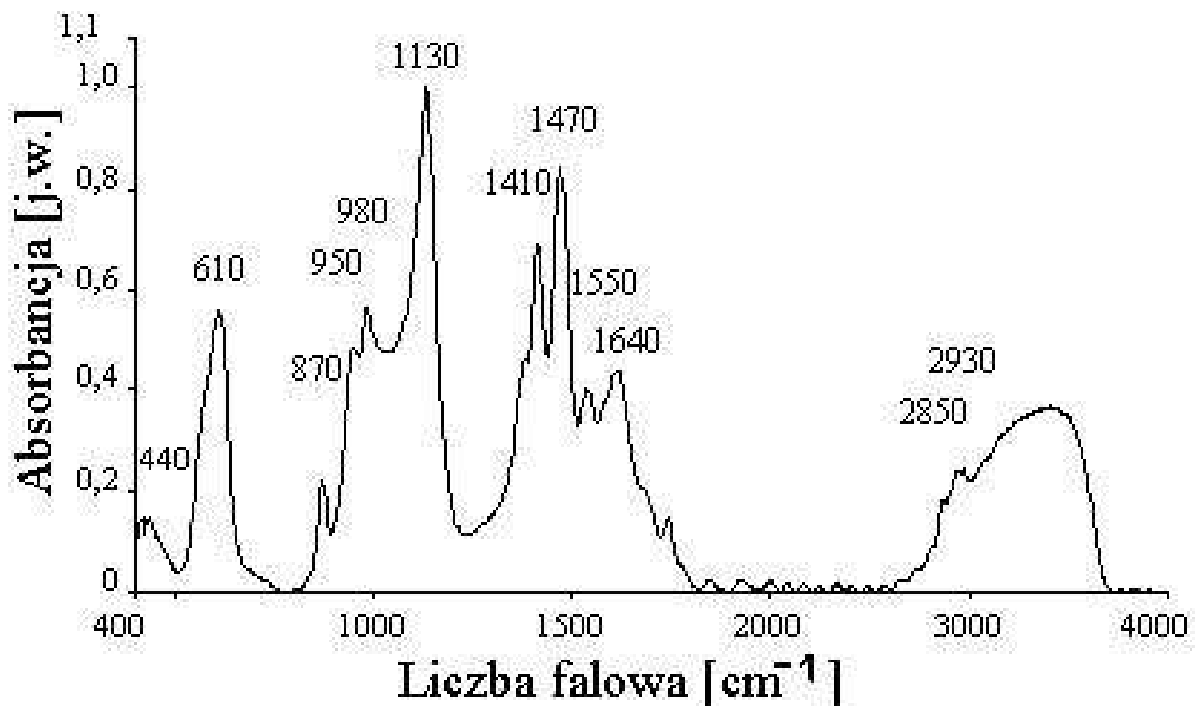
Widma wszystkich osadzonych warstw posiadają piki odpowiadające obecności grupy CO_3 w badanych warstwach. Są to piki należące do obszaru $1400\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$. Obecność tej grupy funkcyjnej w strukturze osadzonych warstw można wyjaśnić reakcją materiału, z którego preparowane były tarcze hydroksyapatytowe z atmosferycznym dwutlenkiem węgla, jak również reagowanie z nim już osadzonych warstw. Podobne wyjaśnienie dotyczy obecności pików absorpcyjnych pochodzących od drgań wiązania CH w obszarze $2840\text{-}2940\text{ cm}^{-1}$. Obecność grup CO_3 oraz CH wskazuje na możliwość formowania się w osadzonych warstwach tzw. biologicznego apatytu ($\text{Ca}_{8.3}(\text{PO}_4)_{4.3}(\text{CO}_3\text{-HPO}_4)_{1.7}(\text{OH})_{0.3}$) jako jednej z obecnych faz.

Widmo warstwy hydroksyapatytu osadzonego przy temperaturze podłoża $150\text{ }^\circ\text{C}$ (rys. 5.1) wykazuje obecność dwóch pików w obszarze charakterystycznym dla drgań ν_2 oraz ν_4 grupy PO_4 . Pierwszy z nich znajdujący się w okolicy 440 cm^{-1} i reprezentujący drgania ν_2 ma znacznie mniejsze natężenie w porównaniu z pikiem położonym w okolicy 610 cm^{-1} . Ten drugi pik w przypadku widma warstwy osadzonej przy temperaturze podłoża $350\text{ }^\circ\text{C}$ (rys. 5.2) ulega poszerzeniu oraz przesunięciu w kierunku niższych energii, jego maksimum występuje w okolicy 590 cm^{-1} . Natomiast pik odpowiadający drganiom ν_2 zanika.

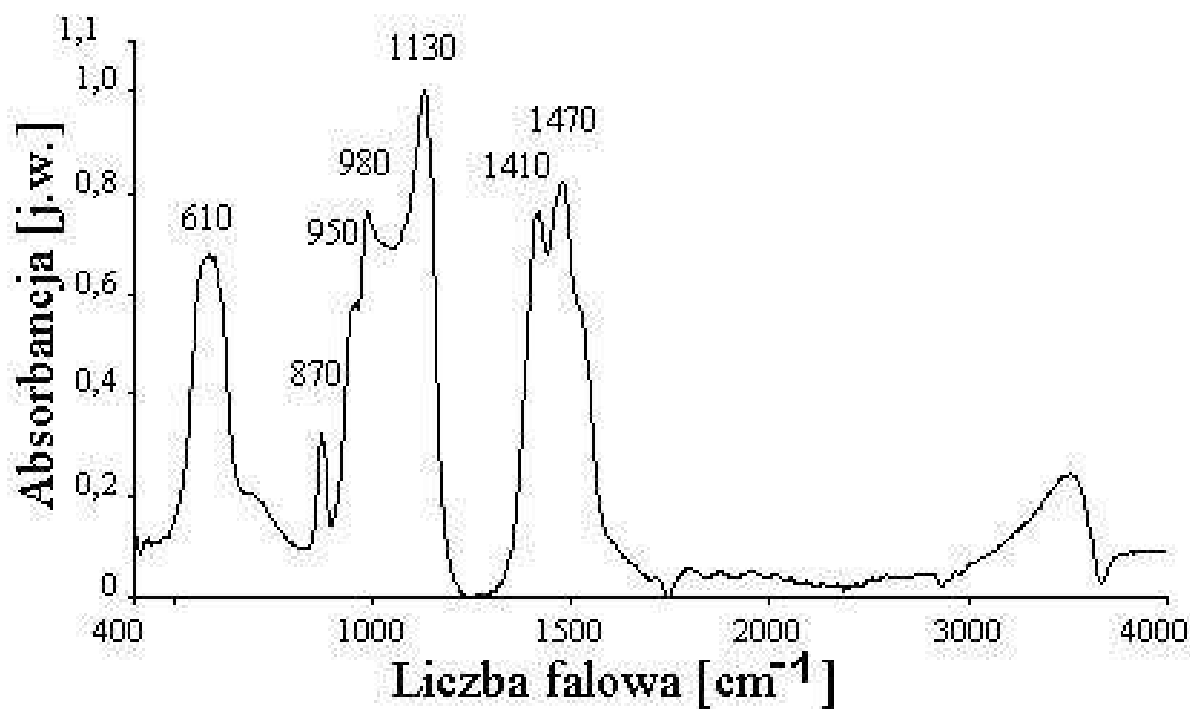
Dla przykładu na rysunkach 5.5 oraz 5.6 przedstawione są widma warstw hydroksyapatytu osadzonych bez obecności pary wodnej, przy ciśnieniu powietrza $1 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ oraz 20 Pa , przy temperaturze podłoża $650\text{ }^\circ\text{C}$. Dla warstwy osadzonej w niższym ciśnieniu ($1 \times 10^{-2}\text{ Pa}$) widoczny jest jeden wąski pik w okolicy 570 cm^{-1} , przy wyższym ciśnieniu (20 Pa) pik ten ulega znacznemu poszerzeniu. Obecność jednego, wyraźnego piku w tym obszarze drgań grupy PO_4 jest cechą charakterystyczną zarówno warstw osadzonych w powietrzu, jak i

