



Българска академия на науките
Институт по физика на твърдото тяло
„Академик Георги Наджаков“

Бул. Цариградско шосе 72, 1784 София; <http://www.issp.bas.bg>; тел. +359 2 875 8061; факс: +359 2 416 9357

Стефан Илиев Каратодоров

**КОМБИНИРАН ПЛАЗМЕН ИЗТОЧНИК
ЗА ЕМИСИОННА СПЕКТРОСКОПИЯ:
ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРАНА ПЛАЗМА
В РАЗРЯД В КУХ КАТОД**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен
“Доктор”

Специалност: Физика на вълновите процеси

Научен ръководител:
доц. д-р Маргарита Грозева

Консултанти:
доц. д-р Валентин Михайлов
д-р Ян ван Дайк
д-р Дияна Михайлова

София 2017 г.

Дисертацията се състои от 132 страници, 34 фигури, 6 таблици и 176 цитирани литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден и насочен към защита от научен семинар на Направление „Лазерна физика и Физика на атомите, молекулите и плазмата“, Институт по физика на твърдото тяло „Акад. Георги Наджаков“ – БАН, състоял се на 21.12.2016 г.

<http://www.issp.bas.bg>

ISSP-BAS-2017-PhD018

Защитата на дисертационния труд ще се състои

10.05.2017 г. от 11:00 часа в зала 300 на Институт по физика на твърдото тяло

„Акад. Георги Наджаков“ – БАН, бул. „Цариградско шосе“ 72, пред научно жури в

състав:

1. проф. дфн Кирил Благоев – ИФТТ-БАН
2. доц. д-р Маргарита Грозева – ИФТТ-БАН
3. проф. дфн Николай Недялков – ИЕ-БАН
4. доц. д-р Станимир Колев –ФзФ-СУ
5. доц. д-р Анна Диковска – ИЕ-БАН

Актуалност на темата

Лазерно-индуцираната плазмена спектроскопия (Laser-induced breakdown spectroscopy – LIBS) (ЛИПС) е метод за определяне на елементния състав на изследвана проба според нейното оптическо излъчване. Този метод е разработен едва няколко години след изобретяването на първия лазер от Мaiman през 1960г. Тази техника е наречена "бъдещата супер звезда" [1] в областта на аналитичната атомна спектроскопия. Лазерна аблация се осъществява при фокусиране на интензивен лазерен източник на повърхността на изследвана проба, като протичат процеси на поглъщане на лазерното излъчване, изпарение на пробата и създаване на микроскопична плазма. Тази плазма съдържа електрони, йони, неутрални атоми и молекули на елементите, които се съдържат в пробата. По време на протичане на процесите на рекомбинация и охлаждане на плазмата, тя излъчва характеристични линии на тези елементи. Оптическото излъчване на всички тези частици се използва за определяне на елементното съдържание. Излъчената светлина се насочва към монохроматор, който е окомплектован с фотоумножител или CCD камера. Това е общата картина на реализация на ЛИПС метода за анализ на твърдотелни образци с наносекундни импулси във въздух. ЛИПС техниката предлага няколко преимущества: възможност за анализ на всички елементи от Менделеевата таблица, бърз анализ, не се изисква предварителна подготовка на пробата; възможности за анализ от разстояние и за вграждане в мобилна апаратура.

Поради тези качества ЛИПС методът е намерил множество практически приложения при елементен анализ в: научни изследвания, металургия, културно наследство, атомна енергетика, мониторинг на околната среда, биоматериали, фармацевтика, космически изследвания (Марс) и др [2,3]. Въпреки това, количественият анализ с ЛИПС се характеризира с незадоволителни стойности, например за граница на откриваемост и чувствителност, в сравнение с други добре утвърдени техники: inductively coupled plasma–optical emission spectroscopy, inductively coupled plasma–mass spectrometry, graphite furnace atomic absorption spectroscopy. Това ограничава приложенията на ЛИПС главно за качествен и полу-количествен анализ, при които не се изискват ниска граница на

откриваемост и висока чувствителност.

За да се преодолеят тези ограничения, ЛИПС се комбинира с други спектрални техники [4–8]. Предимствата на такава комбинация е във възможността втората техника допълнително да възбуди изследваното количество материал. Тези техники използват способността на ЛИПС да изпари материал от всякакъв вид проби, който постъпва в активната среда на втората техника за допълнително възбуждане и/или йонизация. Исторически погледнато, ЛИПС първо е комбинирана с искров разряд, след това с индуктивно-свързана плазма, микровълнова плазма, тлеещ разряд и др. На базата на комбинациите на ЛИПС с искров разряд и индуктивно-свързана плазма са създадени комерсиални апаратури [9–11].

Комбинацията между ЛИПС и тлеещ разряд е позволила създаването на спектрален източник с по-добри аналитични възможности от самостоятелния ЛИПС в условията на ниско налягане (0.01–20 Torr). В този диапазон от налягания се осъществяват някои от важните приложения на лазерната аблация (импулсно лазерно отлагане) и модификация на повърхности. От тази гледна точка, такава комбинирана техника е в състояние да работи паралелно на експерименти по импулсно лазерно отлагане и/или модификация на повърхности за осигуряване на информация за елементния състав на получаваните тънки филми и/или обработки – контрол в реално време. Най-много резултати са получени за комбинации между лазерна аблация и импулсни тлеещи разряди. Въпреки това, техниката комбинираща лазерна аблация с тлеещ разряд в кух катод предлага значителни предимства [12].

Тлеещият разряд в кух катод (ТРКК) е модификация на конвенционалния тлеещ разряд с положителен стълб. Затворената конфигурация на катода е предпоставка за повишена плазмена йонизация, която води до по-ефективно възбуждане на атомите. ТРКК притежава специфична функция на разпределение на електроните по енергия, която съдържа малка група електрони с висока енергия освен групата термализирани електрони. Освен това ТРКК се отличава с ниско електрично поле в отрицателното светене, ниско налягане и ниска газова температура. Тези характеристики правят ТРКК отличен спектрален източник, който излъчва тесни ярки линии на голям брой елементи с добра стабилност, възпроизводимост, чувствителност и граница на

откриваемост. Тези свойства на ТРКК са използвани при приложението му като източник за: спектроскопия с висока разделителна способност, атомна абсорбция и оптогалванична спектроскопия; количествен анализ на следи от елементи; елементен анализ в дълбочина; активна среда за газови лазери; калибровка по дължина на вълната и други [13] (и цитираната литература в нея).

Хибридна система – лазерно-индуцирана плазма в тлеещ разряд в кух катод (ЛА-ТРКК) дава възможност за: елементен анализ с подобрени аналитични характеристики в сравнение със самостоятелния ЛИПС и фундаментално охарактеризиране на взаимодействието между двата отделни плазмени източника.

Цели и задачи

Целите поставени пред тази дисертация са:

- създаването на спектрален източник – лазерна аблация в разряд в кух катод, с директно постъпване на аблирания материал в конфигурации, които не са реализирани досега.
- да характеризира оптичното излъчване на тази хибридна система с разделяне и с интегриране на сигнала във времето;
- да допринесе за разбирането плазмените процеси по време на взаимодействието между лазерната аблация и тлеещия разряд в кух катод.

За изпълнението на тези цели са поставени следните задачи: създаване на хибриден спектрален източник – ЛА-ТРКК; характеризирание на оптичното излъчване на хибридният източник като функция на геометрията на експерименталната конфигурация и експерименталните условия (налягане и разряден ток); изследване с времево разрешение на емисионните характеристики на ЛА-ТРКК източника – времева еволюция на излъчването и зависимостта ѝ от закъснението след лазерния импулс; извършване на компютърни симулации за характеризирание на ТРКК като среда за възбуждане на атоми и изследване на влиянието на постъпващите от лазерна аблация атоми.

Структура на дисертацията

Дисертацията включва обзор, четири глави, изводи, списък на публикациите и участията в конференции, на които се базира тази дисертацията и списък на използваната литература.

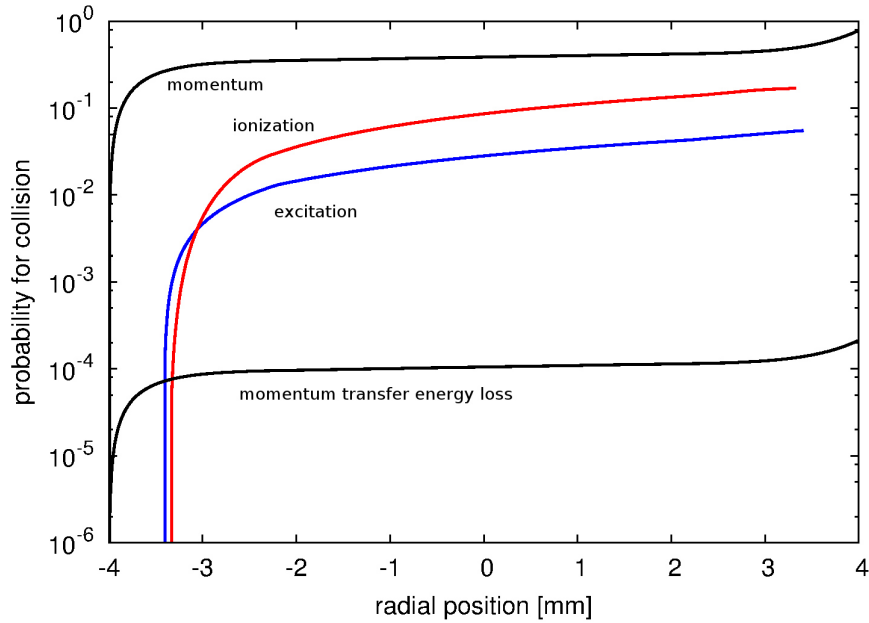
Дисертацията започва с кратък увод, който представя целите и поставените задачи пред дисертацията. Следва Обзор, който прави преглед на лазерно-индуцираната плазмена спектроскопия, разрядът в кух катод и тяхната комбинация. Глава 2 е посветена на кинетичния Монте Карло модел за електроните в разряд в кух катод. Глава 3 описва изследването с интегриране във времето на емисионните характеристики на хибридна система. Глава 4 представя флуидния модел на разряда в кух катод с постъпване на атоми от лазерна аблация. Глава 5 показва изследванията с времево разрешение на емисионните характеристики на хибридни източник. В глава Заключение са представени изводите и приносите на дисертацията. Дисертацията завършва със списък на публикациите и участията в конференции, на които се базира тази дисертация и списък на използваната литература.

