

Dipl.-Chem. Maike Müller

**Neue Wege zur Quantifizierung mit der  
laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS)**

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Impressum

**Neue Wege zur Quantifizierung mit der  
laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS)**

2010

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: [info@bam.de](mailto:info@bam.de)

Internet: [www.bam.de](http://www.bam.de)

Copyright © 2010 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9812910-8-7

# **Neue Wege zur Quantifizierung mit der laser- induzierten Plasmaspektroskopie (LIBS)**

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades

d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

**Dipl.-Chem. Maïke Müller**

geb. am 16.10.1979 in Georgsmarienhütte

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Dr. h.c. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Prof. Dr. Lutz-Helmut Schön

Gutachter/innen:

1. Prof. Dr. Ulrich Panne

2. Prof. Dr. Klaus Rademann

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Oktober 2009



## Abstract

Ihre Fähigkeiten schnell und ohne hohen Kostenaufwand jegliche Probenmatrices auf eine Vielzahl an Elementen analysieren zu können macht die laserinduzierte Plasmaspektroskopie besonders interessant für industrielle Anwendungen. Bisher jedoch weist die Methode Schwachstellen auf, die LIBS im Vergleich zu anderen Techniken unattraktiv erscheinen lässt. Es fehlt an kostengünstigen, einheitlichen, leicht bedienbaren Aufbauten. Die inhomogene Natur eines laserinduzierten Plasmas erschwert eine Elementanalyse mit LIBS. Für eine quantitative Analyse werden bisher am häufigsten Kalibrierungen über Linienintensitäten von bekannten Referenzmaterialien mit möglichst vergleichbarer Matrix unter selben Versuchsbedingungen durchgeführt.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Bereiche, die eine LIBS-Analyse beeinflussen, untersucht. Instrumentell bestimmt der Detektor neben dem wellenlängenseparierenden Element die Qualität der Auflösung einer Messung. Anhand des Vergleichs von zwei Detektoren, einer ICCD- und einer CCD-Kamera, konnte die Effizienz der CCD-Kamera gegenüber der ICCD experimentell bewiesen werden. Untersuchungen des Plasmaexpansionsverhaltens unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen konnten zeigen, dass die Detektionsgeometrie die Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit von Messungen beeinflusst.

Bei der Konzentrationsermittlung unbekannter Elemente in einer Probe durch lineare Kalibriergeraden dürfen keine selbstabsorbierten Emissionslinien verwendet werden, die eine geringere Konzentration als tatsächlich vorhanden vortäuschen. Die Duplikationsmethode und die lineare Korrelationsanalyse wurden getestet solche Linien zu identifizieren. Verglichen zur Duplikationsmethode zeigte die lineare Korrelationsanalyse hohes Potenzial zur Charakterisierung des Beginns von Selbstabsorption einer Emissionslinie. Da oftmals die Referenzmaterialien zur Erstellung von Kalibriergeraden fehlen, wurden in dieser Arbeit individuelle Kalibrierstandards basierend auf einer Kupfer- und einer Polyacrylamidmatrix hergestellt und auf ihre Anwendbarkeit für LIBS getestet.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen Optimierungsmöglichkeiten der Methode im instrumentellen sowie im applikativen Bereich.



## **Abstract**

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is capable of a fast and multielement analysis of various samples types and matrices which makes the method particularly attractive for industrial process analysis. However, for LIBS to become well accepted as an analytical method some issues in calibration and understanding of the underlying transient plasma processes have to be solved. The objective of this work was to identify influential instrumental parameters and plasma conditions in order to improve the overall quantitative performance of LIBS.

As the spectral sensitivity and signal-to-noise ratio of the detector represents a decisive element for the application of LIBS in an industrial environment, two detectors, an ICCD and CCD camera, were compared. In combination with a high-resolution echelle spectrograph, the superior or at least equivalent efficiency of the non-intensified CCD was experimentally demonstrated and supported by corresponding plasma simulations. Further investigations of the plasma expansion under different atmospheric conditions revealed that the geometry of observing the expanding plasma influences the sensitivity and reproducibility of the measurements considerably. The diagnostics of self-absorbed spectral lines and their use for calibration purposes were studied with a mirror-based duplication method and a statistical line shape analysis employing linear correlation. The linear correlation approach displayed good performance for identifying the on-set of self absorption in comparison to the duplication method. As matrix-matched reference materials are essential to validate laser ablation methods, two novel preparations of individual calibration standards based on a copper-and polyacrylamide matrix were tested for their applicability to LIBS.





# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS)	1
1.1.1	<i>Prinzip</i>	1
1.1.2	<i>Anwendungen</i>	2
1.2	Aufgabenstellung	4
<b>2</b>	<b>Theoretischer Teil</b>	<b>7</b>
2.1	LIBS-Grundlagen	7
2.2	Eigenschaften von Laserplasmen	10
2.3	LIBS als analytische Methode	17
2.3.1	<i>Verfahren zur quantitativen Analyse</i>	19
2.4	Grundkomponenten des LIBS Aufbaus	25
2.4.1	<i>Laser</i>	25
2.4.2	<i>Spektrometer</i>	26
2.4.3	<i>Detektor</i>	30
<b>3</b>	<b>Evaluierung von zwei unterschiedlichen Detektoren</b>	<b>33</b>
3.1	Einleitung	33
3.2	Experimenteller Teil	34
3.2.1	<i>Gegenüberstellung von Signal und Rauschen eines ICCD- und CCD-Detektors</i>	34
3.2.2	<i>Simulation von Spektren beider Detektoren</i>	36
3.2.3	<i>Aufbau</i>	38
3.2.4	<i>Proben und Spektrenauswertung</i>	40
3.3	Ergebnisse und Diskussion	42
3.3.1	<i>Optimierung der Detektionszeiten</i>	42
3.3.2	<i>Theoretische Signal-zu-Rausch-Verhältnisse und Nachweisgrenzen</i>	48
3.3.3	<i>Experimentelle Signal-zu-Rausch-Verhältnisse und Nachweisgrenzen</i>	51
<b>4</b>	<b>Einfluss der Plasmasymmetrie auf Emissionsspektren</b>	<b>55</b>
4.1	Einleitung	55
4.2	Experimenteller Teil	57
4.2.1	<i>Aufbau für Messungen im Vakuum</i>	57
4.2.2	<i>Aufbau für Schockwellen-Messungen</i>	60

4.3	Ergebnisse und Diskussion	61
4.3.1	<i>Expansion und Emission eines asymmetrischen Plasmas im Vakuum</i>	61
4.3.2	<i>Schockwellenexpansion und Emission eines atmosphärischen asymmetrischen Plasmas</i>	71
<b>5</b>	<b>Charakterisierung von Selbstabsorption in LIBS-Plasmen</b>	<b>75</b>
5.1	Einleitung	75
5.2	Duplikationsmethode	78
5.2.1	<i>Einleitung</i>	78
5.2.2	<i>Prinzip der Duplikation</i>	78
5.2.3	<i>Experimenteller Aufbau</i>	80
5.2.4	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	81
5.3	Lineare Korrelation	88
5.3.1	<i>Einleitung</i>	88
5.3.2	<i>Prinzip der linearen Korrelation</i>	89
5.3.3	<i>Experimenteller Teil</i>	89
5.3.4	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	89
<b>6</b>	<b>Ein neuer Ansatz zur Präparation von Kalibrierstandards</b>	<b>97</b>
6.1	Einleitung	97
6.2	Experimenteller Teil	99
6.2.1	<i>Herstellung der Kupferpresslinge</i>	99
6.2.2	<i>Herstellung der Polyacrylamidpresslinge</i>	101
6.2.3	<i>Aufbau</i>	102
6.3	Ergebnisse und Diskussion	102
6.3.1	<i>Kupferkalibrierstandards</i>	102
6.3.2	<i>Polyacrylamidkalibrierstandards</i>	113
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>119</b>
<b>8</b>	<b>Literatur</b>	<b>123</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>139</b>
9.1	Abkürzungsverzeichnis	139
9.2	Symbolverzeichnis	141
9.3	Abbildungsverzeichnis	143
9.4	Danksagung	148
9.5	Publikationen	149

# 1 Einleitung

## 1.1 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS)

### 1.1.1 Prinzip

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (auch laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) stellt eine Variante der optischen Emissionsspektroskopie (OES) dar. Bei der OES wird die Probe nach Verdampfung atomisiert und z.T. ionisiert. Gleichzeitig erfolgt durch diese Atomisierung oder durch weitere Energiezufuhr eine Anregung der Probenatome bzw. -ionen. Durch strahlungslose oder strahlende Relaxationen kehren die Atome und Ionen aus den angeregten Zuständen wieder in ihren Grundzustand oder einen niedrigeren Energiezustand zurück. Die Wellenlänge der dabei ausgesandten elektromagnetischen Strahlung, der Emission, ist elementspezifisch im Vergleich zur Rekombinations- und Bremsstrahlung. Die Linienintensitäten spiegeln quantitativ den Gehalt der Probenelemente wider. Somit kann die OES prinzipiell zur Multielementanalyse von Proben beliebiger Matrix verwendet werden.

Der wesentliche Unterschied zwischen den zahlreichen OES-Methoden liegt in der Art der Atomisierung und Anregung. Generell können bei den traditionellen Methoden im Gegensatz zu LIBS Anregung und Atomisierung voneinander getrennt werden, so dass beide Schritte optimiert werden können. Atome und Ionen können z. B. mithilfe von Flammen, elektrischen Funken und Bögen, Gasentladungen oder anderen speziellen Plasmen angeregt werden. Diese verschiedenen Anregungsmethoden unterscheiden sich in den Anregungsenergien und -temperaturen, welche in den jeweiligen Quellen erreicht werden.

Bei der laserinduzierten Plasmaspektroskopie erzeugt der Strahl eines hochenergetischen, gepulsten Lasers ein Plasma, welches zur Atomisierung und Anregung dient (Abb.1-1). Der Strahl wird bei der Analyse von Festkörpern auf die zu untersuchende Probenoberfläche fokussiert, wo die hohe absorbierte Energiedichte zu einem Materialabtrag, zur Atomisierung des abgetragenen Materials und zur Ionisierung der Probenatome in einer Plasmawolke führt. Im Gegensatz zu anderen Techniken wird bei LIBS dieselbe Anregungsquelle zum Materialabtrag, zur Atomisierung und zur Anregung der Analytatom eingesetzt. Die erzielten Anregungsenergien sind so hoch, dass die Atome teilweise ionisiert werden. Der als Plasmadurchbruch bezeichnete Effekt ist phänomenologisch durch einen deutlichen Knall gekennzeichnet, der durch die Expansion des schlagartig erhitzten Gases

hervorgerufen wird. Bei typischen Bestrahlungsstärken zwischen  $1\text{--}30\text{ GWcm}^{-2}$  ist gleichzeitig im Fokus die ellipsoide Plasmawolke von etwa 1 mm Ausdehnung zu beobachten.

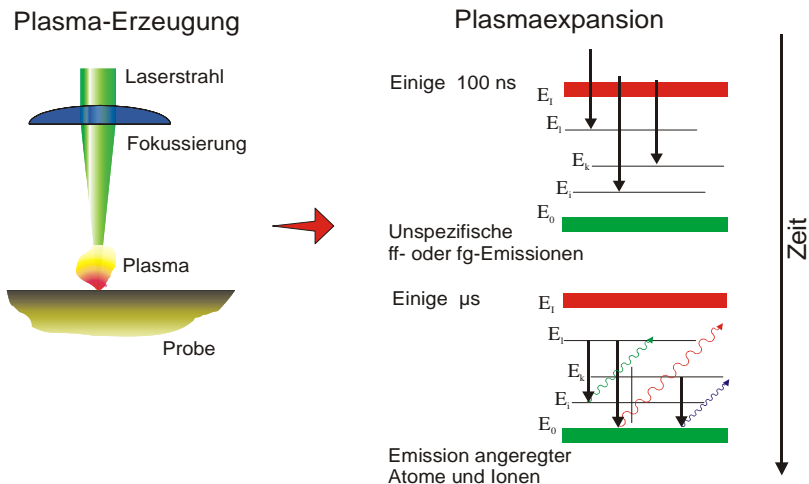


Abb. 1-1: Schematischer Ablauf einer LIBS-Analyse.

### 1.1.2 Anwendungen

Die überwiegende Zahl von analytischen LIBS-Anwendungen beschäftigt sich mit der Untersuchung von Festkörpern [1–8]. Eine Direktanalyse ohne Probenvorbereitung erleichtert beispielsweise die Untersuchungen refraktärer Proben und hat erhebliche Vorteile in der Prozessanalytik. Für konventionelle Verfahren wie die optische Emissionsspektroskopie mit einem induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) muss die Probe flüssig vorliegen, d. h. Feststoffe müssen zunächst aufgeschlossen bzw. fein dispergiert eingetragen werden (mit Ausnahme der direkten Feststofftechniken, wie der elektrothermischen Verdampfungsplasmaspektroskopie ETV ICP-OES).

Insbesondere die Analyse von Festkörpern, speziell von Eisen und Nichteisenmetallen, bietet ein breites Anwendungsfeld für LIBS. Wichtige Fragestellungen in der Stahlfertigung sind beispielsweise der Gehalt an Kohlenstoff, Schwefel und verschiedenen Metallen in einer Stahlprobe (z. B. Fe, Al, Cu, Zn, Ni, Mn, Ti) [9–12]. Zurzeit wird dieses Gebiet der Analytik von der Funken-OES und der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) dominiert. Ebenso wie diese weist LIBS die Fähigkeit zur Multikomponentenanalyse auf, wodurch die Messzeit verringert und die Methode damit besonders für die Prozessanalytik interessant wird. Neben

Anwendungen bei der Herstellung von Grundstoffen ist ein sinnvoller Einsatz von LIBS auch beim Recycling z. B. von Kunststoffen möglich [13, 14].

LIBS ermöglicht weiterhin eine orts- und tiefenaufgelöste Mikroanalyse von Oberflächen und qualifiziert das Verfahren für zahlreiche Anwendungen in der Qualitätskontrolle, d. h. es können Inhomogenitäten in Rohmaterialien und fertigen Produkten nachgewiesen werden [15]. Andere Beispiele sind archäometrische Applikationen [16] oder die geochemische Untersuchung von Mineralen [17]. Obwohl LIBS nicht die Tiefen- oder Ortsauflösung klassischer oberflächenanalytischer Methoden wie z. B. XPS (Röntgenstrahlen-Photoelektronenspektroskopie) oder SIMS (Sekundärionen-Massenspektrometrie) hat, ermöglicht das Verfahren einen höheren Probendurchsatz und hat wesentlich weniger Anforderungen an die Vorbehandlung der Probe bzw. die Messung selber (z. B. Hochvakuum). Für die Nuklearindustrie erschließen sich wichtige Vorteile durch die Verwendung von LIBS. Durch die nicht notwendige Probenvorbereitung fallen keine kontaminierten Reststoffe wie Lösungsmittel an, die bei anderen Techniken unvermeidlich sind. Des Weiteren besteht durch faseroptische Signalübertragung die Möglichkeit zur Fernanalyse, ohne einer Kontaminationsgefahr ausgesetzt zu sein [18]. LIBS eignet sich nicht nur zur Untersuchung von Festkörpern, ein Plasma kann auch in Gasen gezündet werden. Dabei ist zu beachten, dass LIBS in diesem Einsatzbereich keine Empfindlichkeit aufweist, die mit der anderer Techniken vergleichbar ist, wie z. B. der Gaschromatographie in Kombination mit der Massenspektrometrie (GC/MS). Der Vorteil von LIBS liegt hier in der Messgeschwindigkeit und in der Einfachheit der Messung. Untersuchte Analyten waren z. B.  $\text{Cl}_2$ , Hg, As, Sn und  $\text{CO}_2$ , das über den Gehalt an Kohlenstoff bestimmt wurde [19–21]. Die Laserablation gewinnt auch bei der Analyse von Aerosolpartikeln an Bedeutung, da die meisten konventionellen Techniken auf Filterprobenahme und anschließendem Aufschluss basieren, so dass keine Online-Messungen möglich sind [22]. Der direkte Einsatz von LIBS in Flüssigkeiten ist wesentlich seltener [23]. Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit den Grundlagen der Plasmabildung unter Wasser [24–27], da Laserablationen ebenfalls an biologischem Gewebe durchgeführt werden können.

Die angeführten Beispiele zeigen nur einen kleinen Ausschnitt aus den möglichen Anwendungsgebieten für LIBS. Die wesentlichen Vorteile der Technik sind noch einmal in der Tabelle 1-1 zusammengefasst. Die häufig beobachteten Matrixeffekte, wie z. B. erneute Materialabscheidung oder Fraktionierungen, machen vielfach den Einsatz von angepassten Matrix-Referenzmaterialien (RM) zur quantitativen Bestimmung notwendig. Durch

unzureichende Vergleichbarkeit zu Referenzproben wie auch variable Plasmacharakteristika entstehen fehlerhafte Kalibrierungen. Die eher geringe Reproduzierbarkeit von LIBS-Messungen, typischerweise im Bereich von 5–10 % relativer Standardabweichung, resultiert aus verschiedenen Faktoren wie Variationen in der Laserenergie, unterschiedliche Effekte der Laser-Material-Wechselwirkungen, etc.

Die simultane Detektion von Haupt-, Neben- und Spurenkomponenten erfordert eine entsprechende Dynamik des Detektionssystems. Die Intensitäten von elementspezifischen Emissionslinien können durch Effekte wie Selbstabsorption oder Selbstumkehr verfälscht werden.

Tab. 1-1: Vor- und Nachteile von LIBS als analytisches Verfahren.

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"><li>• Multielementbestimmung</li><li>• Feste, flüssige und gasförmige Proben</li><li>• Keine oder nur geringe Probenvorbereitung</li><li>• Quasi zerstörungsfrei</li><li>• Kurze Messzeiten</li><li>• Fernanalyse durch faseroptische Übertragung bzw. direkte Analyse durch teleskopische Optik</li><li>• Orts- und tiefenauflösende Messungen</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Ablationsprozesse (Fraktionierung, Kraterbildung) und Plasmacharakteristika schlecht reproduzierbar und bisher noch unzureichend beschrieben</li><li>• Matrixeffekte, Kalibrierung häufig durch geringe Verfügbarkeit von Matrix RMs erschwert</li><li>• ppm-Nachweisgrenzen mit eher geringer Reproduzierbarkeit</li><li>• Methode bisher kaum standardisiert, Vergleichbarkeit von Ergebnissen fragwürdig</li></ul>

Viele Emissionslinien, besonders von Nichtmetallen, können erst im Vakuum-Ultraviolett Bereich (VUV,  $\lambda < 200$  nm) beobachtet werden. Für die Untersuchung von vielen Nichtmetallen muss deshalb der gesamte optische Lichtweg evakuiert oder mit einem nicht absorbierenden Gas gespült werden.

## 1.2 Aufgabenstellung

Die unterschiedlichen LIBS-Applikationen unterstreichen die Besonderheit der Methode, ohne Probenvorbereitung jede Probenmatrix direkt auf eine Vielzahl von Elementen in einer Messung analysieren zu können. Neben diesen Vorteilen führten auch die relativ geringen Kosten eines LIBS Aufbaus zu einer vermehrten Kommerzialisierung von LIBS

Komplettsystemen. Die Nachfrage ist bisher jedoch eher gering, da LIBS Messverfahren hinsichtlich der Ansprüche an analytische Methoden zu wenig methodisch entwickelt sind im Vergleich zu anderen etablierten Techniken wie AAS, ICP-OES oder ICP-MS [28]. Wesentliche Leistungsparameter eines analytischen Verfahrens sind seine Genauigkeit, welche in der Präzision (Wiederhol- und Vergleichspräzision) sowie Richtigkeit zusammengefasst ist, ferner seine Selektivität und Nachweisstärke [29]. Die Herausforderung bei der Elementanalyse mit LIBS stellt die inhomogene Natur eines laserinduzierten Plasmas dar. Eine Vielzahl an Veröffentlichungen innerhalb des letzten Jahrzehnts, die sich mit der Charakterisierung und der Standardisierung von LIBS beschäftigen, zeigt den Ehrgeiz, sich dieser Herausforderung zu stellen, um die Methode zu etablieren [3–4, 30]. Die Untersuchungen beschäftigen sich mit Instrumentierung, Plasmaexpansionsverhalten, Chemometrie, neuen Analysenansätzen und spezifischen Applikationen.

In dieser Arbeit wurden im wesentlichen drei unterschiedliche Bereiche, die quantitative Analysen mit LIBS beeinflussen, beleuchtet: Die Detektorwahl, das Plasmaexpansionsverhalten und Kalibrierungen. Diese Bereiche sind verfahrenstypisch und daher besonders relevant.

Die untersuchten Detektoren sind zwei Chip-basierte CCD (Charge-coupled device) Kameras, die miteinander hinsichtlich ihrer Detektionseffizienz verglichen werden. Bei einem multielementfähigen Messverfahren werden neben hochauflösenden Spektrographen Detektoren benötigt, die einen breiten Wellenlängenbereich mit einem gleichzeitig großen dynamischen Bereich der Signalintensitäten und einer wellenlängenspezifischen Empfindlichkeit erfassen können. Bei einer Detektion von Spurenelementen neben Hauptbestandteilen kann ein zu kleiner dynamischer Bereich zu einer Detektorsättigung durch Spektrallinien von Elementen hoher Konzentration führen und Signale beeinflussen oder sogar verfälschen. Die Wahl des Detektors bestimmt somit neben anderen Komponenten nicht nur die Empfindlichkeit des Messverfahrens, sondern auch die Breite des Anwendungsbereichs zu höheren Analytgehalten.

Neben instrumentellen Einflüssen kann auch die Plasmaexpansion zu Variationen in der Signalstärke und damit teilweise erhöhten Nachweisgrenzen führen. In vielen Veröffentlichungen wird die Annahme eines sphärisch-symmetrischen laserinduzierten Plasmas (LIP) getroffen, um Modellrechnungen zu vereinfachen bzw. zu ermöglichen [31–33]. In der Realität sind LI-Plasmen jedoch von asymmetrischer Form, was einerseits durch die Geometrie der Probenoberfläche und andererseits durch den Laser bzw. die

Fokussierung des Lasers zustande kommt. Abhängig von der Anordnung der Optik zur Beobachtung der Emission zum asymmetrisch expandierenden Plasma ändern sich die Signalintensitäten verglichen zur Betrachtung eines sphärisch-symmetrisch expandierenden Plasmas. Als Konsequenz können hohe Standardabweichungen und somit fehlerhafte Kalibriergeraden resultieren.

Bei der Kalibrierung muss darüber hinaus auch eine durch Selbstabsorption hervorgerufene Linienverbreiterung berücksichtigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird versucht, mittels zwei unterschiedlicher Verfahren, der Duplikation und der linearen Korrelation, den Beginn der Selbstabsorption im Emissionsprozess zu charakterisieren.

Wie schon in Kapitel 1.1 erwähnt werden für die Erstellung von Kalibriergeraden über einen breiten Konzentrationsbereich möglichst viele Matrix-Referenzproben benötigt, um fehlerhafte Kalibriergeraden zu vermeiden. U. a. aus diesem Grund enthalten die RMs oftmals eine Vielzahl von Nebenbestandteilen neben den experimentell relevanten zu charakterisierenden Elementen. In dieser Arbeit werden zwei neue Ansätze zur Herstellung von Kalibrierstandards basierend auf einer Kupfer- und einer Polyacrylamidmatrix untersucht und auf ihre Anwendbarkeit für LIBS getestet.



## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 LIBS-Grundlagen

In der laserinduzierten Plasmaspektroskopie wird zur Plasmaerzeugung ein gepulster energiereicher Laserstrahl (z. B. Pulsdauer 6 ns, Pulsenergie 1–300 mJ mit üblicherweise verwendeten Nd:YAG-Lasern) auf die Probe fokussiert. Für eine Plasmaerzeugung mit einer Bestrahlungsstärke im Bereich von  $0.5\text{--}200\text{ GWcm}^{-2}$  ist die fokussierte Fläche zwischen  $5\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$  im Durchmesser groß. Wird der Laserstrahl auf die Oberfläche einer festen Probe fokussiert, so wird diese ablatiert, d. h., die ersten Mikrometer des Materials werden abgetragen und ein entsprechender Ablationskrater entsteht. Das Ablationsverhalten ist materialabhängig, wird aber auch von den Charakteristika des Lasers (Pulsdauer, Wellenlänge) und den äußeren Randbedingungen wie Druck und Temperatur bestimmt. Im Fokus wird beim Auftreffen des Laserstrahls die Probe durch Absorption der Strahlung so schnell aufgeheizt, dass bei festen und flüssigen Proben die kritische Temperatur und der kritische Druck sofort überschritten wird; die Probenoberfläche explodiert [34]. Dieser Vorgang läuft im Vergleich zu der folgenden Plasmaausdehnung ( $\mu\text{s}$ ) wesentlich schneller ab. Das Plasma beginnt noch vor dem Ende des Laserpulses (ns) zu expandieren. Aufgrund des unterschiedlichen zeitlichen Verhaltens kann die Laserablation in die drei Bereiche eingeteilt werden: (i) Materialaufheizung und Verdampfung, (ii) Plasmaausbildung und mögliche Wechselwirkung des Laserpulses mit dem Plasma und (iii) adiabatische Expansion des Plasmas (Abb. 2-1) [35]. Die ersten zwei Prozesse laufen wesentlich schneller ab als die Expansion, überlappen zeitlich jedoch mit der Expansion. Im Picosekunden-Bereich entstehen Elektronen, die von der Probenoberfläche abgegeben werden, gefolgt von weiterer Materialverdampfung in Form von Atomen und Ionen im Nanosekunden-Bereich und der Oberflächenexplosion mit der Abtragung grösserer Materialstücke ( $> 1\text{ mm}$ ), die bis zu einigen Mikrosekunden anhält [36]. Um das Ablationsschema vereinfacht darzustellen, werden die Prozesse (i)–(iii) getrennt voneinander betrachtet. Die Entkopplung der adiabatischen Expansion von der Materialverdampfung wird als adiabatische Approximation bezeichnet. Diese Entkopplung ermöglicht eine Betrachtung der Energieprozesse, die in einem Plasma ablaufen, in Teilschritten. Der energetische Ablauf wird vereinfacht so dargestellt, dass die Laserenergie erst in potenzielle Energie der Probe bzw. des verdampften Materials und anschließend partiell in kinetische Energie des Plasmas umgewandelt wird.

Für Laser mit ns-Pulsdauern findet im Gegensatz zur Ablation mit Femto- und Picosekunden-Lasern kein direkter Übergang zwischen festem und gasförmigem Zustand statt. Die Probe wird erst verflüssigt, wobei Energieverluste durch thermische Leitung entstehen [35]. Aufgrund der Länge des Laserpulses erfolgt in diesem Fall nach der Plasmazündung auch eine weitere Interaktion des Laserpulses mit dem Plasma selbst. Zu den möglichen Prozessen gehört die Atomisierung noch vorhandener Moleküle [3, 4, 37] bzw. die weitere thermische und photochemische Anregung und teilweise Ionisation.

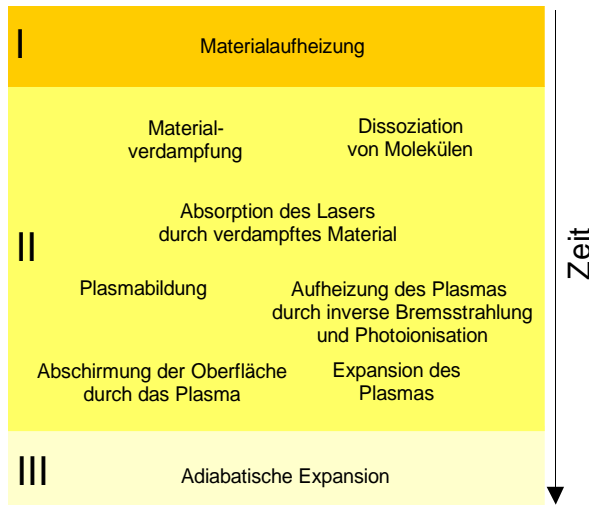


Abb. 2-1: Zeitliche Entwicklung von Laserplasmen.

Die während des Materialverdampfung entstandenen freien Elektronen können durch Stoßionisationen weitere Elektronen erzeugen. Die Elektronendichte  $n_e$  muss einen kritischen Wert erreichen, damit ein Plasma gezündet werden kann. Für Laser mit ns-Pulsbreiten beträgt die kritische Elektronendichte typischerweise  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [4]. Bei dieser Elektronendichte erfolgt eine totale Absorption der Laserstrahlung über inverse Bremsstrahlung. Die Absorption verursacht eine Beschleunigung der Elektronen und dadurch eine größere Anzahl an Zusammenstößen mit Atomen (Ionisationskaskade). Die Bildung neuer Elektronen bewirkt eine Erhöhung der potenziellen Energie. Zum Ausgleich expandiert die Plasmawolke mit Geschwindigkeiten von  $10^2\text{--}10^4 \text{ ms}^{-1}$  (für  $p > 100 \text{ Pa}$ ). Während der Absorption durch Elektronen in der Plasmawolke wird die Massenablation durch diese verhindert. Durch die Expansion wird die Elektronendichte verringert, und der Laserstrahl kann die Elektronenwolke wieder durchdringen, ohne absorbiert zu werden. Dieser Zyklus der Absorption und Ablation

hat zur Folge, dass ab einer bestimmten Bestrahlungsstärke ( $10^8$ – $10^{10}$   $\text{Wcm}^{-2}$ ) eine Sättigung von Elektronendichte und Temperatur durch dieses dynamische Gleichgewicht zwischen thermischer und kinetischer Energie vorliegt [37], welches nach Abklingen des Laserpulses endet [38]. Voraussetzung für einen solchen Sättigungseffekt ist eine wesentlich geringere charakteristische Zeitdauer des thermischen Ausgleichs als für die adiabatische Ausdehnung. Die strahlende und nicht strahlende Relaxation setzt noch während des Laserpulses ein.

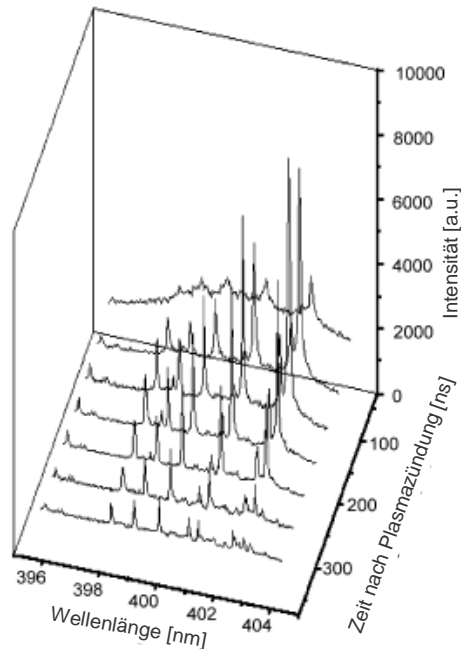


Abb. 2-2: Typischer Zeitverlauf einer Plasmaexpansion (LIBS-Spektren einer Titanprobe) [39].

Während der Bestrahlungsdauer ist die Elektronendichte noch so hoch, dass die Signalintensitäten der Emissionslinien im Vergleich zur uncharakteristischen Strahlung aus Ion-Elektron-Wechselwirkungen und Absorptionen freier Elektronen (Rekombinations- und Bremsstrahlung) vernachlässigt werden können. Da die Rekombinations- und die Bremsstrahlung schneller abklingen als die elementspezifischen Emissionen, kann durch eine zeitaufgelöste Detektion ein höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis realisiert werden (Abb. 2-2). Prinzipiell hängen die zeitlichen Parameter, d. h. die Verzögerung des Integrationsbeginns der Signale und die Integrationsdauer, von den jeweiligen Elementen und der Matrix ab und müssen für jede Probe optimiert werden.