warstw osadzonych w obecności pary wodnej ale przy temperaturach podłoża 150 °C oraz 350 °C. Badania przeprowadzone przez grupę J. M. Fernandez-Pradas przedstawione w [6] wykazały, że w warunkach obecności powietrza i przy temperaturze podłoża 700 °C jak również przy obecności pary wodnej ale przy temperaturze mniejszej od 400 °C osadzone warstwy charakteryzują się przewagą amorficznego hydroksyapatytu obecność pojedynczego pików w obszarze drgań ν_4 grupy PO_4 można traktować jako charakterystykę widma warstw amorficznych hydroksyapatytu.

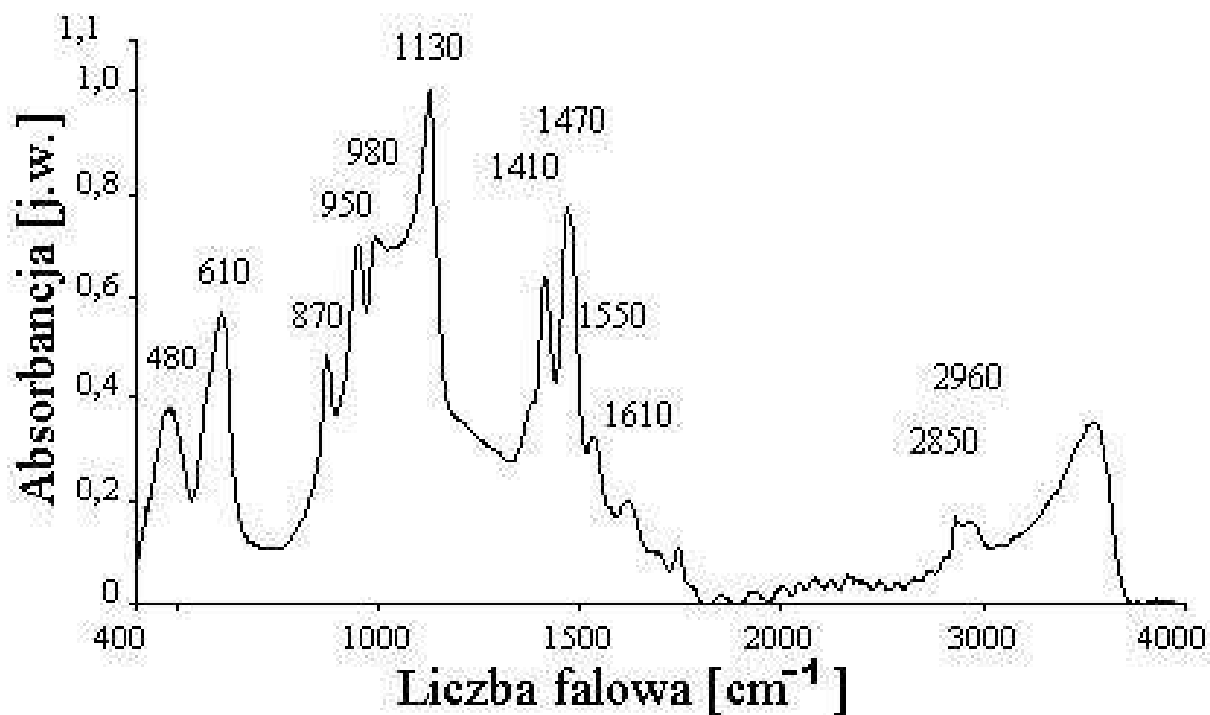
Widma warstw hydroksyapatytu osadzonego w atmosferze pary wodnej i przy temperaturach podłoża 450 °C oraz 650 °C (rys. 5.3 i 5.4) wykazują obecność dwóch wyraźnych pików w obszarach charakterystycznych dla drgań ν_2 i ν_4 . Pojawienie się wyraźnego pików w okolicy 480 cm^{-1} przy temperaturze podłoża 450 °C wskazuje na zmianę rozkładu naprężeń w osadzonej warstwie wywołanego zmianą jej składu fazowego [7]. Wyniki badań rentgenowskich przedstawione w podrozdziale 5.2. wskazują, że zmiana ta dotyczy zmiany proporcji fazy amorficznej i polikrystalicznej w badanych warstwach. Warstwy osadzone w atmosferze pary wodnej przy temperaturach podłoża niższych od 450 °C wykazują dominację fazy amorficznej, natomiast warstwy osadzone w temperaturach wyższych od 450 °C zdominowane są przez fazę polikrystaliczną.



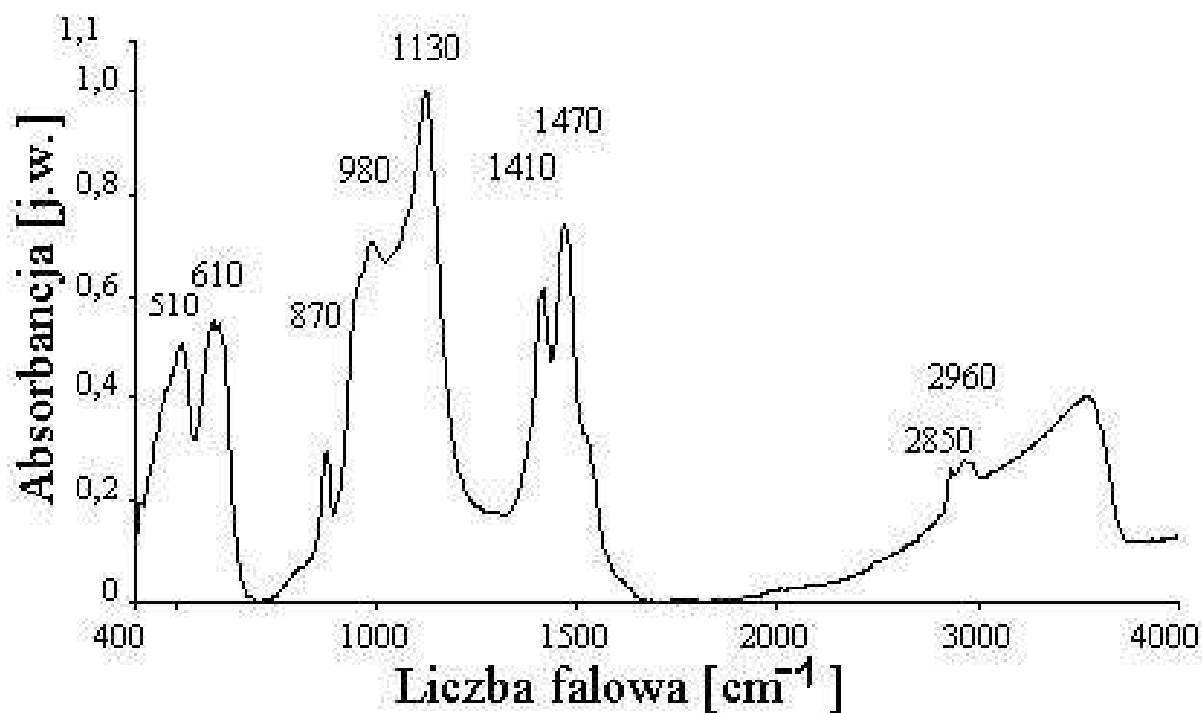
Rys. 5.1. Widmo fourierowskie warstwy hydroksyapatytu osadzonego w parze wodnej. Temperatura podłoża: 150 °C.