Моделиране на динамиката на електроните в тлеещ разряд в кух катод с кинетичен модел по метода Монте Карло

В тази глава е представено числено моделиране на процесите в ТРКК в хелий, който се използва като среда за възбуждане на хибридни източник – лазерна аблация в тлеещ разряд в кух катод.

Кинетичният модел използван в тази глава е създаден от Wouter Brok [14], като код за симулация на поведението на електрони в рамките на платформата за числено моделиране на плазма PLASIMO (Plasma Simulation and Modeling) [15]. Моделът е доразширен от Jan van Dijk и Васил Йорданов с добавянето на Монте Карло модел за фотони. За нуждите на настоящата дисертация, моделът е доразширен с възможност за осъществяване на непрекъснато инжектиране на електрони от стените на катода и регистриране на местоположението на йонизационните събития.

Кинетичният модел изчислява траекториите на електроните с помощта на



Фигура 1

законите на Нютон и описва микроскопичните взаимодействия между частиците чрез метода Монте Карло. Кинетичният модел симулира поведението на електроните и го описва с помощта на колективни характеристики като функцията на разпределение на електроните по енергия, пространствено разпределение на частиците и сблъсъците, които те претърпяват.

Направени са предварителни аналитични изчисления на вероятността за удар на електрон с тежка частица. Тези пресмятания се основават на прост физически модел за електрон, излъчен от стената на катода и движещ се в радиално направление в напречен разрез на катода с минимална дебелина.

Вероятността за сблъсък на електрона с хелиев атом е:

$$c(r) = 1 - p(r) = 1 - \exp \left[- \int n\sigma(r)dr \right] .const, \quad (1)$$

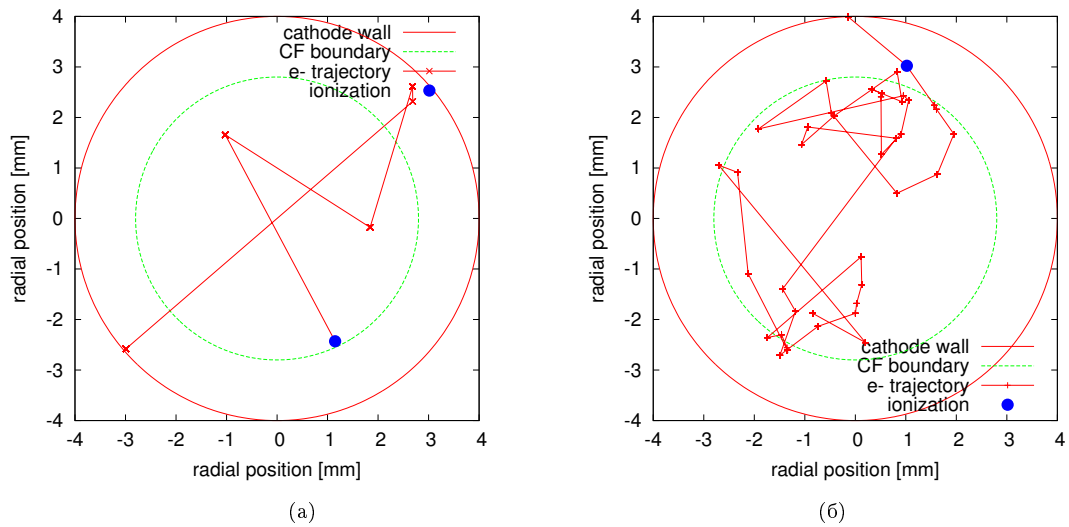
където n е плътността на газа, r е позицията по радиуса, а σ е ефективното сечение на хелиевите атоми.

Пресметнато е разпределението на сеченията за еластични и нееластични удари (възбуждане и йонизация) за електрон, който пропътува целия катоден диаметър без сблъсък и са получени вероятностите за разглежданите реакции и вероятността за загуба на енергия при еластичен сблъсък (фигура 1).

Резултатите показват, че най-вероятният нееластичен процес е йонизацията, т.е. електроните, създадени от стената на катода е по-вероятно да загубят енергия за йонизация отколкото за възбуждане на хелиеви атоми в отрицателното светене. Еластичните удари са процес, който настъпва с най-голяма вероятност, но има ниска ефективност на преноса на енергия от електрона към хелиевия атом. Така че базовият физически модел посочва йонизацията като основен процес, водещ до загуба на енергия от бързите електрони.

Кинетичният модел работещ по метода Монте Карло симулира: единични електрони, група електрони излъчени от стената на катода и всички електрони в разряда. Симулациите са извършени, за да се получи по-добра представа за поведението вторичните електрони и групата бързи електрони (pendulum electrons) [16–18].

Симулациите на единични електрони са проведени по следния начин: електронът се излъчва от случайна точка, разположена на стената на катода, следи се неговото движение до напускане на разрядния обем или до първи нееластичен процес. На фигура 2 са резултатите от симулациите, които илюстрират два различни варианти на поведение на електроните – бърз (pendulum) електрон (а) и електрон, подложен на много еластични удари (б). Бързите електрони имат първоначално дълги траектории (свободен пробег) преди да претърпят сблъсък. В случая, представен на фигура 2 (а), дължината на свободния пробегна надвишава размера на отрицателното светене и електронът навлиза в противоположния катоден пад. Там той първоначално се забавя до достигане на нулева скорост, а впоследствие се ускорява в посока на отрицателното светене. Поведението на електрона на фигура 2 (б) е различно, като този електрон претърпява голям брой нееластични удари, в които той губи първоначалното си радиално насочено движение.



Фигура 2

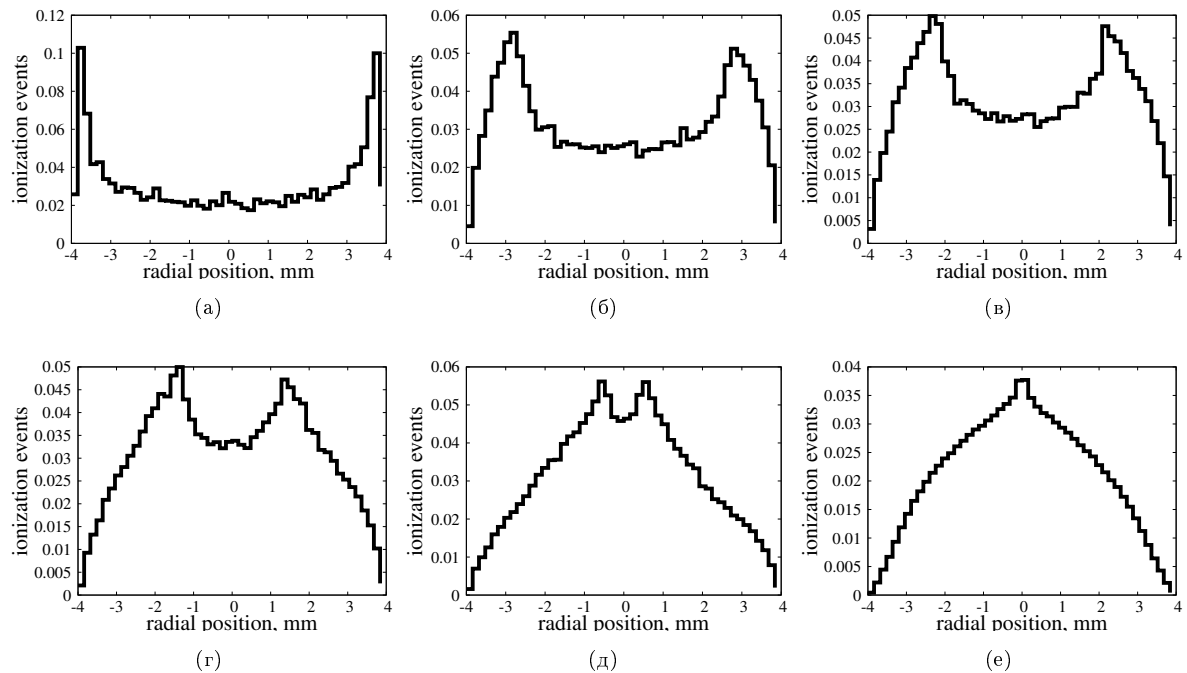
Резултатите от симулациите на единични електрони потвърждават аналитичните изчисления относно наличието на бързи електрони и доминирането на еластичните сблъсъци пред другите ударни процеси.

Направените симулации на една група вторични електрони позволява да се наблюдава еволюцията им от момента на излъчване от стената на катода, движението им през разряда, ударните процеси, в които участват и загубата на енергия. При цялостната симулация на електроните в ТРКК, тази еволюция се наслаждава с кинетиката на електрони, постъпващи в следващи моменти и е по-трудно да се интерпретира.

Симулацията на групата вторични електрони се извършва по следния начин: електроните се излъчват от случайно разположени точки върху стената на катода. Наблюдава се кинетиката на електроните до момента, когато средната им енергия спадне под прага за нееластични процеси 19.8 eV с хелиевите атоми.

От тези симулации е получено радиалното разпределение на процесите на йонизация, което е показано на фигура 3 в различни моменти от време след излъчване на електроните от стената.