## 2.2 Eigenschaften von Laserplasmen

Ein Plasma ist ein gasförmiges Gemisch aus freien Elektronen, Ionen und elektrisch neutralen Teilchen. Charakteristisch für ein Plasma ist seine Quasineutralität. In einem Plasma werden in einem kleinen Teilvolumen verglichen zum Gesamtvolumen die negativen durch die positiven Ladungen kompensiert. Mathematisch wird die Reichweite des elektrischen Feldes eines Teilchens bis zur Abschirmung eines entgegengesetzt geladenen Teilchens über den Debye-Radius  $\rho_D$  ausgedrückt [40]. Für ein Plasma ist deshalb der Debye-Radius deutlich kleiner im Vergleich zu seiner gesamten Ausdehnung ( $\rho_D$  ca. 5 nm, charakteristische Länge eines wie in der vorliegenden Arbeit gezündeten Laserplasmas ca. 1 mm). Die Teilchenwechselwirkungen spielen also nur für ein sehr kleines Volumenelement eine Rolle.

In einem Plasma laufen zahlreiche Prozesse wie Photoionisation



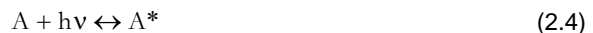
Stoßionisation



Stoßanregung



oder Photoabsorption



zwischen den Teilchen ab. Diese Prozesse stehen im Gleichgewicht mit ihren inversen Reaktionen. Im Falle der Gültigkeit eines thermodynamischen Gleichgewichts, d. h. Temperatur, Teilchenzahldichte und die Zusammensetzung der Teilchen stehen im Gleichgewicht, lässt sich das Plasma über die Elektronentemperatur  $T_e$  und die Elektronendichte  $n_e$  beschreiben. Die Temperatur ist der wichtigste Parameter zur Charakterisierung eines Plasmas, da sie in die Berechnung vieler anderer Parameter eingeht, wie die Besetzungsverteilung, die Ionendichteverteilung oder die Strahlungsintensität. Aufgrund der verschiedenen Teilchenarten und damit der unterschiedlichen Teilchenmassen können die Temperaturen jedoch zwischen den Plasmaspezies variieren [41]. Elektronen sind viel leichter als Atome und Ionen (Faktor  $10^4$ – $10^5$ ), wodurch sie stärker beschleunigt werden und effizienter durch Stöße wechselwirken können.

Bei ausreichend hoher Elektronendichte  $n_e$  ist in einem kleinen Volumenelement annähernd ein *lokales* thermodynamisches Gleichgewicht (LTE) gegeben. Der

Energietransfer findet über Elektronenstöße statt und daraus resultierend nähert sich die Temperatur der Elektronen der Atome und Ionen an. Die strahlungslose Anregung von Atomen und Ionen über Kollisionen erfolgt wesentlich schneller als Absorption und Emission, d. h. die Stoßprozesse überwiegen gegenüber den Strahlungsprozessen. In diesem Gleichgewichtszustand weisen die schweren Kerne eine Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung derselben Temperatur (Elektronentemperatur  $T_e$ ) wie die Elektronen auf. Da eine schnellere Anregung über Stöße der Elektronen mit den Atomen und Ionen stattfindet, bestimmt die Elektronentemperatur die Verteilungsgleichgewichte zwischen Atomen und Ionen (Saha-Gleichung (2.5)) und Atomzuständen und somit den Anregungszustand (Boltzmannverteilung (2.6)). Die Saha-Gleichung gibt allgemein die Verteilungsgleichgewichte zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zuständen an; hier ist sie nur für einfach ionisierte Ionen formuliert.

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = \frac{2Z_i(T_e)}{Z_a(T_e)} \left( \frac{2\pi m k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\chi_i - \Delta\chi_i}{k_B T_e}\right) \quad (2.5)$$

$$\frac{n_j}{n} = \frac{g_j}{Z} \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T_e}\right) \quad (2.6)$$

$n_a$  und  $n_i$  sind die Besetzungsdichten der Atome bzw. Ionen,  $n$  die Gesamtzahl der Teilchen im Plasma,  $n_e$  die Elektronendichte,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $Z_{i,a}(T_e)$  die jeweilige Zustandssumme,  $\chi_i$  die erste Ionisationsenergie,  $\Delta\chi_i$  die Energiedifferenz vom Zustand  $i$  zu Zustand  $a$ ,  $g_j$  das statistische Gewicht des jeweiligen Energieniveaus und  $E_j$  das jeweilige Energieniveau. Eine Grenzwertbeziehung für die Elektronendichte unter LTE-Bedingungen allgemeingültig für alle Elemente gibt *Griem* [41]:

$$n_e \geq 1 \times 10^{12} \sqrt{T_e} (E_k - E_i)^3 \quad (2.7)$$

Dabei wird  $n_e$  in  $\text{cm}^{-3}$  und  $T_e$  in K ausgedrückt; die Differenz  $(E_k - E_i)$  (in eV) entspricht der größten Energielücke im Termschema der Plasmaspezies.

Bei Vorliegen des LTE wird die Besetzung der Zustände, zwischen denen strahlende Übergänge stattfinden, über die Boltzmannverteilung (Gleichung (2.6)) beschrieben [4]. Die Elektronentemperatur kann aus einem sogenannten Boltzmannplot bestimmt werden [42–55].

Die theoretische Intensität einer Atomemission im Plasma ergibt sich bei Berücksichtigung der Teilchenverteilung zu

$$I_{ij} = \frac{hc}{\lambda_{ij}} \frac{n}{Z} g_i A_{ij} e^{-\frac{E_i}{kT_e}} \quad (2.8)$$

mit  $I_{ij}$  der Strahlungsintensität beim Übergang zwischen zwei Niveaus,  $\lambda_{ij}$  der Wellenlänge der Emission des Übergangs,  $n$  der Teilchenzahldichte,  $A_{ij}$  der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen  $i$  und  $j$  und  $E_i$  dem Energieniveau des oberen Zustandes. Für das Verhältnis zweier Atom- bzw. Ionenlinien eines Elementes entfallen die konstanten Faktoren (Gleichung (2.9)).

$$\frac{I_{ij}}{I_{kl}} = \frac{g_i A_{ij} \lambda_{kl}}{g_k A_{kl} \lambda_{ij}} e^{\frac{E_k - E_i}{kT_e}} \quad (2.9)$$

Durch Logarithmieren kann eine Linearisierung erfolgen, so dass aus einer Auftragung von  $\ln(I_{ij} g_k A_{kl} \lambda_{ij} / I_{kl} g_i A_{ij} \lambda_{kl})$  gegen die Energiedifferenz ( $E_k - E_i$ ) sich die Elektronentemperatur aus der Steigung berechnen lässt. Genaue Werte für den Entartungsgrad und die Übergangswahrscheinlichkeiten sind Tabellenwerken zu entnehmen [56–58]. Da diese tabellierten Werte mit sehr hohen Unsicherheiten behaftet sind, sollten für eine möglichst gute Anpassung viele Übergänge ausgewertet werden. Andere, weniger verbreitete Methoden zur Bestimmung der Elektronentemperatur beruhen auf der Auswertung von Linienverhältnissen mehrerer Übergänge einer Ionisationsstufe [46] oder der Bestimmung des Verhältnisses zwischen Linien- und Kontinuumintensität im frühzeitigen Plasmastadium [59].

Die Elektronendichte wird bei Laserplasmen hauptsächlich aus Halbwertsbreiten der Emissionslinien über die Stark-Verbreiterung oder aus Verhältnissen von Emissionslinien verschiedener Ionisationsstufen mit der Saha-Gleichung (2.5) berechnet. Die Emissionslinien eines Plasmas können durch verschiedene Mechanismen verbreitert werden, z. B. Stoßdeaktivierung (Einfluss der Stoßwechselwirkungen) und Doppler-Verbreiterung (Einfluss der Geschwindigkeitsverteilung). In LIBS-Experimenten liefert die Stark-Verbreiterung den größten Beitrag zur Abweichung des natürlichen Linienprofils [60, 61]. Sie beruht auf elektromagnetischen Wechselwirkungen bei Stößen zwischen Elektronen und Atomen oder Ionen. Die Elektronendichte lässt sich dann über folgende Gleichung abschätzen

$$\Delta\lambda_{1/2} \approx 2w \left( \frac{n_e}{10^{16}} \right) \quad (2.10)$$

mit  $\Delta\lambda_{1/2}$  der Halbwertsbreite der Emissionslinie (full width at half maximum, FWHM) und  $w$  dem Starkverbreiterungsparameter, welcher Tabellenwerken zu entnehmen ist [62, 63].

Die zweite verbreitete Methode zur Berechnung der Elektronendichte basiert auf der Saha-Gleichung (2.5), welche das Besetzungsverhältnis aufeinanderfolgender Ionisationsstufen eines Elementes beschreibt [62, 63]. Treten mehrere Ionisationsstufen nebeneinander auf, muss für jede weitere eine Saha-Gleichung aufgestellt werden. Näherungsweise ist aber eine Beschreibung über eine einzige Gleichung zulässig, da in LIBS-Plasmen neben den neutralen Atomen für die meisten Analyten hauptsächlich nur einfach ionisierte Atome beobachtet werden. Durch Ersatz der Teilchenzahldichten mit der Definition der Linienintensitäten (Gleichung (2.8)) ergibt sich die Saha-Boltzmann-Gleichung (2.11), die keine Zustandssummen mehr enthält [42, 45, 46, 64, 65].

$$\frac{I_{1,ij}}{I_{0,kl}} = \frac{A_{ij} g_i \lambda_{kl}}{A_{kl} g_k \lambda_{ij}} \frac{2(2\pi m_e k T_e)^{3/2}}{n_e h^3} e^{-\frac{E_{Ion} + E_{1,i} - E_{0,k}}{k T_e}} \quad (2.11)$$

Durch Logarithmierung kann die Gleichung zu

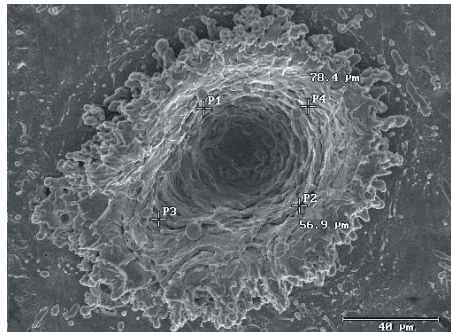
$$\ln \left( \frac{I_{1,ij} A_{kl} g_k \lambda_{ij}}{I_{0,kl} A_{ij} g_i \lambda_{kl}} \right) = \ln \left( \frac{2(2\pi m_e k T_e)^{3/2}}{n_e h^3} \right) - \frac{E_{Ion} + E_{1,i} - E_{0,k}}{k T_e} \quad (2.12)$$

umgeformt werden. Nach Auftragen der experimentell ermittelten Intensitäten der Atom- und Ionenlinien nach Gleichung (2.12) gegen die entsprechende Energie können Temperatur und Elektronendichte über eine nicht-lineare Kurvenanpassung ermittelt werden.

Die Umgebung des Plasmas beeinflusst dessen Ausbreitungsgeschwindigkeit und daraus resultierend die Lebensdauer. Je länger ein Plasma existiert, desto effizienter ist der Massenabtrag. Bei niedrigen Drücken ( $< 1$  mPa) kann sich die Plasmawolke schneller in alle Richtungen ausbreiten; die resultierenden Linienintensitäten sind deutlich geringer als für Messungen bei Drücken oberhalb 10 mPa (s. Gleichung (2.8)). Abbildung 2-3 verdeutlicht die Folgen der signifikanten Plasmaausdehnung im Vakuum gegenüber Ablationen in einer Argonatmosphäre von 100 mPa. Der Krater der Vakuumablation (Abb. 2-3 (b)) besitzt einen wesentlich größeren Durchmesser und einen verbreiterten Randwall (Abb. 2-3 (a)). Generell

führen Beprobungen in einer Argonatmosphäre zu den höchsten Elektronendichten und Temperaturen, welche hohe Signalintensitäten nach sich ziehen können. Hohe Elektronendichten entstehen bei starker Plasmaerhitzung über inverse Bremsstrahlung. Für die Intensitäten der Emissionslinien in unterschiedlichen Gasen gilt  $\text{Ar} > \text{Ne} > \text{Luft} > \text{He}$ . Argon eignet sich besser als die kleineren Edelgase, weil es durch die niedrigere Ionisierungsenergie die Probenoberfläche besser von der Laserstrahlung abschirmt, so dass weniger Material ablatiert wird [53, 66–71]. Die Plasmaerhitzung über inverse Bremsstrahlungen der Elektronen, die teilweise aus Ionisierung von Argonatomen entstehen, ist energetisch ausreichend für die Anregung der Atome und Ionen im Plasma. Mehratomige Gase, wie Sauerstoff oder Stickstoff, haben größere Wechselwirkungsquerschnitte, weshalb auch bei ihnen eine Abschirmung weniger effektiv ist. Die Verwendung von Gasen, die keine starken Emissionslinien aufweisen wie Argon, ist besonders für Messungen von Emissionswellenlängen unterhalb von 200 nm (VUV-Bereich) relevant. Zur Detektion von Linien im VUV ist eine vollständige Evakuierung der Probenkammer nicht notwendig, ein einfacher Austausch der Sauerstoffatmosphäre gegen ein in diesem Bereich schwach absorbierendes Gas durch einen Spülvorgang reicht aus. Die Probenkammer umfasst dabei den kompletten optischen Lichtweg vom Plasma zur Detektion.

A





B

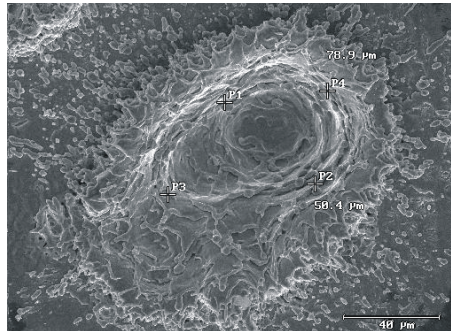


Abb. 2-3: REM-Aufnahmen von Ablationskratern auf reinem Zink in **A** Ar-Atmosphäre (100 mbar) bzw. unter **B** Vakuum ( $10^{-6}$  mbar).

Für die Probenablation ist die Wechselwirkung zwischen Laserlicht und Materie von entscheidender Bedeutung. Für den Wellenlängenbereich zwischen 200 und 1000 nm unterscheidet man zwischen absorbierenden Proben, z. B. Metallen und Halbleitern, und transparenten, dielektrischen Proben. Im folgenden wird nur auf Wechselwirkungen zwischen Lasern und Festkörpern eingegangen. Informationen über Ablationen von Flüssigkeiten und Gasen finden sich z. B. in [72–79].

Durch den Laserstrahl werden vor der Ablation Elektronen in der Gasphase über der Probe beschleunigt. Diese geben einen Teil ihrer Energie durch Stöße mit Ionen und dem Gitter des Materials weiter. In Metallen und Halbleitern erleichtert die hohe Anzahl der freien Ladungsträger die Absorption der Laserstrahlung. Folglich wird die Laserenergie ausschließlich durch thermische Leitung auf Elektronen übertragen. Thermische Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Material können durch sehr kurze Pulsbreiten im fs-Bereich eliminiert werden. Die schnelle Aufheizung der Probe verursacht dann eine direkte Verdampfung des Materials im Laserinteraktionsvolumen ohne die Bildung einer Schmelze.

Bei transparenten Materialien, bei welchen die Bandlücke größer ist als die eingestrahlte Energie, kann eine primäre Absorption nur durch Farbzentren, Verunreinigungen oder Oberflächenstörungen stattfinden, welche erste Elektronen liefern können, um eine Ionisationskaskade auszulösen [76, 80]. Hat sich auf der Probenoberfläche ein Plasma ausgebildet, kann je nach Wellenlänge der Laserpuls entweder vom Plasma absorbiert werden oder das Plasma ist transparent. Bis zur Plasmafrequenz  $\nu_P$ , welche sich aus der Elektronendichte des Plasmas ergibt (Gleichung (2.13) mit  $\epsilon_0$  der Vakuumdielektrizitäts-

konstanten und  $v_L$  der Laserfrequenz), können die freien Elektronen den Schwingungen des elektromagnetischen Feldes folgen, das Licht also absorbieren (inverse Bremsstrahlung).

$$n_c = \frac{m_e 4\pi^2 v_L^2}{\epsilon_0 e^2} \quad (2.13)$$

Ist die Frequenz des eingestrahnten Lichtes jedoch höher als die Plasmafrequenz, bewegen sich die Elektronen zu langsam, um in dem elektromagnetischen Feld des Lichtes mitzuschwingen, und das Plasma wird transparent und erlaubt so eine weitere Wechselwirkung zwischen dem Laserpuls und der Probenoberfläche. Aus diesem Grund beobachtet man tiefere Ablationskrater bei UV-Laserwellenlängen als bei NIR- oder IR-Wellenlängen, da in dem Fall die Plasmafrequenz im allgemeinen überschritten wird. UV-Plasmen erlauben einen größeren Massenabtrag und besitzen eine höhere Elektronendichte [81, 82].

Bei einer Ablation mit ns-Pulsen werden je nach Bestrahlungsstärke und Oberflächenstruktur unterschiedliche Kraterformen in der Probe ausgebildet. Die Oberflächenstruktur verändert sich schon während der ersten Phase der Laser-Material-Wechselwirkung [83, 84]. Trifft das Laserlicht auf geometrische Unebenheiten, kommt es zu einer lokal inhomogenen Energieverteilung durch zunehmende Streuung und Reflektion. An den Stellen, wo die Strahlung gestreut wird, ist die deponierte Energie reduziert. Die gestreute Strahlung trifft bei zunehmender Kratertiefe auf andere Stellen der Probe, wodurch dort ein erneuter Materialabtrag noch während der Wechselwirkung mit dem Laser hervorgerufen wird. Hinweis auf diesen Ablauf geben die experimentell beobachteten Kraterstrukturen mit z. T. gezackter Struktur. Die Abbildung 2-4 veranschaulicht schematisch die verschiedenen, möglichen Kraterstrukturen. Bei geringen Bestrahlungsstärken ( $< 0.1 \text{ GWcm}^{-2}$ ) (Abb. 2-4 a) und spröden Materialien beobachtet man kein spezifisches Tiefenprofilmuster [85]. Dagegen bilden sich bei hohen Bestrahlungsstärken ( $> 1 \text{ GWcm}^{-2}$ ) (Abb. 2-4 c und d) tiefe Krater durch erhöhten Massenabtrag aufgrund des erhöhten thermischen Einflusses auf die Probe. Kennzeichnend für diese Kraterformen sind Randwälle am Krater, die aus der Abkühlung von aufgeworfener Schmelze resultieren (Abb. 2-4 d).

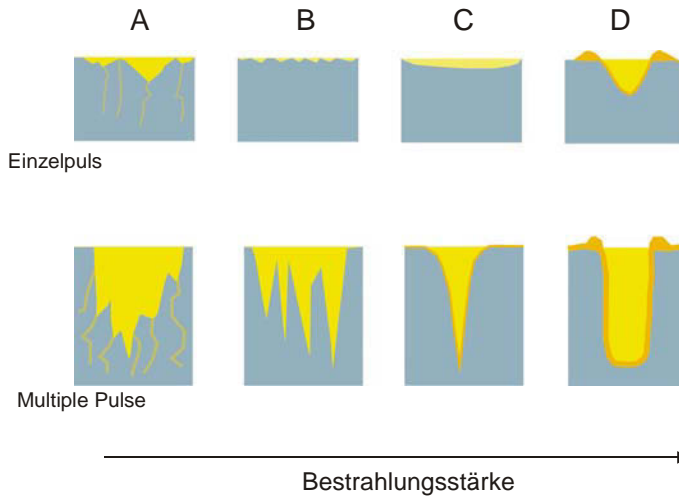


Abb. 2-4: Kraterausbildung bei der Laserablation mit ns-Pulsen.

Die Kratertiefe wird bei sehr hohen Bestrahlungsstärken (Abb. 2-4 d) nicht durch die Bestrahlungsstärke am Boden bestimmt, sondern durch die Phasenexplosion, welche für  $T/T_c \geq 0.8$  ( $T_c$ , kritische Temperatur) stattfindet. Bei der Phasenexplosion wird direkt ohne Ausbildung einer Schmelze das Material verdampft. Dabei befinden sich Gas und gebildete Tröpfchen im Gleichgewicht. Für Bestrahlungsstärken in der Größenordnung des Plasmaschwellenwertes (Abb. 2-4 b) entstehen mit zunehmender Pulszahl gezackte Kraterstrukturen aufgrund von inhomogen deponierter Energie (s. o.).

### 2.3 LIBS als analytische Methode

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie eignet sich sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Bestimmung von Elementgehalten. Für analytische Anwendungen ist die Optimierung der Zeitabstände innerhalb des Messvorgangs unumgänglich. Abbildung 1-1 verdeutlicht diese Notwendigkeit am zeitlichen Ablauf einer LIBS-Analyse. Aufgrund der in den ersten Nanosekunden der Plasmaexpansion auftretenden unspezifischen Emissionen, Bremsstrahlung (frei-frei (ff)-Übergänge) und Rekombinationsstrahlung (frei-gebundene (fg)-Übergänge), wird nach einer gewissen Verzögerungszeit über einen gewissen Zeitraum, der Integrationszeit, die Emissionen der angeregten Atome und Ionen detektiert. Die beiden Parameter, Verzögerungszeit und Integrationszeit, müssen proben- und experiment-spezifisch über das Signal-zu-Rausch-Verhältnis einer ausgewählten zu untersuchenden

Emissionslinie optimiert werden [86]. Bei Multielementanalysen muss deshalb ein Kompromiss bei der Wahl des Zeitfensters getroffen werden.

Nach der Absorption oder der Elektronenanregung durch Stöße in höhere Energieniveaus kann bei der Relaxation in niedrigere Niveaus die Energie für diesen Übergang in Form von Licht ausgesandt werden. Die Emissionslinien sind mit der zum Übergang gehörigen Frequenz charakteristisch für das jeweilige Element.

Mit der Annahme, dass die Anzahl von angeregten Atomen und Ionen im Plasma proportional zur Anzahl der Atome in der Probe ist, lässt sich der Gehalt des jeweiligen Elementes in der Probe aus ihrer Intensität ableiten. Aus der Boltzmannverteilung (Gleichung (2.6)) folgt, dass Emissionslinien bei gleichem statistischen Gewicht des Energieniveaus für niedrigere Besetzungsniveaus höhere Intensitäten besitzen. In der Praxis liegen die Emissionslinien oftmals nicht in idealer Lorentz- oder Gaussform vor. Neben den Linienverbreiterungsprozessen treten im Plasma spezifische Veränderungen der Linien auf. Durch die hohe Teilchendichte in einem Plasma besteht die Wahrscheinlichkeit, dass bei der Emission von Photonen diese von anderen Atomen absorbiert werden. Da diese Photonen die Frequenz eines bestimmten Übergangs eines Atoms oder Ions besitzen, findet eine Absorption durch die Teilchen in dem unteren Niveau dieses Übergangs statt. Dieser Prozess wird als Selbstabsorption bezeichnet [40, 87–89]. Eine quantitative Gehaltsbestimmung ohne Berücksichtigung der Selbstabsorption, die in der Regel in gekrümmten Kalibrierkurven resultiert, führt zu falschen Ergebnissen. Aufgrund der Abhängigkeit von der Anzahl der Teilchen, die das untere Niveau des Übergangs besetzen, sowie der Abhängigkeit von der betreffenden Übergangswahrscheinlichkeit ist die Selbstabsorption vor allem bei Emissionen von Hauptkomponenten zu erwarten, die aus Übergängen resultieren, welche im Grundzustand münden. In der Praxis existiert bisher keine exakte Vorgehensweise zur Identifizierung einer selbstabsorbierten Linie. Wenn jedoch neben dem zu betrachtenden Übergang eine weitere Relaxation aus demselben oberen Energieniveau zu einem anderen unteren Niveau existiert, kann ein Intensitätsvergleich als Anhaltspunkt dafür dienen, ob eine Emission von Selbstabsorption betroffen ist. Die unterschiedlichen niedrigen Niveaus weisen verschiedene Besetzungszahlen auf, was unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten zur Selbstabsorption bewirkt. Das theoretische Verhältnis der Linienintensitäten berechnet sich nach Gleichung (2.9). Das Plasma ist für spezifische Übergänge als optisch dünn zu betrachten, wenn der nach Gleichung (2.9) berechnete Wert dem experimentellen entspricht. In der Praxis werden zwei solche Linien, die aus demselben oberen Energieniveau zu einem

unterschiedlichen unteren Niveau relaxieren (z. B. Mg(I) 202.58 und 363.84 nm), eher selten beobachtet.

Die Selbstabsorption kann zum Phänomen der Selbstumkehr führen, verursacht durch den Temperaturgradienten zwischen dem Plasmazentrum und dem äußeren Rand des Plasmas [90–92]. Bei starker Selbstabsorption sind die Linien von Emissionen im Inneren des Plasmas verbreitert, verglichen zu den Linien resultierend aus Absorptionen im äußeren Plasma. Das resultierende Profil der Emissionslinie zeichnet sich durch ein Minimum im Zentrum aus. In Abbildung 2-5 ist dieses Phänomen beispielhaft anhand der Kupferresonanzlinie bei  $\lambda = 324$  nm eines Spektrums von einer Kupferprobe dargestellt. Der Stark-Effekt führt zu einer Verschiebung der zentralen Wellenlänge der Emissionslinie.

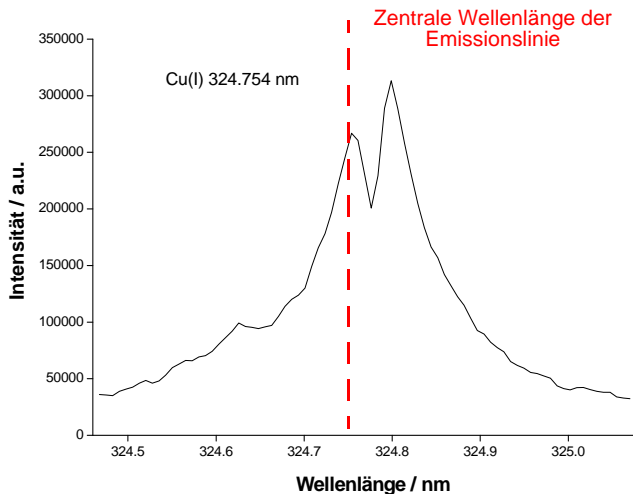


Abb. 2-5: Ausschnitt eines Kupferspektrums einer Kupferreferenzprobe (BAM-M381) mit einer selbstumgekehrten Linie.

### 2.3.1 Verfahren zur quantitativen Analyse

Gegenwärtig existiert keine generell anerkannte Methode zur Quantifizierung von Hauptbestandteilen neben Spuren und Nebenbestandteilen in unterschiedlichen Matrices mit LIBS. Die variablen Probenzusammensetzungen z. B. in Glas, Stahl oder Bodenproben bewirken durch Unterschiede in der Oberflächenabsorption, Reflektion und Wärmeleitfähigkeit eine unvorhersehbare Veränderung der Wechselwirkungen zwischen Probe und Laser. Dadurch können sowohl Elementgehaltsbestimmungen als auch die

Plasmaeigenschaften beeinflusst sein, da die Intensitäten der Spektrallinien einzelner Elemente in Abhängigkeit von den Plasmaparametern, insbesondere der Elektronentemperatur und der Elektronendichte, steht, welche wiederum durch die Probenmatrix charakterisiert werden.

Die bisher am häufigsten angewandte Quantifizierungsmethode basiert darauf, Linienintensitäten in Relation zu den erhaltenen Signalen von bekannten Referenzmaterialien mit möglichst vergleichbarer Matrix unter vergleichbaren Versuchsbedingungen zu setzen. Durch die starke Abhängigkeit der Laser-Material-Wechselwirkung von den Matrixelementen können schon geringe, nicht vermeidbare Schwankungen in der Laserenergie die Emission verändern. Durch die Berechnung von Plasmaparametern aus Linienintensitäten ist es allerdings möglich diese Schwankungen auszugleichen und durch Einbeziehen der Temperatur bei der Berechnung von Linienintensitäten eine Verbesserung der Genauigkeit zu erreichen [54]. Ebenfalls führt eine Normierung der Linienverhältnisse von Analyt und Referenz auf Temperatur und Elektronendichte zu verbesserten Kalibrierfunktionen [42]. Die von Plasmaparametern verursachte Signalschwankung kann auch durch Normierung auf einen internen Standard ausgeglichen werden, der eine konstante Konzentration und ähnliche chemische Eigenschaften wie der Analyt besitzt, wenn die Emissionen von Analyt und Standard auf Übergängen zwischen ähnlichen Energieniveaus beruhen. Die Signale werden dann vergleichbar von Temperaturschwankungen beeinflusst. Die Kompensation von unbekanntem Einflussgrößen der Emissionen durch das Bilden von Linienverhältnissen ist bereits aus unterschiedlichen OES Anwendungen bekannt [93].

Bei der quantitativen Analyse mit LIBS wird vorausgesetzt, dass die Zusammensetzung des ablatierten Materials im Plasma der Zusammensetzung des beprobten Stoffes entspricht (stöchiometrische Ablation). Häufig treten jedoch nichtstöchiometrische Ablationen auf. Eine nichtstöchiometrische Ablation, d. h. Fraktionierung, kann eine Veränderung der Elementverhältnisse bewirken [94] und nur durch matrixangepasste Referenzmaterialien kompensiert werden. Die Ursache dafür liegt in der thermischen Abhängigkeit des Materialabtrags bei Beprobung mit ns-Laserpulsen. Leichtflüchtigere Komponenten können bevorzugt in das Plasma eingetragen werden [95, 96]. Für UV-Plasmen tritt wegen einer erhöhten Wechselwirkung mit der Probe im Vergleich zu thermischen Plasmen dieses Problem mehr in den Hintergrund [97, 98].

Die starke Abhängigkeit der Quantifizierung von der Probenmatrix verlangt nach referenzunabhängigen Auswerteverfahren. Im Folgenden werden zwei ausgewählte, entwickelte Methoden für eine effizientere Quantifizierung beschrieben.