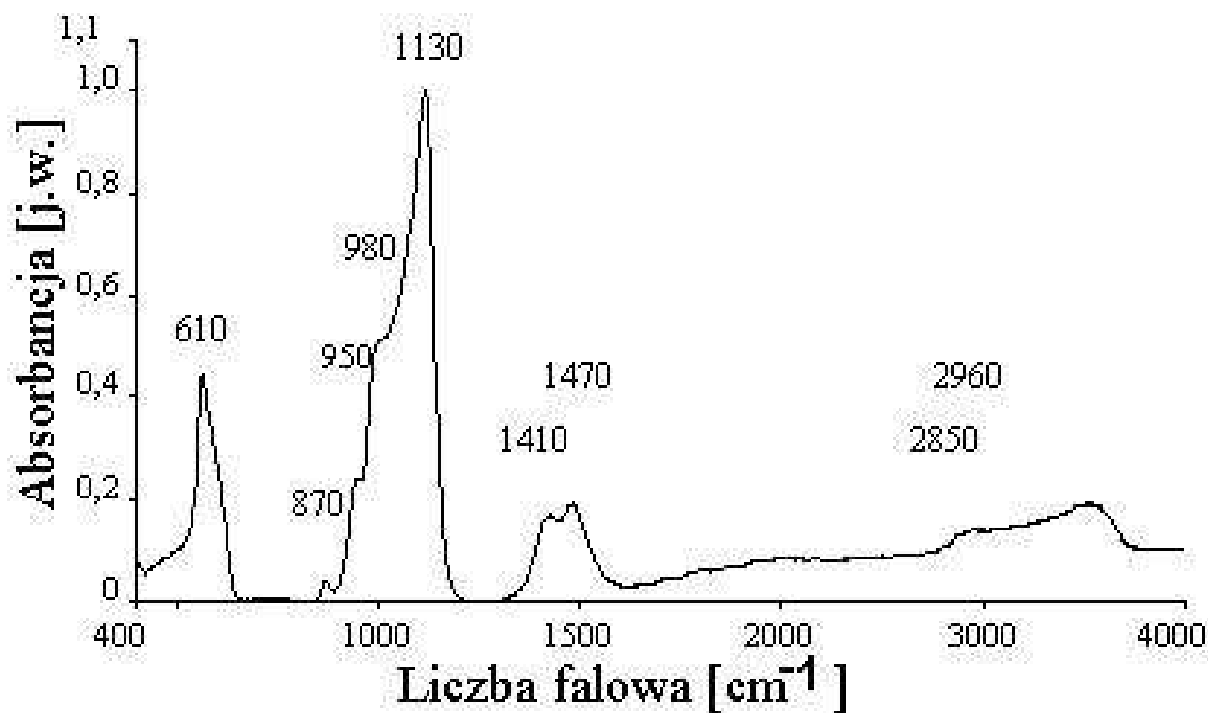
Rys. 5.2. Widmo fourierowskie warstwy hydroksyapatytu osadzonego w parze wodnej. Temperatura podłoża: 350 °C.



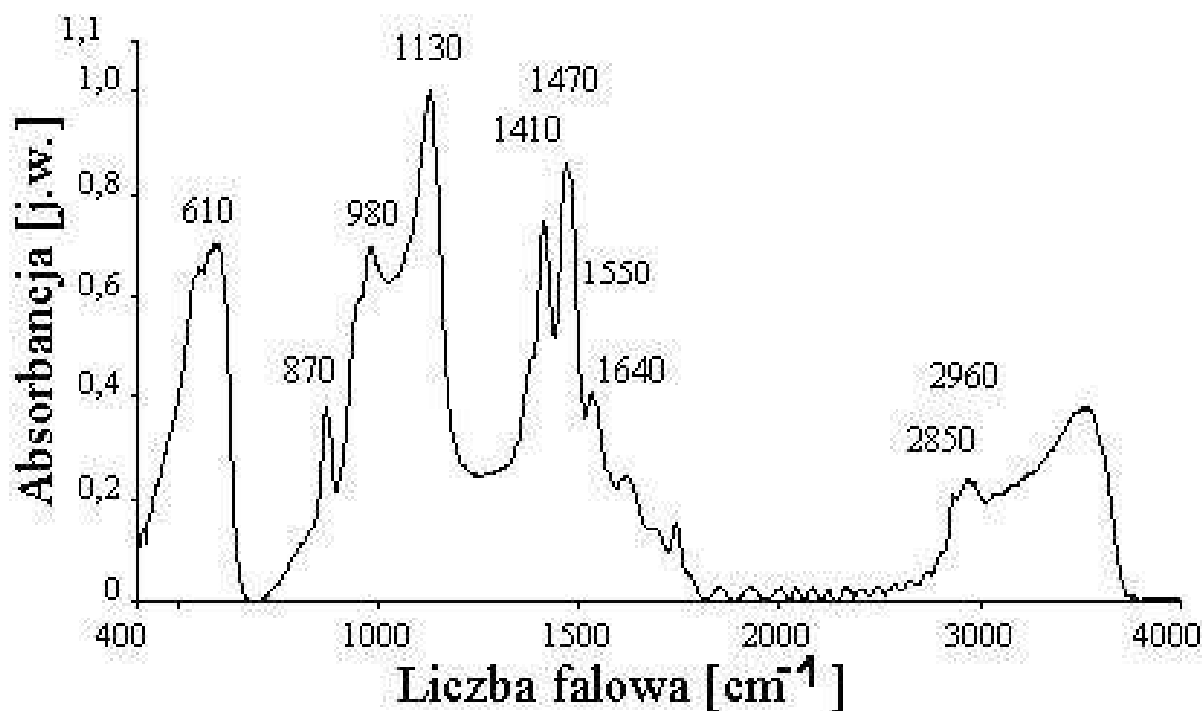
Rys. 5.3. Widmo fourierowskie warstwy hydroksyapatytu osadzonego w parze wodnej. Temperatura podłoża: 450 °C.



Rys. 5.4. Widmo fourierowskie warstwy hydroksyapatytu osadzonego w parze wodnej. Temperatura podłoża: 650 °C.



Rys. 5.5. Widmo fourierowskie warstwy hydroksyapatytu osadzonego bez pary wodnej. Temperatura podłoża: 650 °C, ciśnienie powietrza: 1×10^{-2} Pa.