Може да се види, че в началото на симулацията 3 (а) и (б) профилите на процесите на йонизация имат два ясно изразени пика. Тези пикове са предизвикани от електроните излъчени от стената на катода в радиално нап-

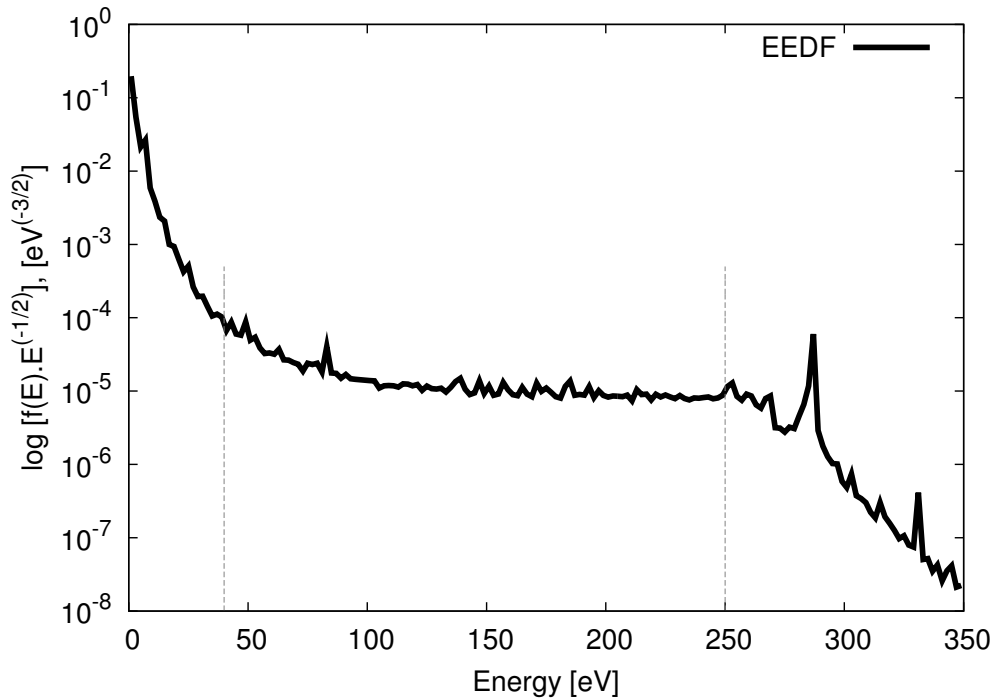


Фигура 3

равление. Пиковите се придвижват заедно с напредването на електроните навътре в обема 3 (в) и (г) и в определен момент започват да се припокриват 3 (д). Крайният профил е гладка крива с малък пик в центъра. Този пик се приписва на действието на бързите електрони, които дълго запазват първоначалното си радиално насочено движение и следователно преимуществено преминават през центъра на кухия катод. Така че за тях е и по-вероятно да йонизират хелиев атом точно по оста на разряда.

При симулациите на всички електроните в ТРКК, електроните постъпват в разряда непрекъснато от вторична емисия от стената на катода, като моделът пресмята функцията им на разпределение по енергии като цяло и в отделни подобими на разряда.

Пример за получените функция на разпределение на електроните по енергии е представена на на фигура 4. Три групи от електрони могат да бъдат разграничени във функцията на фигура 4, където те са разделени с прекъснати вертикални линии. Първата група са електрони с ниска енергия 0–40 eV. Тези електрони са локализиращи в отрицателното светене на разряда. Тази група електрони е подложена предимно на еластични удари, тъй като тяхната



Фигура 4

енергия не е достатъчна за участие в повече от един нееластичен сблъсък. Това е групата на т. нар. термализирани (максуелизирани) електрони, които формират гладка крива във функцията на разпределение по енергии. Втората група се състои от електрони с енергии в диапазона 40–250 eV. Тази група от електрони с висока енергия е характерна за ТРКК. Електроните с тези енергии могат да възбуждат не само атомни, но и йонни състояния на хеливите атоми. Последната група от електрони имат енергии достигащи до пълния катоден пад 350 eV. Това е групата на бързите електрони, които са скоро излъчени от стената на катода и/или все още носят енергията, която са получили в катодния пад. Бързите електрони могат да извършат определен брой осцилации между противоположните катодни падове преди да загубят съществена част от енергията си.

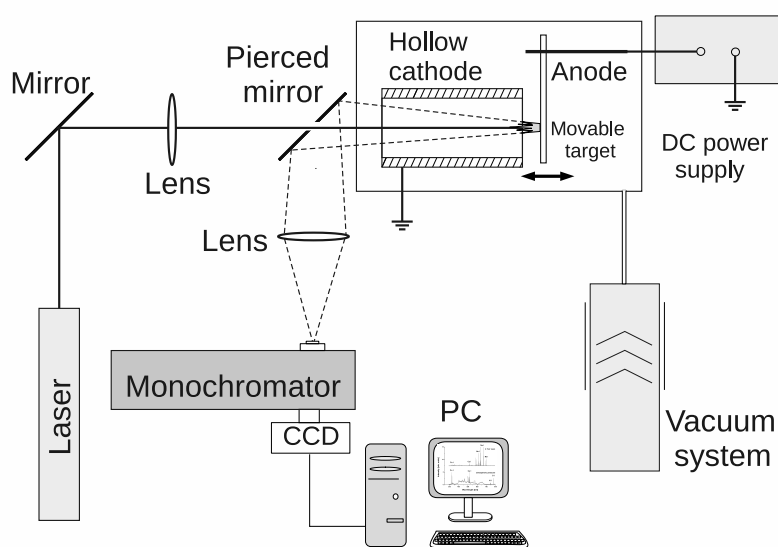
Получени са и функциите на разпределение по енергия за електрони намиращи се в определен подобем. В случая, обемът е разделен на четири съосни цилиндъра. Тези функции позволяват да се наблюдават свойствата на електроните, локализирани в различни области на кухокатодния разряд.

Основната разлика между функциите на разпределение на електроните в отделните области е, че в подобема който съвпада с катодния пад има по-висока концентрация на високо енергетични електрони, тъй като в тази област електроните се ускоряват от силното радиално поле на разряда.

Емисионни характеристики на хибриден спектрален източник – лазерна аблация в тлеещ разряд в кух катод

В тази глава са представени измервания на емисионния спектър на хибридни източник ЛА-ТРКК в успоредна конфигурация. Целта е да се определи въздействието на наличието на буферен газ и неговото налягане върху спектъра на лазерната аблация и оттам върху спектъра, излъчван от хибридни източник. Наблюдавано е пространственото разделяне на процесите на постъпване на материал от пробата и възбуждането му в разряда при определено отстояние катод–проба.

Експерименталната схема на хибридната система в успоредна конфигурация, показана на фигура 5, се състои от три основни части - разряд в кух катод, лазерен източник и система за регистриране на сигнала.

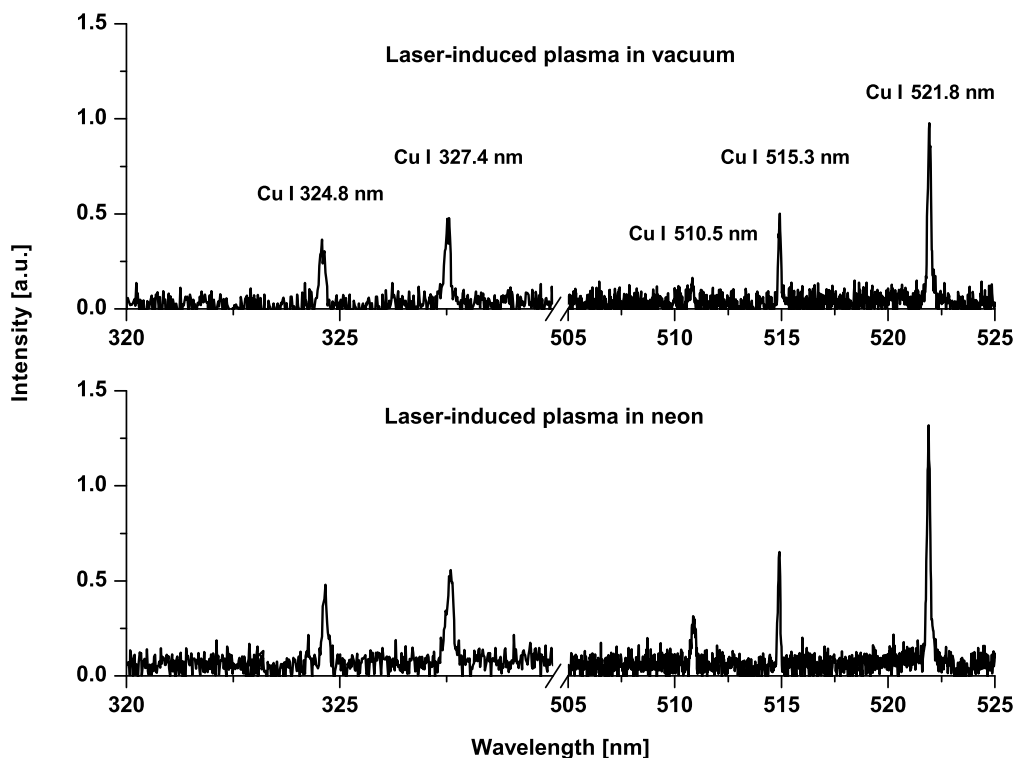


Фигура 5

Използвани са два кухи катода с дължина 20 mm и с вътрешни диаметри съответно 3 mm и 8 mm. Катодите са изработени от алуминий, тъй като този материал се разпрасва трудно и е с беден спектър. На анода е закрепена медна проба с форма на диск – диаметър 22 mm и с дебелина 3 mm, като е монтирана по начин, който позволява промяната на разстоянието между кухия катод и пробата в диапазона 2–20 mm. ТРКК работи в неон при наляганя между 1–6 Torr. Разрядът се възбужда от стабилизирано правотоково захранване с постоянно напрежение до 300 V и разряден ток до 15 mA. Катодът е монтиран в стъклена камера, свързана към вакуумна система AV 63 Lavat a.s. ($<10^{-5}$ Torr). Лазерът е импулсен Nd:YAG Quanta Ray GCR3 с модулация на доброкачествеността, генериращ на 1064 nm с честота на повторение 1–20 Hz, импулси с продължителност 8 ns и енергия до 400 mJ в импулс. Системата за регистрация е Digikröm 480 монохроматор оборудван със SBIG ST-6A CCD камера, контролирана от KestrelSpec 5.14 Lite софтуер.

Преди всеки експеримент, вакуумната камера се изпомпва до 10^{-5} Torr и след това се напълва със спектрално чист неон Ne 99.99 % (неон N40 L'Air Liquide S.A.). Лазерният лъч се фокусира върху пробата от леща с фокусно разстояние 25 cm. Фокусираният лазерен лъч аблира пробата и се формира лазерно-индуцирана плазма. Плазмата се разширява в пространството над пробата в околната среда на буферния газ, навлиза в кухината на кухия катод, където взаимодейства с плазмата на тлеещия разряд. Емисията от кухината за разряда се фокусира върху входящия процеп на монохроматора. Всеки емисионен спектър е записан с време на интеграция от 1 s при лазерната честота на повторение 10 Hz, като по този начин всеки спектър осреднява действието на 10 лазерни импулса.

Известно е, че плазмата на лазерна аблация е чувствителна към природата и налягането на околния газ [19]. За да се изясни влиянието на буферния газ неон върху спектъра на лазерната аблация са направени изследвания на самостоятелната лазерна аблация във вакуум, ниско налягане 4 Torr и атмосферно налягане.