*Ciucci et al.* [99] publizierten 1999 eine alternative Technik ohne Referenzmaterialien kalibrationsfrei mit LIBS zu quantifizieren (*calibration-free LIBS, CF-LIBS*). Die Methode basiert auf der Annahme, dass alle Elemente analytisch erfasst werden und somit ausgehend von einem 100 % Ansatz auf Einzelementkonzentrationen zurückgerechnet werden kann (Abb. 2-7). Mit den Grundgleichungen eines Plasmas, das sich im LTE befindet, können aus den erhaltenen Spektren und somit direkt aus Einzelmessungen analytische Informationen gezogen werden. Neben der Annahme eines LTE muss vorausgesetzt werden, dass die Spektren aus einem optisch dünnen Plasma und einer stöchiometrischen Ablation resultieren. Prinzipiell werden erstens wenigstens zwei Emissionslinien einer in der Probe enthaltenen Spezies benötigt zur Berechnung der Elektronentemperatur mittels Boltzmann-Gleichung bzw. Saha-Boltzmann-Gleichung bei Atom- und Ionenlinien und zweitens mindestens eine Emissionslinie pro Probenelement mit bekannten physikalischen Parametern wie der Zustandssumme. Im Fall, dass die Saha-Boltzmann-Gleichung zur Berechnung der Elektronentemperatur verwendet wird, kann die dafür benötigte Elektronendichte aus der Stark-Verbreiterung der Linien bestimmt werden. Die gemessene Intensität einer Emissionslinie ergibt sich nach Gleichung (2.8) aus

$$I_{ij} = FC_S \frac{g_i A_{ij}}{Z_S(T)} e^{-\frac{E_i}{k_B T_c}} \quad (2.14)$$

mit  $C_S$  der Konzentration des emittierenden Elementes S. Der experimentelle Parameter F berücksichtigt die Effizienz der optischen Detektion, die Gesamtpartikeldichte des Plasmas und das Plasmavolumen. Die Detektionseffizienz ergibt sich aus einer Normalisierung des optischen Systems mit einer kalibrierten Strahlungsquelle. Die physikalischen Parameter  $g_i$ ,  $A_{ij}$  und  $E_i$  können Datenbanken entnommen werden; F,  $C_S$  und T ergeben sich aus den experimentellen Daten. Nach Ermittlung der Plasmatemperatur kann die temperaturabhängige Zustandssumme über Datenbanken charakterisiert werden. Nach Logarithmierung der Gleichung (2.14) ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Intensitäten zur Anregungsenergie mit temperaturabhängiger Steigung und konzentrationsabhängigen Ordinatenabschnitts der Boltzmanngeraden nach

$$y = mx + q_S$$

$$y = \ln \frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}}, x = E_i, m = -\frac{1}{kT}, q_S = \ln \frac{C_S F}{Z_S(T)} \quad (2.15)$$

Mit der Annahme eines LTE lässt sich für jede Spezies eine Boltzmanngerade erstellen; die Boltzmanngeraden verlaufen parallel zueinander dargestellt in Abb. 2-6.

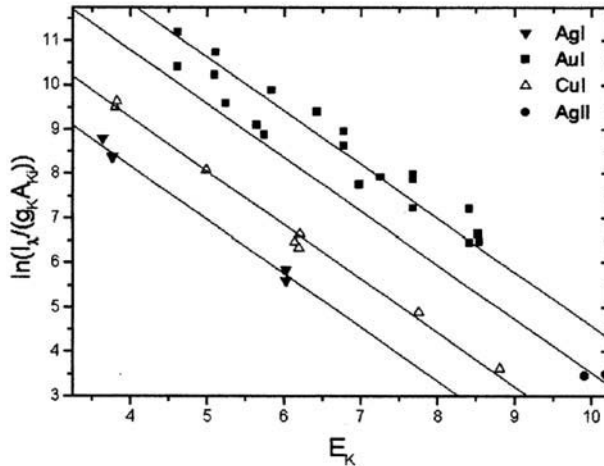


Abb. 2-6: Boltzmanngeraden einer Au-Legierung (entnommen aus [100])

Wenn alle Konzentrationen der Probenelemente bekannt sind, kann der experimentelle Faktor  $F$  aus der Normierung der Summe der Konzentrationen berechnet werden

$$\sum_s C_s = 1 \quad (2.16)$$

Ohne Berücksichtigung der Messfehler resultiert theoretisch für die Messunsicherheit aus Gleichung (2.16), dass die kleinste Messunsicherheit dem Anteil der nicht detektierbaren Elemente entspricht. Spektrometer, die einen breiten Wellenlängenbereich mit hoher Auflösung abdecken, können folglich die Genauigkeit der Messmethode verbessern. Durch einen breiten Wellenlängenbereich erhöht sich auch die mögliche Anzahl der für eine Temperaturermittlung benötigten Emissionslinien. Die Temperaturbestimmung beeinflusst die Unsicherheit der Konzentrationsermittlung (Gleichung (2.14)). Breitbandspektrometer weisen allerdings unterschiedliche spektrale Effizienzen abhängig von der Wellenlänge auf. Eine genaue Ermittlung der Intensitäten erfordert deshalb eine Kalibrierung des Messsystems



mit einem Strahldichtestandard. Numerische Untersuchungen zur Genauigkeit der Methode zeigten, dass vor allem eine fehlerhafte Lampenkalibrierung und wenig reproduzierbare Messungen (s. Kapitel 1.1) zu starken Abweichungen der Elementgehalte führen [101]. Stand der Literatur ist, dass die *CF-LIBS* Methode noch nicht derart ausgereift ist, dass unbekannte Proben mit hoher Genauigkeit analysiert werden können.

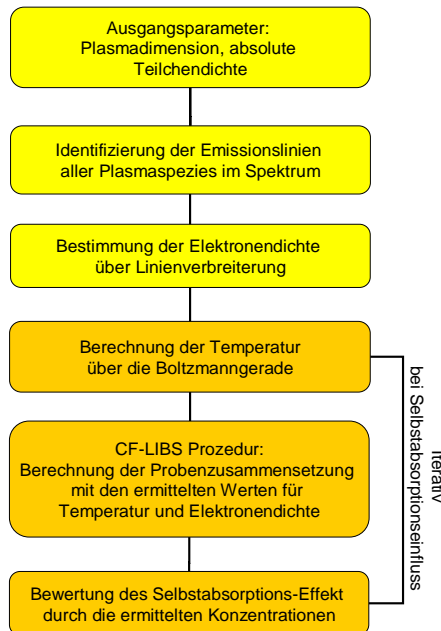


Abb. 2-7: Schematischer Ablauf der spektralen Analyse mit der *CF-LIBS* Methode [99].

Ein anderer Ansatz zur absoluten Quantifizierung mit LIBS basiert auf einem theoretischen Modell, dem *Radiative Plasma Model*, entwickelt von *Gornushkin et al.* [104, 105]. Im Unterschied zu der Vorgehensweise bei Spektrenauswertungen mit *CF-LIBS* kann ohne eine Annahme eines homogenen Plasmas die Zusammensetzung der Probe ermittelt werden. Wie schon zuvor erwähnt, zeichnen sich reale Plasmen in der Regel durch eine inhomogene Temperaturverteilung aus, die zur Selbstabsorption und Selbstumkehr von intensiven Emissionslinien führen können. Somit beschränkt sich das Modell nicht nur auf optisch dünne Plasmen, sondern kann nicht-verbreiterte Emissionslinien neben selbstinvertierten bzw. selbstabsorbierten analysieren. Zur Spektrenanalyse wird im ersten Schritt ein synthetisches Spektrum erstellt, das über die Ausgangskonditionen des Plasmas berechnet wird (Abb. 2-8). Dieses synthetische Spektrum wird dann mit dem beobachteten Spektrum verglichen.

Nachfolgend werden die Plasmabedingungen mittels eines Least-Squares-Verfahrens angeglichen. Für die Simulation werden bisher noch einige Annahmen benötigt wie LTE, eine für die Probe charakteristische, gleichbleibende Zusammensetzung des Plasmas und ein sphärisch symmetrisches Plasma. Das Spektrum eines nicht-isothermischen, nicht-wärmeleitenden gasförmigen Multikomponentenplasmas, das Ionen, Atome und Elektronen enthält, wird mithilfe von Gleichungen der Gasdynamik berechnet basierend auf dem Massen-, Moment- und Energieerhaltungssatz [102, 103]. Um den Einfluss der vom Plasma ausgehenden Strahlung auf die Energieverteilung zu berücksichtigen, werden über die Gleichung von Strahlungsübergängen Absorptionsanteile und das Planck'sche Strahlungsgesetz eingeführt. Die Absorptionskoeffizienten berechnen sich aus Plasmatemperatur und Elektronendichte. Die Temperatur ist mit anderen Plasmaparametern wie Druck und Partikeldichte über das ideale Gasgesetz verknüpft. Im Model berechnet sich die Elektronendichte aus der Saha-Gleichung (Gleichung (2.5)). Für die gesamte Energiebilanz werden auch Strahlungsverluste durch Absorption der Teilchen im Plasma (ff- und fg-Übergänge) berücksichtigt, die hauptsächlich zu Beginn der Plasmaexpansion stattfinden, wenn noch keine diskrete Strahlung emittiert wird. Neben dem erhaltenen Spektrum können Plasmaparameter orts- und zeitaufgelöst ermittelt werden. In einer aktuelleren Veröffentlichung wurde das Model auf eine LIP-Expansion in gasförmiger Umgebung übertragen, da die meisten LIBS-Publikationen sich auf Experimente in Luft bzw. gasförmiger Atmosphäre beziehen [106]. Für die Berechnungen müssen zusätzlich die Plasma- und Schockwellenexpansion experimentell ermittelt werden, um Wechselwirkungen mit dem umgebenden Gas in die Grundgleichungen beruhend auf Gasdynamik miteinzubeziehen. Bisher wurden erfolgreiche Simulationen nur für Experimente in Argonatmosphäre gezeigt [106].

Eine Gegenüberstellung der beiden Quantifizierungsmethoden ergab für die Analyse von Nebenbestandteilen und Spuren mit *CF-LIBS* und dem *Radiative Plasma Model* sehr hohe Abweichungen von den zertifizierten Werten (relative Standardabweichung von 30–250 %) [107]. Für das Matrixelement dagegen wichen die Analysenwerte um nur 4 % für *CF-LIBS* und 20 % für das *Radiative Plasma Model* von dem zertifizierten Wert ab. Diese Ergebnisse zeigen, dass beide Methoden für eine absolute Multielementquantifizierung bisher nicht geeignet sind.

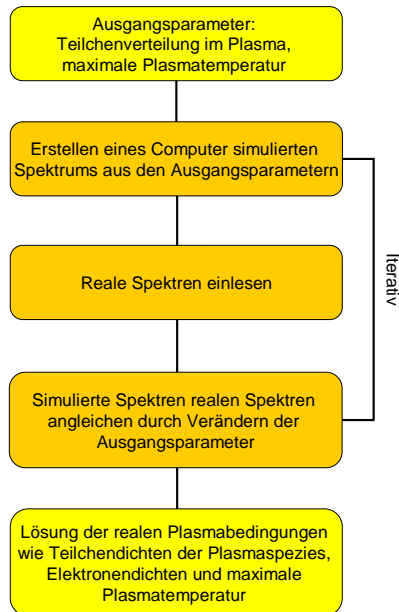


Abb. 2-8: Schematischer Ablauf der spektralen Analyse mit dem Radiative Plasma Model [104, 105].

## 2.4 Grundkomponenten des LIBS Aufbaus

Der experimentelle Aufbau für LIBS lässt sich im Wesentlichen in drei Komponenten unterteilen: Den Anregungslaser, der Messzelle und der Detektionseinheit mit der zugehörigen Auswertung und Ansteuerung. Für eine zeitaufgelöste Detektion ist eine Synchronisationseinheit, oft als Mastertrigger bezeichnet, erforderlich, um die zeitliche Verzögerung zwischen dem Laserpuls und der Detektion zu steuern. Im Folgenden werden der Aufbau und die Funktionsweisen der jeweiligen Instrumente anhand der Geräte erläutert, die speziell in dieser Arbeit verwendet wurden.

### 2.4.1 Laser

Verschiedene Laserarten, von UV-Excimer- bis zu IR-Festkörper-Lasern, werden im Bereich der laserinduzierten Plasmaspektroskopie eingesetzt [6]. Unterschiede in der Material-Laser-Wechselwirkung verursacht durch die Laserart beeinflussen die Charakteristika des resultierenden Plasmas. Laserwellenlänge, Pulsbreite, Bestrahlungsstärke und das Zeitfenster der Emissionsmessung sind Parameter, die bei der Wahl des Lasers mit Blick auf die Aufgabenstellung berücksichtigt werden müssen. Excimer-Laser zeichnen sich durch kurze

Wellenlängen aus, die charakteristisch für das aktive Medium, das jeweilige Edelgas-Halogenid, sind (ArF  $\lambda = 193$  nm, KrF  $\lambda = 248$  nm).

Die meist verwendeten Laser für LIBS sind heute die Nd:YAG-Laser, die zur Gruppe der Festkörperlaser gehören. Die Nd:YAG-Laser sind Vierniveausysteme. Der für die Laseremission verantwortliche Übergang findet nicht zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Niveau wie bei einem Drei-Niveau-Laser statt. Deshalb werden für Nd-Laser geringere Energien für eine Besetzungsumkehr benötigt. Das aktive Medium ist ein dreiwertiges Neodymkation eingebettet in einem Yttrium-Aluminium-Granatkristall ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) (das Neodymkation ersetzt etwa 1 % der Yttrium-Ionen). Durch einen Güteschalter (Q-Switch) kann eine starke Pulsleistung erreicht werden, so dass ein kurzer Laserpuls mit hoher Energiedichte entsteht.

Die fundamentale Wellenlänge des Lasers ist 1064 nm. Durch Verwendung nicht linearer optischer Kristalle können auch andere Emissionslinien entstehen. Durch Frequenzverdopplung, Verdreifachung oder Vervierfachung kann man den Laser auch mit 532 nm, 355 nm oder 266 nm nutzen. Für die Verdreifachung muss die Fundamentale mit der Verdoppelten gemischt werden. Eine Emission von 266 nm erreicht man durch Verdopplung des bei 532 nm emittierenden Lichtes.

Der Nd:YAG-Laser ist gegenüber den anderen Lasern durch seine hohe Stabilität (1–3 % Präzision bei 1064 nm) bevorzugt, welche auf den thermischen Eigenschaften des YAG-Kristalls beruhen [108].

### 2.4.2 Spektrometer

Für die Auswertung der Emissionsspektren benötigt man ein wellenlängenselektives Element. In der laserinduzierten Plasmaspektroskopie sollte dieses einerseits möglichst einen großen Wellenlängenbereich überdecken, damit die Fähigkeit zur Multielementdetektion gewährleistet ist, und andererseits eine hohe spektrale Auflösung  $\lambda/\Delta\lambda$  bieten. Bei linienreichen Spektren z. B. der Übergangsmetalle, bei denen die Linien verschiedener Elemente sich ganz oder teilweise überdecken, wird eine eindeutige Zuordnung einzelner Linien zu bestimmten Elementen erschwert. Einerseits können mit einer hohen Auflösung die meisten Linien getrennt werden, andererseits verliert das Detektorsystem auf Kosten der hohen Auflösung die Fähigkeit einen großen Spektralbereich simultan zu erfassen, so dass eine simultane Multielementdetektion weitgehend unmöglich wird.

Zwei Spektrographen, die gewöhnlich bei LIBS eingesetzt werden, sind der Czerny-Turner und der Echelle-Spektrograph [109].

Abbildung 2-9 veranschaulicht die optischen Elemente in einem Czerny-Turner-Spektrometer. Die Strahlung wird auf den Eingangsspalt fokussiert. Der Strahl weitet sich auf und trifft auf den Kollimatorspiegel. Die Fokussierung der Strahlung in die Spektrometerkammer wird so gewählt, dass die Strahlung den Kollimatorspiegel ausfüllt. Der Kollimatorspiegel kollimiert die Strahlung auf die reflektierenden Flächen eines Reflektionsgitters, das sie in die einzelnen Wellenlängen spektral zerlegt. Ein weiterer Spiegel macht die Strahlung wieder konvergent und leitet das Licht auf den Ausgangsspalt, der sich in der Fokalebene befindet. In der Brennebene werden die unerwünschten Strahlen von der Strahlung der zu messenden Wellenlänge durch den Austrittsspalt getrennt. Der untersuchte Wellenlängenbereich kann durch Drehen des Gitters variiert werden, so dass wie in Abbildung 2-9 dargestellt die Wellenlänge  $\lambda_1$  anstelle von  $\lambda_2$  auf die Mitte der Brennebene fokussiert wird und durch den Ausgangsspalt tritt.

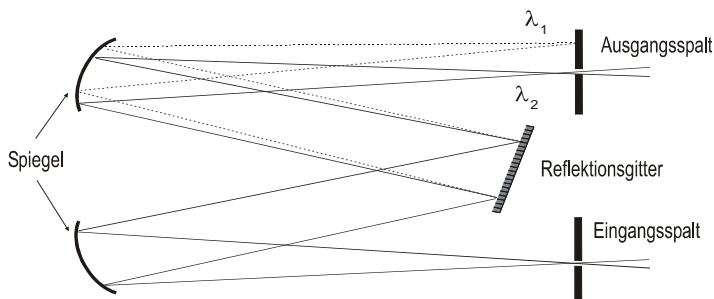


Abb. 2-9: Aufbau eines Czerny-Turner-Spektrometers.

Bei einem Reflektionsgitter (Abb. 2-10 a) erfolgt die Wellenlängendispersion durch Beugung an der reflektierenden Oberfläche der breiten Flächen der Furchen. Sein Sägezahnprofil ermöglicht Interferenzen der einzelnen jeweils an benachbarten Furchen reflektierten Strahlen 1, 2 und 3. Damit diese Interferenzen konstruktiv sind, müssen sich die Wellenlängen um ein ganzzahliges Vielfaches  $k$  (Ordnung) von der Wellenlänge des eingestrahnten Strahles unterscheiden. Die Linien werden dadurch im Spektrum intensiver.

Neben der Spektralanalyse kann mit einem Czerny-Turner-Spektrometer mit Imaging Funktion auch im Bildmodus gearbeitet werden, so dass nach räumlicher Positionierung eine orts aufgelöste Spektralanalyse durchgeführt werden kann.

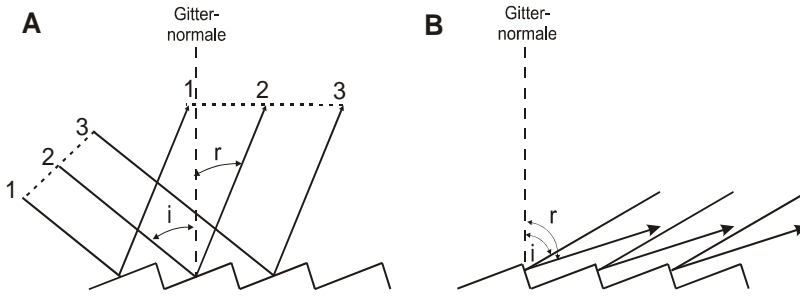


Abb. 2-10: Reflexion an a) einem Reflektions- und b) einem Echelle-Gitter.

Zur Detektion eines möglichst breiten Wellenlängenbereiches wählt man ein Echelle-Gitter (Abb. 2-10 b), das durch einen starken Beugungswinkel simultan eine hohe spektrale Auflösung erreicht. Es unterscheidet sich vom Reflektionsgitter des Czerny-Turner-Spektrographen in mehreren Punkten (Abb. 2-10, Abb. 2-11).

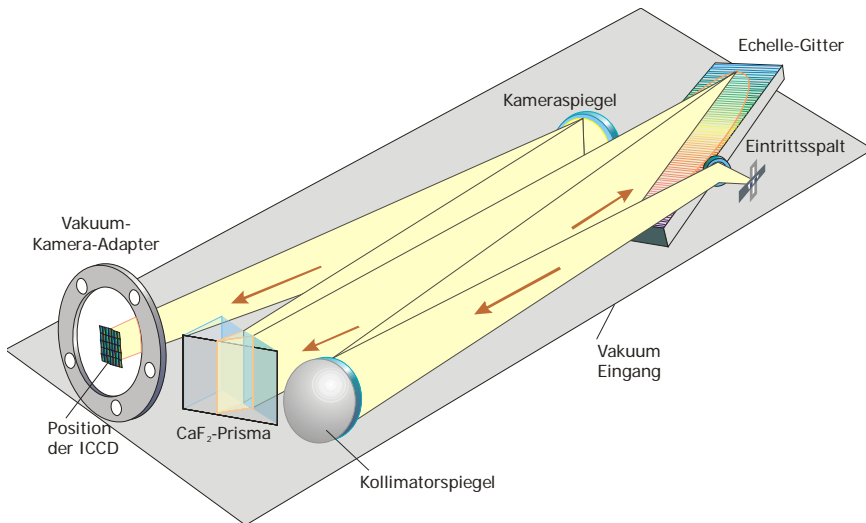


Abb. 2-11: Aufbau eines Echelle-Spektrometers geeignet für VUV-Messungen.

Die Strahlung fällt bei einem Echelle-Gitter senkrecht auf die kurzen Seiten der Gitterfurchen, so dass die Effizienz des Gitters nahezu 100 % beträgt. Als Effizienz ist hier das Verhältnis zwischen eingestrahelter Energie einer Wellenlänge und der unter dem entsprechenden Beugungswinkel reflektierten Energie gemeint. Erst durch diese Anordnung wird die Nutzung hoher Beugungsordnungen möglich. Das in jeder Ordnung beobachtete Wellenlängen-

intervall wird als freie Spektrallänge FSR bezeichnet. Das ist der Wellenlängenbereich, der frei von Überlappungen durch benachbarte Ordnungen ist, bzw. der Wellenlängenabstand der Zentralwellenlängen zweier benachbarter Ordnungen [110]. Für die Separation der Wellenlängen müssen die Ablenkwinkel  $r$  für jede Ordnung im Bereich von wenigen Grad um den Blaze-Winkel (bestimmt die Neigung der Furchen des Gitters) liegen, d. h. um den Winkel, bei dem die Reflektion 100 % beträgt. Die Wellenlänge, die maximale Intensität in einer Ordnung erzielt, entspricht der Zentralwellenlänge, die im Blaze-Winkel reflektiert wird [111]. Einschränkend ist dazu zu bemerken, dass zwar die Effizienz für die Zentralwellenlänge jeder einzelnen Ordnung sehr hoch ist, aber innerhalb einer Ordnung zu den Enden hin stark abnimmt [111, 112]. Qualitativ lässt sich die Intensitätsverteilung erklären, wenn man die reflektierende Furchenfläche eines Gitters als Spalt betrachtet. Mit einem Reflektionsgitter erhält man eine hohe Dispersion, indem der Furchenabstand klein und die Brennweite groß gewählt wird. Dagegen erreicht man diesen Effekt mit dem Echelle-Gitter durch einen großen Beugungswinkel, der die Nutzung hoher Beugungsordnungen gewährleistet. Durch die Abbildung vieler Ordnungen wird das Spektrum unübersichtlich, da sich die einzelnen Ordnungen überlappen. Die Trennung der einzelnen Ordnungen wird durch eine orthogonale Querdispersion erreicht, z. B. mit einem Prisma, das symmetrisch durchstrahlt wird (Abb. 2-12). Die Dispersion ist wellenlängenabhängig und damit für jede Ordnung verschieden. So entsteht ein zweidimensionales Spektrum.

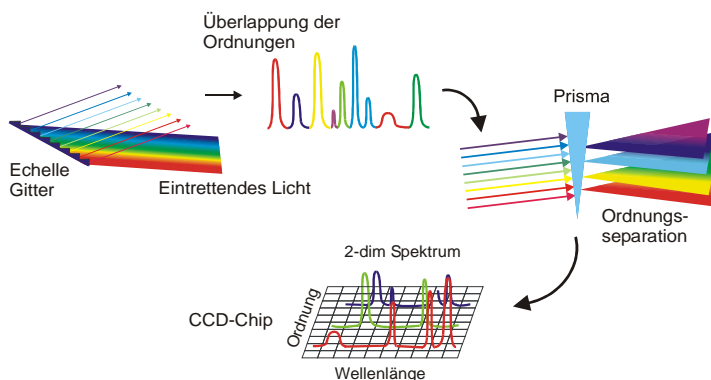


Abb. 2-12: Funktionsweise eines Echelle-Spektrographen.

### 2.4.3 Detektor

Zur Detektion eignet sich für ein Czerny-Turner-Monochromator ein Photomultiplier (PMT) besonders gut, bestehend aus einer Photokathode, Dynoden (Elektroden) und einer Anode [109]. Bei Strahlungseinwirkung auf die Kathode sendet diese Elektronen aus. Durch Anlegen verschiedener Spannungen an den Dynoden werden die Elektronen jeweils weitergeleitet. Bei jedem Auftreffen eines Elektrons auf einer Dynode resultiert eine Vervielfachung der Elektronen, die sich am Ende an der Anode sammeln. In dieser Arbeit wurde allerdings nur mit Chip-basierten Detektoren CCDs, charge coupled devices, (Abb. 2-14 b) oder ICCDs, intensified charge coupled devices, (Abb. 2-14 a) gearbeitet [113, 114]. In Kombination mit einem Czerny-Turner-Spektrometer kann im Vergleich zur Ankopplung an einen PMT ein kleiner Wellenlängenbereich ausgelesen werden.

CCD und ICCD-Detektoren eignen sich besonders für zweidimensionale Detektionen, die zur Auswertung eines Echelle-Spektrums benötigt werden. CCDs bestehen aus einer zweidimensional geformten Anordnung von Halbleiter Kondensatoren (Pixel) auf einem Silizium-Chip (n-p-dotierte Siliziumplättchen) (Abb. 2-14 b). Die verwendeten Chips sind mit unterschiedlicher Auflösung erhältlich, z. B. mit  $512 \times 512$  oder  $1024 \times 1024$  Pixelgröße. Die Kondensatoren bilden sich aus Elektroden und einer Siliziumdioxidschicht, die sich als Isolator zwischen Chip und Elektroden befindet. Wird eine Spannung an die Kondensatoren angelegt, entstehen Potentialtöpfe. Während der Belichtung werden Elektronen über den photoelektrischen Effekt durch die auftreffenden Photonen aus dem Halbleitermaterial herausgelöst. Die Elektronen sammeln sich in den Potentialtöpfen der Kondensatoren. Zum Auslesen der Signale werden die Ladungen in den Pixeln durch Verändern der Potentiale Zeile für Zeile an den Bildrand geschoben. Da jeder Kondensator eine definierte Position auf dem Chip hat und die zuvor zweidimensional separierte Strahlung den Chip beleuchtet, können in Form von elementspezifischen Signalen Emissionen einer bestimmten Wellenlänge charakterisiert werden (Abb. 2-13).



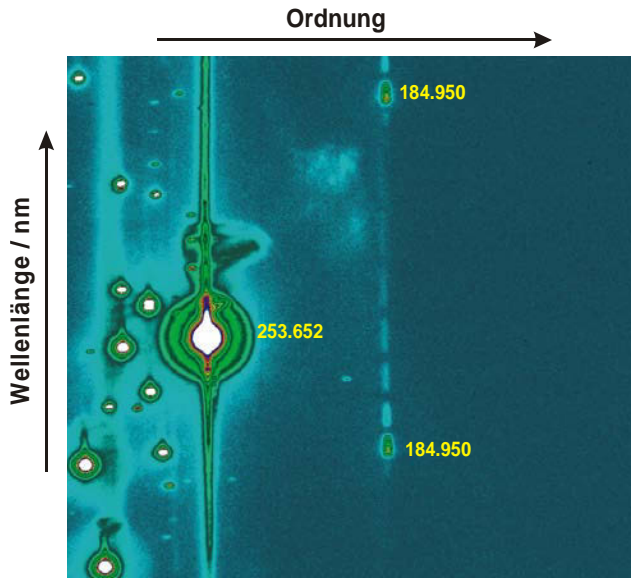


Abb. 2-13: Zweidimensionales Spektrum einer Hg-Kalibrationslampe detektiert mit einem Echelle-System.

Mit Verwendung eines zusätzlich vorgeschalteten Intensifiers (ICCD) kann man die Bestrahlungsstärke für mehr Effektivität erhöhen. Im Intensifier werden bei Lichteinfall zunächst die Photonen durch eine Photokathode in Elektronen umgewandelt (Abb. 2-14 a). Durch Anlegen eines elektrischen Feldes gelangen diese von dort aus zu einem Elektronenvervielfacher (Vielkanalplatte, MCP). In den ca.  $8\ \mu\text{m}$  engen Kanälen der MCP werden die Elektronen durch häufige Kollisionen mit den Wänden vervielfacht. Am Ende angelangt treffen die Elektronen auf einen Phosphorschirm, an welchem sie wieder in Photonen umgewandelt werden. Durch ein faseroptisches Bündel werden sie zum Chip geleitet. Die engen Kanäle der Fasern gewährleisten eine hohe Ortsauflösung durch verminderte Streuung. Mit dem Intensifier erhält man pro Photoelektron ca. 100 Photonen. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Belichtungszeit der ICCD kontrolliert werden kann, indem die Photokathode in einem bestimmten Zeitraum nach dem Laserpuls geöffnet („Delay“) und geschlossen wird, somit können Störsignale von den zu messenden Emissionen, welche erst zu späterem Zeitpunkt aufgrund unterschiedlicher Anregungsenergien entstehen, separiert werden. Das Messzeitfenster wird als „Gate Delay“ bezeichnet.

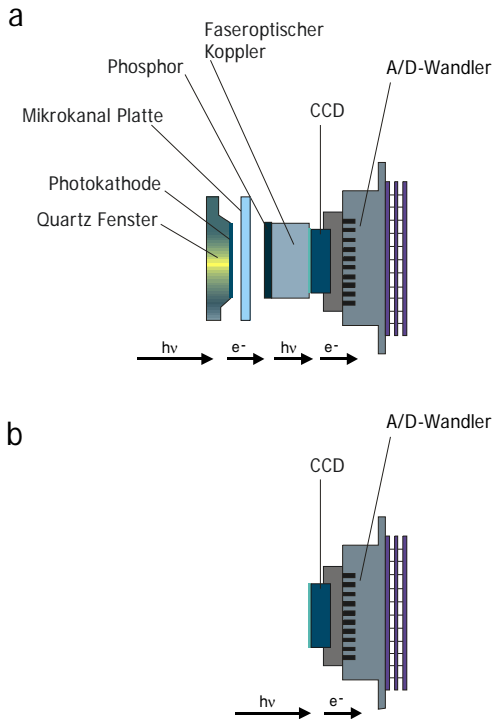


Abb. 2-14: Schematischer Aufbau einer a) intensivierten CCD und b) nicht-intensivierten CCD.

Ein Problem, das schneller bei der Verwendung von Intensifiern auftreten kann, ist verstärktes „Blooming“. In Abbildung 2-13 verursacht die Hg-Emissionslinie bei 253.65 nm dieses Phänomen. Blooming bedeutet, dass ein Pixel bei zu starker Bestrahlung überlaufen kann und benachbarte Pixel die überschüssigen Photonen auffangen, wodurch Signale an falschen Positionen entstehen oder Signaltrennungen von benachbarten Signalen verloren gehen. Dieses Verhalten tritt aus diesem Grunde häufig bei Hauptelementen auf, wenn hohe Bestrahlungsstärken und lange Belichtungszeiten verwendet werden.

## 3 Evaluierung von zwei unterschiedlichen Detektoren

### 3.1 Einleitung

In der Literatur werden bislang für Applikationen im Bereich der laserinduzierten Plasmaspektroskopie unterschiedliche Instrumentierungen verwendet, da bisher noch kein Aufbau gefunden wurde, der für alle Applikationen zu optimalen Ergebnissen führt. Die unspezifischen Emissionen zu Beginn der Plasmaexpansion führen dazu, dass zeitaufgelöste Detektoren wie intensivierete CCDs eingesetzt werden müssen, um die hohe Hintergrundstrahlung in den ersten hundert Nanosekunden von den charakteristischen Emissionen separieren zu können. Untersuchungen von *Carranza et al.* [115], *Sabsabi et al.* [116] und *Semerok et al.* [117] beschreiben, dass eine zeitlich integrierte Beobachtung gegenüber einer nicht zeitlich kontrollierten Messung in 10–100-fach höheren Signalempfindlichkeiten resultiert. Die bisher beschriebenen Vergleiche basieren zum großen Teil auf unterschiedlichen Spektrometer-Detektor-Kombinationen, wie die Gegenüberstellung eines Czerny-Turner-Spektrometers gekoppelt an einer ICCD und eines miniaturisierten, monolithischen Spektrometers mit einer CCD [115, 116]. Allerdings können die verschiedenen Eigenschaften der Detektionssysteme, wie der Durchsatz, nicht miteinander verglichen werden. *Bulatov et al.* [118] konnte mit einer gewöhnlichen CCD eine zeitlich integrierte Beobachtung demonstrieren. Die Ergebnisse basieren allerdings auf unterschiedlichen optischen Aufbauten. Mit der CCD konnte durch eine geometrisch selektive Beobachtung des Plasmas das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert werden, indem die unspezifischen Emissionen oberhalb des heißen Plasmazentrums durch Positionieren der Faser, die die Strahlung zum Spektrometer übertrug, nicht detektiert wurden. Mit der ICCD wurde dagegen das Plasma koaxial betrachtet. Da sowohl die verwendeten instrumentellen Aufbauten in der optischen Lichtübertragung zum Spektrometer als auch die Effizienz der Detektoren nicht gleichwertig verglichen werden konnten, stellen folglich die bisherigen Detektor Gegenüberstellungen eher ein Vergleich spektroskopischer Systeme dar.