Rys.5.6. Widmo fourierowskie warstwy hydroksyapatytu osadzonego bez pary wodnej. Temperatura podłoża: 650 °C, ciśnienie powietrza: 20 Pa.

Widma wszystkich warstw wykazują również obecność pików absorpcyjnych reprezentujących drgania ν_1 oraz ν_3 grupy PO_4 , są to piki znajdujące się odpowiednio w okolicy 950 cm^{-1} i 980 cm^{-1} dla pierwszego drgania oraz 1130 cm^{-1} odpowiadające drugiemu drganiu. W widmie warstwy osadzonej przy najniższej temperaturze podłoża (rys. 5.1) piki odpowiadające drganiom ν_1 mają mniejsze natężenie od wyraźnego pików reprezentującego drgania ν_3 . Dla wyższych temperatur podłoża piki drgań ν_1 zwiększają natężenie w stosunku do pików drgań ν_3 . Zmiany te jednak nie są postępujące i regularne wraz ze wzrostem temperatury podłoża, zatem nie należy wiązać ich ze zmianą struktury fazowej osadzonego hydroksyapatytu.

Otrzymane widma absorpcyjne zawierają pik w okolicy 870 cm^{-1} , który przypisywany jest drganiom grupy HPO_4 , grupy CO_3 bądź też cząsteczki $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pik ten występuje we wszystkich zarejestrowanych widmach. Jednakże przeprowadzone badania spektralne nie mogą wskazać czy wszystkie trzy drgania odpowiedzialne są za powstanie tego pików czy też tylko jedno z nich.

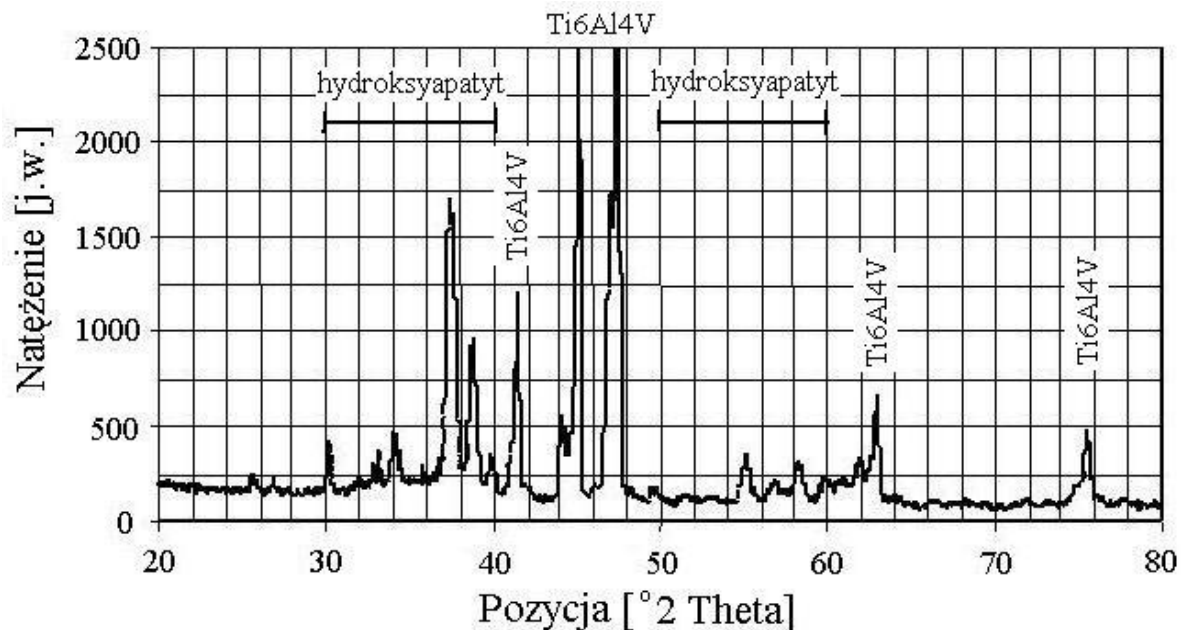
Wszystkie zarejestrowane widma wykazują obecność pików odpowiadających drganiom grupy CO_3 występujących w obszarach 1410 cm^{-1} oraz 1470 cm^{-1} . Kolejny pik odpowiadający drganiom tej grupy (1550 cm^{-1}) występuje jedynie w widmach warstw osadzonych w temperaturach podłoża $150\text{ }^\circ\text{C}$ i $450\text{ }^\circ\text{C}$.

5.2. Badania rentgenowskie

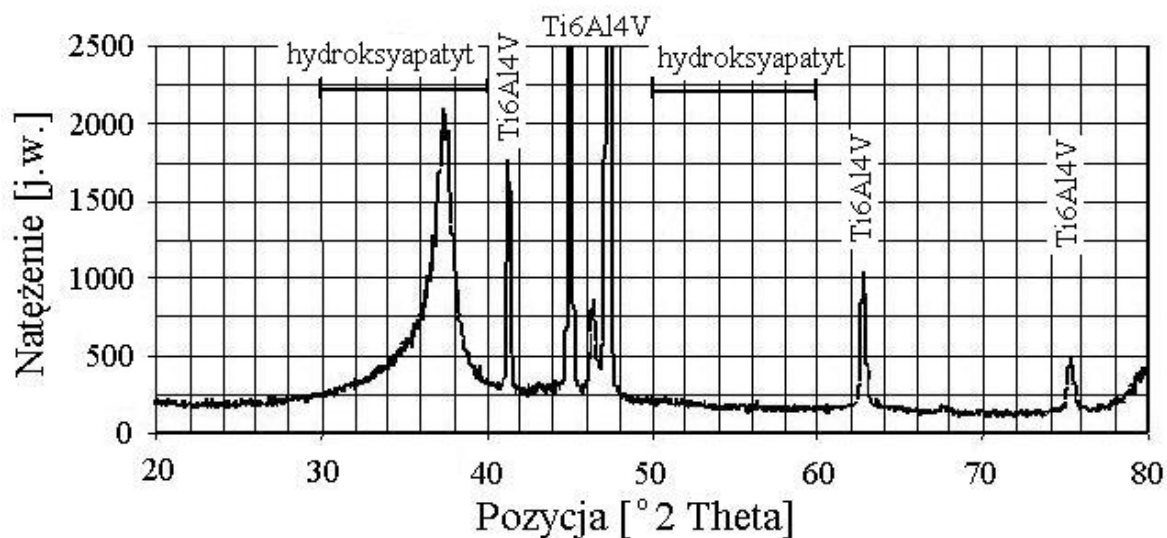
W celu ustalenia składu fazowego warstw przeprowadzono badania dyfraktometryczne. Badania te zostały wykonane na wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki w Katedrze Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych AGH w Krakowie.

Porównano ze sobą widma rentgenowskie warstw hydroksyapatytu osadzonych w trzech różnych warunkach: w parze wodnej pod ciśnieniem 15 Pa, w atmosferze tlenu pod ciśnieniem 30 Pa oraz w powietrzu pod ciśnieniem 30 Pa. Temperatura podłoża (Ti6Al4V) wynosiła 650 ± 50 °C, natomiast fluencja impulsu laserowego 8 J/cm^2 .