Фигура 6

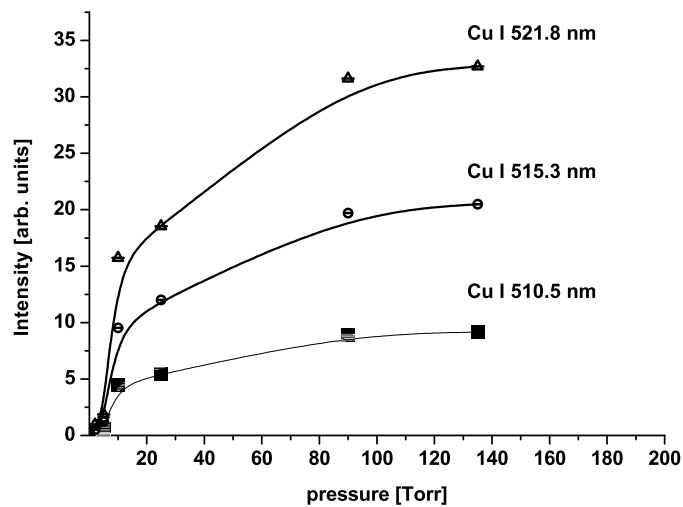
Първо е представено сравнението между спектъра на лазерно-индуцирана плазма във вакуум и във газова среда – неон при 4 Torr. Избраното налягане е в диапазона, в който работят избраните кухи катоди. Показана е част от регистрирания спектър, показваща медни линии, излъчени от лазерно-индуцирана плазма във вакуум и в неон на фигура 6. И в двата случая се регистрират едни и същи медни линии, като се наблюдава увеличение в тяхната интензивност в присъствието на буферния газ. Това увеличение се дължи на серия причини: ограничение на плазмата от околния газ, понижаване на прага на аблация поради наличието на загрят буферен газ [20], по-ефективно използване на погълнатата лазерна енергия.

В спектрите на лазерно-индуцираната плазма в неон присъстват и атомни линии на газа, показани на фигура 9. Това показва, че по време на разширяването си лазерно-индуцираната плазма взаимодейства с неутралните атоми на околния газ и ги възбужда чрез различни процеси (нееластични сблъсъци между електрон и атом, Пеннинг процеси, други).

Резултатът от това прехвърляне на енергия от лазерно-индуцираната плаз-

ма към околния газ е възбуждане на емисионни линии на газа. Следователно, наличието на буферния газ води до по-голяма загуба на енергия от разширяващата се плазма на лазерната балция и прехвърлянето ѝ към атомите на буферния газ. На фигура 9 е представена част от регистрирания спектър в областта 600–635 nm, където се намират група от силни Ne I линии. На фигурата се вижда, че линии от високо лежащи нива (614.3 nm и 632.8 nm) имат висока интензивност, а такива от ниско лежащи нива на неон (616.4 nm и 621.7 nm) са слаби. Поведението на тези линии е много вероятно да е резултат от заселване предимно на високо лежащи нива от процеси на рекомбинация или сблъсъци с високо енергетични електрони от плазмата.

Регистрирана е зависимостта на интензитета на аналитичните линии в спектъра на излъчване на лазерно-индуцираната плазма от налягането на околния газ в диапазона 0.1–135 Torr. Тази зависимост е илюстрирана на фигура 7 за три медни аналитични линии – 510.5 nm, 515.3 nm и 521.8 nm. На фигурата се вижда, че интензивността на линиите расте в целия диапазон от наляганя, като между 110–135 Torr започва да се наблюдава тенденция за насищане. Нарастването е много стръмно в интервала 0–10 Torr и по-плавно между 20–110 Torr. Поведението при излъчването от плазмата при наляганя до 10 Torr се приписва на пространственото ограничение, което буферния газ оказва на разширяващата се плазма. Това ограничение води до повишение на честота на удари между частиците на плазмата, така и с атомите на буферния газ. Наблюдаваното бързо спадане на интензитета на излъчването под 10 Torr е съществено за приложението на хибридният източник, тъй като катодът работи при наляганя в този диапазон.

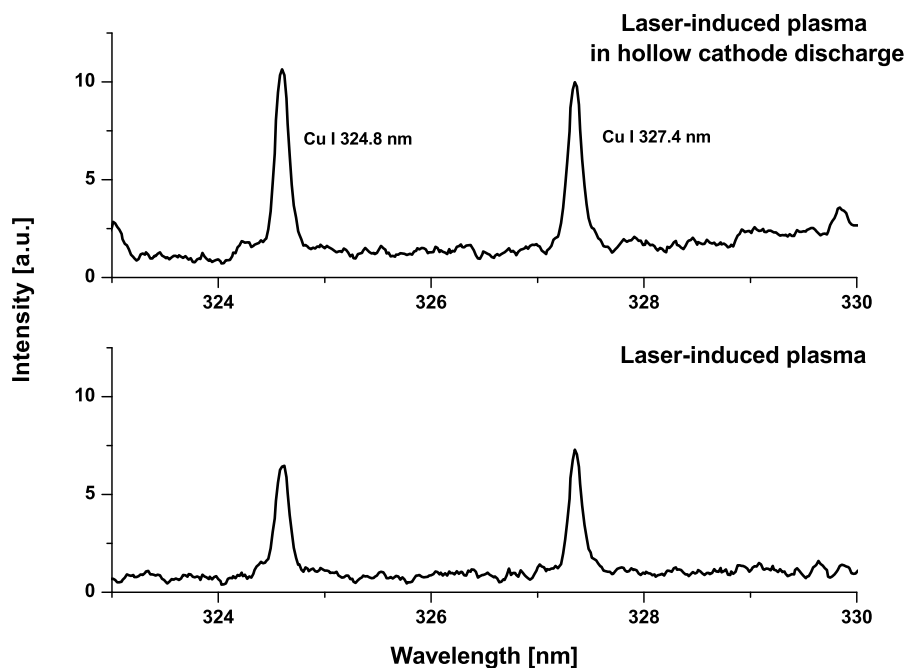


Фигура 7

Направено е и сравнение на лазерната аблация във въздух при атмосферно налягане и при 4 Torr неон, фигура 8. В газова среда, разширението на лазерно-индуцираната плазма води до компресия на газа и формиране на шок-кови вълни. В спектъра при атмосферно налягане се наблюдава силно фоново излъчване, по-силни по интензивност аналитични медни линии и наличие на серия линии на спектрални линии на елементи от въздуха. Плазмените частици са ограничени в по-малък обем при атмосферното налягане в сравнение с ниското налягане, което стимулира по-голяма част от енергията да се прехвърля за удари между частите.

Тъй като хибридният източник работи при ниско налягане (4-8 Torr), той може да се възползва от по-големите размери на плазмения облак и по-дългото разстояние, което аблираните частици изминават. Това позволява лазерната аблация при ниско налягане да се използва като директен източник за постъпване на атоми.

Сравнени са и спектрите на самостоятелна лазерно-индуцирана плазма и лазерна аблация в тлеещ разряд в кух катод при същите условия: налягане 4 Torr неон и плътност на енергията на лазера $0.8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. На фигура 10 е показано сравнението в диапазона 323–330 nm, в който се намират две от силните аналитични линии на медта – 324.8 nm и 327.4 nm. Регистрирано е повишение на интензивността на линиите за хибридният източник от около 30 % в сравнение със самостоятелната лазерна аблация.

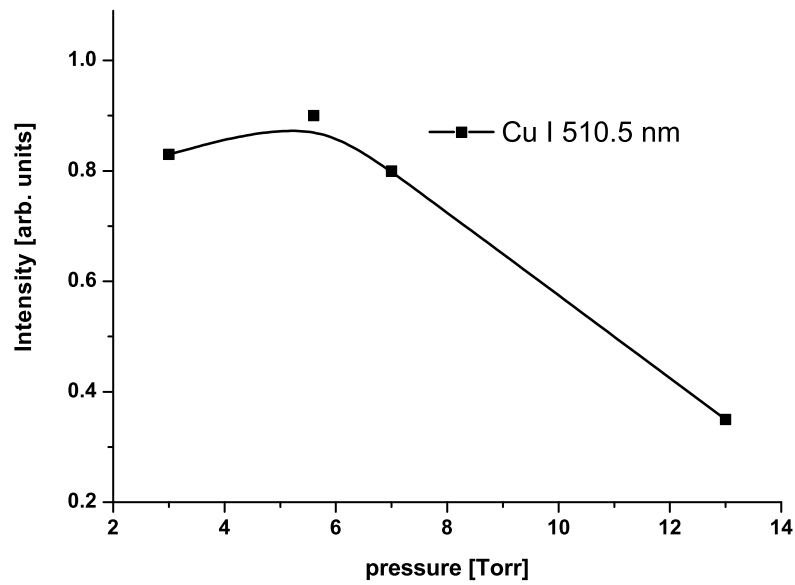


Фигура 10

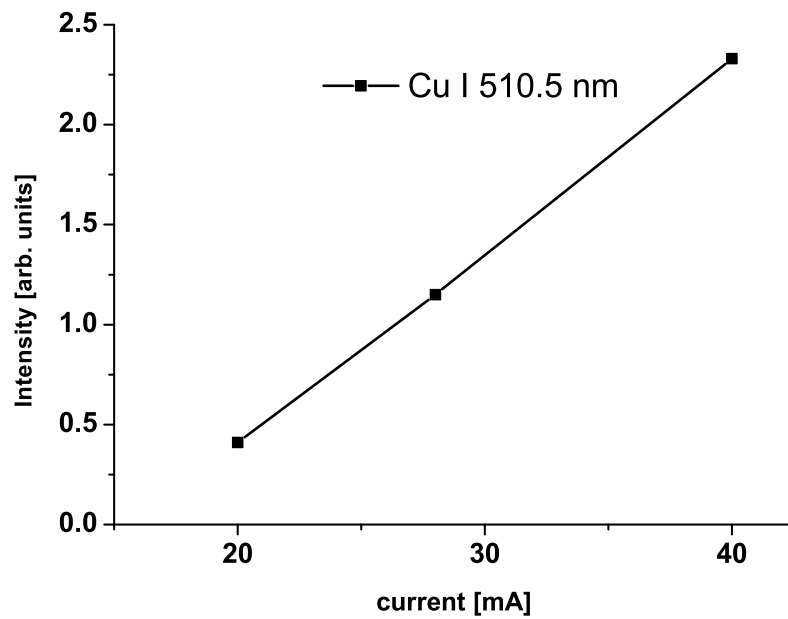
Определено е влиянието на налягането върху аналитичния сигнал от хибридният източник. Резултатите за една от медните аналитични линии 510.5 nm са представени на фигура 11 при 40 mA разряден ток.