In LIBS Applikationen spielt neben der Zeitauflösung von Messungen der dynamische Bereich eines Detektors eine wichtige Rolle. Ein grosser dynamischer Bereich ermöglicht die gleichzeitige Detektion von Spuren neben Hauptbestandteilen. Sowohl bei einer CCD als auch bei einer ICCD definiert sich der dynamische Bereich durch die Kapazität der Pixel des CCD-Chips. Folglich ist der dynamische Bereich einer ICCD gegenüber einer CCD eingeschränkt, da der CCD-Chip einer ICCD einer grösseren Lichtmenge aufgrund der

Photonenvervielfachung in der MCP ausgesetzt ist (s. Kapitel 3.2.1). Der durch Photonenvervielfachung verursachte Signalanstieg der ICCD verhält sich nicht-linear gegenüber dem Signal einer CCD. Aufgrund ihrer höheren Quanteneffizienz und eines niedrigeren Gesamttrauschens erlauben CCD-Messungen prinzipiell ein größeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) als ICCD-Messungen [113, 119]. Der Einsatz von ICCDs wird allerdings bevorzugt bei der Detektion von Signalen in Gegenwart von starker Hintergrundstrahlung durch die Möglichkeit zeitaufgelöster Messungen. Neben der geringeren Effizienz und des höheren Gesamttrauschens hat die ICCD auch noch weitere Nachteile wie, dass sie wesentlich kostspieliger und weniger robust gegenüber der CCD ist. Deshalb wäre ein Ersatz von ICCD-Detektoren in vielen LIBS-Applikationen durch CCD-Kameras vorteilhaft.

Ziel der Untersuchung ist durch einen Vergleich zwischen einer ICCD und einer gleichwertigen CCD, die mit einem mechanischen Chopper zur Separation der intensiven Hintergrundstrahlung zu Beginn des Plasmas ausgestattet ist, das Potenzial der zwei Detektor-Systeme bezogen auf LIBS-Applikationen zu charakterisieren. Um identische optische und instrumentelle Bedingungen zu schaffen, wurden die Messungen an einem Aufbau bestehend aus einem Echelle-Spektrometer durchgeführt. Durch die zweidimensionale Strahlungsdispersion des Echelle-Spektrometers entsprechen CCD-Kameras mit einem großen dynamischen Bereich eine geeignete Ergänzung zum Spektrometer. Die experimentellen Ergebnisse wurden ergänzend durch Simulationen mit dem *Radiative Plasma Model* (Kapitel 2.3) validiert. Die Simulationen konzentrieren sich hauptsächlich auf das Signal-zu-Rausch-Verhalten in den Spektren der beiden unterschiedlichen Detektor-typen.

## 3.2 Experimenteller Teil

### 3.2.1 Gegenüberstellung von Signal und Rauschen eines ICCD- und CCD-Detektors

Der generelle Unterschied zwischen einer ICCD- und einer CCD-Kamera ist der Intensifier, der in der ICCD dafür sorgt, dass die Signale verstärkt werden. Abbildung 2-14 zeigt eine vereinfachte Darstellung einer ICCD (Abb. 2-14 a) und einer CCD (Abb. 2-14 b). Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweisen einer ICCD und einer CCD, des Designs und der Signalumwandlung gibt [113, 119, 120].

Aus der Abbildung 2-14 a folgt vereinfacht für die Umwandlung der auf die ICCD einfallenden Strahlung in elektrische Signale

$$S = S_{ph} \cdot Q_{PC} \cdot t \cdot G \cdot T_p \cdot Q_{CCD} \quad (3.1)$$

S ist das ICCD Signal (Photoelektronen),  $S_{ph}$  (Photonen/s) der durchschnittliche auf die Photokathode auftreffende Photonenstrom,  $Q_{PC}$  (Photoelektronen/Photon) die Quanteneffizienz der Photokathode,  $t$  (s) die Signal Integrationszeit,  $G$  die Verstärkung des Elektronenvervielfachers (Mikrokanal Platte, MCP),  $T_p$  (Photonen/Photoelektron) die Effizienz der Umwandlung der Elektronen in Photonen durch den Phosphorschirm und die optische Kopplung zum Chip (z. B. Faserbündel) und  $Q_{CCD}$  (Photoelektronen/Photon) die Quanteneffizienz des CCD-Chips. Die modernen Kameras konvertieren typischerweise zehn Elektronen zu einem count [119]. Für den CCD-Detektor vereinfacht sich Gleichung (3.1) zu (vgl. Abb. 2-14 b)

$$S = S_{ph} \cdot t \cdot Q_{CCD} \quad (3.2)$$

Die totale Detektorempfindlichkeit wird über das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) charakterisiert. Das SNR berechnet sich dann aus den Gleichungen (3.1) bzw. (3.2) und dem Gesamttrauschens  $N_T$  (Photoelektronen), dass sich folgendermaßen zusammensetzt

$$N_T = \sqrt{N_R^2 + N_D^2 + N_{EBI}^2 + N_{ph}^2} \quad (3.3)$$

wobei  $N_R$  das Ausleserauschen (readout noise),  $N_D$  das Dunkelstromrauschen (dark current noise),  $N_{ph}$  das Photonenrauschen und das MCP-Rauschen und  $N_{EBI}$  das Dunkelstromrauschen der Photokathode (equivalent background illumination) definiert. Da das Ausleserauschen aus thermischem Rauschen durch zufällige molekulare Bewegungen in der CCD und dem Intensifier resultiert, kann dieses reduziert werden, indem die Kamera bei niedrigen Temperaturen arbeitet. Dasselbe gilt auch für das Dunkelstromrauschen, welches aus thermisch generierten Elektronen folgt und sich mit der Dauer der Belichtung verstärkt. Das Dunkelstromrauschen der Photokathode kann bei kurzer Belichtungszeit vernachlässigt werden, da die Photokathode nur sehr kurz aktiviert ist. Das zufällige zeitliche Auftreffen der Photonen am Detektor charakterisiert das Photonenrauschen. Bei der ICCD vergrößert sich das Rauschen zusätzlich an der MCP durch die willkürliche Verteilung der bei der

Vervielfachung neu produzierten Elektronen. Für die CCD entfällt  $N_{\text{EBI}}$ ;  $N_{\text{ph}}$  hat keinen Anteil vom Rauschen der MCP.

Aufgrund der hohen Qualität moderner Detektoren (vgl. Tabelle 3-1), der kurzen Belichtungszeiten ( $\mu\text{s}$ – $\text{ms}$ ) für LIBS und der intensiven Strahlung, die ein laserinduziertes Plasma erzeugt, stellt das Photonenrauschen die Hauptquelle des gesamten Rauschens dar. Die anderen Terme für beide Detektoren können vernachlässigt werden. Trotz der längeren Belichtungszeiten der CCD verglichen zur ICCD gleichen sich die vernachlässigbar kleinen Werte des temperaturabhängigen Dunkelstromrauschens für beide Detektoren, da die CCD ( $-60^\circ\text{C}$ ) stärker gekühlt werden kann als die ICCD ( $-20^\circ\text{C}$ ). Weitere Kriterien zur Vernachlässigung des zusätzlichen Rauschens gegenüber dem Photonenrauschen sind in [120] adressiert. Aus Gleichung (3.3) folgt

$$N_T = N_{\text{ph}} \quad (3.4)$$

Allgemein lässt sich das Photonenrauschen über die Bose-Einstein-Verteilung beschreiben

$$\sigma^2 = \langle m \rangle \left[ \frac{\exp(h\nu/(kT))}{\exp(h\nu/(kT)) - 1} \right] \quad (3.5)$$

mit  $\sigma^2$  der Varianz des Rauschens,  $h\nu$  der Energie der Photonen,  $kT$  der thermischen Plasmaenergie und  $\langle m \rangle$  der durchschnittlichen Anzahl der Photonen per Zeit- und Flächeneinheit. Im UV-vis-Bereich und bei Temperaturen von  $h\nu \gg kT$  vereinfacht sich die Gleichung (3.5) zu der Poisson-Verteilung,  $\sigma^2 = \langle m \rangle$ .

#### 3.2.2 Simulation von Spektren beider Detektoren

Um die Empfindlichkeit beider Detektoren vergleichen zu können, wurden die simulierten Spektren basierend auf der Dominanz des Photonenrauschens mit Poisson-Rauschen überlagert. Im Falle der ICCD wurden die Spektren über ein für die Messungen optimales Zeitfenster, Gate Delay, integriert, wohingegen für die CCD die Integration über die gesamte Lebenszeit des Plasmas durchgeführt wurde. Das Gate-Delay wurde so gewählt, dass die unspezifische Strahlung, die zu Beginn der Plasmaevolution emittiert, nicht berücksichtigt wurde.

Zur Simulation wurden folgende Ausgangsparameter eines Plasmas nach Plasmazündung zu dem Zeitpunkt verwendet, an dem keine Wechselwirkungen mehr mit dem Laserpuls stattfinden und das Plasma sich thermisch stabilisiert hat: Ein anfänglicher

Plasmaradius von 15 mm, eine Expansionsgeschwindigkeit von  $2.5 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ , eine anfängliche Plasmatemperatur von 30000 K und eine Anfangsteilchendichte von  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Die Spektren wurden für den Beobachtungsraumwinkel berechnet, der den zentralen Kern des Plasmas erfasst. Die Ausgangsverteilungen der Plasmatemperatur und der Teilchendichte haben parabolischen Charakter [104]. Die Spektren wurden in 5 ns Schritten erstellt, was 600 Zeitabschnitten bei einer errechneten gesamten Plasmaexpansion von 3  $\mu\text{s}$  entspricht.

Für die theoretischen Spektren wurde ein ins Vakuum expandierendes laserinduziertes Plasma von Aluminiumproben gewählt, welche mit Silizium im Konzentrationsbereich von 0.00025–5 % dotiert waren. Die Plasmaemissionen wurden für den spektralen Bereich von 287–290 nm bestimmt. In diesem Bereich ist auch die intensive Si(I) 288.16 nm Linie lokalisiert. Abbildung 3-1 zeigt beispielsweise ein berechnetes spektrales Fragment in dem Bereich um 288 nm mit der zeitlichen Entwicklung der Siliziumlinie. In den ersten 500 ns ist das Spektrum noch überwiegend von Kontinuumstrahlung dominiert. Die Emissionslinie hebt sich erst nach 500 ns von dem Hintergrund ab und verliert ungefähr ab 2  $\mu\text{s}$  langsam ihre Intensität, bis sie bei ca. 3  $\mu\text{s}$  abgeklungen ist. Folglich existiert zwischen dem Anstieg und dem Abklingen des Emissionssignals ein zeitlich optimales spektrales Messfenster, das dem größten Signal-zu-Rausch-Verhältnis entspricht.

Die Simulationen beziehen sich im Gegensatz zu den experimentellen Spektren auf ein im Vakuum induziertes Plasma einer binären Probe anstatt auf ein atmosphärisches Multielement-Plasma. Trotz der unterschiedlichen Ausgangsbedingungen eignen sich die Simulationen zum Verständnis der experimentellen Ergebnisse, da der Vergleich der Detektoren sich auf einen transienten Moment bezieht – der Plasmaexpansion im Vakuum bzw. in Atmosphäre. Die unterschiedlichen Expansionsbedingungen verursachen letztendlich nur, dass die Plasmen unterschiedlich schnell expandieren; ein Vakuumplasma typischerweise innerhalb von einigen wenigen Mikrosekunden und ein Atmosphärenplasma innerhalb von einigen zehn Mikrosekunden.

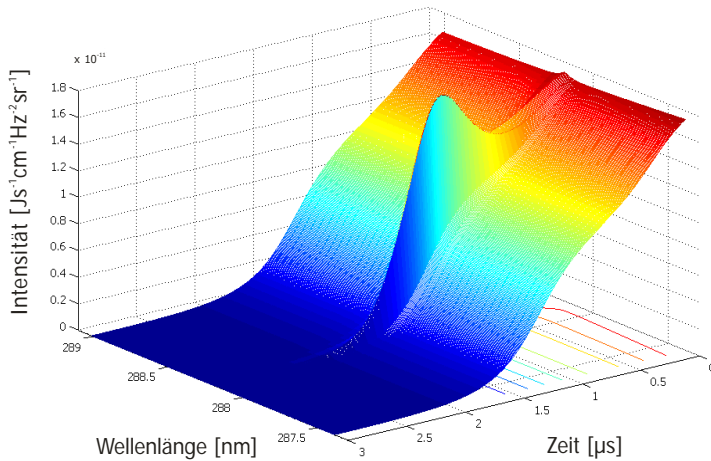


Abb. 3-1: Zeitliche Entwicklung einer Emissionslinie (Si(I) 288.16 nm) in einem Ausschnitt eines Plasmaspektrums. Ausgangsbedingungen für die Berechnung:  $T = 30000 \text{ K}$ ,  $n_{Al} = 4.995 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_{Si} = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

#### 3.2.3 Aufbau

Zur Gewährleistung eines direkten Vergleichs der beiden Detektor-Typen fanden die Messungen an demselben Aufbau statt (Abb. 3-2). Mit einer Konvexlinse ( $f = 80 \text{ mm}$ ) wurde ein gepulster, vervierfachter Nd:YAG-Laser (60 mJ maximale Pulsenergie bei 266 nm; Surelite II, Continuum) mit einer Repetitionsrate von 10 Hz und einer Pulsbreite von 6 ns auf die Probe zu einem 0.2 mm Brennfleck fokussiert. Daraus ergab sich eine Bestrahlungsdichte von  $\sim 22 \text{ GW cm}^{-2}$ . Die Laserenergie konnte während der Messungen überprüft werden durch ein Leistungsmessgerät, das hinter einer 90°-Prisma-Umlenkung des Laserstrahls angebracht wurde. Der einfallende Laserstrahl traf in einem Winkel von 8° zur Normalen der Probenoberfläche versetzt die Probe (Abb. 3-2). Diese befand sich auf einem xyz-Probenhalter innerhalb der Ablationskammer, welche den Probenraum vom Spektrometer separiert. Die Plasmaemission wurde über einen klappbaren, toroidalen Spiegel ( $f = 110 \text{ mm}$ ) von oben detektiert und über einen weiteren Spiegel in das Echelle-Spektrometer (ARYELLE; LTB Lasertechnik Berlin GmbH, Deutschland) reflektiert. Die für den UV-Bereich beschichteten Al/SiO<sub>2</sub>-Spiegel formten eine 1:1-Plasmaabbildung auf dem Eingangsspalt des Spektrometers. Das ARYELLE hat einen Fokus von 400 mm mit einer numerischen Apertur von  $f/10$ . Über einen breiten Wellenlängenbereich von 275 bis 780 nm ergibt sich eine durchschnittliche spektrale Auflösung von  $R = 10000$ .



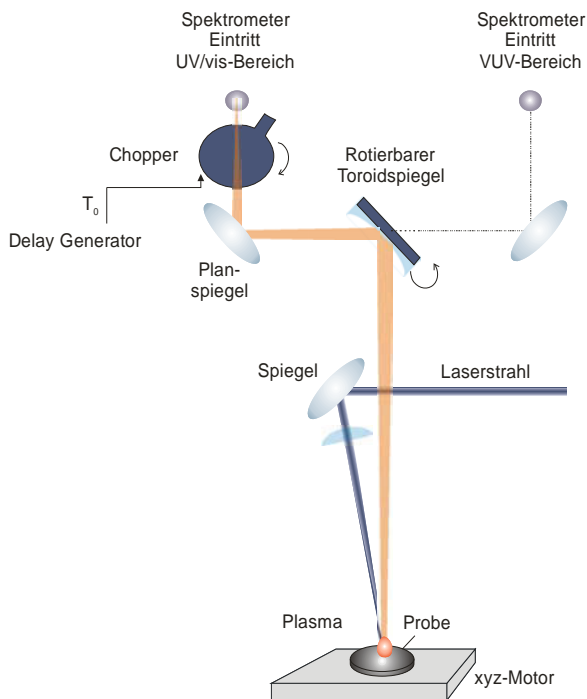


Abb. 3-2: Optischer Aufbau vor dem ARYELLE-Spektrometer.

Zwei Detektoren, eine ICCD (DH734-18H-83) und eine CCD (DV434-BU2) der Firma Andor Technology (UK), wurden hintereinander an das Spektrometer angekoppelt (Tabelle 3-1). Beide Detektoren besitzen eine effektive Fläche von  $13.3 \times 13.3 \text{ mm}^2$ , wobei in der ICCD eine 1:1-Abbildung von dem 18 mm runden Intensifier durch einen faseroptischen Taper zum Chip gewährleistet wird. Dadurch konnte ein direkter Vergleich nicht durch unterschiedliche Geometrien beeinflusst werden. Weitere Charakteristika sind in der Tabelle 3-1 aufgelistet.

Die Kameras wurden nacheinander an dasselbe Echelle-Spektrometer gekoppelt, so dass unter vergleichbaren optischen Bedingungen gemessen wurde. In dem CCD-System separiert ein mechanischer Chopper, der sich vor dem Spektrometer-Eingangsspalt befindet, die Atom- und Ionenemissionen von der unspezifischen Kontinuumsstrahlung am Anfang einer Plasmaexpansion. Für die zeitlich abstimmbare ICCD hat dieser keine Funktion. Allgemein resultiert aus der optischen Ankopplung der MCP und des CCD-Chips durch das Faserbündel im Intensifier eine geringere Ortsauflösung für die ICCD verglichen zur CCD, was gleichzeitig bei schmalem Eintrittsspalt zu einer reduzierten spektralen Auflösung führen kann (vgl. Abb. 2-14). Um eine ähnliche spektrale Auflösung für beide Systeme zu

gewährleisten, wurde durch die Wahl eines 50 µm großen Eintrittsspalt des Echelle-Spektrometers eine Spalt-limitierte spektrale Auflösung von  $R = 10000$  eingestellt.

Tab. 3-1: Technische Daten der verwendeten Detektoren.

Parameter	ICCD	CCD
Chip-Grösse	1024 × 1024 Pixel	1024 × 1024 Pixel
Pixel-Grösse	13 µm × 13 µm	13 µm × 13 µm
Effektive Quanteneffizienz der Photokathode	0.095	-
Quanteneffizienz des CCD-Chips	0.57	0.57
Peak-Quanteneffizienz	0.27	0.75
Gain	28 counts/Photon (125)	-
Ausleserauschen	7.28 Photonen/Pixel	8.5 Photonen/Pixel
Dunkelstrom Signal	0.2 Photonen/s/Pixel	0.002 Photonen/s/Pixel
Dunkelstromrauschen	0.000123 Photonen/Pixel/s	-

Zur zeitlichen Abstimmung des Choppers mit der Plasmazündung triggert die Elektronik des Choppers die Laser-Blitzlampe, den Q-Switch und den Detektor ( $t = 0$  s). Der Chopper weist eine minimale Anstiegszeit von 200 ns auf. Die Verzögerungszeit der CCD kontrolliert durch den Chopper kann durch die Unsicherheit des Signals bei Chopperaktivierung (mechanischer Jitter) nur mit einer Genauigkeit von  $\pm 100$  ns angegeben werden. Die ICCD wird mittels eines Signals einer Photodiode, die den einfallenden Laserstrahl registriert, aktiviert ( $t = 0$  s).

#### 3.2.4 Proben und Spektrenauswertung

Zur Erstellung von Kalibrierkurven und daraus resultierenden Nachweisgrenzen wurden die Elemente Nickel, Molybdän, Kupfer, Chrom, Vanadium, Mangan und Silizium in neun niedrig legierten Stahlproben (SS 401/1–SS 405/1 SS 406–SS 409, Bureau of Analysed Samples, Ltd., UK) analysiert.

Die Spektrenauswertung erfolgte mittels Matlab 7.2. In den theoretischen Spektren wurde der aus der Kontinuumstrahlung resultierende Hintergrund über ein Polynom zweiter Ordnung angenähert und von dem gesamten Spektrum subtrahiert, so dass die Emissionslinien von

dem Hintergrund separiert wurden (Abb. 3-3 a). In den experimentellen Spektren wurde der Hintergrund über eine lineare Funktion, die zwei Minima rechts und links von einer Emissionslinie kennzeichnet, angenähert und subtrahiert (Abb. 3-3 b). Die verwendeten Integrale einer Emissionslinie definieren sich durch die Grenzen  $\pm 1.4$  FWHM (full width at half maximum) wie in [86, 120] beschrieben. Wenn nicht anders beschrieben wurde die Spektrenauswertung in den folgenden Kapiteln auf diese Weise durchgeführt.

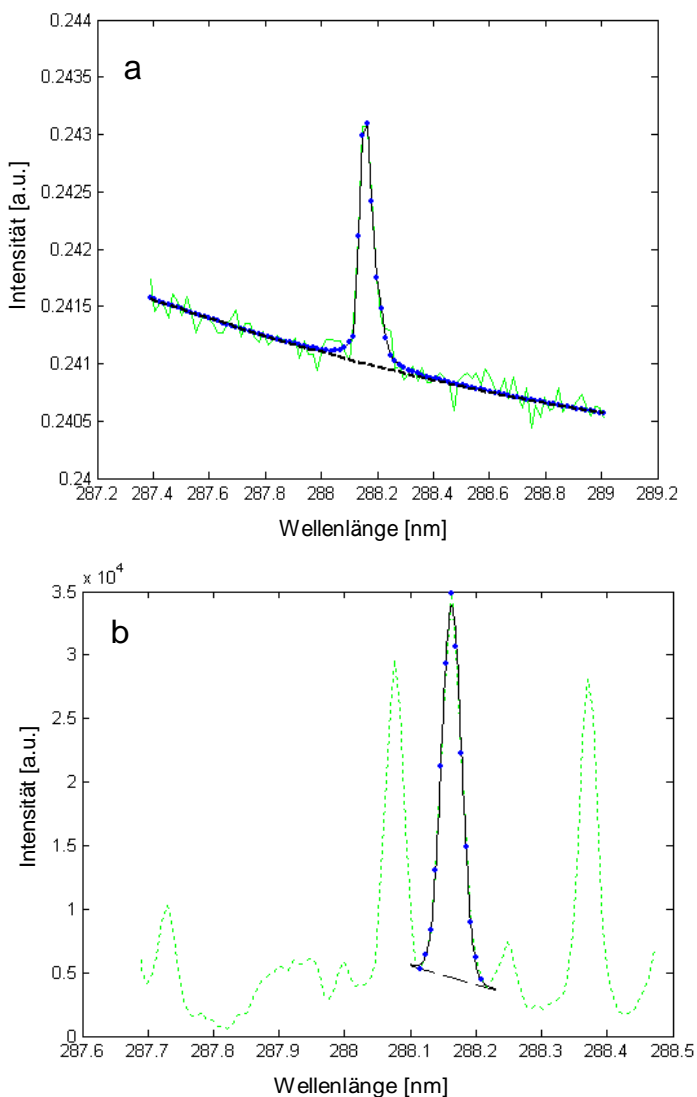


Abb. 3-3: a) Fragment eines theoretischen Spektrums überlagert von Poisson-Rauschen. Die Si(I) 288.16 nm Emissionslinie wurde über eine Voigt-Funktion und die Grundlinie über ein Polynom zweiten Grades geglättet.

In den theoretischen Spektren lassen sich die Linienformen mithilfe der Voigt-Funktion (Abb. 3-3 a) beschreiben, wohingegen in den experimentellen Spektren die Gauss-Funktion eine geeignetere Näherung darstellt (Abb. 3-3 b), da hier die Linien zusätzlich zu einer Verbreiterung durch den Doppler- und Starkeffekt auch durch den Eingangsspalt instrumentell verbreitert sind.

Das spektrale Rauschen wurde sowohl für die experimentellen als auch für die theoretischen Spektren über die Fluktuationen eines Hintergrundbereiches integriert, der sich nahe der zu analysierenden Emissionslinie befindet und keine charakteristischen Emissionslinien aufweist. Das Rauschen wird über die Integration dieses Bereiches mit demselben spektralen und zeitlichen Fenster wie die zu analysierende Emissionslinie ermittelt. Die Nachweisgrenzen (Limit of detection, LOD) wurden über  $c_{\text{LOD}} = 3\sigma_{\text{Bkg}}/m$  berechnet, wobei  $\sigma_{\text{Bkg}}$  die Standardabweichung des Hintergrundsignals und  $m$  die Steigung des linearen Bereichs der Kalibrierkurve beschreibt [29]. Deshalb wurde für die lineare Regression zur Bestimmung der Nachweisgrenze nur der Bereich niedriger Konzentrationen verwendet, bei welchen noch keine Selbstabsorption auftreten kann. Die experimentell erhaltenen Kalibriergeraden wurden durch den Nullpunkt extrapoliert.

## 3.3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.3.1 Optimierung der Detektionszeiten

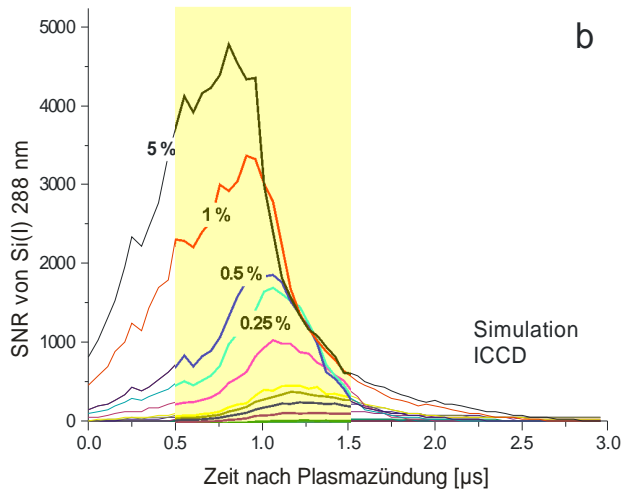
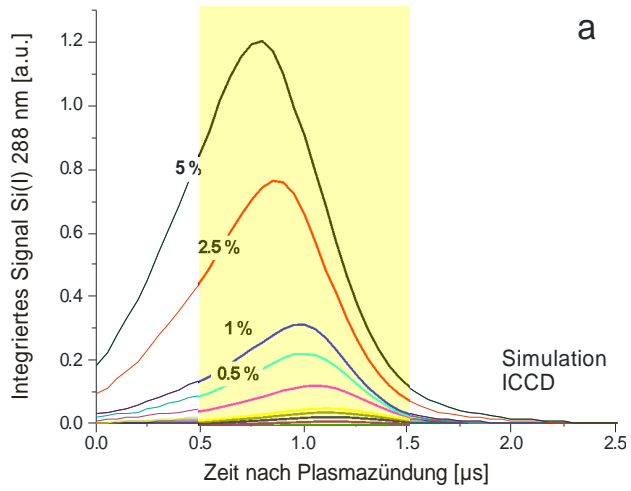
Die experimentellen Ergebnisse der Vergleichsmessungen wurden mit simulierten Spektren verglichen. Mit einer zeitlich verzögerbaren CCD z. B. durch einen mechanischen Chopper, kann das SNR im Vergleich zur ICCD vergleichbare Werte annehmen. Aus Gleichung (3.1) folgt zusätzlich, dass eine hohe Verstärkung ( $G$ ) der ICCD nicht automatisch ein hohes SNR begünstigt, da das Photonenrauschen im selben Maße von der MCP erhöht wird wie das optische Signal. Deshalb kann mit einer CCD, die eine höhere gesamte Quanteneffizienz aufweist (0.6–0.9), ein besseres SNR erreicht werden als mit einer ICCD.

Für ein maximales SNR muss das optimale Zeitfenster für die Messungen gefunden werden. Zur zeitlichen Optimierung bei der ICCD wird ein kleines Zeitfenster entlang der Zeitachse der Plasmaemissionen verschoben und Spektren für die jeweilige Verzögerungszeit (Delay) nach der Plasmazündung detektiert [86, 121, 122]. Ein zeitlich nicht-integrierbarer Detektor wie die CCD-Kamera, ausgestattet mit einem mechanischen Chopper, kann zeitlich optimiert werden, indem die Öffnung des Choppers verzögert wird. Das

optimale Zeitfenster wird neben der Elementkonzentration (Abb. 3-4) vor allem durch das zeitliche Verhalten der Emissionslinien für die Analyse beeinflusst.

Abbildung 3-4 a-d zeigt die Zeitoptimierung der Emissionslinie Si(I) 288.16 nm mit den integralen Intensitäten und den dazugehörigen SNRs aufgetragen gegen die Verzögerungszeit. Für den theoretischen ICCD-Detektor wird das optimale Zeitfenster bestimmt, indem ein 50 ns Zeitfenster über eine Plasmalebenszeit von 3  $\mu\text{s}$  mit 50 ns Schritten bewegt wird. Für die Simulationen wird von einer Verstärkung G von 100 (siehe Tabelle 3-1) der Mikrokanalplatte (MCP) ausgegangen. Für die theoretische ICCD verschieben sich die Maxima der Signale und des SNR mit zunehmender Si-Konzentration zu kurzen Delayzeiten (Abb. 3-4 a und b). Aus Abbildung 3-4 folgend wurde ein Zeitfenster von 0.5–1.5  $\mu\text{s}$  für die Simulationen gewählt (schraffierter Bereich in Abb. 3-4 a und b), welches ein optimales SNR für alle untersuchten Konzentrationen umschließt. Abb. 3-4 c, d stellt die zeitliche Optimierung für einen theoretischen CCD-Detektor mit Chopper dar. Für die Simulationen wurde die Startzeit der spektralen Integration in 50 ns Schritten über ein Zeitfenster von 0–2.95  $\mu\text{s}$  verschoben, wobei das Signal jeweils über das übrige Zeitintervall integriert wurde. 2.95  $\mu\text{s}$  entspricht der gesamten Lebenszeit des simulierten Plasmas. Verglichen zur ICCD (Abb. 3-4 a) besitzt die Kurve der integrierten Signale aufgetragen gegen die Verzögerungszeit kein Maximum (Abb. 3-4 c). Die SNR dagegen erreichen einen maximalen Wert (Abb. 3-4 d). Aus Abbildung 3-4 wurde für die theoretische CCD eine optimale Integrationszeit ab 0.5  $\mu\text{s}$  gefunden (schraffierter Bereich in Abb. 3-4 c, d).