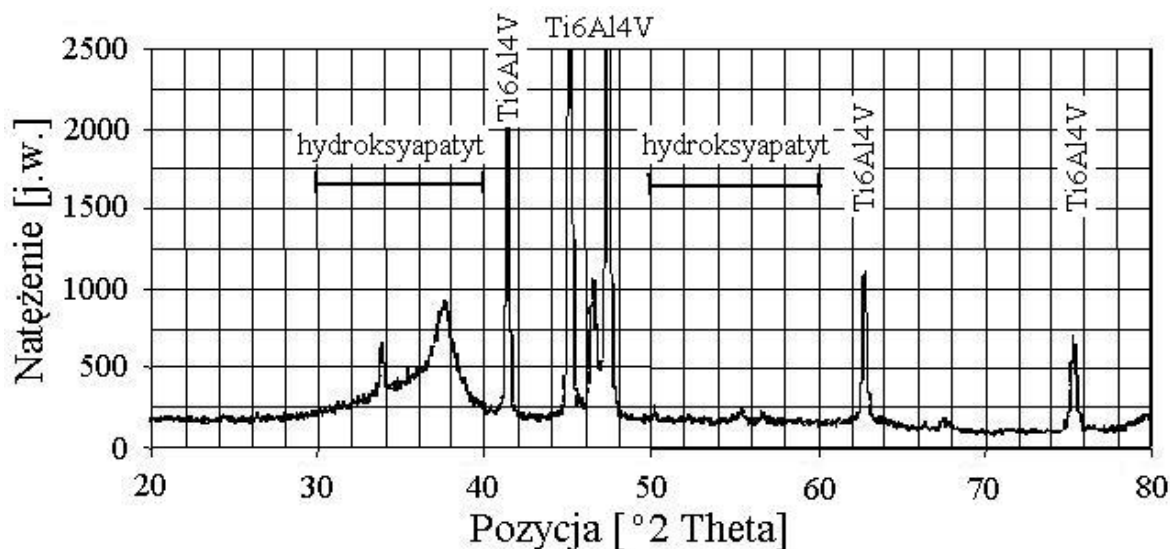
Otrzymane widma przedstawione są na rysunkach 5.7 – 5.9. Wszystkie widma rentgenowskie otrzymano przy zastosowaniu promieniowania lampy kobaltowej K_{α} ($1,79 \text{ \AA}$). W widmach tych widoczne są piki odpowiadające podłożu, na którym warstwy były osadzane. Są to piki w okolicy: 41° , $45^{\circ} - 47^{\circ}$, 63° oraz 75° . Obszar hydroksyapatytu obejmuje piki znajdujące się w przedziałach $30^{\circ} - 40^{\circ}$ oraz $50^{\circ} - 60^{\circ}$ [8].



Rys. 5.7. Widmo dyfrakcyjne warstwy hydroksyapatytu osadzonego w obecności pary wodnej przy ciśnieniu 15 Pa.



Rys. 5.8. Widmo dyfrakcyjne warstwy hydroksyapatytu osadzonego w obecności atmosfery tlenu przy ciśnieniu 30 Pa.



Rys. 5.9. Widmo dyfrakcyjne warstwy hydroksyapatytu osadzonego w obecności powietrza przy ciśnieniu 30 Pa.

Widmo warstwy osadzonej w parze wodnej pod ciśnieniem 15 Pa (rys. 5.7) wykazuje obecność pików zarówno w przedziale $30^{\circ} - 40^{\circ}$, jak i $50^{\circ} - 60^{\circ}$. Dominującym pikiem wskazującym na obecność hydroksyapatytu jest pik w okolicy 37° . Poza tym widoczne są piki w obszarach: 31° , 33° , 34° , 38° należące do pierwszego przedziału hydroksyapatytu oraz 55° i 58° należące do drugiego przedziału hydroksyapatytu. Piki w pierwszym przedziale charakteryzują się większym natężeniem niż piki znajdujące się w drugim przedziale.

Rysunek 5.8 przedstawia widmo hydroksyapatytu osadzonego w tlenie przy ciśnieniu 30 Pa. W pierwszym obszarze widoczny jest jeden pik o dużym natężeniu w okolicy 37° . Jest on

wyraźnie poszerzony w porównaniu z analogicznym pikiem warstwy osadzonej w parze wodnej. Pozostałe piki w tym obszarze są przesłonięte. Drugi obszar pozbawiony jest pików dyfrakcyjnych.

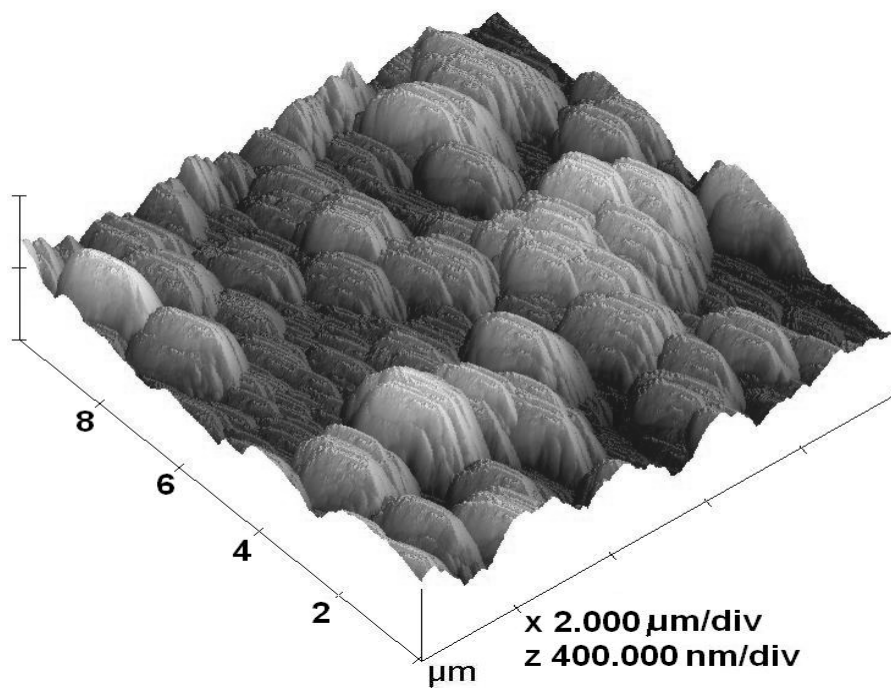
Widmo hydroksyapatytu osadzonego w obecności powietrza przedstawia rys. 5.9. Pik dyfrakcyjny w okolicy 37° ma mniejsze natężenie niż analogiczny pik dla warstwy osadzonej w tlenie lub parze wodnej. Pik ten jest poszerzony podobnie jak w przypadku warstwy osadzonej w tlenie. Widoczny jest także pik w okolicy 34° . W widmie rentgenowskim tej warstwy nie ma pików w drugim przedziale.

Poszerzenie piku hydroksyapatytu w okolicy 37° w warstwach, które osadzone były w obecności tlenu oraz powietrza wskazuje na dominację fazy amorficznej hydroksyapatytu w warstwach. Ponadto zmniejszenie natężenia piku w okolicy 37° w warstwie osadzonej w powietrzu wskazuje, że warstwa ta zawiera mniej hydroksyapatytu niż warstwa osadzona w tlenie. Piki w widmie warstwy osadzonej w obecności pary wodnej są wyraźnie wąskie, co wskazuje na przewagę fazy polikrystalicznej w tej warstwie hydroksyapatytu [9].