Оптималното налягане за ЛА-ТРКК е в интервала 4–7 Torr. Интересно е да се отбележи, че зависимостта на интензивността на сигнала от хибридният източник (максимум при ниско налягане) е различна от зависимостта на излъчването от самостоятелната лазерна аблация (минимум при ниски налягания) фигура 7.

Интензивността на излъчването от ЛА-ТРКК като функция на разрядния ток е представена на фигура 12 при налягане от 7 Torr. Вижда се, че в показвания интервал има линейно увеличение на интензивността на медната спектрална линия с повишаването на тока. Това поведение се обяснява с увеличената концентрация на електрони при по-високи токове, водещи до по-добро възбуждане на медните атоми. Същата линия не се наблюдава в спектъра на кухия катод, което показва, че медните атоми постъпват само благодарение на лазерната аблация.



Фигура 11



Фигура 12

Разстоянието между точката на аблация и точката на наблюдение има определящо значение за състоянието на плазмата и за излъчвания спектър от лазерната аблация. Установено е, че за всеки набор от лазерна плътност на енергията и разряден ток, съществува отстояние, при което е възможно пространствено да се разделят процесите на изпарение на пробата чрез лазерна

аблация и възбуждането ѝ чрез ТРКК.

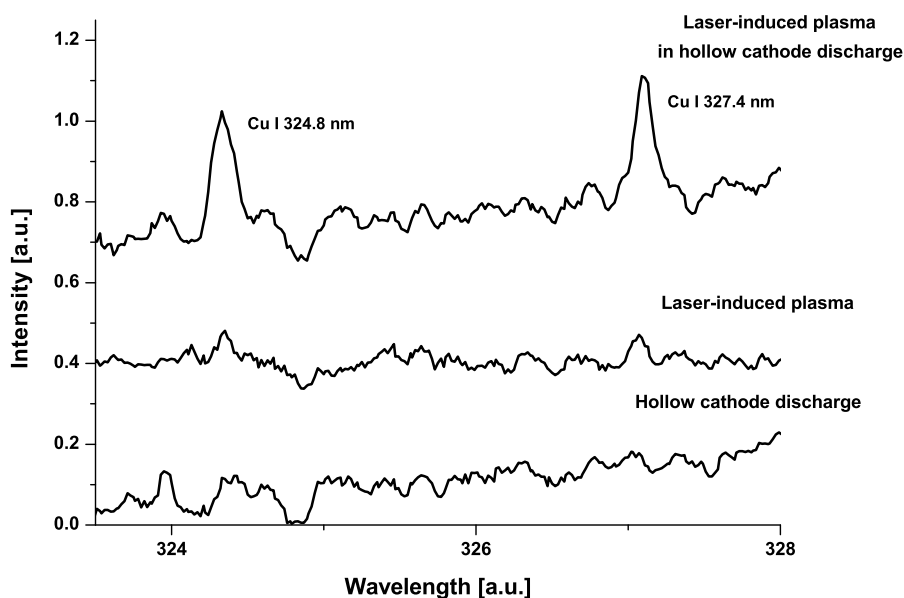
Отстоянието катод-проба е важен параметър, позволяващ пространствено разделяне на постъпването на материал от аблацията и възбуждането му от тлеещия разряд. Това разстояние определя също и скоростта, плътността и енергетичното състояние, в което аблираните частици навлизат в разряда. Аналитичният сигнал от хибридният източник е изследван при три стойности на това разстояние: 2 mm, 10 mm и 20 mm при фиксирано налягане от 4 Torr и разряден ток 15 mA. Резултатите показват, че при 2 mm има отлагане на абляционен материал върху повърхността на катода. Този факт е регистриран при наблюдение на медни атомни линии в спектъра на разряда няколко минути след прекратяване на аблацията. Интервалът от време, в който се регистрират линиите зависи от брой аблиращи импулси и разрядния ток. Предполага се, че материалът депозиран при аблацията се разпрасва от йоните, постъпва в разряда и се възбужда, като емисията приключва с разпрасването на целия натрупал се материал.

В другата крайност – отстояние 20 mm проба-катод, се получава много слаб сигнал от линиите в пробата, което се обяснява с малкото количество атоми, които успяват да пропътуват разстоянието до катода.

За отстояние от 10 mm се повтарят резултатите, показани на фигура 13: силни линии в спектъра на хибридният източник, незначителни в спектрите на самостоятелната лазерна аблация и ТРКК. Важно е да се отбележи, че оптималното разстояние катод-проба зависи от налягането на околния газ: увеличение на налягането ще изисква скъсяване на разстоянието и обратното – по-ниското налягане изисква съответно по-дълго разстояние.

Това е показано на фигура 13 за катода с вътрешен диаметър 3 mm, налягане 4 Torr неон, разряден ток 15 mA и плътност на енергията $0.5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ при отстояние 10 mm проба-катод. На фигурата са показани три спектъра на излъчване: на ТРКК (долу), на самостоятелната лазерна аблация (по средата) и на хибридният източник (горе). Вижда се, че двете аналитични медни линии (324.8 nm и 327.4 nm): напълно липсват в спектъра на ТРКК; те са слаби, сравними с фоновия шум, в спектъра на лазерната аблация и са измерими и добре разделени само в спектъра на ЛА-ТРКК. Вижда се, че при даденото отстояние, лазерно-индуцираната плазма става източник на неутрални аблирани

атоми от пробата, които се възбуждат в обема на разряда. Това се обяснява с увеличеното разстояние катод-проба, което дава възможност лазерната аблация да рекомбинира и до обема на разряда да достигат предимно атоми от пробата, които са релаксирани след първоначалното възбуждане.



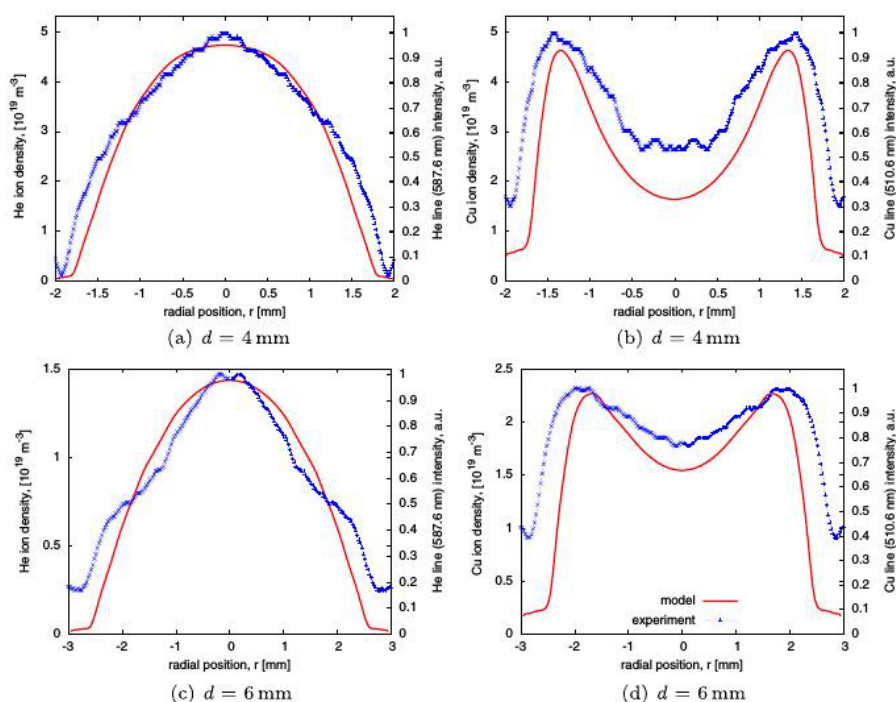
Фигура 13

Флуиден модел на лазерна аблация в разряд в кух катод

Моделиран е ефектът от постъпването на неутрални атоми от лазерна аблация в тлеещия разряд в кух катод в неон от гледна точка на елементарните процеси в плазмата чрез флуиден модел, който е част от платформата за симулиране на плазма Plasimo.

Експериментално е валидиран вече съществуващ флуиден модел на DC тлеещ разряд в кух катод за лазерни приложения, разработен от Михайлова et al. [21] с цел да се потвърди достоверността на резултатите от флуидния код. Направено е сравнение между радиалните профили на спектралните линии на катодния материал (Cu) и буферния газ (He), измерени в експеримента, с радиалното разпределение на Cu и He йони, пресметнати от модела. На фигура 14 са сравнени радиалните профили на измерените емисионни линии и пресметнатите радиални разпределения на He и Cu йони за два кухи катода с диаметри

4 mm и 6 mm. Поради трудността за директно измерване на плътността на плазмените частици е направено качествено сравнение. На фигура 14(a) and (c) са показани регистрираните интензивности на спектралната линия He II 587.6 nm и пресметнатите плътности на He йон. На фигури 14 (b) и (d) са сравнени интензивността на спектралната линия Cu I 510.6 nm с пресметнатите плътности на Cu йони. Направено е допускането, че измерената спонтанна емисия представлява добре разпределението на медните йони, тъй като директния електронен удар е главният процес както за заселване на горното ниво на спектралната линия Cu I line 510.6 nm, така и за създаване на медния йон.

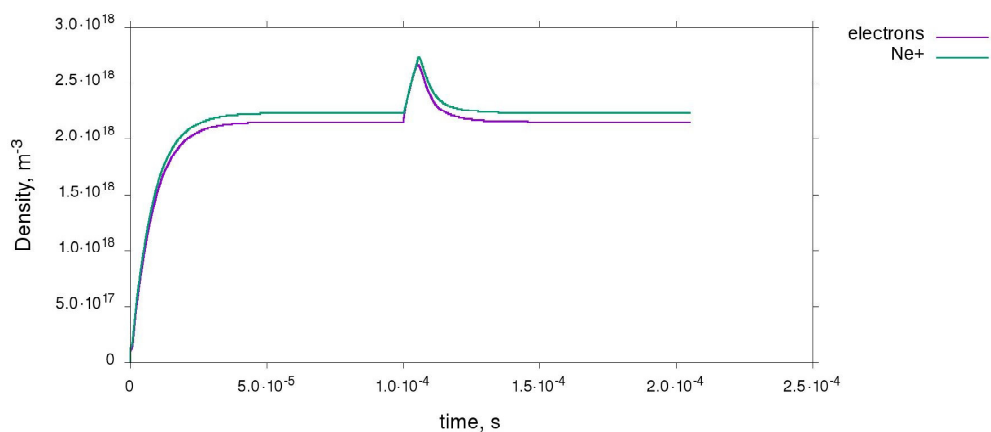


Фигура 14

Видимо е, че има добро съгласие между експерименталните и изчислените радиални профили. Това показва, че моделът описва сравнително добре плазмените процеси и поведението на плазмата.