Abbildung 3-5 a, b zeigt die Ergebnisse der experimentellen Optimierung von Verzögerungs- und Integrationszeit für die Emissionslinie Si(I) 288.16 nm gemessen mit einem ICCD/Echellesystem. Für die ICCD-Messungen wurde eine mittlere relative Verstärkung von 125 gewählt, welche ein maximales SNR ohne Detektorsättigung über den gesamten Wellenlängenbereich gewährleistet. Zunächst wurde zur Eingrenzung des optimalen Zeitintervalls ein 1  $\mu\text{s}$  Zeitintegral in 1  $\mu\text{s}$  Schritten über einen Zeitraum von 0–7  $\mu\text{s}$  der Plasmaemission verschoben.



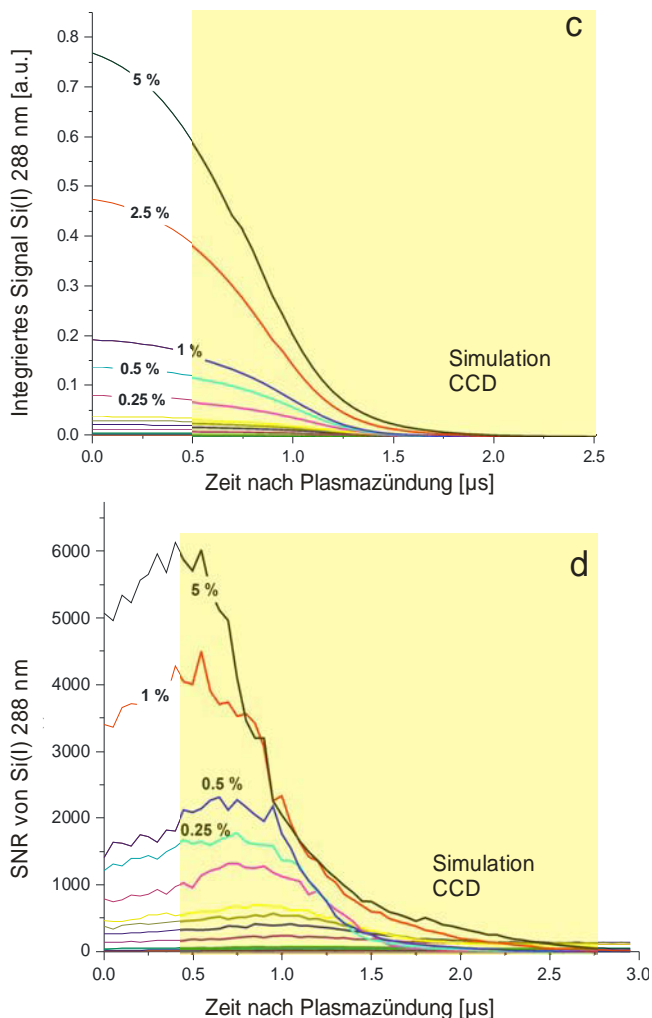
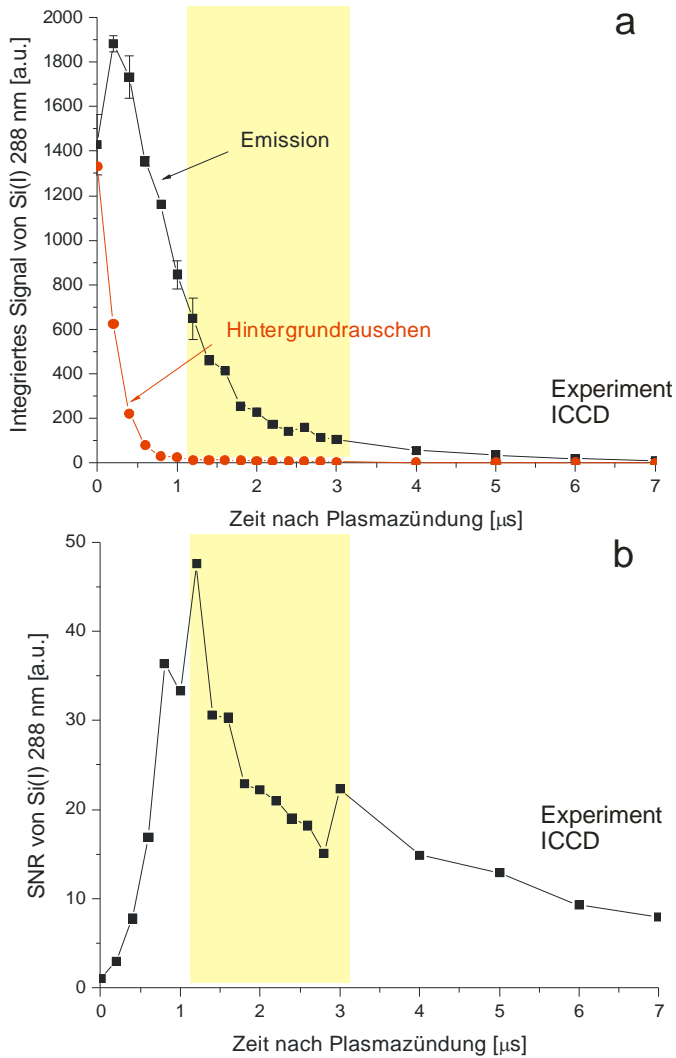


Abb. 3-4: Optimierung des theoretischen Zeitfensters und Signal-zu-Rausch-Verhältnisses für eine simulierte ICCD-Detektion (a, b) und CCD -Detektion mit Chopper (c, d) für die Si(I) 288.16 nm Linie bei unterschiedlichen Konzentrationen zwischen  $2.5 \times 10^{-4} \%$  und 5%. Die gelben Flächen definieren die optimalen Zeitfenster.

Zur weiteren Optimierung wurde nachfolgend der Zeitraum von 0–3  $\mu\text{s}$  mit einem 1  $\mu\text{s}$  Zeitintegral in kleineren Schritten von 200 ns abgetastet. Leider konnte das Echelle/ICCD-System nur mit einer minimalen Integrationszeit von 1  $\mu\text{s}$  arbeiten. Mit dem System wurde eine optimale Verzögerungs- und Integrationszeit für die untersuchten Emissionslinien von 1.1  $\mu\text{s}$  und 2  $\mu\text{s}$  gefunden, hervorgehoben in Abb. 3-5 a und b durch schraffierte Flächen. Die Verzögerungszeit entspricht dem maximalen Wert des SNR von Si(I) 288.16 nm. Das

optimale Zeitfenster umfasst das Maximum der SNR-Kurve (Abb. 3-5 b), liegt allerdings ausserhalb des Bereiches, in dem sich das Maximum der Signalkurve befindet (Abb. 3-5 a), da das Maximum der Signalkurve einen grösseren Rauschanteil beinhaltet.





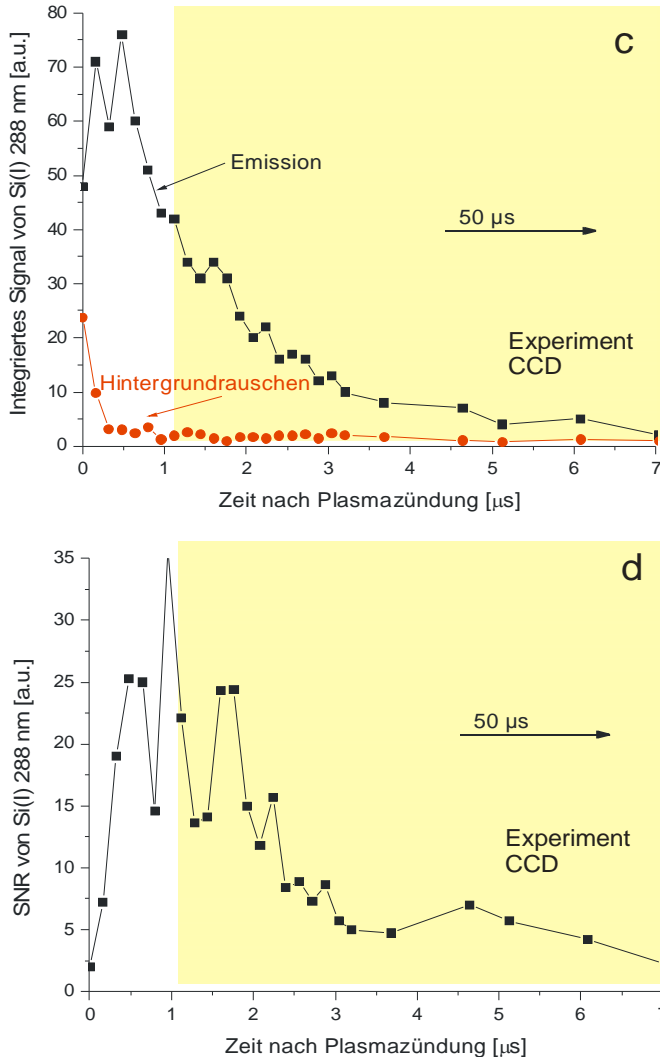


Abb. 3-5: Optimierung des experimentellen Zeitfensters und Signal-zu-Rausch-Verhältnisses für die ICCD-Detektion (a, b) und die CCD-Detektion mit Chopper (c, d) für die Si(I) 288.16 nm Linie. Die rote Kurve zeigt das Abklingen des Hintergrundrauschens mit der Zeit; die schwarze Kurve demonstriert den zeitlichen Verlauf des Emissionssignals. Die gelben Flächen definieren die optimalen Zeitfenster.

In Abb. 3-5 c und d sind die Signale und SNRs von Si(I) 288.16 nm gemessen mit dem gepulsten CCD-System gegen die Zeit aufgetragen. Für die zeitliche Optimierung wurde der Beginn der Messzeit in 160 ns Schritten von 0 bis 7 μs verschoben, wobei die Akkumulationszeit der CCD 1 s betrug. Die optimale Delayzeit für die CCD ergab denselben Wert von 1.1 μs wie die ICCD.

#### 3.3.2 Theoretische Signal-zu-Rausch-Verhältnisse und Nachweisgrenzen

Für die jeweiligen Silizium Konzentrationen in einer Aluminiummatrix wurden zehn theoretische Spektren überlagert von Rauschen gemittelt. Dadurch konnte ein analytisches Signal resultierend aus einer Mittelung von Messungen mit 10 Laserpulsen simuliert werden. Da Laser-Material-Wechselwirkungen nicht in dem theoretischen Model berücksichtigt werden, wurden Laserintensitätsschwankungen nicht mit in die Spektrenberechnung einbezogen. In LIBS Experimenten können diese Schwankungen allerdings bewirken, dass zusätzliches Rauschen (5–10 %) die Signale überlagert. Dieses Rauschen kann jedoch für den Detektorenvergleich vernachlässigt werden, da bei beiden Detektoren das Rauschen vergleichbar ist und die Signalumwandlung im Detektor unbeeinflusst bleibt.

Für die theoretische CCD und ICCD ergaben sich die in Abbildung 3-6 a dargestellten Kalibrierkurven für die Si(I) Emissionslinie bei 288.16 nm. In der Abbildung kennzeichnet die gestrichelte Horizontale die Nachweisgrenze. Abbildung 3-6 a verdeutlicht, dass die Nachweisgrenzen der theoretischen ICCD und CCD vergleichbar mit geringem Vorteil der CCD sind. Die theoretischen Werte für die Nachweisgrenzen können allerdings keine Aussage über die Messempfindlichkeit für die vorliegenden Experimente machen, da das Model Spektren eines Vakuumplasmas berechnet, wohingegen die vorliegenden Experimente unter Luftatmosphäre durchgeführt wurden. Da die Signalumwandlung von Plasmaemissionen der Detektoren im Vordergrund steht, unterstützen die berechneten Nachweisgrenzen die experimentellen Ergebnisse. Auch das berechnete SNR aufgetragen gegen die Konzentration führt zu empfindlicheren Ergebnissen für die CCD im Gegensatz zur ICCD (Abb. 3-6 b). Dies kann dadurch erklärt werden, dass die gesamte Integrationszeit des Signals der CCD die der ICCD übertrifft.

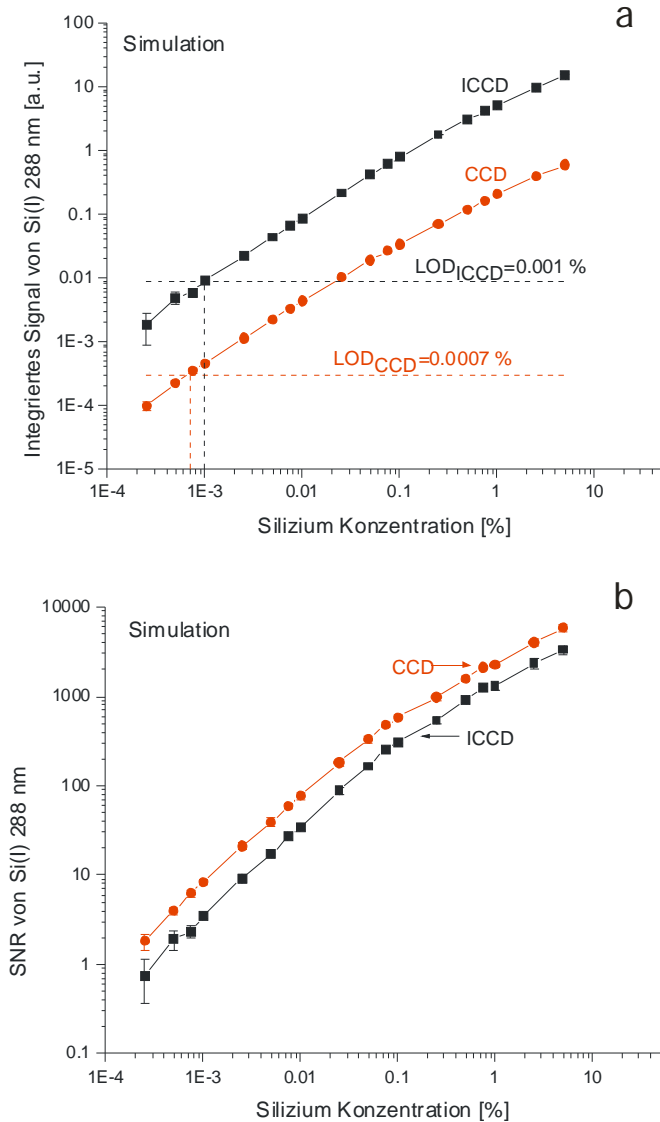
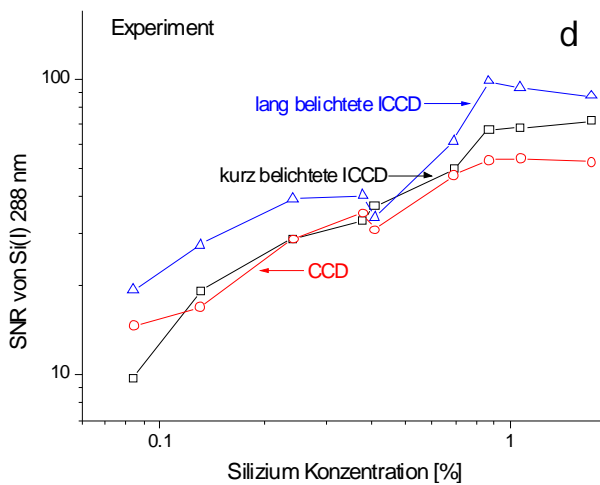
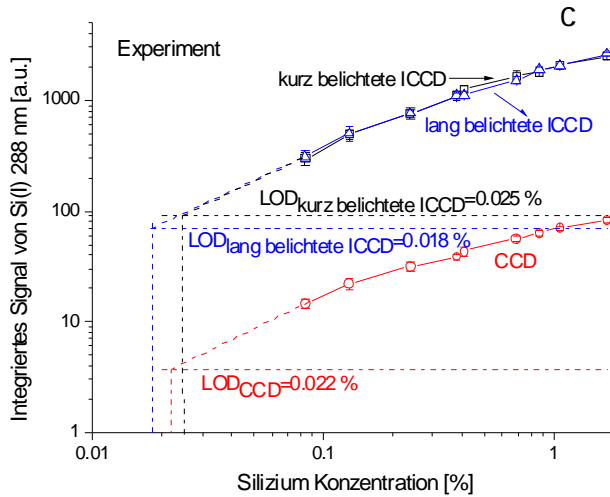


Abb. 3-6: Vergleich der erhaltenen Nachweisgrenzen aus theoretischen sowie experimentellen Spektren für beide Detektoren. Theoretische Kalibrierkurven für Si(I) 288.16 nm in einer Aluminium-Matrix (a). Und die entsprechenden SNRs (b) simuliert für eine CCD (rote Punkte) und ICCD (gefüllte, schwarze Quadrate).



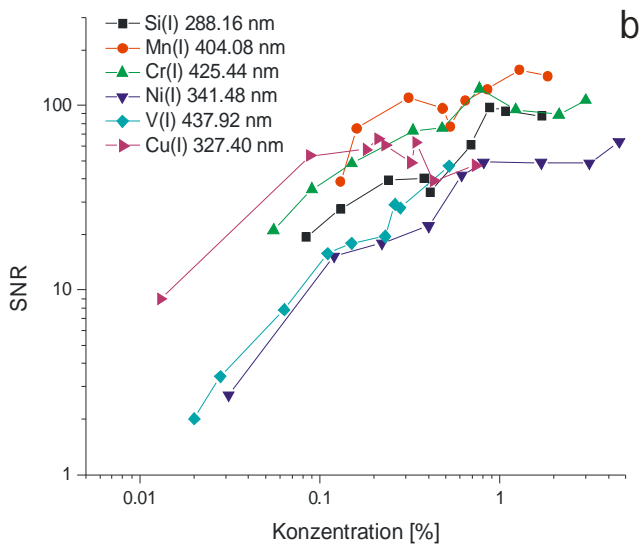
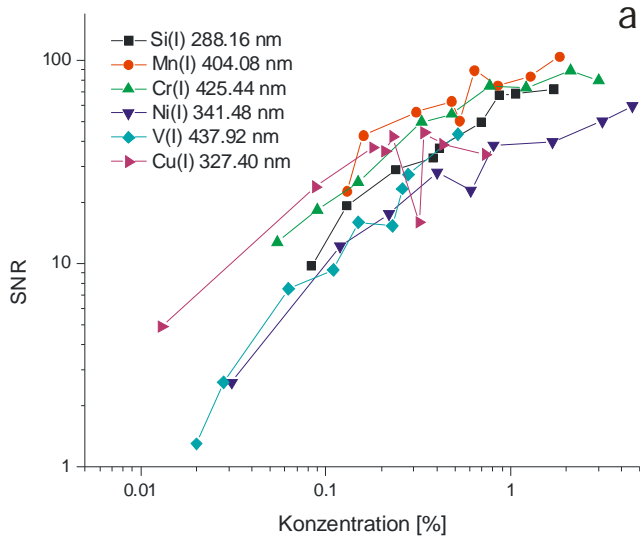
Fortsetzung Abb. 3-6: Experimentelle Kalibrierkurven für Si(I) 288.16 nm in Stahl (c) und SNRs (c) gemessen mit einer CCD (rote Kreise), einer kurz belichteten ICCD (schwarze Quadrate) und einer lang belichteten ICCD (blaue Dreiecke). Die gestrichelten Linien zeigen die jeweiligen Nachweisgrenzen an.

Da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis proportional mit dem akkumulierten Signal wächst, begünstigt eine lange Signalakkumulation (wie bei der CCD) einen grösseren SNR-Wert. Aus den Simulationen folgt, dass die CCD verglichen zur ICCD gleichwertige sogar etwas bessere Ergebnisse liefert. Die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Nachweisgrenzen in Tabelle 3-2 ist eher zufällig, da für die Berechnungen keine experimentell angepassten Plasmamparameter sondern nur Zufallsausgangsbedingungen gewählt wurden.

### 3.3.3 Experimentelle Signal-zu-Rausch-Verhältnisse und Nachweisgrenzen

Die experimentellen Messungen wurden mit einer Akkumulation von jeweils 10 Laserpulsen unter Luftatmosphäre durchgeführt. Für die Kalibrierung wurden Spektren an 11 verschiedenen Probenpositionen detektiert, um Unsicherheit durch Oberflächeneinhomogenitäten vermeiden zu können. Das analytische Signal ergibt sich dann aus den gemittelten 11 Messungen.

Für die ICCD wurde neben einem kurzen Zeitfenster von 2  $\mu\text{s}$  auch ein breites von 50  $\mu\text{s}$  verwendet. Ein Zeitintegral von 50  $\mu\text{s}$  entspricht in etwa der Plasmalebenszeit unter atmosphärischen Bedingungen; daher wird entsprechend einer CCD mit einem 50  $\mu\text{s}$  ICCD-Zeitfenster die gesamte Plasmaemission integriert, die nach der spezifischen Delayzeit stattfindet. Abbildung 3-6 c zeigt die Kalibrierkurve von der Si(I)-Emissionslinie bei 288.16 nm für einen direkten Vergleich zu den theoretischen Ergebnissen. Aus der Abbildung geht hervor, dass die Nachweisgrenzen sich für beide Detektoren gleichen. Dieses Ergebnis stimmt mit den theoretischen Berechnungen überein und widerspricht den Ergebnissen voriger Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen [115, 116], in denen die Nachweisgrenzen der CCD um mindestens eine Größenordnung höher verglichen zur ICCD waren. Die Abweichungen lassen sich dadurch erklären, dass im Gegensatz zu den vorliegenden Experimenten jeweils zwei unterschiedliche Spektrometer-Systeme verglichen wurden, die sich in den SNR beeinflussenden Größen wie der Quanteneffizienz des Detektors und der Lichteinkopplung ins Spektrometer unterscheiden. Abbildung 3-6 d zeigt den geringen Unterschied der SNRs von CCD und ICCD mit kurzer und langer Integrationszeit. Der asymptotische Verlauf der Kalibrierkurven (Abb. 3-6 c) und SNRs (Abb. 3-6 d) entgegen hoher Konzentrationen folgt aus der starken Selbstabsorption der Si(I) 288.16 nm Emissionslinie. In Abbildung 3-7 a–c sind alle erhaltenen SNRs gemessen mit der ICCD (kurze und lange Integrationszeit) und der CCD mit Chopper zusammengefasst dargestellt. Deutlich erkennbar ist ein vergleichbarer Kurvenverlauf der SNRs über den gesamten Konzentrationsbereich für die beiden Detektoren (s. auch Kapitel 3.2).



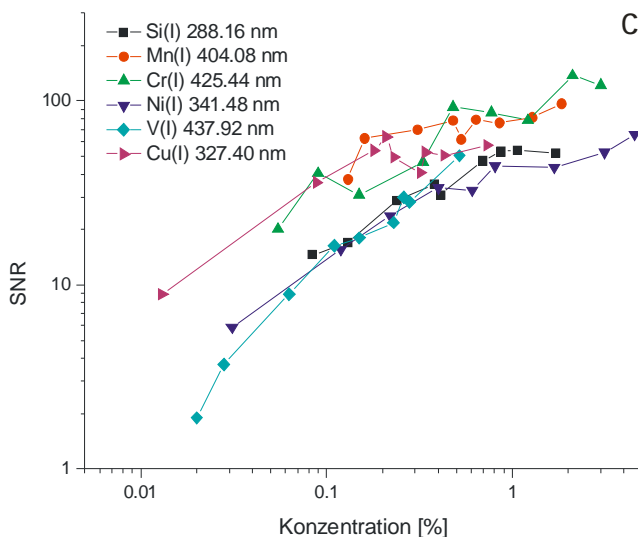


Abb. 3-7: Experimentell erhaltene Signal-zu-Rausch-Verhältnisse bestimmt mit einem Zeitfenster von  $2\mu\text{s}$  (a) und  $50\mu\text{s}$  (b) mit der ICCD und der CCD mit einem mechanischen Chopper (c). Die Verzögerungszeit ist für alle Messungen identisch.

Die Nachweisgrenzen der untersuchten Elemente sind in Tabelle 3-2 zusammengestellt. Ein Vergleich der Tabellenwerte lässt auf keine signifikanten Unterschiede zwischen den Detektoreffizienzen der CCD und der ICCD weder mit langer noch mit kurzer Belichtungszeit schließen.

Tab. 3-2: Nachweisgrenzen für verschiedene Elemente aus Messungen mit einer kurz ( $2\mu\text{s}$ ) und lang ( $50\mu\text{s}$ ) belichteten ICCD und einer CCD.

Element	Emissionslinie [nm]	Experiment LOD [%]		Model LOD [%]		
		kurz belichtete ICCD	lang belichtete ICCD	CCD	kurz belichtete ICCD	CCD
Si	288.16	0.025	0.018	0.022	0.001	0.0007
V	437.92	0.027	0.023	0.022	-	-
Mo	317.03	0.043	0.028	0.029	-	-
Cu	327.39	0.011	0.008	0.009	-	-
Ni	341.47	0.039	0.034	0.025	-	-
Cr	425.43	0.015	0.011	0.008	-	-

Darüber hinaus ergaben sich sogar für die Messungen mit der CCD verglichen zur ICCD niedrigere LOD für Cr, Ni und V. Dieses Ergebnis stimmt mit den oben erwähnten Simulationen und den Annahmen aus [113, 119] überein. Die Nachweisgrenzen in Tabelle 3-2 weichen von den Werten ab, die in der Literatur bekannt sind, da bei den durchgeführten Experimenten eine hohe Messempfindlichkeit im Vordergrund stand, um den Vergleich der Detektoren zu ermöglichen.



## 4 Einfluss der Plasmasymmetrie auf Emissionsspektren

Die unterschiedlichen Quantifizierungsansätze, die bereits in Kapitel 2.3 vorgestellt wurden, basieren im wesentlichen auf den Gleichungen der Plasmaphysik. Häufig werden physikalische Parameter des Plasmas wie Temperatur und Elektronendichte über vereinfachte Annahmen eines homogenen Plasmas aus der integralen Emission berechnet. Um möglichst einem realen Plasma nahezukommen, beschäftigen sich einige Autoren mit der Rekonstruktion örtlich aufgelöster Emissionen [31–33, 123]. Mit der Annahme eines optisch dünnen und axial symmetrischen Plasmas kann mithilfe einer Abel-Inversion aus den Spektren die Information über die Verteilung der Plasmaparameter erhalten werden [123]. Leider gelten in der Praxis nicht immer die Bedingungen für die Gültigkeit der Methode wie in den folgenden Kapiteln (Kapitel 4 bis 5) gezeigt werden soll.

Wenn das Phänomen der Selbstabsorption in laserinduzierten Plasmen auftritt (Kapitel 2.3) – was häufig der Fall ist –, ist die Annahme der Abel-Inversion bereits gestört. Auch die axiale Symmetrie eines Plasmas kann durch unterschiedliche Faktoren gestört werden und ist für Spektrenauswertungen von Bedeutung, wie im folgenden näher erläutert wird.

### 4.1 Einleitung

Die Form eines laserinduzierten Plasmas kann Aufschluss über die Eigenschaften eines Plasmas bzw. über Prozesse geben, die im Plasma ablaufen. In der gepulsten Laserdeposition z.B. legt eine anfänglich asymmetrische Plasmawolke die Form und Dicke eines deponierten Films fest [124]. Im Gegensatz zur gepulsten Laserdeposition steht für andere Applikationen die Plasmagestalt aus anderen Gründen im Vordergrund: Einige Methoden stützen sich auf plasmadiagnostische Verfahren, die über die physikalischen Prozesse im Plasma auf dessen Zusammensetzung schließen. Die schon oben erwähnte Abel-Inversion z.B. würde bei einer asymmetrischen Plasmaausdehnung zu falschen Ergebnissen führen. *Cristoforetti et al.* entwickelten deshalb eine Modelrechnung, die eine leichte Abweichung von der Axialsymmetrie berücksichtigt [125]. In der laserinduzierten Plasmaspektroskopie kann die Beobachtungsgeometrie bei einer Plasmaasymmetrie ausschlaggebend für eine empfindliche und genaue Analyse sein. Hierbei bezeichnet die Beobachtungsgeometrie den beobachteten Raumwinkel, d. h. die Methode der Emissionsdetektion (z.B. optische Faser, Linse) und die Orientierung des Plasmas relativ zur Detektionsoptik.

Eine Plasmaasymmetrie hat unterschiedliche Ursachen. Erstens kann eine raue Probenoberfläche zu einer ungleichmässigen Ablation und Plasmaausdehnung führen. Zweitens kann ein inhomogenes Laserprofil ein asymmetrisches Plasma erzeugen. Die Qualität eines Laserstrahl hängt von dem jeweiligen Lasertyp ab. Excimer-Laser haben beispielsweise ein stark inhomogenes Profil verglichen zu Nd:YAG-Lasern [108], das durch spezielle Fokussierungsoptiken homogenisiert werden kann [126]. Drittens entstehen zu Beginn der Laser-Plasma-Wechselwirkung zwei Druckwellen, die sogenannte „Laser-supported combustion (LSC)“- und die „Laser-supported detonation (LSD)“-Welle, welche das Plasma in Richtung der Laserausbreitung streckt [127]. Das Ausmass der Dehnung des Plasmas in Richtung der Laserausbreitung ist abhängig von der Laserwellenlänge [128].

Bis heute wurde nur in wenigen Veröffentlichungen Plasmaasymmetrie bewusst erzeugt, um Einflüsse auf LIBS-Signale festzustellen [129–130]. *Piepmeyer et al.* [129] untersuchten die Plasmaexpansion in Luft bei geneigter Probenoberfläche. Für geneigte Probenoberflächen ergab sich, dass sich das Material vorzugsweise in Richtung der Oberflächennormalen ausbreitet resultierend in einer asymmetrischen Plasmawolke, deren Kontinuumsstrahlung von der Form der Plasmawolke abhängt. *Multari et al.* [130] demonstrierten den experimentellen Einfluss der Detektionsgeometrie auf Emissionsspektren unter Luftatmosphäre mit unterschiedlichen Winkeln zwischen Probenoberfläche und auftreffenden Laser sowie mit variabler Detektion (Linsen- bzw. Faserdetektion). Die untersuchten Plasmen zeigten dabei eine deutliche Abweichung von der sphärischen Symmetrie. Die resultierenden Emissionssignale veränderten sich abhängig von Winkel des auftreffenden Lasers zur Probe und demzufolge abhängig von der Form des Plasmas.

Neben dem experimentellen Nachweis konnte ebenfalls durch Simulationen eine Abhängigkeit der Emissionsspektren eines asymmetrischen Plasmas von der Detektionsgeometrie bewiesen werden [131, 132]. Unterschiedliche Detektionsgeometrien und die Wahl der Lichteinkopplung zum Spektrometer ergaben Intensitätsunterschiede von Emissionslinien im Spektrum.

Ziel dieser Untersuchungen war der experimentelle Nachweis der spektralen Abhängigkeit von der Beobachtungsgeometrie im Falle eines asymmetrischen Plasmas. Verglichen zu den Untersuchungen von *Multari et al.* [130] basieren die vorliegenden Ergebnisse auf Messungen bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten, wobei 1) die anfängliche, detektierte Plasmagestalt sich stark unterscheidet und 2) dynamisch verändert abhängig von der anfänglichen Ausrichtung. Dabei wurde die Plasmaasymmetrie mithilfe

einer zylindrischen Linse erzeugt, statt die Probenoberfläche relativ zum auftreffenden Laserstrahl zu bewegen. Dadurch konnte verglichen zu [130] ausgeschlossen werden, dass spektrale Veränderungen durch die Effizienz des Materialabtrags zustande kommen. Ergänzend und als Zugang zu den Ausgangsparametern für weitere Arbeiten basierend auf Simulationen wurden die Schockwellenformation und die Expansionsgeschwindigkeit eines asymmetrischen Plasmas analysiert.

Die folgenden Untersuchungen ergeben einen besseren Einblick in die Abhängigkeit des Emissionssignal von der Detektionsgeometrie und erleichtern die Wahl der optimalen Messbedingungen für eine spektrochemische Analyse mit LIBS.