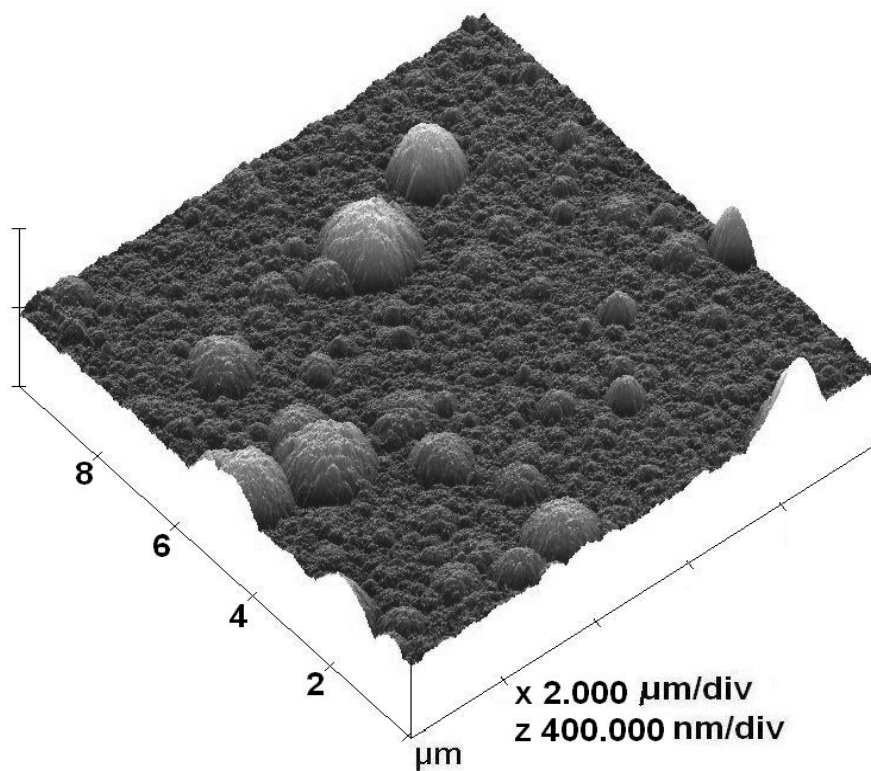
Ewentualne istnienie biologicznego apatyty jako jednej z faz obecnych w osadzonych warstwach nie wpływa negatywnie na krystalizowanie się warstwy w obecności pary wodnej.

5.3. Badania topografii powierzchni warstw

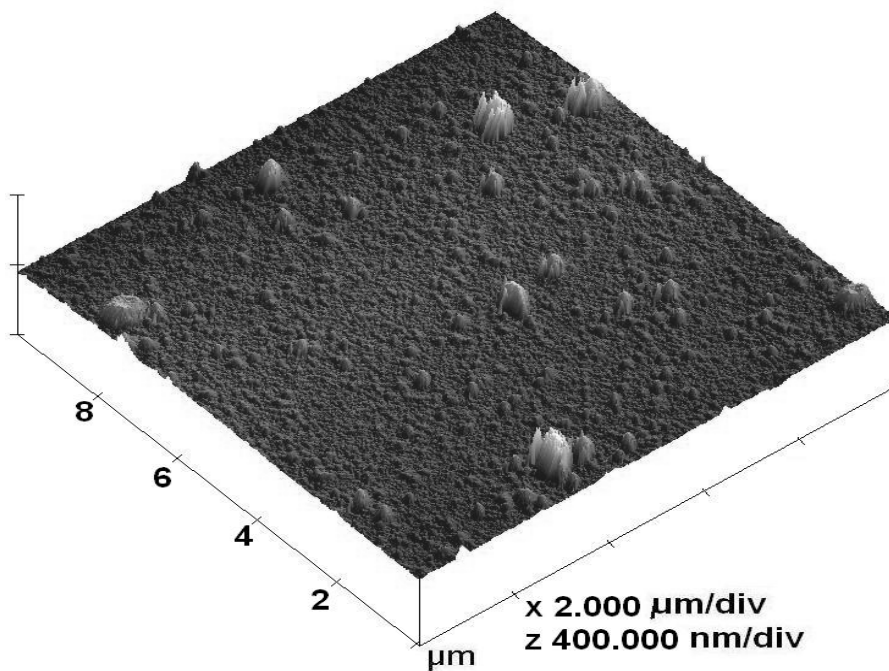
Rysunki 5.10 – 5.12 przedstawiają trójwymiarowe obrazy topografii obszarów $10 \times 10 \mu\text{m}$ warstw hydroksyapatytu osadzonych w różnych warunkach. Obrazy zostały wykonane mikroskopem sił atomowych. Warstwy były osadzone w parze wodnej pod ciśnieniem 20 Pa, w tlenie pod ciśnieniem 10 Pa oraz w powietrzu pod ciśnieniem 6×10^{-3} Pa. Każda warstwa była osadzona na podłożu z Ti6Al4V utrzymywanym w temperaturze $650 \pm 50^{\circ}\text{C}$.



Rys. 5.10. Topografia warstwy hydroksyapatytu osadzonej w parze wodnej. Ciśnienie: 20 Pa. X, Y – 2 μm na działkę, Z – 400 nm na działkę.



Rys. 5.11. Topografia warstwy hydroksyapatytu osadzonej w tlenie. Ciśnienie: 10 Pa. X, Y – 2 μm na działkę, Z – 400 nm na działkę.



Rys. 5.12. Topografia warstwy hydroksyapatytu osadzonej w powietrzu. Ciśnienie: 6×10^{-3} Pa. X, Y – 2 μm na działkę, Z – 400 nm na działkę.

Widoczna jest wyraźna różnica w topografii powierzchni warstw hydroksyapatytu w zależności od warunków osadzania. Warstwa osadzona w parze wodnej (rys. 5.10) pod ciśnieniem 20 Pa charakteryzuje się wyraźnie rozwiniętą powierzchnią uformowaną z konglomeratów o rozmiarze 1-2 μm , które posiadają strukturę poprzecznych warstw. Z badań XRD wynika, że są to krystality.

Warstwa hydroksyapatytu osadzonego w tlenie pod ciśnieniem 10 Pa posiada słabo rozwinięte konglomeraty o rozmiarze również 1-2 μm . Niemniej jednak jest ich niewiele, a warstwa składa się z mniejszych struktur o rozmiarze ok. 100 nm.

Warstwa otrzymana w powietrzu pod niskim ciśnieniem zawiera niewielką ilość konglomeratów o rozmiarze do 500 nm oraz mniejsze struktury o rozmiarze do 100 nm.

Warstwy osadzone w obecności powietrza posiadają bardziej płaską powierzchnię od warstwy osadzonej w parze wodnej.

6. Wnioski

Przeprowadzony eksperyment umożliwił ustalenie optymalnych warunków osadzania warstw hydroksyapatytu na stopie tytanu Ti6Al4V. Oczekiwana cechą nadającej się do medycznego zastosowania warstwy jest jej wysoka polikrystaliczność, z czym wiąże się jej trwałość. Ustalono, że warstwy hydroksyapatytu osadzone w parze wodnej pod ciśnieniem 20 Pa charakteryzują się większym stopniem polikrystaliczności niż warstwy osadzone w powietrzu czy tlenie. Ponadto istotnym parametrem okazała się temperatura podłoża w trakcie procesu osadzania. Ustalono, że najlepszy przedział rozpoczyna się w okolicy 450 ± 50 °C i rozciąga się do 650 ± 50 °C.