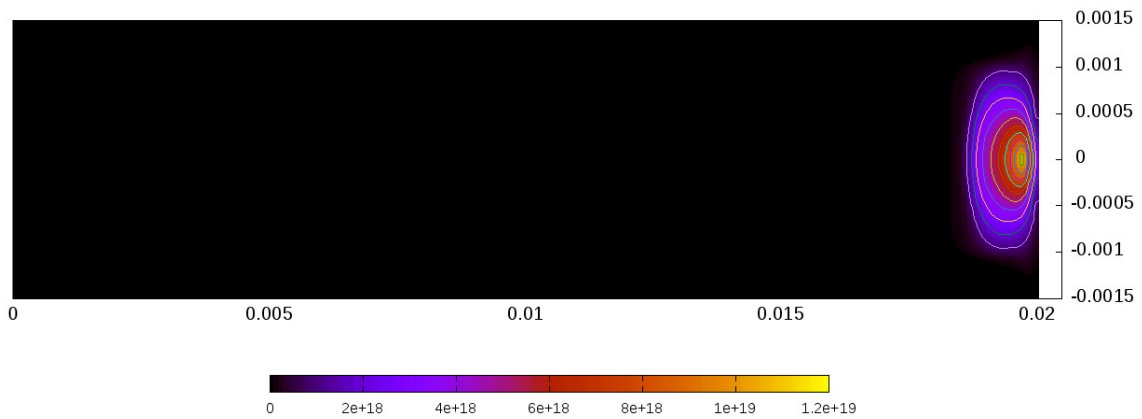
Направена е числова симулация на алуминиев кух катод в неон, в който постъпват медни неутрални атоми за определен интервал от време. Симулацията е разделена в три последователни времеви интервала с продължителност съответно $100 \mu\text{s}$, $5 \mu\text{s}$ и $10 \mu\text{s}$. В първия интервал ТРКК стартира и достига

до стационарен режим, като все още няма инжектиране на атоми. По време на следващия – втори интервал $5 \mu s$ се инжектират медните атоми. По време на третия времеви интервал ТРКК релаксира обратно към стационарен режим. Трите интервала са илюстрирани на фигура 15, където са дадени плътностите на основните заредени частици – електрони и неоновы йони в разряда във всеки един от периодите. Наблюдава се, нарастване на плътностите на заредените частици по време на инжектирането на атоми поради протичането на допълнителен брой процеси на йонизация.

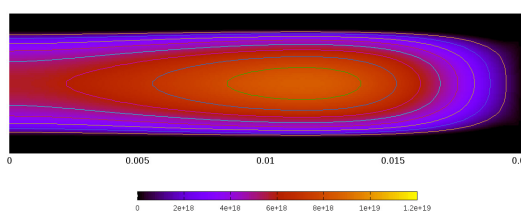


Фигура 15

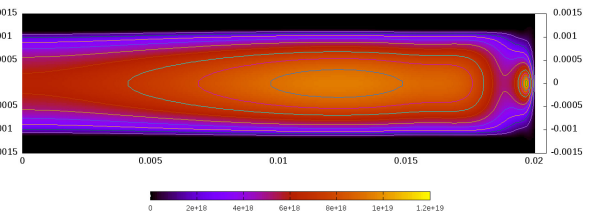
Моделът също така пресмята промените в пространствените разпределения на частиците в разряда. Основните процеси, които протичат като резултат от инжектирането на неутрални медни атоми в разряда са: йонизацията на медните атоми в обем близък до точката им на постъпване фигура 16 (а) и промени в тази област на разпределението на електроните фигури 16 (б) и (в), Ne йоните фигури 16 (г) и (д) и Al разпрасени атоми фигури 16 (е) и (ж).



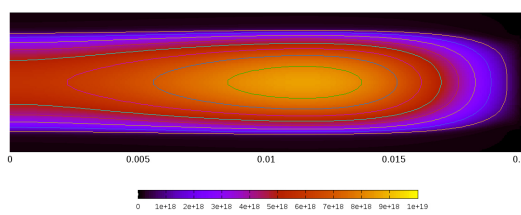
(а) Cu йон 2ри интервал



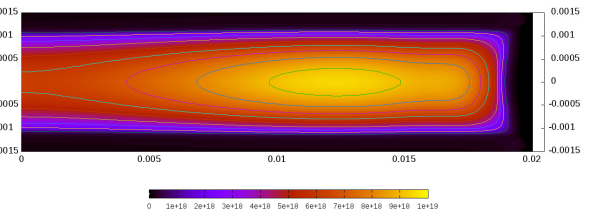
(б) електрони 1ви интервал



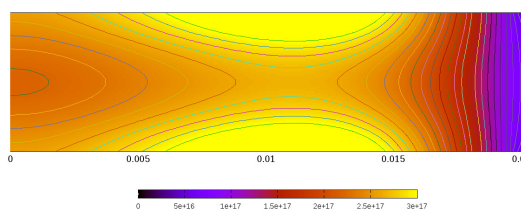
(в) електрони йон 2ри интервал



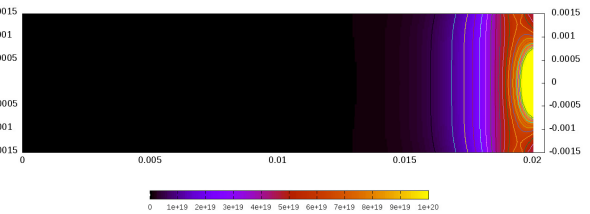
(г) Ne йон 1ви интервал



(д) Ne йон йон 2ри интервал



(е) Al атом 1ви интервал



(ж) Al атом йон 2ри интервал

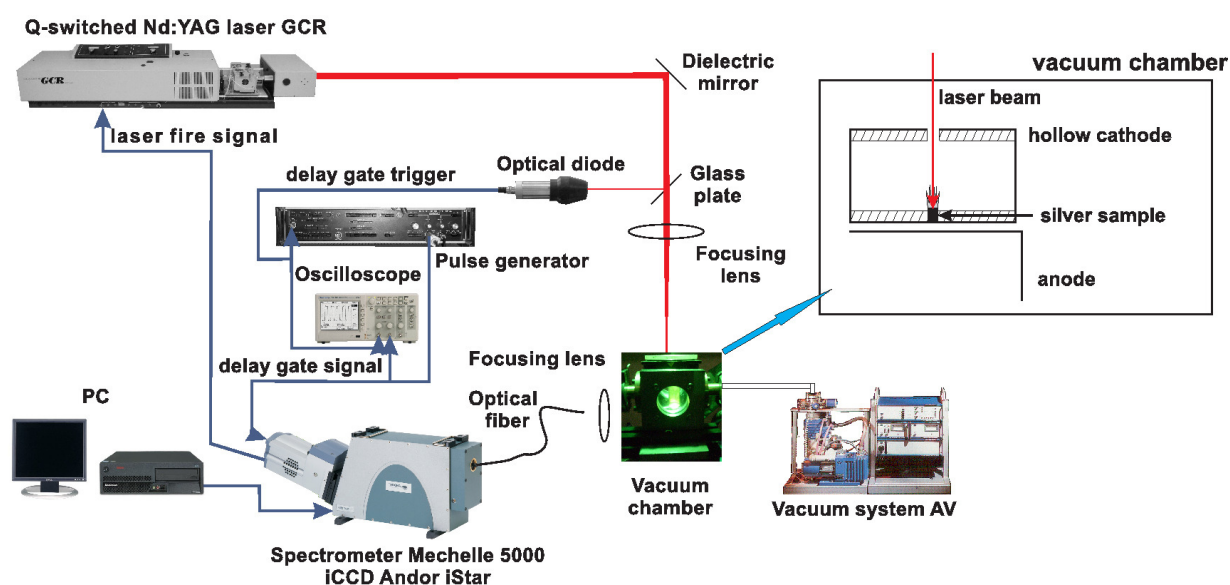
Фигура 16

Направен е и анализ на реакциите във всеки един от интервалите. Наблюдава се, че съществена част от допълнителните йонизации са както от основно състояние (директни) така и от възбудени състояния на медните атоми. По-ниският йонизационен потенциал на медта в сравнение с неона, позволява и на по-ниско енергетични електрони да участват в процеси на йонизация.

Спектроскопия с времево разрешение на хибриден спектрален източник – лазерна аблация в разряд в кух катод

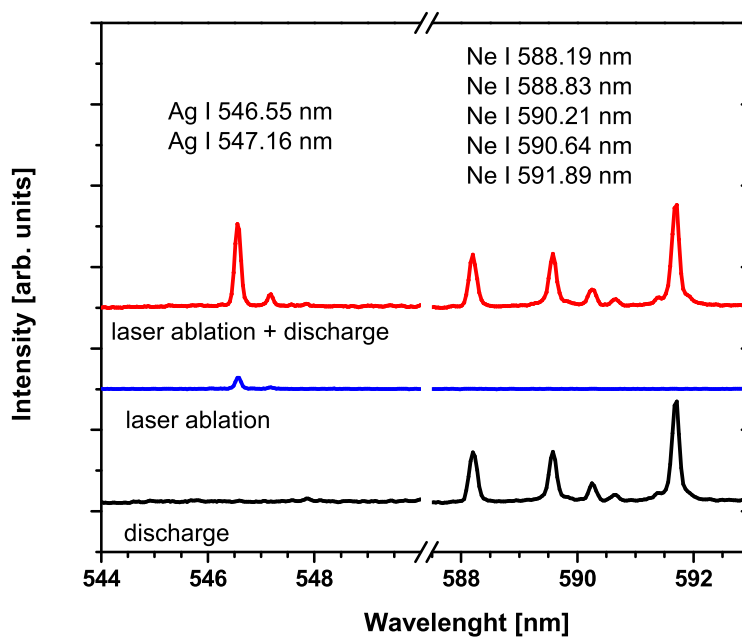
В тази глава е представено изучаването на времевата еволюция на излъчването от хибридни източник. То е сравнено с излъчването на самостоятелните ЛА и ТРКК.