### 4.2 Experimenteller Teil

Zur Untersuchung der Expansion eines asymmetrischen Plasmas in Vakuum und Luft wurden zwei verschiedene experimentelle Aufbauten eingesetzt: Ein evakuierbarer Aufbau mit seitlicher Beobachtung und ein Aufbau, der Schockwellenmessungen ermöglicht.

#### 4.2.1 Aufbau für Messungen im Vakuum

Abbildung 4-1 zeigt den Aufbau für die Messungen im Vakuum. Das VUV-System bestand aus einem zylinderförmigen Vakuumrezipienten (Volumen ca. 48 L), welcher zwei Kammern enthält jeweils für die Ablation und das Spektrometer. Die beiden Kammern wurden simultan durch eine ölfreie, trockenverdichtende Kolbenpumpe als Vorpumpe (Ecodyr M, Leybold Vakuum, Deutschland) und einer Turbo-Molekularpumpe (Turbovac 361, Leybold Vakuum, Deutschland) evakuiert. In beiden Kammern konnte innerhalb von 12 Minuten ein Vakuum von  $10^{-6}$  mbar erreicht werden. Der Druck wurde über ein Heißkathoden-Ionisations-Messsystem (Ionvac ITR90, Leybold Vakuum, Deutschland) kontrolliert. In der Ablationskammer befanden sich ein in xyz-Richtung fahrbarer Tisch mit einer Beschränkung auf 1  $\mu\text{m}$  (Limes 90, HVM 60, OWIS, Deutschland), ein Prisma (15 mm Kantenlänge) zur Umlenkung des Laserstrahls und zwei Spiegel für die Umlenkung zur Spektrometerkammer. Der Planspiegel befand sich über der Probe mit einem Winkel von  $30^\circ$  zur Oberflächennormalen und reflektierte das emittierte Licht auf einen ellipsoidalen Spiegel, der die Strahlung mit einer Abbildung von 1:2 auf den Eingangsspalt des Spektrographen ( $d = 4$  mm) fokussiert hat. Eine große Kammertür ermöglichte einen schnellen Probenwechsel. Die Ablationskammer hatte zwei weitere Fenster senkrecht zur Kammertür, eins für den eintretenden Laserstrahl und das andere für die Ankopplung einer seitlichen Beobachtungsoptik. Zur Plasmaerzeugung wurde ein gepulster Nd-YAG-Laser ( $\lambda = 1064$  nm,

400 mJ maximale Pulsenergie, Pulsbreite 6 ns, Surelite I, Continuum, USA) mit einer Repetitionsrate von 10 Hz verwendet. Die Bestrahlungsstärke betrug  $\sim 2.4 \text{ GW cm}^{-2}$ . Eine zylindrische Linse ( $f = 375 \text{ mm}$ ), die auf einem rotierbaren Halter befestigt war, fokussierte den Laserstrahl auf die Probenoberfläche.

Die Spektrometerkammer im hinteren Teil des Tanks beinhaltete den in [133] beschriebenen selbstgebauten Echelle-Spektrographen. Der Aufbau entsprach dem in Kapitel 2.4.2 beschriebenen. Der Strahlengang in dem Echelle-Spektrographen war in der Form eines doppelten Z konzipiert (s. Abb. 2-11). Zwei sphärische Spiegel ( $f = 250 \text{ mm}$ ,  $f/\# 10$ , Al/MgF<sub>2</sub> beschichtet) dienten jeweils als Kollimator- und als Kameraspiegel. Das Echelle-Gitter ( $75 \text{ mm}^{-1}$ , Glanzwinkel  $64^\circ$ , Größe  $30 \times 60 \text{ mm}^2$ , ELAN Ltd., Russland) war so positioniert, dass es um  $3^\circ$  von der planaren Ebene abwich um einen maximalen Glanzwinkel zu ergeben. Ein Quarzprisma (Littrow Geometrie,  $25^\circ$ , Größe  $30 \times 40 \text{ mm}^2$ ) mit einer Aluminium-Beschichtung diente zur Ordnungsseparation. Das Echelle-Spektrometer wurde so eingerichtet, dass ein spektraler Bereich von 213–285 nm mit einer durchschnittlichen spektralen Auflösung von  $\lambda/\Delta\lambda = 45000$  ausgelesen werden konnte. Detektion erfolgte über eine ICCD-Kamera (ICCD PI MAX VUV,  $512 \times 512$  Pixel CCD, Pixel Größe  $19 \mu\text{m}$ , Roper Scientific, USA) anwendbar auch für VUV-Detektion, die sich am Ausgangsspalt des Echelle-Spektrographen befand.

Alternativ wurden die Emissionen über eine optische Faser ( $d = 600 \mu\text{m}$ , Quarz) gekoppelt an ein kommerzielles Czerny-Turner Spektrometer (Shamrock SR303i-B, Andor, UK) ausgestattet mit einer CCD-Kamera (iDus DU420A-BR-DD, Andor, UK) detektiert. Eine Faserdurchführung ( $d = 600 \mu\text{m}$ ) an der Vakuumkammer ermöglichte eine Spektrenaufnahme von den im Vakuum expandierenden Plasmen. Die Messungen wurden für eine maximale Auflösung von  $\lambda/\Delta\lambda = 7600$  mit dem  $1800 \text{ l/mm}$  Gitter durchgeführt. Die Faser ausgestattet mit einer fokussierenden bikonvexen Linse ( $f = 12 \text{ mm}$ ,  $d = 6 \text{ mm}$ , Quarz) wurde parallel zum Plasma, ausgerichtet auf das Plasmazentrum auf einem in  $\mu\text{m}$ -Schritten höhenverstellbaren Tisch angebracht, so dass entlang der Plasmaausdehnung in z-Richtung (koaxial) zeitaufgelöste Spektren gemessen werden konnten.

Die expandierende Plasmawolke konnte über das seitliche Beobachtungsfenster auf eine ICCD-Kamera im Winkel von ca.  $60^\circ$  zur Oberflächennormalen der Probe abgebildet werden. Die Plasmaemission wurde dabei mit einer Quarzlinse ( $f = 300 \text{ mm}$ ), einem Spiegel (aluminium beschichtetes Quarzglas) und einer zweiten Quarzlinse ( $f = 100 \text{ mm}$ ) auf einen

abbildenden Detektor ausserhalb der Vakuumkammer fokussiert (ICCD iStar DH734-18H-83, 1024 × 1024 Pixel CCD, Pixel Grösse 13 µm, Andor Technology, UK).

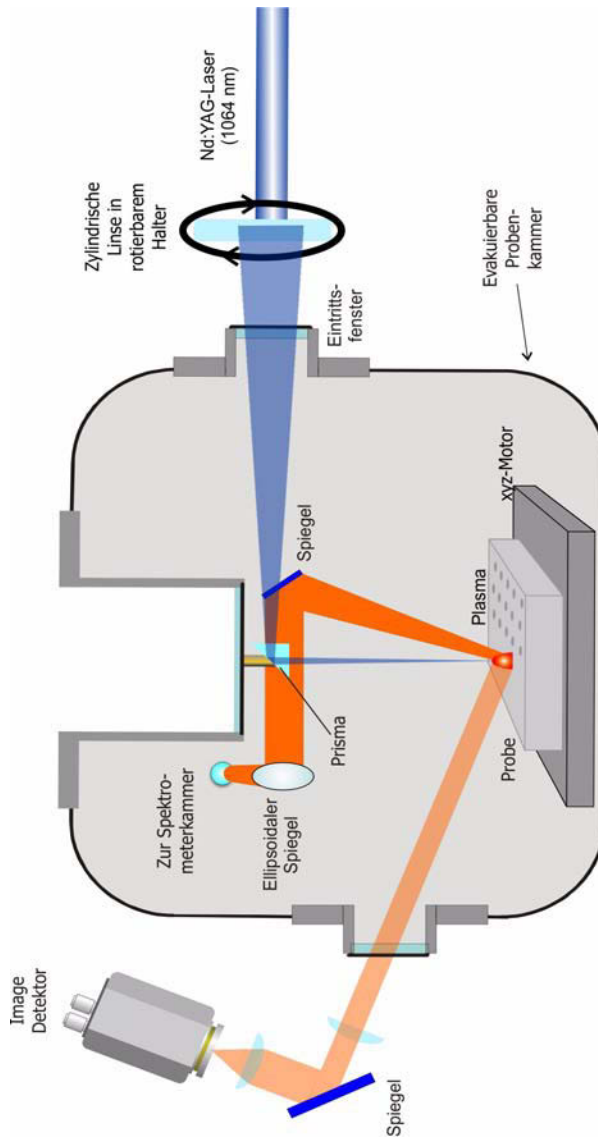


Abb. 4-1: Aufbau für Analyse eines asymmetrischen LIP im Vakuum.

Über einen Delay Generator (DG 535, Stanford Research Systems, USA) konnten die einzelnen Experimente zeitlich koordiniert zum Laserpuls und in einem definierten Zeitraum durchgeführt werden. Die Ansteuerung und die Anzahl der Pulse wurde über eine spezielle

Software (WinSpec, Princeton Instruments, USA) kontrolliert. Für die Untersuchungen im Vakuum diente eine Messingprobe.

### 4.2.2 Aufbau für Schockwellen-Messungen

Für die Messungen unter atmosphärischen Bedingungen wurde ein weiterer Aufbau entworfen, um das Plasma durch einen zweiten Laserstrahl seitlich beleuchten zu können. Die quadratische, dreidimensional verstellbare Probenkammer besitzt an allen Seiten Fenster, so dass eine seitliche Detektion und eine seitliche Durchleuchtung des Plasmas möglich ist (Abb. 4-2).

Das Plasma wurde über die Fokussierung von einem Nd:YAG-Laser ( $E = 150 \text{ mJ}$ ; Brilliant W, Quantel, UK) mit einer Repetitionsrate von 10 Hz und einer Pulsbreite von 7 ns durch eine zylindrische Linse ( $f = 100 \text{ mm}$ ) auf die Probenoberfläche gezündet. Die resultierende Bestrahlungsstärke betrug  $\sim 0.4 \text{ GW cm}^{-2}$ . Für die Darstellung der Schockwellen wurde ein He-Ne-Laser ( $P = 35 \text{ mW}$ , Melles Griot, USA) im rechten Winkel zum Plasma zündenden Laser so positioniert, dass nach Strahlaufweitung durch einen Kollimator der Laser das Plasma und die resultierende Schockwelle erfassen kann.

Um gleichzeitig spektrale Messungen und Plasmabilder aufnehmen zu können, wurde ein Czerny-Turner-Monochromator (Acton SpectraPro-500i, Princeton Instruments Inc., USA) gekoppelt an eine ICCD-Kamera (PI-Max,  $1024 \times 1024 \text{ Pixel}$ , Pixel Grösse  $26 \mu\text{m}$ , Roper Scientific, USA) verwendet. Im bildgebenden Modus wurde das Reflektionsgitter im Spektrographen auf die nullte Ordnung mit einem gleichzeitig maximal geöffneten Eintrittsspalt ( $2 \text{ mm}$ ) eingestellt. Das emittierte Plasmalicht und der He-Ne-Laser wurden mittels eines Linsensystems bestehend aus einer plan- und einer bikonvexen Quarzlinse ( $f = 174 \text{ mm}$ ;  $f = 87 \text{ mm}$ ) auf den Eingangsspalt des Spektrometers fokussiert. Für die Schockwellenmessungen wurde ein Schmalbandfilter ( $\lambda = 633 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ ) vor dem Spektrometer Eintrittsspalt positioniert, um die intensive Plasmastrahlung abzufangen. Die ICCD-Kamera liefert das Trigger-Signal zur zeitlichen Ansteuerung der einzelnen Komponenten. Um Oberflächenunebenheiten zu vermeiden, wurden die Untersuchungen an einem Silizium Wafer durchgeführt.

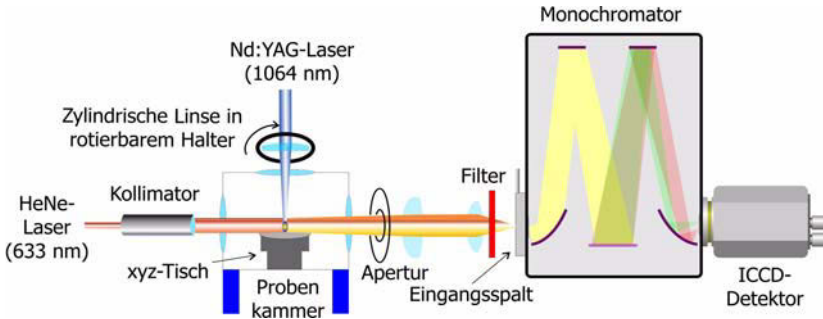


Abb. 4-2: Aufbau für Schockwellen Messungen.

### 4.3 Ergebnisse und Diskussion

#### 4.3.1 Expansion und Emission eines asymmetrischen Plasmas im Vakuum

Die zylindrische Linse diente zur Erzeugung eines charakteristischen asymmetrischen Plasmas, das ohne Veränderung der Detektionsoptik aus allen Richtungen beobachtet werden konnte. Das erzeugte Plasma ist annähernd ellipsoidal. Bei Rotation der zylindrischen Linse bewegt sich die xy-Ebene des Ellipsoid um die z-Achse (Abb. 4-3).

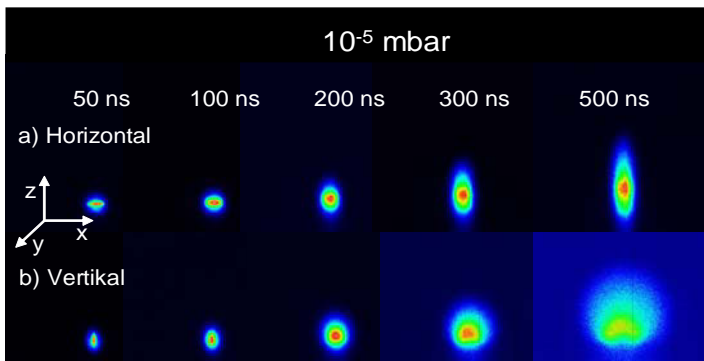


Abb. 4-3: Zeitaufgelöste Aufnahmen der Expansion eines asymmetrischen Plasmas in Vakuum (Zeitfenster 50 ns) aus 2 verschiedenen anfänglichen Orientierungen der Ablationslinse (a) horizontal und b) vertikal).

Zur Untersuchungen des zeitlichen Verhaltens der Plasmaexpansion wurden Aufnahmen bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten im Vakuum (Abb. 4-3) und unter niedrigem Druck in Argonatmosphäre (Abb. 4-4) gemacht. Die Verzögerungszeiten variierten von 50 ns bis 10  $\mu$ s in 50 ns Schritten. Die Aufnahmen bezogen sich jeweils auf ein Messzeitintervall von 50 ns.

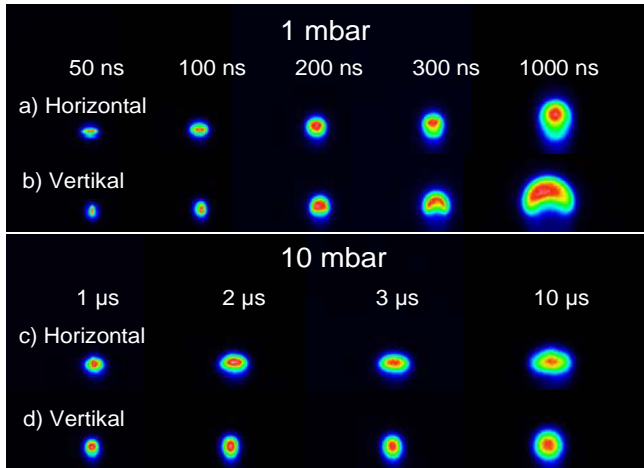


Abb. 4-4: Zeitaufgelöste Aufnahmen der Expansion eines ellipsoidalen Plasmas bei Drücken von 1 und 10 mbar aus verschiedenen anfänglichen Orientierungen der Ablationslinse (a), c) horizontal und b), d) vertikal).

In Argon wurde ein Druck von 0–1000 mbar reguliert. Abbildung 4-3 a und b zeigt die Plasmaexpansion in Vakuum ( $10^{-5}$  mbar) in „horizontaler“ und „vertikaler“ Ausrichtung der zylindrischen Linse. Im Vakuum ändert sich ungefähr nach 200 ns die anfängliche Form des ellipsoidalen Plasmas von parallel zu senkrecht zur Probenoberfläche orientiert (Abb. 4-3 a) und von senkrecht zu parallel (Abb. 4-3 b) der zwei Ausrichtungen der zylindrischen Linse entsprechend. Der Umschlag der Expansionsrichtung kennzeichnet den Umkehrreffekt, welcher eine Folge von unterschiedlichen Beschleunigungen entlang der kurzen und langen Achse des Ellipsoiden ist.



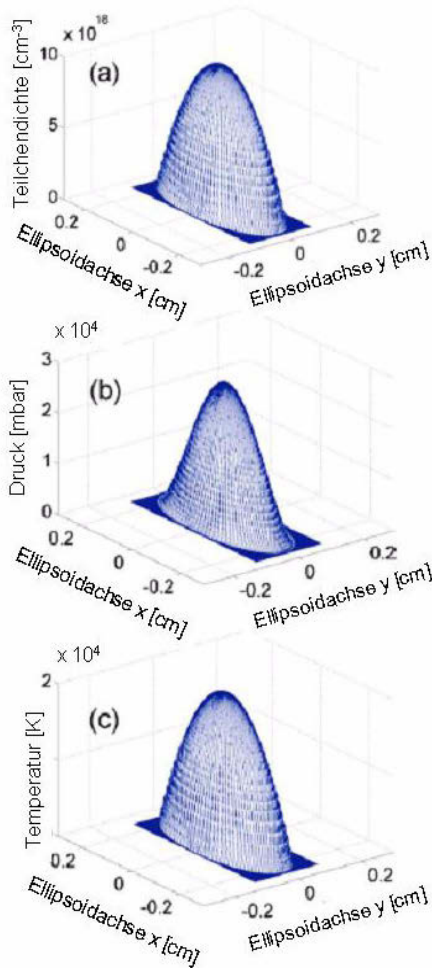


Abb. 4-5: Simulierte Verteilung der Teilchendichte a), des Drucks b) und der Temperatur c) in einem ellipsoidalen Plasma mit den Achsen  $x > y$  in der Ebene  $z = 0$  – vor der Expansion – mit einer maximalen Anfangstemperatur von 20000 K und einer maximalen Anfangsteilchendichte von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [131].

Die treibende Kraft ist dabei der Druckgradient entlang der unterschiedlichen Achsen im Plasma (Abb. 4-5). Die Ausgangstemperatur- und Teilchendichteverteilung beeinflussen lediglich die Größe der Expansionsgeschwindigkeiten entlang der drei Ausbreitungsrichtungen. Je höher die anfängliche Teilchendichte und Temperatur ist, desto größer die Expansionsgeschwindigkeiten. Die höchste Geschwindigkeit entspricht der kürzesten Achse, da der Druckgradient hier am grössten ist.

Die Veränderung der Plasmaexpansion mit Druckerhöhung ist in Abbildung 4-4 und Abbildung 4-6 dargestellt. Mit Druckerhöhung verliert der Umkehreffekt an Stärke, da der steigende Atmosphärendruck eine freie Expansion des Plasmas verhindert. In Abbildung 4-6 ist die Veränderung des Plasmaachsenverhältnis von der anfänglichen langen (x) zur anfänglich kurzen (y) Ellipsoidachse vor und nach der Expansionsumkehr dargestellt. Ab einem Druck von ca. 10 mbar ist keine zeitliche Veränderung der anfänglichen Plasmagestalt in Form einer Umkehr („Flip-over“) mehr erkennbar; das Achsenverhältnis bleibt in den ersten 1000 ns der Expansion unverändert, die anfängliche Plasmagestalt bleibt über die gesamte Plasmalebensdauer erhalten.

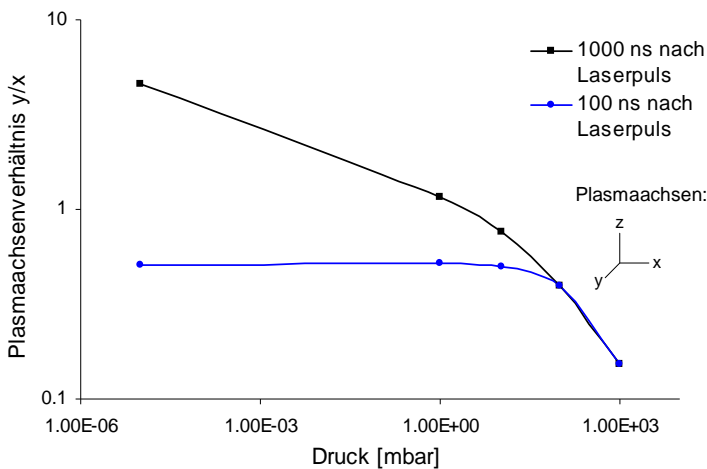


Abb. 4-6: Druckabhängigkeit der Plasmaexpansion dargestellt anhand der Plasmaachsen vor (Verzögerungszeit: 100 ns, blaue Punkte) und nach dem „Flip-over“ (Verzögerungszeit: 1000 ns, schwarze Quadrate). Nach ca. 10 mbar bleiben die Achsenverhältnisse innerhalb der ersten 1000 ns der Expansion unverändert.

Neben der Expansion findet auch eine Aufwärtsbewegung des Massenzentrums des Plasmas entgegen der Laserausbreitung statt (markiert als z in Abbildung 4-3). Ursache dafür ist der Rückstoss des Plasmas durch die Probenoberfläche. Aus den Plasmabildern aufgenommen mit dem bildgebenden Detektor liess sich die Geschwindigkeit der Aufwärtsbewegung zu 7460 m/s in Vakuum (Abb. 4-7) berechnen unter Einbezug des Winkels von der ICCD zum Plasma. In Luft ist die Geschwindigkeit dagegen mit 650 m/s wesentlich geringer (Abb. 4-7 b).

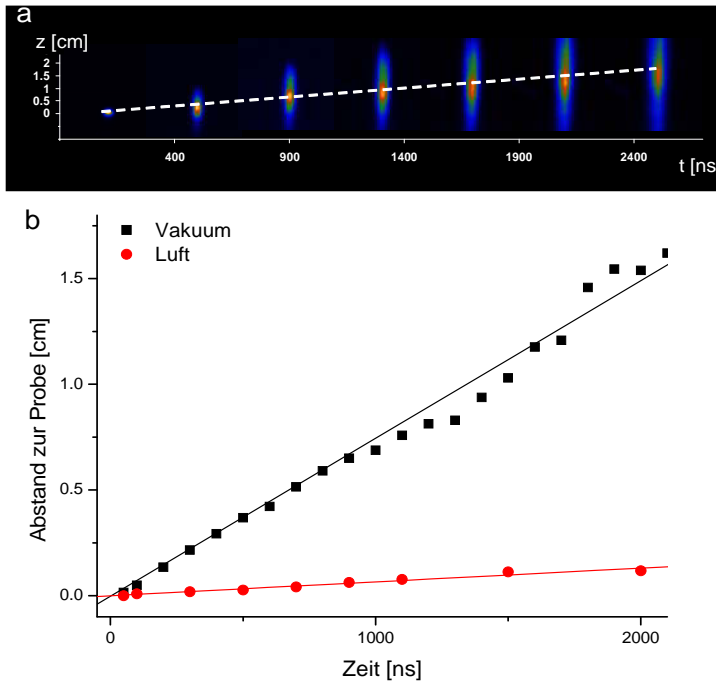


Abb. 4-7: Aufwärtsbewegung des Plasmamassenzentrums in z-Richtung mit der Zeit in Vakuum a) und b) (schwarze Quadrate) sowie in Luft b) (rote Punkte) ausgelöst durch den Rückstoß des Plasmas an der Probenoberfläche.

Für ein optimales Signal-zu-Rausch-Verhältnis sollten bei der Wahl der Verzögerungs- und Integrationszeiten die Veränderung der Plasmagröße und -form berücksichtigt werden. Die Abhängigkeit der Signalintensitäten von der Beobachtungsgeometrie für asymmetrische Plasmen wurde bereits theoretisch beschrieben [131, 132]. Daher können Veränderungen in der Plasmagröße und -gestalt, wie zum Beispiel durch den Umkehreffekt hervorgerufen, experimentell erhaltene Spektren beeinflussen. Die starke zeitliche Veränderung der Plasmaform und -größe zeigt Abbildung 4-8, in welcher die Ellipsoidachsen  $x$  (anfänglich lange Achse) und  $y$  (anfänglich kurze Achse) gegen die Zeit nach der Plasmazündung aufgetragen sind. Die Achsenlängen wurden anhand der Plasmabilder verschiedener Verzögerungszeiten in Abbildung 4-3 bei einem Intensitätswert von 50 % des Maximums ausgewertet. Da durch die Abnahme der Gesamtintensität die richtige Plasmagröße schwer zu charakterisieren ist und für diese Aufgabenstellung nur relative Messungen von Bedeutung sind, erleichtert eine prozentuale Bestimmung der Intensitäten die Berechnung der Plasmaexpansion und -geschwindigkeiten. Der Geschwindigkeitsverlauf entlang der zwei

Ellipsoidachsen soll den zuvor in [131] berechneten Verlauf experimentell belegen, bei dem entlang der verschiedenen Ellipsoidachsen unterschiedliche Beschleunigungen in verschiedenen Endgeschwindigkeiten resultierten. Wie Abbildung 4-8 zu entnehmen, breitet sich das Plasma entlang der zwei Achsen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten aus und entspricht somit den zuvor veröffentlichten Ergebnissen. Der experimentelle Expansionsverlauf verdeutlicht nur unzureichend die erwartete unterschiedliche Beschleunigung entlang der zwei Achsen, da innerhalb der ersten 200 ns bis zur Umkehr nur wenig Messpunkte vorhanden sind, die eine Beschleunigung belegen könnten. Um die Beschleunigung beobachten zu können, müsste eine Kamera mit schneller Photokathodenschaltung verwendet werden. Die ersten zwei Messpunkte lassen eine Anfangsbeschleunigung mit einer resultierenden Anfangsgeschwindigkeit von 9850 m/s entlang der kurzen und 6060 m/s entlang der langen Ellipsoidachse abschätzen. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit bleibt ab dem Zeitpunkt der Umkehr konstant mit einem höheren Wert von 12300 m/s entlang der ursprünglich kurzen gegenüber einer Geschwindigkeit von 1030 m/s entlang der ursprünglich langen Achse. Der Mittelwert der erhaltenen Geschwindigkeiten entspricht der aus bisherigen Veröffentlichungen bekannten Ausbreitungsgeschwindigkeit eines sphärisch symmetrischen Plasmas im Vakuum bei vergleichbaren Bestrahlungsstärken [134]. In Abbildung 4-8 ist der Zeitpunkt der Umkehr durch den Schnittpunkt der beiden Kurven gekennzeichnet, an dem das Plasma kurz sphärisch symmetrisch vorliegt.

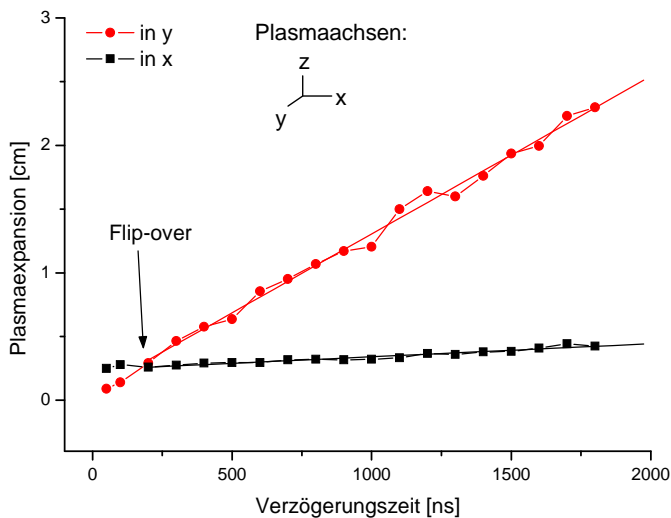


Abb. 4-8: Ausbreitung entlang der kurzen (y) und langen (x) Achse des Plasmaellipsoiden zu Beginn der Expansion. Der Schnittpunkt der Kurven definiert den „Flip-over“ nach einer Verzögerungszeit von ca. 200 ns.

Um den spektralen Einfluss eines asymmetrischen Plasmas abschätzen zu können, wurden Spektren entlang der kurzen und der langen Achse des Plasmaellipsoiden detektiert. Zur Lichteinkopplung in den Detektor wurden zunächst aufgrund der schnellen Aufwärtsbewegung des Plasmas im Vakuum (Abb. 4-7) ein Spiegel für die Emissionsmessungen anstatt einer optischen Faser benutzt. Der grosse Öffnungswinkel des Spiegels ermöglicht eine Detektion des gesamten Plasmalichtes innerhalb eines ausreichend langen Zeitintervalls im Gegensatz zu einer Faseroptik, mit der durch den kleinen Akzeptanzwinkel (üblicherweise  $25^\circ$ ) nur ein Teil des Plasmas erfasst werden kann [132]. Aus den 7 gemittelten Spektren ergab sich eine Intensitätserhöhung für Emissionen aus der Beobachtungsrichtung, bei welcher die lange Ellipsoidachse parallel zur x-Achse („horizontal“) orientiert ist, verglichen zu den Linienintensitäten der Spektren detektiert mit der „vertikalen“ Orientierung (Abb. 4-9). Unter Berücksichtigung dass die Oberflächennormale der Linse parallel zur xz-Ebene gerichtet ist, entspricht die horizontale Orientierung der höheren optischen Dichte des Plasmas. Die Abweichungen der Linienintensitäten für Zn(II) bei 255.8 nm und Cu(II) bei 254.5 nm zwischen beiden räumlichen Orientierungen liegen bei 15 und 40 % innerhalb der ersten 100 ns. Folglich nimmt die Detektionsgeometrie deutlich einen unterschiedlich starken Einfluss auf die resultierenden Linien, was gleichzeitig ebenfalls als logische Konsequenz der inhomogenen Teilchen- und Temperaturverteilung im Plasma zu betrachten ist. Allerdings konnte in unseren Experimenten keine Differenz der Spektren beobachtet werden, die auf den Umkehreffekt zurückzuführen ist. Bereits ab ca. 300 ns können kaum noch spektrale Unterschiede festgestellt werden. Bis zu diesem Zeitpunkt hat sich das Plasma bereits entlang der Achsen in unterschiedlichem Masse ausgedehnt, wobei die stärkste Expansion entlang der anfänglich kurzen und die schwächste entlang der langen Achse stattgefunden hat. Nach einer Verzögerung ändert sich die Plasmaform vom anfänglich asymmetrischen ins sphärisch symmetrische. Folglich heben sich auch die spektralen Unterschiede entlang der verschiedenen Detektionsrichtungen des Plasmas auf.

Da durch die Spiegelbeobachtung leider nicht die erwünschte Signalintensität erreicht wurde und somit der Zeitpunkt der Umkehr der ursprünglichen Plasmagestalt nicht im Spektrum zu beobachten war, wurde anstelle des Spiegels, der nur leicht verwinkelt aufgebaut werden konnte, das Plasma von der Seite mit einer Faser im  $90^\circ$  Winkel detektiert.