W trakcie eksperymentu zmierzono parametry charakteryzujące dynamikę rozlotu obłoku plazmy w optymalnych warunkach osadzania. Stwierdzono, że prędkość frontu obłoku wynosi $1,75 \times 10^4$ m/s przy tarczy i maleje wraz ze zwiększaniem odległości od tarczy. Prędkość w odległości 3 cm od tarczy wynosi $1,5 \times 10^3$ m/s. Ponieważ w dalszej odległości prędkość maleje coraz wolniej, można tę wartość przyjąć dla odległości 4 cm równej odległości tarcza-podłoże. To jest dodatkowy efekt zastosowania pary wodnej jako gazu otaczającego poza dostarczaniem grupy OH do podkładu. Warto zauważyć, że uzyskane prędkości są w niezłej zgodności z wynikami otrzymanymi w zbliżonych warunkach przy użyciu lasera KrF o fluencji 2.6 J/cm^2 [1,2].

Wyznaczona gęstość elektronów wynosi $1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ przy tarczy i maleje do wartości ok. $5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ w odległości 18 mm od tarczy. Temperatura elektronów przy tarczy wynosi ok. 11500 K, natomiast w odległości 3 cm od tarczy jej wartość wynosi ok. 4500 K. Jeżeli przyjmiemy, co jest całkiem uzasadnione [3], że temperatura ciężkich cząstek jest zbliżona do temperatury elektronów to uzyskamy energię cząstek docierających do podkładu równą 0,39 eV. Jest ona zbliżona do energii kinetycznej atomów wapnia – 0,47 eV, obliczonej dla znanych prędkości obłoku w odległości 3 cm od tarczy. Energia kinetyczna atomów tlenu w tej odległości wynosi 0,19 eV.

W warunkach rozlotu do próżni prędkość obłoku pozostaje stała i wynosi $1,75 \times 10^4$ m/s. Pozostałe parametry obłoku są podobne do parametrów przy ciśnieniu 20 Pa tylko w ciągu ~około 700 ns (tzn. na odległości od tarczy mniejszej niż 13 mm). Natomiast ze względu na stałą prędkość energia kinetyczna atomów wapnia jest przy ekspansji do próżni znacznie większa i wynosi 63.5 eV. Energia kinetyczna atomów tlenu w tym przypadku wynosi 25,4 eV. Oznacza to, że przy osadzaniu w próżni (ciśnienie powietrza 8×10^{-3} Pa) energia termiczna cząstek odgrywa drugorzędą rolę.

7. Literatura

Rozdział 1

- [1] R. J. Narayan, P. N. Kumta, C. Sfeir, D. H. Lee, D. Olton, D. W. Choi, "Nanostructured ceramics in medical devices: applications and prospects", *Journal of the Minerals*, 56, 38-43, 2004.
- [2] T. Albrektsson, C. Johansson, "Osteoinduction, osteoconduction and osteointegration", *European Spine Journal*, 10, S96-S101, 2001.
- [3] L. L. Hensch, J. Wilson, „An introduction to bioceramics”, *Advanced Series in Ceramics*, vol. 1, Singapore, New Jersey: World Scientific, 1993.
- [4] B. Major, "Ablacja i osadzanie laserem impulsowym", *Wydawnictwo Naukowe Akapit*, Kraków, 2002.
- [5] R. Eason (eds), „Pulsed laser deposition of thin films. Applications-led growth of functional materials”, *John Wiley & Sons*, 2007.
- [6] H. Zeng, W. R. Lacefield, „XPS, EDX and FTIR analysis of pulsed laser deposited calcium phosphate bioceramic coatings: the effects of various process parameters”, *Biomaterials*, 21, 23-30, 2000.
- [7] W. Mróz, M. Jedyński, M. Jelinek, J. Hoffman, B. Major, A. Prokopiuk, Z. Szymański „Effect of reactive atmosphere on pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films”, *Journal of Physics: Conference Series* 59 (1), 720-723, 2007.
- [8] R. K. Singh, J. Narayan, "Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model", *Physical Review B*, vol. 41, 8843-8859, 1990.
- [9] M. Jelinek, V. Olsan, L. Jastrabik, V. Studnicka, V. Hnatowicz, J. Kvitek, V. Havranek, T. Dostalova, I. Zergioti, A. Petrakis, E. Hontzopoulos, C. Fotakis, „Effect of processing parameters on the properties of hydroxyapatite films grown by pulsed laser deposition“, *Thin Solid Films*, 257, 125-129, 1995
- [10] V. Nelea, I. N. Mihailescu, M. Jelinek, "Biomaterials: new issues and breakthroughs for biomedical applications" in "Pulsed laser deposition of thin films" eds. R. Eason, *John Wiley & Sons* 2007.
- [11] H. Zeng, W. R. Lacefield, "The study of surface transformation of pulsed laser deposited hydroxyapatite coatings", *J. Biomed. Mater. Res.*, 50, 239, 2000.
- [12] Q. Bao, Ch. Chen, D. Wang, T. Lei, J. Liu, „Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films under Ar atmosphere“, *Materials Science & Engineering A*, 429, 25-29, 2006.

- [13] E. L. Solla, J. P. Borrajo, P. Gonzalez, J. Serra, S. Liste, S. Chiussi, B. Leon, M. Perez-Amor, „Plasma assisted pulsed laser deposition of hydroxylapatite thin films”, *Applied Surface Science*, 248, 360-364, 2005.
- [14] J. M. Fernandez-Pradas, G. Sardin, L. Cleries, P. Serra, C. Ferrater, J. L. Morenza, „Deposition of hydroxyapatite thin films by excimer laser ablation“, *Thin Solid Films*, 317, 393-396, 1998.
- [15] J. L. Arias, M. B. Mayor, J. Pou, B. Leon, M. Perez-Amor, “Transport of ablated material through a water vapor atmosphere in pulsed laser deposition of hydroxylapatite”, *Applied Surface Science*, 186, 448-452, 2002.
- [16] M. C. Catherine, “Pulsed laser deposition of biocompatible thin films”, Wiley, New York, 1994, s. 549-567.
- [17] B. Mayor, J. Arias, S. Chiussi, F. Garcia, J. Pou, B. Leon Fong, M. Perez-Amor, “Calcium phosphate coatings grown at different substrate temperatures by pulsed ArF-laser deposition”, *Thin Solid Films*, 317, 363-366, 1998.
- [18] J. M. Fernandez-Pradas, J. L. Arias, E. Martinez, G. Sardin, J. L. Morenza, „Influence of thickness on the properties of hydroxyapatite coatings deposited by KrF laser ablation“, *Biomaterials*, 22, 2171-2175, 2001.
- [19] P. Serra, J. L. Morenza “Imaging and spectral analysis of hydroxyapatite laser ablation Plumes” *Applied Surface Science* 127–129_1998.662–667
- [20] P. Serra, J. L. Morenza, „Analysis of hydroxyapatite laser ablation plumes in a water atmosphere”, *Appl. Phys. A* 67, 289–294 (1998)

Rozdział 3

- [1] N. Arnold, J. Gruber, J. Heitz, „Spherical expansion of the vapor plume into ambient gas: an analytical model”, *Appl. Phys. A* 69, S87-S93, 1999.
- [2] Y. B. Zeldovich, Yu. P. Raizer, “Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena”, e.d by W. D. Hayes, R. F. Probstein, Academic Press, London, 1966.
- [3] S. I. Anisimov, D. Bäuerle, B. S. Luk’yanchuk, “Gas dynamics and film profiles in pulsed laser deposition of materials”, *Phys. Rev. B*, 48, 12076, 1993.