Експерименталната схема използвана в тази работа – фигура 17, използва същия възбуждащ Nd:YAG лазер, като при изследванията с времево усредняване. Катодът е алуминиев с вътрешен диаметър 6 mm. Пробата, която се аблира, е сребърна. Схемата използва перпендикулярна конфигурация (лазерният сноп е перпендикулярен на оста на катода). Оптичното излъчване на хибридни източник е изследвано със спектроскопия с времево разрешение. Целта на тази схема е да се получи по-добро пространствено ограничение на плазмата от лазерната аблация. Системата за регистрация с времево разрешение включва Echelle спектрометър Mechelle 5000 снабден с iCCD камера Andor iStar DH734-18F-03, оптичен диод и генератор на закъснителни импулси. Спектрите са регистрирани с времево разрешение в диапазона 10–100 μs с време за натрупване на сигнал 10 μs .



Фигура 17

Направено е сравнение на трите източника при условията на работа на разряда – 4 Torr неон. Резултатите са показани на фигура 18. Фигурата е разделена на два спектрални интервала: първият между 544–560 nm, съдържа две аналитични Ag I линии 546.55 nm и 547.16 nm, а вторият между 587.5–593 nm съдържа пет Ne I линии 588.19 nm, 588.83 nm, 590.21 nm, 590.64 nm и 591.89 nm. На фигурата се вижда, че за хибридния източник интензитетът на двете Ag I спектрални линии се е увеличил значително, докато интензитетът на Ne I спектрални линии са със същия интензитет като при ТРКК.



Фигура 18

Регистрираните интензивности на всички наблюдавани Ag I спектрални линии, излъчени от всеки един от трите източници, са представени в таблица 1. Данните в таблицата показват, че за хибридния източник е налице усилване на интензивност в сравнение със самостоятелните лазерна аблация и разряд в кух катод. Усилването спрямо ЛА е най-слабо за резонансната линия 338.29 nm – 4 пъти и над 7 пъти за спектралните Ag I линии от по-високо лежащи нива. Усилването на хибридния източник спрямо ТРКК е отново 4 пъти за резонансната

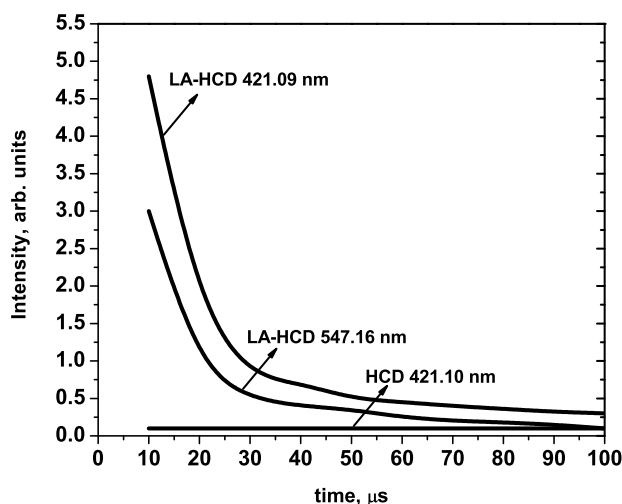
линия и над един порядък за сребърните спектрални линии от високо лежащи нива. Полученото усилване се приписва на характеристиките на ТРКК като среда за възбуждане. Наличието на група бързи електрони дава възможност разрядът да заселва както ниско, така и високо лежащи нива. Затвореният обем на катода позволява да се повиши ефективността на това взаимодействие, поради по-малката дифузия на електрони извън него и поради осцилациите на бързите електрони. Тези предимства правят ТРКК благоприятна среда за допълнително възбуждане на атомите постъпващи от аблация.

Интензивност на Ag I спектрални линии измерени в експеримента			
Дължина на вълната	Разряд	Лазерна аблация	Хибриден източник
nm	arb. units	arb. units	arb. units
338.29	0.11	0.10	0.40
405.55	0.02	0.03	0.25
421.09	0.01	0.06	0.47
421.30	0.01	0.07	0.49
520.91	0.06	0.22	1.73
546.55	0.03	0.28	2.01
547.16	0.01	0.04	0.30

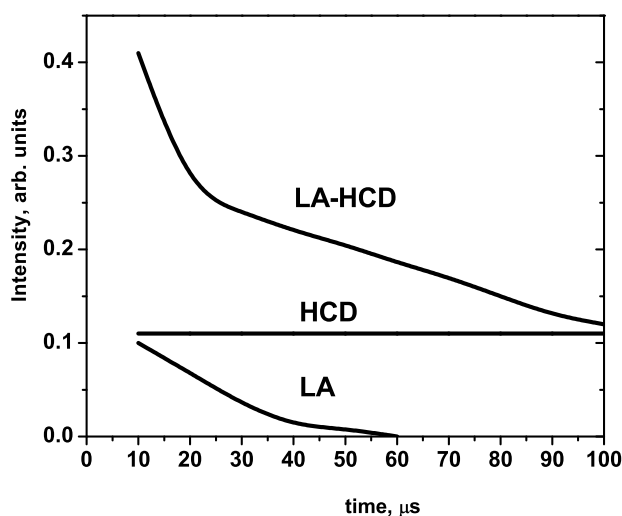
Таблица 1: Усилване на интензитета на Ag I спектралните линии от хибридни източник в сравнение със самостоятелните лазерна аблация и разряд в кух катод.

С увеличаване на закъснението след лазерния импулс, интензивността на излъчваните Ag спектрални линии спада. На фигура 19 е демонстрирано това поведение за няколко от Ag I емисионни линии от високо лежащи нива. На фигурата се вижда, че интензитетът им спада експоненциално в първите 40 μs и след 60 μs тяхната интензивност е практически нулева. Подобно е и поведението на резонансната линия 338.29 nm излъчена от ЛА, представена на фигура 20. Различно е поведението на резонансната линия от хибридни източник. Нейният времеви профил се отличава с бърз разпад за първите 20 μs последван от по-бавен разпад до 100 μs , където интензивността ѝ се изравнява с фоновото излъчване на тази спектрална линия от ТРКК, дължащо се на разпрашването на сребърния материал. Това поведение на резонансната линия може да се обясни чрез опростено разглеждане на процесите, отговорни за въз-

буждане на атомните нива в плазмата на хибридният източник. Най-значимият процес за създаване на Ag атоми на резонансното ниво е рекомбинацията на Ag йони с електрони при охлаждането на плазмата. Рекомбинацията може да засели нивото пряко или през по-високо лежащи нива, които са оптически свързани с горното резонансно ниво. Едновременно с това, Ag атомите създадени при ЛА се възбуждат с директен електронен удар. Тези два процеса протичат успоредно до първите $60 \mu\text{s}$ след лазерния импулс. След $60 \mu\text{s}$ плазмата на ЛА се е охладила и само ТРКК е отговорен за възбуждането на Ag атомите чрез преки удари с електрони. По този начин, при закъснения между $60\text{--}100 \mu\text{s}$ ЛА играе ролята на източник на допълнително количество сребърни атоми в обема на ТРКК, а самият разряд – на среда за възбуждането на тези атоми.



Фигура 19



Фигура 20

Заклучение

Основните изводи от дисертационния труд са следните.

Измерванията на влиянието на околния газ върху самостоятелната лазерна аблация показват, че интензитетът на медните аналитични линии нараства до десет пъти когато налягането на неон се повишава от 1 Torr до 135 Torr.

В резултат на измерванията на емисионните характеристики на хибридният източник – лазерна аблация в тлеещ разряд в кух катод с усредняване във времето е показано, че за оптимално подобрени условия:

- е постигнато пространствено разделяне на постъпването от лазерна аблация и възбуждането от тлеещия разряд;
- интензивността на аналитичните линии е около 1.5 пъти по-висока от регистрираната при самостоятелната лазерна аблация;
- увеличението на разрядния ток води до линейно покачване на интензитета на аналитичните спектрални линии.

Изследванията на оптичното излъчване от хибридният източник с времево разрешение и сравнението му с това на самостоятелната лазерна аблация при еднакви условия показват, че е постигнато между 4 и 8 пъти нарастване на интензитета на емисията на хибридният източник. Резултатите от времевото разрешение на излъчването посочват, че при закъснения в интервала 60–100 μ s лазерната аблация може да се разглежда като източник, създаващ допълнително количество атоми, а разрядът като среда за възбуждането им.

Симулациите на динамиката на електроните в тлеещ разряд в кух катод, моделирана с кинетичен Монте Карло модел, потвърждават наличието на група бързи електрони и дават информация за техните характерни траектории. Демонстрирано е, че йонизациите са основният нееластичен процес и че радиалният профил на йонизациите е с пик по оста на катода. Получени са функциите на разпределение на електроните по енергии както за целия обем, така и за определен брой цилиндрични подобеми. Потвърдено е, че плътността на високо енергетични електрони е най-висока в областта на катодния пад.

Резултатите от флуидния модел, симулиращ взаимодействието между ТРКК и медни атоми постъпващи от аблация, показват, че по време на инжектирането осреднените плътности на основните заредени частици (електрони и неонов

йони) се покачват. Създаването на електрони се повишава главно заради нееластичните процеси (йонизация) на постъпващите медни атоми. Наблюдава се пик в пространственото разпределение на електроните в близост до областта на постъпване на атомите. В същата област се създава популация от медни йони. Повишаването на създаването на йони в тази област води до усилване на йонните потоци към стената на катода и до повишаване на йонното катодно разпрашване.

Приноси

- Създаден и изследван е емисионен спектрален източник с подобрени аналитични характеристики, комбиниращ лазерна аблация с тлеещ разряд в кух катод.
- Експерименталните резултати на интегрираното във времето оптическо излъчване при комбинирания източник показват усилване на аналитичните спектрални линии на аблираната проба и пространствено разделяне на процесите на атомизация и възбуждане.
- Експерименталните резултати за времевата еволюция на интензитета на аналитичните спектрални линии излъчвани от хибридният източник показват разделяне във времето на процесите на атомизация и възбуждане. Наблюдавано е усилване на порядък на интензитета на излъчените аналитичните спектрални линии спрямо самостоятелната лазерна аблация.
- Разработен е кинетичен модел по Монте Карло метод, описващ функцията на разпределение на електроните по енергия и процесите на възбуждане и йонизация в тлеещ разряд в кух катод.
- Разработен е флуиден модел за хибридният източник, описващ пространственото и времево разпределение на частиците и протичащите елементарни процеси при въвеждането на аблирани атоми от пробата в разряда.

Лични приноси

- Участие в конструиране и оптимизиране на хибриден спектрален източник – лазерна аблация в разряд в кух катод.
- Участие в извършване на експерименти по оптична емисионна спектроскопия с времево разрешение и с усредняване във времето и обработка на получените резултати.
- Разработване на кинетичен и флуиден модел за разряд в кух катод на базата на съществуващи модули в платформата за моделиране на плазма Plasimo. Извършване на компютърните симулации и участие в интерпретацията на резултатите.