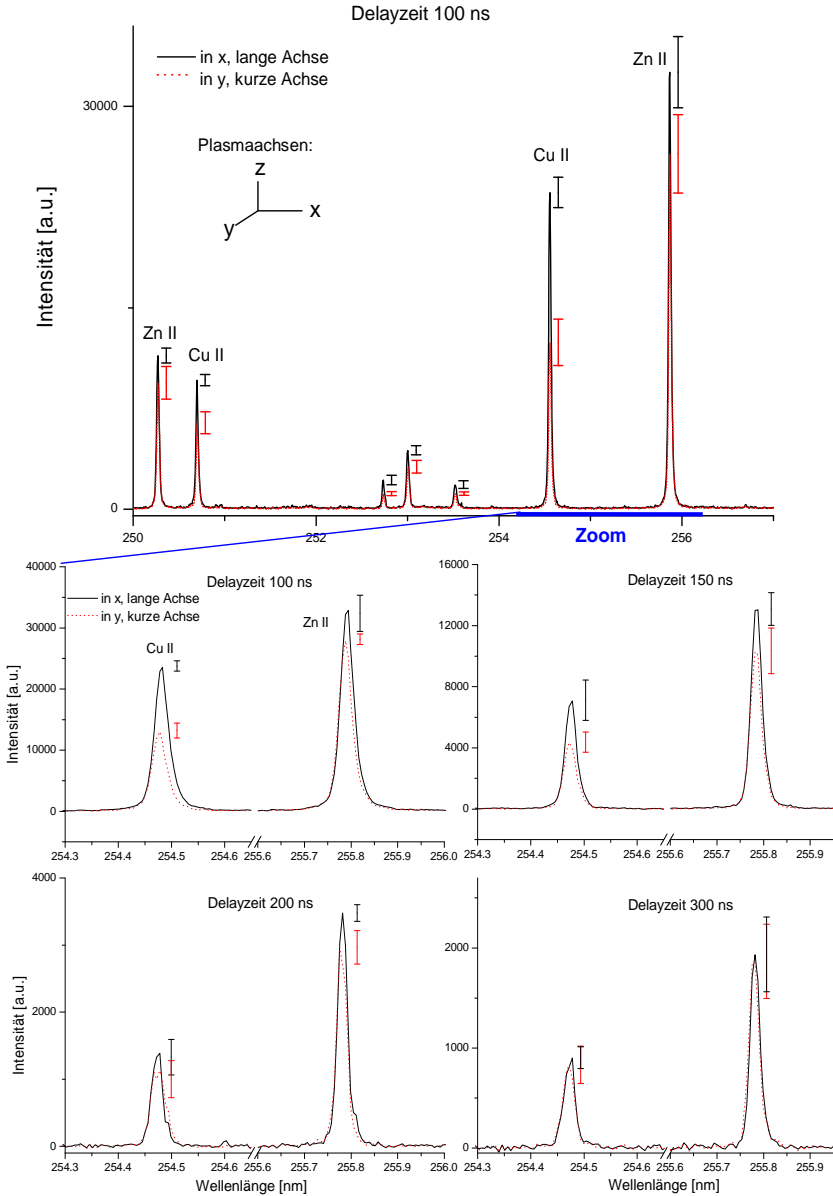


Abb. 4-9: Spektren eines ellipsoidalen Plasmas nach einer Verzögerungszeit von 100 ns bis zu 300 ns jeweils in einem Zeitfenster von 50 ns mit einem Spiegel im Vakuum aus zwei verschiedenen Detektionsblickwinkeln, entlang der kurzen (gepunktete rote Linie) und der langen Ellipsoidachse (durchgezogene schwarze Linie) detektiert. Die neben den Signalen stehenden Balken kennzeichnen die Fehlerbalken der durchschnittlichen Signale aus 7 Messungen.

Weil die Quanteneffizienz des Spektrometers für den Wellenlängenbereich  $> 300$  nm vom Hersteller optimiert wurde, unterscheidet sich hierbei der spektrale Bereich von den Spektren, die mit dem Spiegel detektiert wurden. Um den Umkehrpunkt im Spektrum erkennen zu können, wurden die sehr intensiven Emissionslinien Cu(I) 324.8 nm und Zn(I) 334.5 nm ausgewählt, die trotz des im Vakuum schnell expandierenden Plasmas hohe Signalintensitäten erreichen. In den Spektren sind bei der Ausgangshöhe 0, dem heißen Zentrum des Plasmas entsprechend, erhöhte Intensitäten für die Beobachtung entlang der langen Plasmaellipsoidachse (lange Ellipsoidachse parallel zur x-Achse) erkennbar, welche der höheren optischen Dichte entspricht (Abb. 4-10). Die Faser wurde in  $500 \mu\text{m}$  Schritten in z-Richtung aufwärts bewegt, um dem Plasmazentrum zu folgen (s. o.). Ab einer Höhe von  $1500\text{--}2000 \mu\text{m}$  findet die Umkehr der Intensitäten der Emissionslinienintensitäten entlang der beiden Ellipsoidachsen betrachtet statt. In Übereinstimmung mit der zuvor berechneten Geschwindigkeit der Aufwärtsbewegung von  $7460 \text{ m/s}$  befindet sich das Plasma  $200\text{--}270 \text{ ns}$  nach Zündung und somit zum Zeitpunkt der Umkehr in dieser Höhe. In den weiteren Spektren aufgenommen bei  $3000$  und  $4000 \mu\text{m}$  dominieren die Signalintensitäten der umgekehrten Blickrichtung entlang der ursprünglich kurzen Ellipsoidachse (y). Bis zum Abklingen des Plasmas ist, wie schon oben gezeigt, ein Abgleich der Intensitäten in x und y zu erwarten.

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wird gewöhnlich die Standardabweichung der niedrigsten auswertbaren Konzentration herangezogen. Die Standardabweichungen der Signalintensitäten liegen mit einem Wert von  $\sim 14 \%$  in dem üblichen Bereich von LIBS. Ein f-Test der variierenden Intensitäten in den Spektren beider Plasmaorientierungen belegt, dass die Standardabweichungen nur von der Präzision der Methode abhängen ( $F(5,5, 0.05) = 1.41 < 5.05$ ). Mit der Annahme, dass die Präzision für Messungen des asymmetrischen Plasmas aus unterschiedlichen Detektionswinkeln gleichbleibt, werden für unterschiedliche Detektionsrichtungen verschiedene Nachweisgrenzen erwartet. Dabei entspricht das Verhältnis der Linienintensitäten dem Verhältnis der Nachweisgrenzen. Folglich hängt die Empfindlichkeit der Detektion der Emissionslinien von der Beobachtungsgeometrie ab.

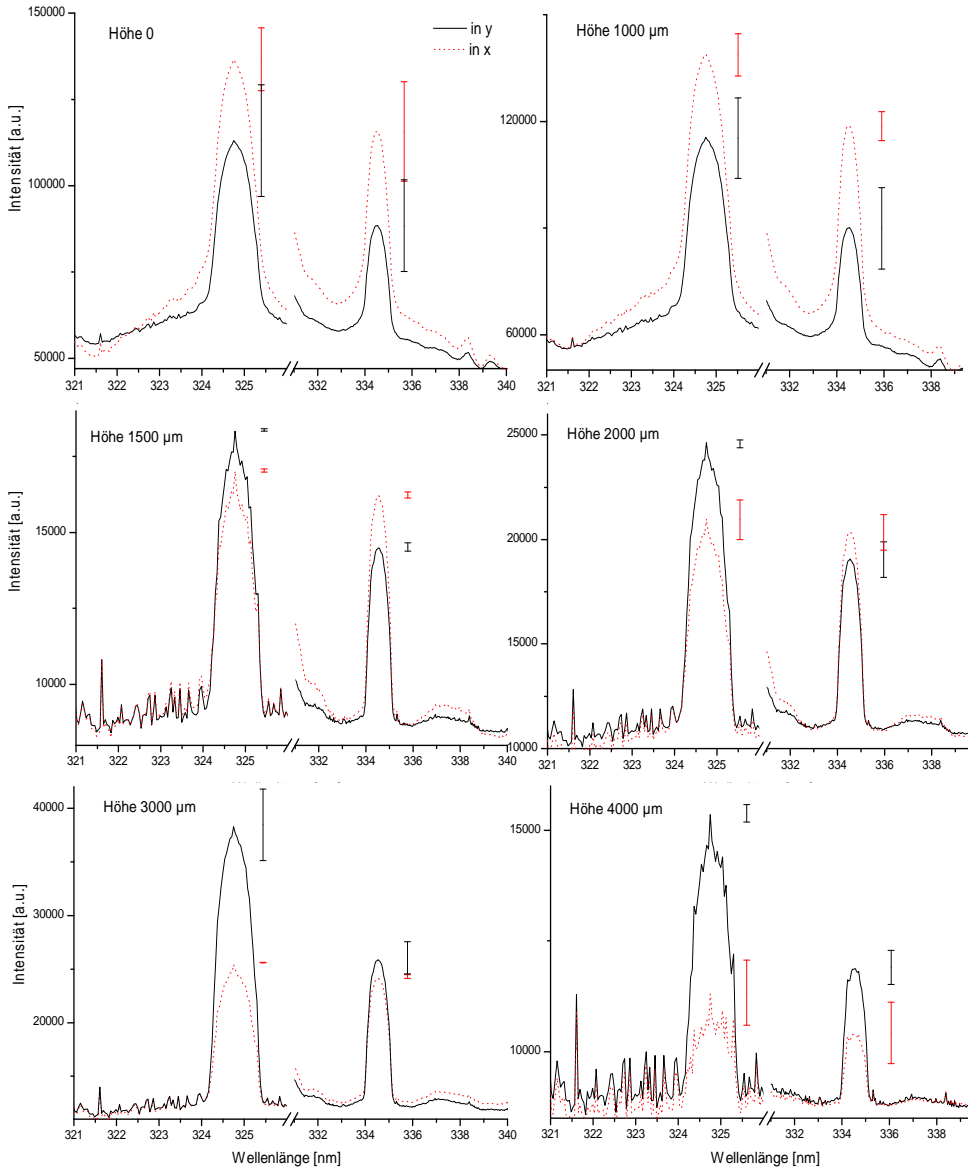


Abb. 4-10: Spektren eines ellipsoidalen Plasmas aufgenommen mit einer optischen Faser in unterschiedlichen z-Höhen von 0 bis 4000  $\mu\text{m}$  im Vakuum aus zwei verschiedenen Detektionsblickwinkeln, entlang der langen (gepunktete rote Linie) und der kurzen Ellipsoidachse (durchgezogene schwarze Linie). Die neben den Signalen stehenden Balken kennzeichnen die Fehlerbalken der durchschnittlichen Signale aus 7 Messungen.



### 4.3.2 Schockwellenexpansion und Emission eines atmosphärischen asymmetrischen Plasmas

Die Ausbreitung der Schockwelle eines asymmetrischen Plasmas wurde untersucht, um eine Aussage über den Einfluss der Asymmetrie von der Plasmawolke auf die Schockwelle machen zu können. Die Schockwellendynamik lässt auch auf den Einfluss von Wechselwirkungen des Plasmas mit dem umgebenden Gas zurückschließen [106]. Die Messungen wurden in Luft an dem Aufbau in Abbildung 4-2 durchgeführt. In Abbildung 4-11 sind einige Aufnahmen der Schockwellenexpansion dargestellt.

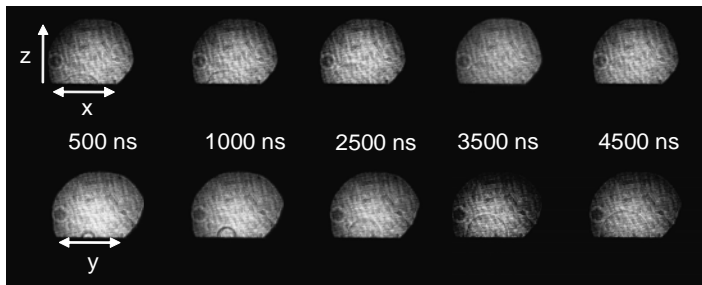


Abb. 4-11: Schockwellenexpansion eines ellipsoidalen Plasmas in Luft (seitliche Ansicht von der kurzen ( $y$ ) und der langen ( $x$ ) Ellipsoidachse). Messungen mit einem Zeitfenster von 50 ns.

Die Schockwellen betrachtet entlang der kurzen und der langen Ellipsoidachse zeigten ein ähnliches Expansionsverhalten zur Seite d.h. in der Probenebene  $xy$ , wobei minimale Unterschiede zu Beginn der Ausbreitung erkennbar sind (Abb. 4-12 a). Nach ca. 4  $\mu$ s fallen die Kurven der beiden seitlichen Ausbreitungsrichtungen entlang der kurzen und langen Ellipsoidachse zusammen. Ab dem Zeitpunkt wurde eine Symmetrie der Schockwelle in der  $xy$ -Ebene erreicht. Die Geschwindigkeiten in seitlicher Ausbreitungsrichtung sind kaum unterscheidbar (Abb. 4-12 b). Die Expansionsgeschwindigkeit entlang des Lasers übertrifft die Geschwindigkeiten der seitlichen Ausbreitung. Ursache dafür könnte eine Absorption des Lasers durch die Laser-Detonations-Welle (LSD) sein (Abb. 4-12 b), wodurch eine Beschleunigung in  $z$ -Richtung stattfindet. Die beobachteten Geschwindigkeiten stimmen mit den Werten aus anderen Veröffentlichungen für die untersuchten Verzögerungszeiten und Laserenergien in Luft überein [135].

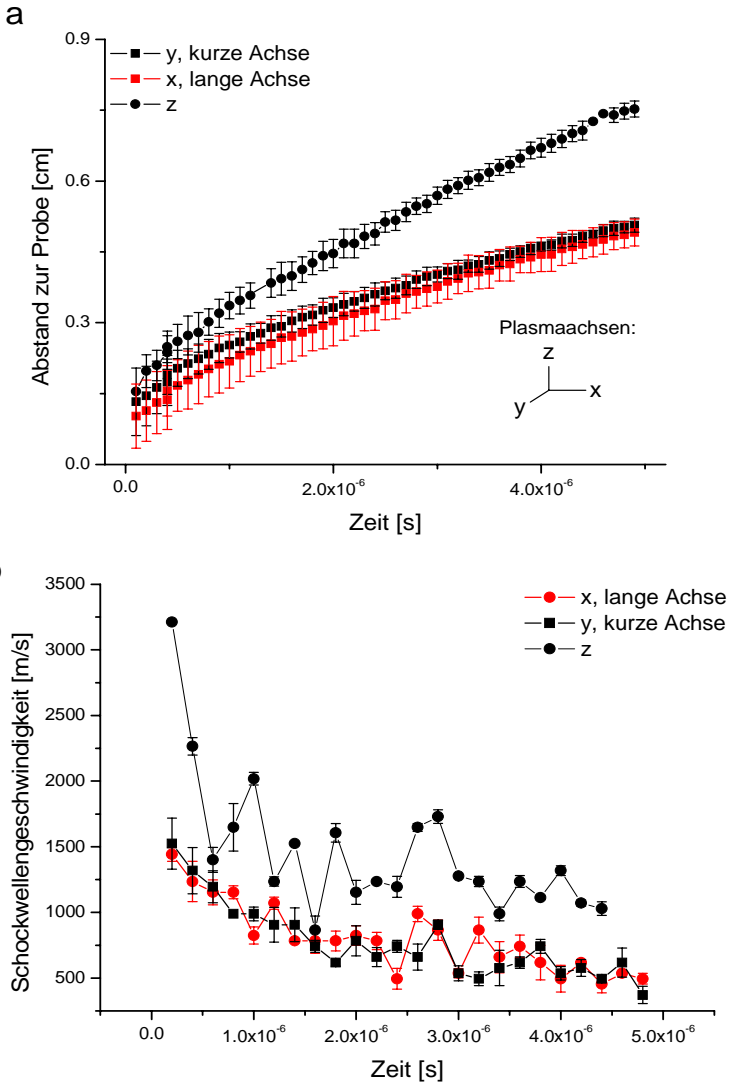


Abb. 4-12: a) Zeitabhängige Expansion der Schockwelle entlang der kurzen (y), langen (x) Achse und entgegen des Lasers (z) ausgewertet aus Aufnahmen mit einem Zeitfenster von 100 ns gemittelt aus 3 Messungen. b) Aus a) resultierende Schockwellengeschwindigkeit.

Die Spektren gemessen unter atmosphärischen Bedingungen mit dem experimentellen Aufbau in Abb. 4-1 weisen ebenfalls eine Intensitätserhöhung von Ionenlinien, die zu Beginn der Plasmaexpansion auftreten, für Messungen entlang der langen Plasmaellipsoidachse verglichen zu den Intensitäten aus der senkrechten Beobachtungsrichtung, der kurzen Ellipsoidachse (Abb. 4-13). Innerhalb der ersten 400 ns nach der Plasmazündung betragen

die Intensitätsunterschiede 40 % für die Zn (II)- und Cu (II)-Linien um 255 nm. Im Vergleich zu den Vakuummessungen sind die Unterschiede jedoch in Luft ausgeprägter, wobei diese für Zn (II) bei 255.8 nm nur 15 % ausmachten. Diese verschiedenen Werte sind allerdings wahrscheinlich nur durch die relativ kurze Zeitskala im Vakuum im Gegensatz zu Luft verursacht worden. Mit einer Varianzanalyse, dem f-Test, konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Standardabweichungen der Linienintensitäten in den Spektren aufgenommen unter verschiedenen Beobachtungswinkeln festgestellt werden ( $F(5,5, 0.05) = 2.75 < 5.05$ ). Deshalb kann erneut ein Messfehler ausgeschlossen werden, der nicht im Rahmen des Fehlers der Messmethode liegt. Folglich unterscheiden sich die Nachweisgrenzen der betrachteten Emissionslinien für die untersuchten Beobachtungsrichtungen um 40 %.

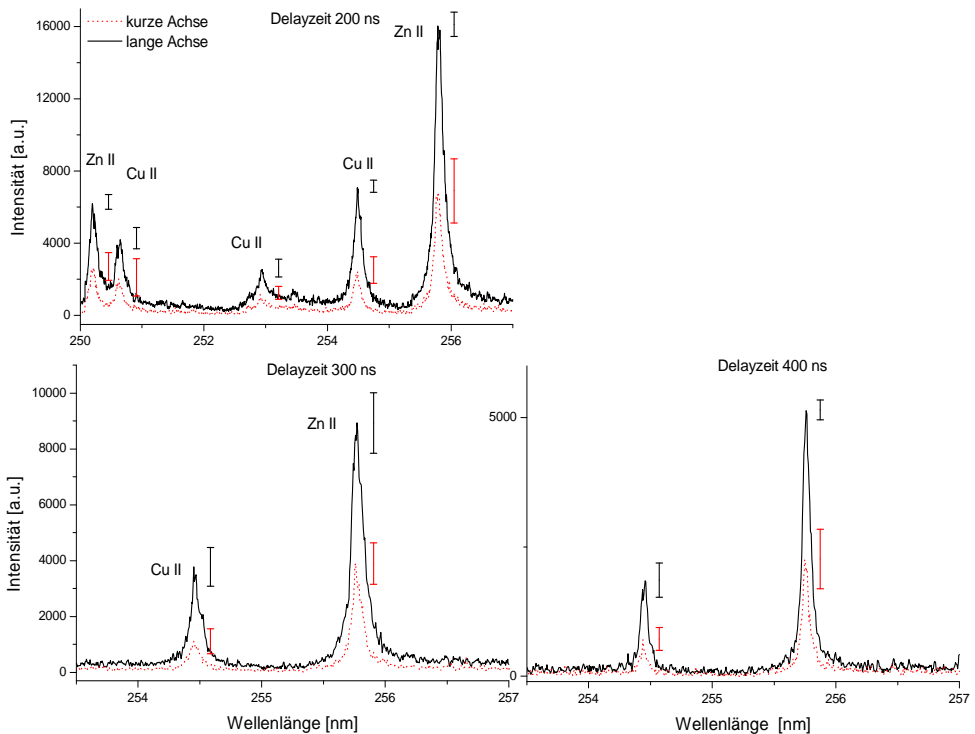


Abb. 4-13: Spektren eines ellipsoidalen Plasmas aus Messungen mit Verzögerungszeiten von 200 ns bis 400 ns und einem Zeitfenster von 100 ns in Luft detektiert entlang der langen (durchgezogene, schwarze Linie) und der kurzen Ellipsoidachse (gestrichelte, rote Linie). Die neben den Signalen stehenden Balken kennzeichnen die Fehlerbalken der durchschnittlichen Signale aus 7 Messungen.

Die Beobachtungsgeometrie der Detektion sollte deshalb für eine optimale Analyse mit einbezogen werden im Falle eines asymmetrisch expandierenden Plasmas. Dies trifft besonders für Messungen bei Unterdruck bzw. im Vakuum zu, da bei anfänglicher Plasmaasymmetrie sich die Plasmaform im Laufe der Expansion stark verändert (Umkehreffekt).

## 5 Charakterisierung von Selbstabsorption in LIBS-Plasmen

### 5.1 Einleitung

Die hohe Teilchendichte in laserinduzierten Plasmen kann hohe optische Dichten verursachen, welche sich in den Spektren durch verbreiterte Emissionslinien auszeichnet. Bei der Selbstabsorption werden die von Atomen bzw. Ionen emittierten Photonen erneut von anderen Atomen bzw. Ionen desselben Elements, die sich im entsprechenden Grundzustand befinden, absorbiert. Folglich nimmt mit zunehmender Konzentration eines Elements die Wahrscheinlichkeit der Selbstabsorption zu. Durch die zeitliche Veränderung der Teilchendichte ist die Selbstabsorption im Falle von LIBS auch zeitabhängig. Ein weiterer Faktor, der ein Auftreten von dieses Phänomens beeinflusst, ist die Resonanz der Emissionslinie. Im Spektrum kann Selbstabsorption mit zunehmender Teilchendichte durch eine starke Abweichung vom ursprünglichen Linienprofil, das sich aus der natürlichen, der Lorentz- und der Dopplerverbreiterung zusammensetzt, in Form von Linienverbreiterung und des Auftretens eines Plateaus anstelle eines Intensitätsanstiegs identifiziert werden (s. Abbildung 5-1). Durch die hohe optische Dichte (großer Absorptionskoeffizient) ist der Strahlungsübergang proportional zur Strahldichte eines Schwarzkörpers (Plateau) [89]. Die Folge davon ist, dass ein geringerer Anteil an Strahlung detektiert wird und somit eine Quantifizierung des jeweiligen Elementes verfälscht werden könnte.

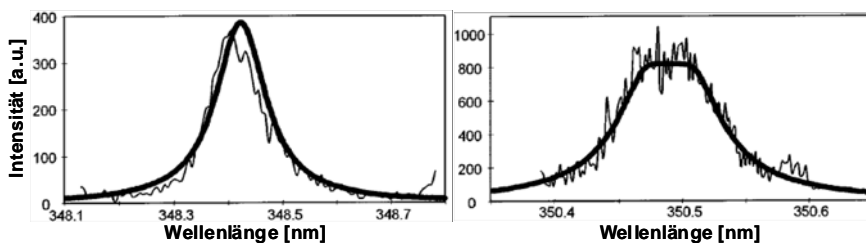


Abb. 5-1: Beispiel einer selbstabsorbierten Emissionslinie von Ti(II) bei 350.5 nm (rechts) verglichen zu der nicht selbstabsorbierten Ti(II)-Linie bei 348.4 nm(links)[89].

Eine Erstellung von Kalibrierkurven vereinfacht die Identifizierung von selbstabsorbierten Linien im Spektrum. In der Kurve zeichnet sich der Beginn von Selbstabsorption durch einen Kurvenabfall von linear zu asymptotisch aus (Abb. 5-2). Diese Grenze zwischen linearem und nicht-linearem Bereich ist aus der Kalibriergeraden nicht exakt formulierbar. Nicht-Linearität

tritt häufig für stark resonante Linien von Elementen in Festkörperproben ab Konzentrationen von 0.1–1% auf.

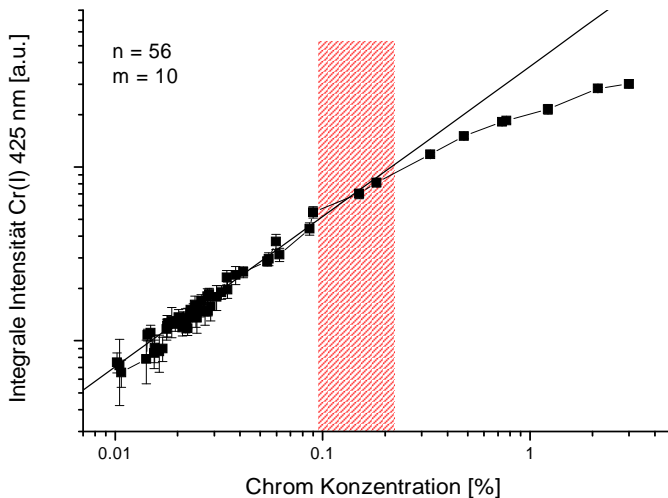


Abb. 5-2: Kalibriergerade von Cr(I) bei 425.43 nm in Stahl erstellt aus Mittelwerten von 10 Einzelmessungen. Der Abfall der Geraden bei einer Konzentration von ca. 0.1 % kennzeichnet den Beginn der Selbstabsorption (rot-schraffierter Bereich).

Zur Charakterisierung eines Plasmas ist es wichtig die Grenzen zwischen optisch dünnem und dichtem Plasma zu kennen, um Unsicherheiten bei der Ermittlung von Konzentrationen über eine Kalibrierung zu vermeiden. In der Literatur findet man verschiedenste Ansätze, selbstabsorbierte Linien in LIP Emissionsspektren zu identifizieren. *Gornushkin et al.* [88] übertrugen das Konzept der Curve-of-Growth (COG) auf laserinduzierte Plasmen, welches erstmals 1910 von *Ladenburg* und *Reiche* [136] untersucht wurde. In dieser Methode wird die Abhängigkeit der Signalintensität von der optischen Dichte durch doppellogarithmisches Auftragen von der Intensität einer Emissionslinie gegen einen zur Teilchendichte des emittierenden Elementes proportionalen Faktor (proportional zur Plasmaabsorptionslänge und zur Übergangszosillatorstärke) ermittelt. Die resultierende Kurve zeichnet sich durch zwei Asymptoten unterschiedlicher charakteristischer Steigungen aus. Der Schnittpunkt der anfänglichen und finalen Asymptote definiert den Übergang zwischen optisch dickem und dünnem Plasma. Neben der Identifizierung der spezifischen Konzentration, ab der Selbstabsorption auftritt, können auch weitere charakteristische Plasmaparameter wie Plasmatemperatur oder Linienverbreiterungsanteile durch einen Vergleich von experimentellen zu theoretischen COGs aus dem den Kurvenverlauf charakterisierenden Parameter a

(Gleichung (5.5)) ermittelt werden [137]. Überwiegt jedoch der Anteil der Lorentzverbreiterung der Emissionslinie gegenüber der Dopplerverbreiterung, können die COG nicht mehr exakt voneinander differenziert werden. Die COG-Methode wurde ebenfalls von *Aragon et al.* angewandt und weiterentwickelt [138–140]. Für die ersten  $\mu\text{s}$  der Plasmaexpansion wurde das Plasma in zwei Regionen, der inneren und äusseren Plasmaregion, aufgeteilt, um theoretische COGs zu ermitteln. *Bulajic et al.* implementierten eine Korrektur der Linienintensitäten bei Selbstabsorption basierend auf der Berechnung einer COGs in den Calibration-free Algorithmus [100]. Ein anderer Ansatz zur Korrektur von Kalibrierkurven unter Berücksichtigung selbstabsorbierter Linien wurde von *Lazic et al.* speziell für Messungen an Böden und Sedimenten entwickelt [141]. Das Model, das in vereinfachter Form auf strahlungsübergangsbeschreibenden Gleichungen beruht, teilt das Plasma in mehrere Schichten mit unterschiedlichen Teilchendichten ein. Stark resonante Emissionslinien, die auch in den äußeren Plasmaregionen reabsorbieren, können allerdings nicht mit dem Algorithmus korrigiert werden. Die Ergebnisse der Analysen mit dem Model weichen daher für relativ hohe Konzentrationen und resonante Emissionslinien von den wahren Konzentrationen ab. Im Gegensatz zu den bisher angeführten Methoden entwickelten *Cristoforetti et al.* eine Methode, die von Computersimulationen unbekannter Plasmaparameter wie die Plasmagröße unabhängig ist [142, 143]. Zur Ermittlung der Selbstabsorption muss die Elektronendichte und die Lorentzbreite der Linie aus den experimentellen Spektren bekannt sein. Die Elektronendichte wird über die  $H_{\alpha}$ -Linie bestimmt, was den Nachteil hat, dass diese Methode sich auf Messungen in Luft beschränkt. Der Selbstabsorptionskoeffizient wird über die tatsächliche Linienbreite ermittelt, was die Kenntnis des jeweiligen Stark-Verbreiterungskoeffizienten voraussetzt, der aus Datenbanken entnommen werden kann. Jedoch sind diese Parameter nicht immer bekannt. Die Methode beschränkt sich auf Plasmen, in denen örtliche Inhomogenitäten vernachlässigbar sind und keine Selbstinversion auftritt.

Durch ihre Annahmen sind die bisher entwickelten Methoden nur limitiert auf reale Plasmabedingungen anwendbar. Für die Charakterisierung von selbstabsorbierten Emissionslinien sollte ein Verfahren entwickelt werden, das Selbstabsorption in beliebigen Matrices unter realen Plasmabedingungen identifizieren kann.

## 5.2 Duplikationsmethode

### 5.2.1 Einleitung

Experimentell kann Selbstabsorption in einem weiteren Verfahren durch die Methode der Duplikation, eine Abwandlung der COG, identifiziert werden [137]. Der Duplikationsfaktor  $D$  bezeichnet die relative Zunahme der Linienintensität bei der Verdopplung des Produktes  $nfl$  mit  $n$  der Teilchendichte,  $f$  der Oszillatorstärke und  $l$  der Wegstrecke der Strahlung durch das Plasma. Bei Auftragung des Duplikationsfaktors gegen das Produkt  $nfl$  erhält man die Duplikationskurve, die sich durch zwei Asymptoten charakteristisch für ein optisch dünnes  $D = 1$  und ein optisch dickes Plasma  $D = 0.42$  auszeichnet. Experimentell kann die Duplikationsmethode entweder durch Verdopplung der Konzentration des Analyten oder durch Verdopplung der Plasmaabsorptionslänge angewendet werden. *Gornushkin et al.* [88] verwendeten erstmals generierte Duplikationskurven, um einen Zugang zur Bestimmung der physikalischen Parameter wie Temperatur und Linienverbreiterung mithilfe der COG zu erleichtern, da bei einem Parameter  $a > 1$ , der sich aus der Doppler- und Lorentzverbreiterung ergibt, die COGs sich in der Form gleichen und somit nicht exakt auf einen Wert für  $a$  rückschliessen lassen. Bisher wurde die Duplikationsmethode noch nicht experimentell auf laserinduzierte Plasmen angewendet. Im folgenden wurde Duplikation durch Verdopplung der Plasmaabsorptionslänge mithilfe eines sphärischen Spiegels erreicht, der im Strahlengang der Detektion hinter der Plasmawolke positioniert wurde.