- [4] J. L. Giuliani, Jr., M. Mul Brandon, E. Hyman, "Numerical simulation of laser-target interaction and blast wave formation", *Phys. Fluids B*, 1(7), 1463, 1989.
- [5] A. V. Bulgakov, N. M. Bulgakova, "Dynamics of laser induced plume expansion into an ambient gas during film deposition", *J. Phys. D*, 28(8), 1710, 1995.
- [6] S. Amoroso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, M. Vitiello, X. Wang, "Dynamics of laser ablated MgB₂ plasma expanding in argon probed by optical emission spectroscopy", *Phys. Rev. B*, 67, 224503, 2003.
- [7] S. I. Anisimov, B. S. Lukyanchuk, A. Luches, *Appl. Surf. Sci.* "An analytical model for three dimensional laser plume expansion into vacuum in hydrodynamic regime", 24, 96-98, 1996.
- [8] R. K. Singh, J. Narayan, "Pulsed laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model", *Phys. Rev. B*, 41, 8843, 1990.
- [9] L. I. Sedov, "Similarity and dimensional methods in mechanics", Mir Publishers, Moscow, 1982.
- [10] M. Jedyński, Z. Szymański, W. Mróz, A. Prokopiuk, M. Jelinek, T. Kocourek, "Spectroscopic measurements of plasma plume induced during the laser deposition of the hydroxyapatite", *Czechoslovak Journal of Physics*, vol.54, C397-C402, 2004.

Rozdział 4

- [1] R. W. P. McWhirter, "Spectral intensities", w "Plasma diagnostics techniques", R. H. Huddelstone, S. L. Leonard (edytorzy), Academic Press, New York, 1965.
- [2] H. W. Dravin, "Validity conditions for local thermodynamic equilibrium" w R. Rompe, M. Steenbeck (edytorzy) "Progress in plasmas and gas electronics", Akademie Verlag, Berlin, 1975.
- [3] R. Rompe, M. Steenbeck (edytorzy), „Progress In Plasma and Gas Electronics, vol. 1, Berlin, 1975.
- [4] W. Lochte-Holtgreven (edytor), "Plasma Diagnostics", Amsterdam, 1968.
- [5] H. R. Griem, "Spectral line broadening by plasmas", Academic Press, New York, 1974.
- [6] H. R. Griem, "Plasma spectroscopy", Mc Graw Hill, New York, 1964.
- [7] Z. Szymański, J. Hoffman, "Fizyka spawania laserowego", Warszawa, 2004.

- [8] L. Calderin, M. J. Stott, A. Rubio, "Electronic and crystallographic structure of apatites", *Phys. Rev. B*, 67, 134106, 2003.
- [9] N. Konjevic, M. S. Dmitrijevic, W. L. Wiese, "Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of positive ions (a critical review and tabulation of selected data for the period 1976 to 1982)", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 649, 1984.
- [10] R. Huhn, H. J. Kusch, *Astron. & Astrophys.*, 28, 159, 1973.
- [11] H. J. Kusch, H. P. Pritschow, *Astron. & Astrophys.*, 4, 31, 1970.
- [12] M. S. Dmitrijevic, S. Sahal-Brechot, *Astron. & Astrophys. Suppl. Ser.*, 140, 191, 1999.
- [13] N. Arnold, J. Gruber, J. Hertz, "Spherical expansion of the vapor plume into ambient gas: an analytical model", *Appl. Phys. A*, 69, S87, 1999.
- [14] L. I. Sedov, "Similarity and dimensional methods in mechanics", Mir Publishers, Moscow, 1982.
- [15] Ya. B. Zeldovich, Yu. P. Raizer, "Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena", Academic, New York, 1966.
- [16] Atomic Spectra Database, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/contents.html>
- [17] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, D. Hong, "Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption", *J. Appl. Phys.*, 83, 691, 1998.
- [18] H. W. Drawin, F. Emard, *Beitraege aus der plasmaphys*, 13,143, 1973.

Rozdział 5

- [1] J. Arends, J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, H. Eckert, B. O. Fowler, J. C. Heughebaert, G. H. Nancollas, J. P. Yesinowski, S. J. Zawacki, "A calcium hydroxyapatite precipitated from an aqueous solution, an international multimethod analysis", *J. Crystal Growth*, 84, 512-532, 1997.
- [2] A. C. Chapman, D. A. Long, D. L. Jones, "Spectra of phosphorous compounds II: The force constants of orthophosphates", *Spectrochim. Acta A*, 21, 633-640, 1965.
- [3] B. O. Fowler, "Infrared studies of apatites I: Vibrational assignments for calcium, strontium and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution", *Inorg. Chem.*, 13, 194-207, 1974.
- [4] C. Rey, M. Shimizu, B. Collins, M. J. Glimcher, "Resolution-enhanced Fourier-transform infrared spectroscopy study of the environment of phosphate ion in the early

deposits of a solid phase of calcium phosphate in bone and enamel and their evolution with age II: Investigation in the v_3 PO_4 domain”, *Calcif. Tissue. Int.*, 49, 383-388, 1991.

[5] S. J. Joris, C. H. Amberg, “Nature of deficiency in nonstoichiometric hydroxyapatites. II. Spectroscopic studies of calcium and strontium hydroxyapatites”, *J. Phys. Chem.*, 75, 3172-3178, 1971.

[6] J. M. Fernandez-Pradas, G. Sardin, L. Cleries, P. Serra, C. Ferrater, J. L. Mornza, “Deposition of hydroxyapatite thin films by excimer laser ablation”, *Thin Solid Films*, 317, 393, 1998.

[7] W. Mróz, M. Jedyński, Z. Szymański, A. Prokopiuk, S. Burdyńska, „Analysis of the influence of substrate temperature on hydroxyapatite deposited by laser ablation method using ArF laser”, *SPIE vol. 6598*, art no 65980B.

[8] K. Sudarsanan, R. A. Young, “Significant precision in crystal structural details. Holly Springs hydroxyapatite”, *Acta Cryst.*, B25, 1534-1543, 1969.

[9] W. Mróz, M. Jedyński, K. Kasuya, R. Major, A. Prokopiuk, Z. Szymański, „Effects of process parameters on pulse laser deposition of hydroxyapatite”, *SPIE vol. 5958*, 717-723, 2005.

Rozdział 6

[1] H. C. Le, D. E. Zeitoun, J. D. Parisse, M. Sentis and W. Marine, *Phys.Rev.* 62, 4152, 2000

[2] P. Serra, J. L. Morenza “ Imaging and spectral analysis of hydroxyapatite laser ablation Plumes” *Applied Surface Science* 127–129_1998.662–667

[3] P. Serra, J. L. Morenza, „Analysis of hydroxyapatite laser ablation plumes in a water atmosphere”, *Appl. Phys. A* 67, 289–294 (1998)