Списък на публикации

1. Geometrical features in longitudinal sputtering hollow cathode discharges for laser applications
D Mihailova, J van Dijk, G J M Hagelaar, S Karatodorov, P Zahariev, M Grozeva and J J A M van der Mullen
J. Phys. D: Appl. Phys. 45 165201 2012
ИФ= 2.544
2. Emission characteristics of laser ablation-hollow cathode glow discharge spectral source
S Karatodorov, V Mihailov and M Grozeva
Open Chemistry Volume 13, Issue 1, 2014
ИФ=1.329
3. Monte Carlo simulation of electron kinetics in a hollow cathode discharge
S. Karatodorov, D. Mihailova, J. van Dijk, J. van der Mullen and M. Grozeva
J. Phys.: Conf. Ser. 356 012043 2012
4. Influence of low-pressure glow discharge on laser-induced plasma spectra
S Karatodorov, V Mihailov and M Grozeva
J. Phys.: Conf. Ser. 514 012044 2014

5. Monte Carlo simulation of a sputtering hollow-cathode discharge for laser applications
S Karatodorov, D Mihailova, J van Dijk, J van der Mullen and M Grozeva
 J. Phys.: Conf. Ser. 516 012019 2014
6. A novel design of a laser-ablation hollow cathode discharge for elemental analysis
S Karatodorov, V Steflekoва, V Mihailov, D Mihailova, J van Dijk, M Grozeva
 and P Zahariev
 11th Kudowa Summer School, Towards Fusion Energy Kudowa Zdrój, June
 11-15, 2012

Забелязани са общо пет цитата на две от статиите.

Списък на участия в конференции

Международни с устен доклад

1. 11th Kudowa Summer School, "Towards Fusion Energy" Kudowa Zdrój, June 11–15.06.2012г.
 A Novel Design of a Laser-Ablation Hollow Cathode Discharge for Elemental Analysis
S. Karatodorov, V. Steflekoва, P. Zahariev, V. Mihailov, D. Mihailova, J van Dijk and M.
 Grozeva
2. 5-th Central European Symposium on Plasma Chemistry Balatonalmadi, Hungary 25–29.08.2013г.
 A Modified Laser Ablation-Hollow Cathode Discharge for Spectrochemical Analysis
S. Karatodorov, V. Mihailov and M. Grozeva
3. 18th Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies (VEIT), Sozopol, Bulgaria
 7–11.10.2013г.
 Influence of Low Pressure Glow Discharge on Laser-Induced Plasma Spectra
S. Karatodorov, V. Mihailov and M. Grozeva
4. Light in Nanoscience and Nanotechnology, Хисаря, България, 19–22.10.2015г.
 Time-resolved Spectroscopy of Laser Ablation in Hollow Cathode Glow Discharge
 S. Karatodorov, V. Mihailov and M. Grozeva

Международни с постерен доклад

5. 5th International Workshop & Summer School on Plasma Physics Kiten, Bulgaria 25–
 30.06.2012г.
 Optimization of plasma parameters in a laser-ablation hollow cathode discharge for spectral
 analysis

S. Karatodorov, V. Steflekova, P. Zahariev, V. Mihailov, D. Mihailova, J. van Dijk, J. J. A. M. van der Mullen and M. Grozeva

6. International School of Atomic and Molecular Spectroscopy Nano–Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications, Erice, Sicily, Italy 4-19.07.2015г.
Optical Emission Spectroscopy of Combined Laser-Ablation-Hollow Cathode Glow Discharge Plasma Source
S. Karatodorov, V. Mihailov, M. Grozeva
7. Laser and Plasma matter interaction Пловдив, България 18-20.11.2015г.
Spectroscopic study of laser ablation – hollow cathode glow discharge plasma source
V. Mihailov, S. Karatodorov and M. Grozeva
8. 13th European Workshop on Laser Ablation (EWLA2016) Ljubljana, Slovenia 11-15.07.2016г.
Time-resolved Emission of Hollow Cathode Discharge Assisted LIBS
S. Karatodorov, V. Mihailov and M. Grozeva

Български конференции с устен доклад

9. Втори национален конгрес по физически науки, София 25-29.09.2013г.
Лазерна аблация в разряд в кух катод за спектрохимически анализ
Ст. Каратодоров, В. Михайлов и М. Грозева
10. 15-ти зимен семинар на младите учени и докторанти, Витоша, София 07–09.12.2012г.
Нова конфигурация за спектроскопия на лазерно-индуцирана плазма в кухокатоден разряд за елементен анализ
Ст. Каратодоров, В. Стефлекова и В. Михайлов ()
11. 16-ти зимен семинар на младите учени и докторанти, Витоша, София 06–08.12.2013г.
Лазерна аблация в разряд с кух катод за спектрохимически анализ
Ст. Каратодоров, В. Михайлов и М. Грозева()
12. VII-ми пролетен семинар на докторантите и младите учени от БАН “Интердисциплинарна Химия”, Витоша, гр. София 25-27 април 2014г.
Ст. Каратодоров, В. Михайлов и М. Грозева (Лазерна аблация в разряд с кух катод за спектрохимически анализ)
13. 19-ти зимен семинар на младите учени и докторанти, Витоша, София 04–06.12.2016г.
Оптична емисионна спектроскопия с времево разрешение на разряд в кух катод асистиран от лазерно-индуцирана плазма
Ст. Каратодоров, В. Михайлов и М. Грозева

List of citations

Geometrical features in longitudinal sputtering hollow cathode discharges for laser applications
D Mihailova, J van Dijk, G J M Hagelaar, S Karatodorov, P Zahariev, M Grozeva and J J A M
van der Mullen
J. Phys. D: Appl. Phys. 45 165201 2012

1. Levko, D., Ya E. Krasik, V. Vekselman, and I. Haber. "Two-dimensional model of orificed micro-hollow cathode discharge for space application." *Physics of Plasmas* 20, no. 8 (2013): 083512.
2. Muhl, Stephen, and Argelia Pérez. "The use of hollow cathodes in deposition processes: A critical review." *Thin Solid Films* 579 (2015): 174-198.
3. Levko, D., Y. P. Bliokh, and Ya E. Krasik. "Influence of Xe²⁺ ions on the micro-hollow cathode discharge driven by thermionic emission." *Physics of Plasmas* 21, no. 4 (2014): 043503.
4. Gao, Ruilin, Chengxun Yuan, Hui Li, Jieshu Jia, Zhong-Xiang Zhou, Jian Wu, Ying Wang, and Xiaou Wang. "Absolute continuum intensity diagnostics of a novel large coaxial gridded hollow cathode argon plasma." *Physics of Plasmas* 23, no. 8 (2016): 083525.

Monte Carlo simulation of electron kinetics in a hollow cathode discharge
S. Karatodorov, D. Mihailova, J. van Dijk, J. van der Mullen and M. Grozeva
J. Phys.: Conf. Ser. 356 012043 2012

5. Muhl, Stephen, and Argelia Pérez. "The use of hollow cathodes in deposition processes: A critical review." *Thin Solid Films* 579 (2015): 174-198.

Литература

- [1] B. W. Smith J. D. Winefordner, I. B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb and N. Omenetto. J. Anal. At. Spectrom., 19:1061, 2004.
- [2] D.A. Cremers and L.J. Radziemski. Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy 2nd edn. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2013.
- [3] D. W. Hahn and N. Omenetto. Appl. Spectr., 66:347, 2012.
- [4] K. Smith, K. Horton, R. J. Richardson and N. Scoullar. Talanta, 67:402, 2005.
- [5] O. A. Nassef and H. E. Elsayed-Ali. Spectrochimica Acta Part B, 60:1564, 2005.
- [6] M. Tarik, G. Lotito, J. A. Whitby, J. Koch, K. Fuhrer, M. Michler, J. Bolli and D. Gunther. Spectrochimica Acta Part B, 64:262, 2009.
- [7] Y. Liu, M. Baudelet and M. Richardson. J. Anal. At. Spectrom., 24:1316, 2010.
- [8] M. Jelínek, J. Lančok, R. Tomov and Z. Zelinger. Spectrochimica Acta Part A, 8:1513, 2001.
- [9] <http://www.teledynecetac.com/site-products/Pages/Laser-Ablation.aspx>.
- [10] <http://www.agilent.com/en-us/products/icp-ms/icp-ms-accessories/icp-ms-laser-ablation>.
- [11] H. Moenke and L. Moenke-Blankenburg. Laser Micro-Spectrochemical Analysis. Crane, Russak & Company Inc., New York, 1974.
- [12] Yasuo Iida. Spectrochim. Acta, 45B:427, 1990.
- [13] S.Muhl and A. Pérez. Thin Solid Films, 579:174, 2015.
- [14] W.J.M. Brok. Modelling of Transient Phenomena in Gas Discharges. PhD thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherlands, 2005. ISBN 90-386-2291-0.
- [15] J. van Dijk, K. Peerenboom, M. Jimenez, D. Mihailova, and J. van der Mullen. The plasma modelling toolkit plasimo. J. Phys. D: Appl. Phys., 42(19):194012 (14pp), 2009.
- [16] J Mizeraczyk and W Urbanik. Electron energy distribution function (0-40 ev range) in helium in transverse hollow-cathode discharge used for lasers. Journal of Physics D: Applied Physics, 16(11):2119, 1983.
- [17] Seishiro Hashiguchi. Numerical calculations for the electron energy distribution in a helium, hollow-cathode glow discharge. IEEE Transactions on Plasma Science, 19(2):297-300, 1991.
- [18] GM Petrov and D Zhechev. Electron energy distribution function and electron characteristics of conventional and micro hollow cathode discharges. Physics of Plasmas, 9(5):1815-1819, 2002.

- [19] Eugene G Gamaly, NR Madsen, M Duering, Andrei V Rode, Vesselin Z Kolev, and Barry Luther-Davies. Ablation of metals with picosecond laser pulses: Evidence of long-lived nonequilibrium conditions at the surface. *Physical Review B*, 71(17):174405, 2005.
- [20] Nazar Farid, Shazia Bashir, and Khaliq Mahmood. Effect of ambient gas conditions on laser-induced copper plasma and surface morphology. *Phys. Scr.*, 85(1):015702, 2012.
- [21] D.Mihailova. Sputtering Hollow Cathode Discharges designed for Laser Applications. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2010.