### 5.2.2 Prinzip der Duplikation

Die Duplikationskurve leitet sich direkt von der theoretischen Curve-of-Growth ab. Die COG definiert die Linienintensität  $I$  in Abhängigkeit von der Teilchendichte der Atome im Grundzustand  $n_0$ , welche sich aus der Konzentration des Analyten in der Probe ergibt. Aus der klassischen Theorie resultiert für die Linienintensität mit Berücksichtigung der optischen Dichten die Gleichung

$$I = \alpha \frac{8\pi hc n_1 g_1}{\lambda^3 n_0 g_0} \cdot \int (1 - \exp\{-k(\nu)l\}) d\nu \quad (5.1)$$

mit  $\alpha$  einem konstanten messgeräteabhängigen Faktor,  $h$  der Planckschen Konstante,  $c$  der Lichtgeschwindigkeit,  $\lambda$  der Übergangswellenlänge,  $n$  der Teilchendichten des jeweiligen Zustandes,  $g$  dem statistischen Gewicht der jeweiligen Energieniveaus,  $k(\nu)$  einem



frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten und  $l$  der Absorptionslänge des Plasmas. In die frequenzabhängige Konstante gehen die Linienverbreiterungen mit ein

$$k(\nu) = k_0 \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\{-t^2\}}{(t-x)^2 + a^2} dt \quad (5.2)$$

wobei  $k_0$ ,  $a$  und  $x$  folgendermassen definiert sind

$$k_0 = 2\pi^{3/2} \frac{e^2}{m_e c} \frac{n_0 f \sqrt{\ln 2}}{\pi \Delta \nu_D} \quad (5.3)$$

$$a = \frac{\Delta \nu_N + \Delta \nu_L}{\Delta \nu_D} \sqrt{\ln 2} \approx \frac{\Delta \nu_L}{\Delta \nu_D} \sqrt{\ln 2} \quad (5.4)$$

$$x = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta \nu_D} \sqrt{\ln 2} \quad (5.5)$$

In den Gleichungen bezeichnet  $e$  die Elementarladung,  $m_e$  die Masse eines Elektrons,  $f$  die Oszillatorstärke,  $\nu_0$  die Frequenz am Zentrum der Emissionslinie;  $\Delta \nu_N$ ,  $\Delta \nu_L$  und  $\Delta \nu_D$  sind die natürliche, die Lorentz- und die Dopplerlinienhalbwertsbreite. Die Lorentz- und Dopplerverbreiterung sind temperaturabhängig. Die Duplikationskurve erhält man aus der Verdopplung des Produktes  $f n_0 l$ .

$$D = \frac{I(2f n_0 l) - I(f n_0 l)}{I(f n_0 l)} \quad (5.6)$$

Theoretische Duplikationskurven ergeben sich aus den Gleichungen der COG (Abb. 5-3).  $D$  wird dabei in Beziehung zu dem Produkt  $f n_0 l \sqrt{\ln 2} / (\pi \Delta \nu_D)$  (s. Gleichung (5.1)–(5.5)) gesetzt.

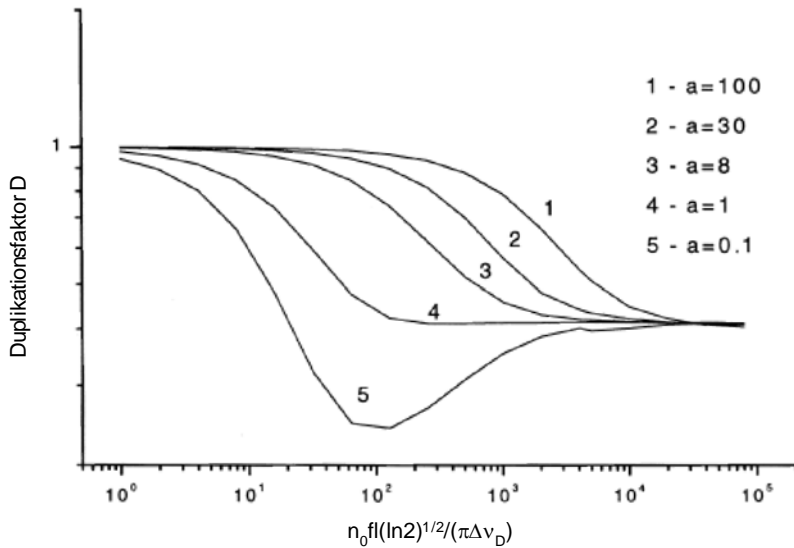


Abb. 5-3: Theoretische Duplikationskurven von Chrom in Stahlstandardproben mit unterschiedlichen  $a$  Faktoren (aus [88]).

Form und Verlauf der Kurven ist abhängig vom Parameter  $a$  (Gleichung (5.5)). Die zwei Grenzfälle bei niedriger ( $N \rightarrow 0$ ) und hoher Teilchendichte ( $N \rightarrow \infty$ ) werden durch zwei Asymptoten  $D = 1$  und  $D = (2)^{1/2} - 1 = 0.415$  in der Duplikationskurve wiedergegeben. Lokale Minima werden für  $a \leq 1$  erhalten. Aus der Gleichung (5.5) folgt, dass nach der Charakterisierung von  $a$  Linienverbreiterungsanteile und daraus folgend die Plasmatemperatur bestimmt werden kann.

### 5.2.3 Experimenteller Aufbau

Die Experimente wurden mit zwei verschiedenen Spektrometern durchgeführt. Ein Nd:YAG Laser ( $\lambda = 1064$  nm,  $E = 150$  mJ; Brilliant W, Quantel, UK), der mit einer Frequenz von 10 Hz mit Pulsen von 7 ns Breite arbeitet, wurde mit einer 100 mm plankonvexen Linse auf die Probenoberfläche fokussiert. Die resultierende Bestrahlungsstärke betrug  $\sim 200$  GW  $\text{cm}^{-2}$ . Ein xyz-Probenstisch erleichterte die Justage. Ein sphärischer Spiegel ( $f = 152.4$  mm), auf der optischen Achse hinter dem Plasma positioniert, ermöglichte eine Verdopplung der Absorptionslänge des Plasmas. Die Plasmaemission wurde mit einer plankonvexen Linse ( $f = 76.2$  mm, Quarz) auf die optische Faser eines Echelle Spektrometers (Aryelle; LTB Lasertechnik Berlin GmbH, Deutschland) fokussiert, welches an einen CCD-Detektor (DV434-BU2,  $1024 \times 1024$  Pixel, Pixelgröße 13  $\mu\text{m}$ ; Andor Technology, UK) angekoppelt ist

(detaillierte Beschreibung des Spektrometers s. Kapitel 3.2.3) (Abb. 5-4). Eine Apertur vor dem Eintrittsspalt des Spektrometers erleichterte die Kontrolle des Lichtweges von Plasma und Spiegelbild, die über die gesamte optische Achse überlappen sollten, und filterte Streulicht.

Die Experimente wurden mit demselben Aufbau und einem Czerny-Turner Spektrometer (Acton SpectraPro-500i, Princeton Instruments Inc., USA) gekoppelt an einen ICCD-Detektor (PI-Max, 1024 x 1024 Pixel, Pixelgröße 26  $\mu\text{m}$ ; Roper Scientific, USA) erweitert. Das optische System konnte mit direkter Strahlungseinkopplung (ohne optische Faser) sowohl im bildgebenden als auch im spektralen Modus genutzt werden (s. Kapitel 4.2.2).

Um die Justage des optischen Lichtweges zu ermöglichen, wurden gleichgeformte Stahlstäbe (Spectrographic Steel Standards 403–421, NIST, USA) und zugeschnittene schmale Stahlplatten (CRM 232–239; CKD Research Institute, Tschechische Republik) analysiert. Durch die abgerundete Oberfläche wurde gewährleistet, dass keine Probenerhöhung oder -kipfung bei einer glatten, grossen Oberfläche die Reflektion abfängt und somit das gespiegelte Plasma nicht mehr detektiert werden kann. Die Proben decken einen breiten Konzentrationsbereich für die hier untersuchten Elemente Mangan und Chrom ab.

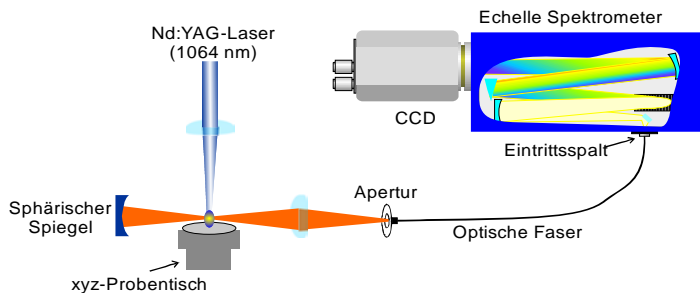


Abb. 5-4: Aufbau zur Duplikationsmessung mit einem Echelle-Spektrometer.

## 5.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Um mithilfe von Duplikation den Beginn der Selbstabsorption zu beobachten, sollte eine stark resonante Linie eines Elementes in einem breiten Konzentrationsbereich gewählt werden. Die optische Anordnung der Komponenten zueinander ist besonders kritisch. Das Spiegelbild des Plasmas muss für eine effiziente Verdopplung das Plasma exakt überlappen (s. Abb. 5-5 a). Dazu müssen die optischen Achsen des Spiegels und der abbildenden Linse zusammenfallen. Der Fokus des Spiegels sollte mit dem der Linse übereinstimmen. Tendenziell ist D

eher kleiner als 1 für kleine  $n$  bzw. kleiner als 0.415 für grosse  $n$ , da durch die Reflektion ein Intensitätsverlust zu erwarten ist. Stehen die Komponenten nicht optimal zueinander, kann daraus sowohl eine von der Verdopplung abweichende Signalabnahme als auch -zunahme resultieren. Abbildung 5-5 (b) verdeutlicht den Fall, dass die optische Achse des Spiegels nicht mit der der Linse übereinstimmt. Das Plasma wird dann so gespiegelt, dass sich nicht identische Bereiche des Plasmas und des Spiegelbilds überlagern.

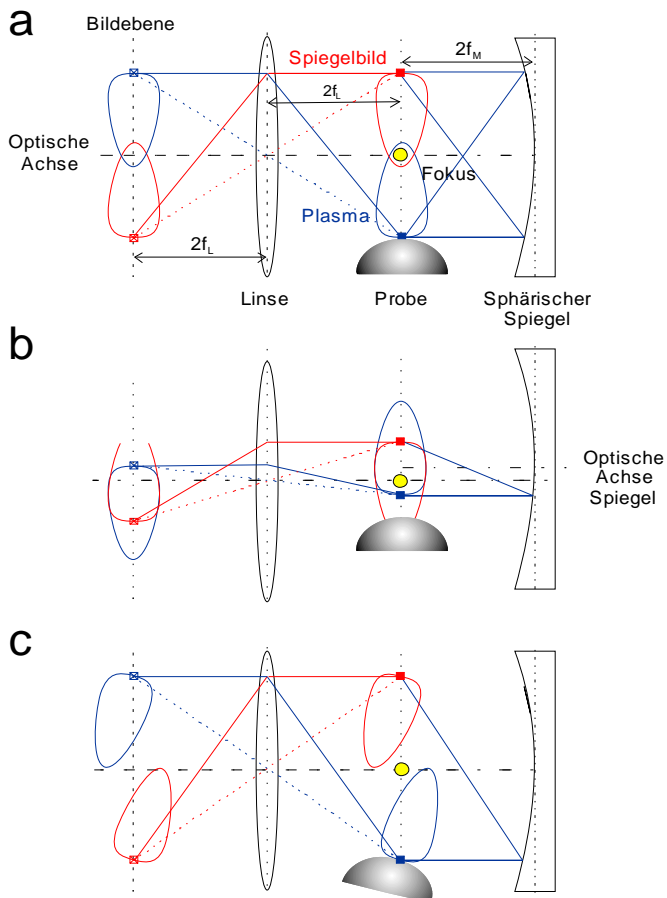


Abb. 5-5: Optische Strahlengang: Das Plasma (blau) wird am sphärischen Spiegel reflektiert (rot). Bei der Duplikation überlappen sich Bild und Spiegelbild an derselben Stelle im Plasma a); b) und c) zeigt die Bildung von Artefakten. b) Durch Verschiebung der optischen Achse des Spiegels zur Achse der Linse wird das Ergebnis verfälscht. c) Durch Oberflächeninhomogenität kann mit und ohne Spiegel keine spektrale Veränderung eintreten.

Durch die inhomogene Teilchenverteilung im Plasma kann durchaus in dem mit dem Plasma überlappende Bereich des gespiegelten Plasmas eine höhere Teilchendichte verglichen zu der überlappenden Region des nicht-gespiegelten Plasmas des betrachteten Elementes vorherrschen, was zu einer mehr als doppelt so grossen Signalzunahme führt. Durch Oberflächenunebenheiten oder leichte Kippung der Spiegelachse bezüglich der Linsennormalen kann das Plasma so gespiegelt werden, dass sich Plasma und Spiegelbild nur noch an einem Randbereich oder gar nicht mehr überlappen (Abb. 5-5 c). Die Folge wäre eine sehr geringe Signalerhöhung bzw. eine unveränderte Linienintensität. Zu berücksichtigen ist auch die Aufwärtsbewegung des Plasmas von der Probenoberfläche mit der Zeit (angedeutet in Abb. 5-5 b). Aus Kapitel 4.3.1 hervorgehend kann das Massenzentrum sich mit einer Geschwindigkeit von  $v_{\text{Luft}} = 650 \text{ m/s}$  von der Probenoberfläche entfernen, was einem Abstand von 1 mm innerhalb  $1.5 \mu\text{s}$  entspricht. Abhängig von dem Beobachtungspunkt im Plasma und der Apertur, die bei der Detektion die Lichtempfindlichkeit limitiert, kann das Plasma oder das Spiegelbild sich aus dem Blickfeld des Spektrometers herausbewegen. Da in unterschiedlichen Regionen im Plasma Elektronendichte und Temperatur variieren, kann eine Überlappung ungleicher Bereiche sich verschieden auf Emissionslinien auswirken. Ionen treten z. B. verstärkt zu Beginn der Plasmaexpansion auf, da sie eine höhere Anregungsenergie gegenüber Atomen besitzen.

Damit das Plasma gespiegelt werden kann, sollten die Proben eine möglichst kleine (idealerweise konvexe) Oberfläche besitzen. Denn bei geringen Winkelabweichungen von der Parallelen zur Oberflächennormalen des sphärischen Spiegels kann schon ein bestimmter Anteil der Plasmaemission nicht mehr den Spiegel erreichen, weil er vorher durch die Probenoberfläche abgeschnitten werden kann.

Um den optimalen Messzeitpunkt zu bestimmen, wurden zunächst Messungen mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten durchgeführt. Da das fasergekoppelte Spektrometer mit einer CCD mit mechanischem Chopper versehen war, konnte nur der Beginn des Messzeitpunktes variiert werden. Ein optimales Signalverhalten hinsichtlich der Duplikation konnte nur für die Mangan(II) Emissionslinie bei 257.6 nm und einer Verzögerungszeit von  $t_d = 1 \mu\text{s}$  beobachtet werden (Abb. 5-6). Für die Messungen wurden jeweils 10 Pulse an jeweils 10 unterschiedliche Stellen auf der Probe akkumuliert. Abbildung 5-6 zeigt einen Ausschnitt von den gemittelten Spektren einer Stahlprobe mit  $c(\text{Mn}) = 1.08 \%$  gemessen mit und ohne Verdopplung durch den Spiegel. In diesem Konzentrationsbereich liegt schon deutlich im Spektrum erkennbar Selbstabsorption vor. Andere im Spektrum auftretende

resonante Emissionslinien lieferten keine brauchbaren Ergebnisse. Unter der Annahme einer optimalen Justage der optischen Elemente zueinander könnte die Ursache für das unterschiedliche Verhalten anderer Resonanzlinien eine chromatische Abberation durch die Linse sein, wodurch Strahlen unterschiedlicher Wellenlängen unter verändertem Winkel auf die Apertur auftreffen.

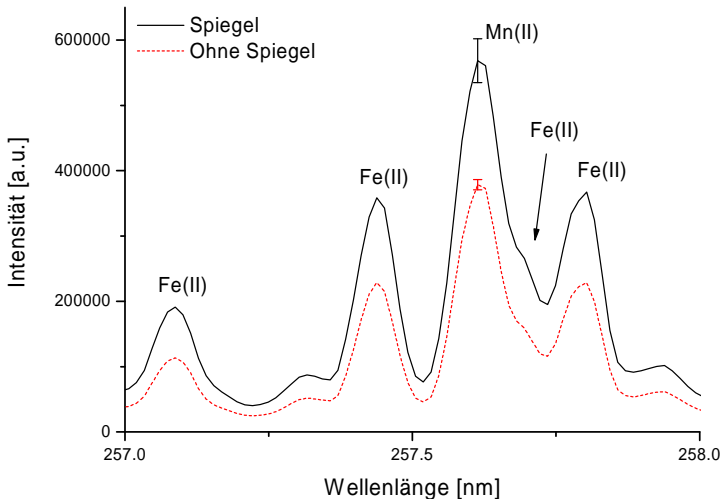


Abb. 5-6: Aus 10 Messungen gemitteltes spektrales Fragment um Mn(II) bei 257.6 nm gemessen ohne (gestrichelte, rote Linie) und mit (durchgezogene, schwarze Linie) sphärischem Spiegel an einer Stahlprobe mit 1.08 % Mn.

Die Emissionslinien wurden wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben ausgewertet. Die Kalibrierkurve von Mangan bei 257 nm zeigt deutlich einen exponentiellen Verlauf (Abb. 5-7). Leider fehlten für die Messungen Proben niedriger Mangan Konzentrationen, um den linearen Kurvenverlauf zu beschreiben. Die vorhandenen 6 Proben deckten den Konzentrationsbereich an Mangan von 0.09–1.86 % ab. Die gemittelten Werte resultieren aus 10 Wiederholmessungen.

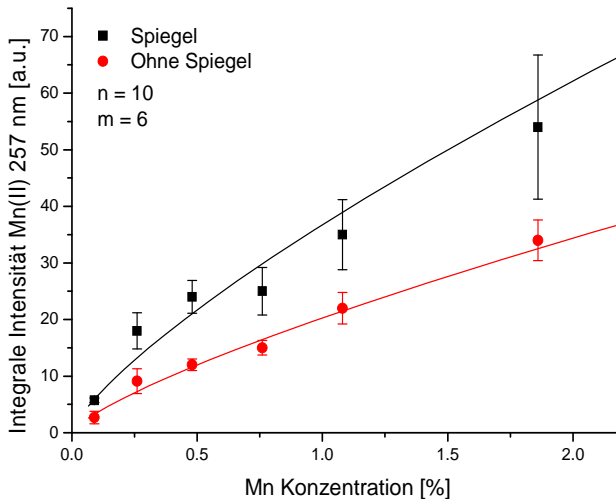


Abb. 5-7: Kalibrierkurve von Mn(II) 257.6 nm aus Messungen mit (schwarze Quadrate) und ohne (rote Punkte) sphärischem Spiegel.

Die dazugehörige Duplikationskurve zeigt den erwarteten Kurvenverlauf. Für eine Bestimmung von physikalischen Parametern durch den Vergleich der experimentellen mit simulierten Kurven sind zu wenig Datenpunkte für hohe Konzentrationen im selbst-absorbierten Bereich vorhanden, da hier, wie aus Abbildung 5-3 hervorgeht, der Kurvenverlauf am charakteristischen ist.

Obwohl die Duplikationskurve dem erwarteten Verlauf entspricht, kann das Ergebnis auch durch eine Mittelung der zeitlichen Spektren zustande kommen. Da mithilfe einer CCD detektiert wurde und sich das Plasma, wie schon oben erwähnt, relativ schnell fortbewegt, kann eine scheinbare Verdopplung über einen längeren Messzeitraum im Falle einer fehlerhaften Justage durch eine Signalzunahme, die höher als eine Verdopplung ist, neben einer nicht-vorhandenen Signalverstärkung entstehen. Um diesen Fehler ausschließen zu können, sollten die Duplikationsmessungen mit einem relativ kleinen zeitlichen Integrationsfenster, das mithilfe einer ICCD anstatt einer CCD Kamera eingestellt werden kann, ausgeführt werden.

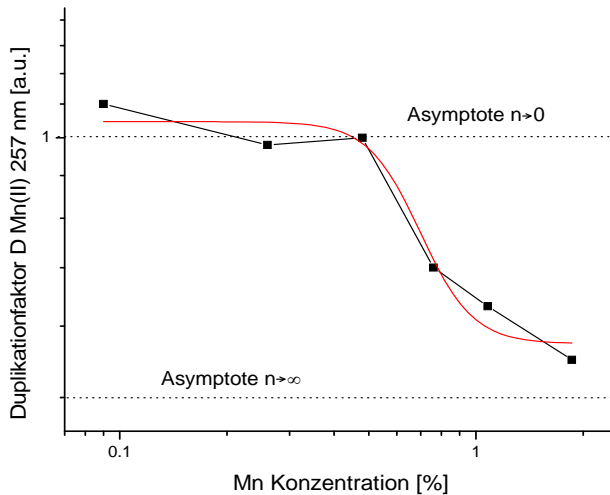


Abb. 5-8: Duplikationskurve für Mn(II) 257.6 nm.

Um die Justage zu erleichtern, wurden die Messungen mit einem Czerny-Turner-Monochromator gekoppelt an einen ICCD-Detektor wiederholt, der sowohl für Bildgebung als auch für Spektroskopie genutzt werden kann (s. Kapitel 2.4.2). Die Justage kann somit im Bildmodus reguliert werden (Abb. 5-9).

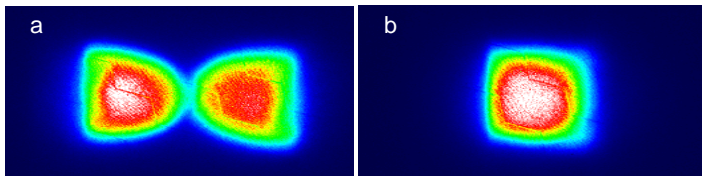


Abb. 5-9: Abgebildetes Plasma und Plasmaspiegelbild a) separiert und b) zusammengeführt.

Vor der Messung wurde die Emissionslinie des Plasmas mit der des Plasmaspiegelbilds im Bildmodus zusammengeführt. Die direkte Betrachtung der Linie anstatt des gesamten Plasmabildes (Abb. 5-9) verringert die Möglichkeit fehlerhaft zu justieren. Für die Messungen wurde eine Verzögerungszeit von 300 ns und ein zeitliches Messfenster von 1000 ns mit einem Gain von 140 und einer Spektrometerspaltbreite von 20  $\mu\text{m}$  gewählt. In den untersuchten Stahlproben eignete sich Chrom durch einen breiten Konzentrationsbereich von 0.028 bis 13.31 % für Duplikationsmessungen.



Abbildung 5-10 zeigt die aus 10 Wiederholmessungen gemittelte Kalibrierkurve der atomaren Chromlinie bei 425 nm.

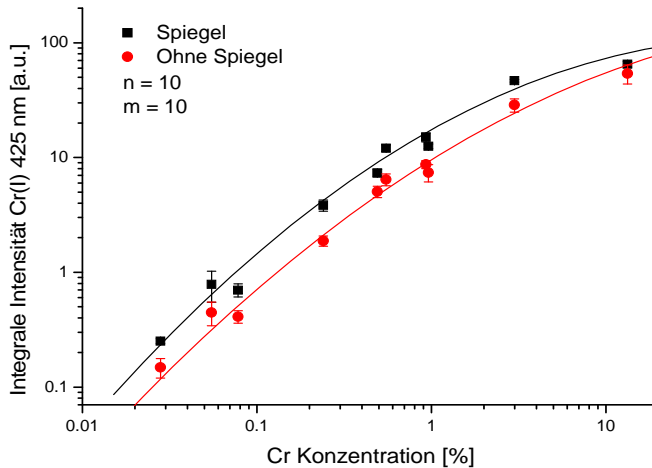


Abb. 5-10: Kalibrierkurve von Cr(I) 425,4 nm gemittelt aus 10 Wiederholmessungen mit (schwarze Quadrate) und ohne (rote Punkte) sphärischem Spiegel.

Der Zeitpunkt des Beginns der Selbstabsorption kann nicht exakt aus dem Kurvenverlauf festgelegt werden. Ein deutlicher Kurvenabfall ist aber für einen Chromgehalt von 13 % erkennbar.

Für die Duplikationskurve ergab sich nicht der erwartete Kurvenverlauf (Abb. 5-11). Schon im niedrigen Konzentrationsbereich weicht die Kurve von  $D = 1$  ab. Die starken Abweichungen von einem theoretisch erwarteten Kurvenverlauf könnten eventuell eine Folge von Oberflächeninhomogenitäten sein, da die Proben während der Pulsintegration nicht bewegt wurden und Pulsakkumulation zur Ausbildung von tiefen Kratern führt. Während der Ablation können sich aufgrund von thermischen Einflüssen durch Verwendung der fundamentalen Laserwellenlänge unterschiedliche Kraterformen bilden. Akkumulierte Pulse würden dann nacheinander an ungleichmäßig tiefen Stellen oder auf eventuell bei der Ablation entstandenen Probenstücken auftreffen. Da nur ein sehr kleiner Bereich im Plasma, in dem sich Plasma und Spiegelbild überlappten, betrachtet werden konnte, mussten für ein minimales Signal-zu-Rausch-Verhältnis mehrere Pulse akkumuliert werden. Durch die empfindliche Justage hätte eine Probenreupositionierung zu anderen Ausgangsbedingungen geführt und Einzelpulsmessungen wären nicht mehr vergleichbar bzw. akkumulierbar gewesen.

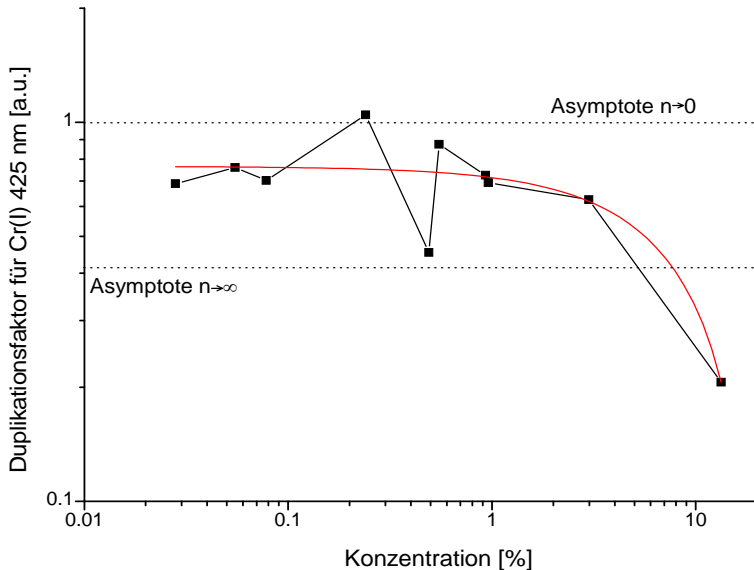


Abb. 5-11: Duplikationskurve für Cr(I) 425.4 nm.

## 5.3 Lineare Korrelation

### 5.3.1 Einleitung

Als alternativer chemometrischer Ansatz neben der experimentellen Ermittlung des Selbstabsorptionsstadiums einer Emissionslinie via Duplikation wurde die lineare Korrelation in diesem Zusammenhang getestet. Die lineare Korrelation und die Hauptkomponentenanalyse (Principle Component Analysis (PCA)) sind die verbreitetsten chemometrischen Verfahren im Bereich der Probenidentifikation mit LIBS. Einige Anwendungsbeispiele sind die Charakterisierung biologischer Aerosole [144], Tiefenprofilanalysen [145], die Klassifizierung von antiken Keramiken [146] und von chemischen Kampfstoffen und Landminen [147]. *Winefordner et al.* haben für unterschiedliche Substanzklassen wie Stahlproben [148], Kunststoffe [149] und archäologische Proben [150] Bibliotheken von LIBS-Spektren angelegt. Unbekannte Materialien können somit mithilfe von Korrelationstechniken durch den Vergleich des Spektrums der unbekanntes Substanz mit allen in der Bibliothek vorhandenen Spektren identifiziert werden.

### 5.3.2 Prinzip der linearen Korrelation

Die lineare Korrelation bestimmt das Ausmaß der Übereinstimmung zwischen Variablen. Der lineare Korrelationskoeffizienten R ergibt sich aus

$$R = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}} \quad (5.7)$$

mit  $\bar{x}$  dem Mittelwert aller  $x_i$  und  $\bar{y}$  dem Mittelwert aller  $y_i$ . Der Korrelationskoeffizient R liegt zwischen -1 und 1. Ist  $R > 0$  vergrößert oder verkleinert sich  $y_i$  mit  $x_i$  (gleichsinnige Korrelation). Wenn R negative Werte annimmt, verhält sich  $y_i$  antiproportional zu  $x_i$  (ungleichsinnige Korrelation). Für  $R = \pm 1$  besteht ein funktionaler Zusammenhang zwischen  $x_i$  und  $y_i$ ; alle Punkte liegen auf einer Geraden. Zwei Variablen nennt man unkorreliert, wenn  $R = 0$  ist, und umso stärker korreliert, je mehr sich  $R \pm 1$  annähert. Detaillierte Informationen über die Berechnung des Korrelationskoeffizienten können Referenz [14] entnommen werden.

### 5.3.3 Experimenteller Teil

Das Potenzial von linearer Korrelation als Identifizierungsmethode für Selbstabsorption wurde zunächst theoretisch mithilfe des *Radiative Plasma Models* (Kapitel 2.3) überprüft. Die Emissionslinienform wurde über variierende Ausgangsparameter wie Temperatur und Teilchendichten verändert. Computersimulationen wurden mit einem in Matlab und Visual Basic geschriebenen Programm durchgeführt. Die lineare Korrelation wurde auf drei Spektrentypen angewandt: 1) einfache synthetische Spektren mit den typisch auftretenden Linienformen, die sich aus Lorentz- (kollisionsbeeinflusst), Doppler- (thermisch beeinflusst) und Voigt-Funktionen ergeben; 2) synthetische Spektren berechnet mit dem Radiative Plasma Model; 3) experimentelle LIBS Spektren. Experimentelle COG und Korrelationsgeraden wurden anhand der Spektren von Messungen an niedrig legiertem Stahl aus Kapitel 3.2.4 gezeigt.

### 5.3.4 Ergebnisse und Diskussion

Um die Empfindlichkeit der linearen Korrelation gegenüber einer Veränderung des Linienprofils einer Emissionslinie zu überprüfen, wurden zwei synthetische Spektren mit jeweils einer Linie erstellt. Das Emissionssignal im ersten Spektrum zeichnet sich durch ein typisches Voigt-Profil mit unterschiedlichen a-Parametern (Gleichung (5.5)) mit Werten von 0.1, 0.5, 1, 1.5 und 2 aus. Die Emissionslinie des zweiten Spektrums wurde mittels der

normalisierten Voigt-, Lorentz- und Gauss-Funktion simuliert. Zur Berechnung der Voigt-Linienprofile wurde der Humlicek Algorithmus verwendet [151].

Abbildung zeigt die synthetischen Spektren. Die Korrelationskurven resultieren aus der linearen Korrelation des jeweiligen Voigt-Linienprofils gegen ein Referenzspektrum wie in Abb. a dem Voigt-Profil bei  $a = 1$  ( $\Delta\lambda_{\text{Voigt}} = 30$  Pixel), in Abb. b dem Lorentz-Profil ( $\Delta\lambda_{\text{Lorentz}} = 50$  Pixel) und in Abb. c dem Gauss-Profil ( $\Delta\lambda_{\text{Gauss}} = 50$  Pixel). Die Linienbreiten sind in Pixel angegeben, aus welchen die Linienformen berechnet wurden.

Vergleicht man die Verläufe der Korrelationskurven in Abbildung a–c, sind starke Unterschiede in dem Verlauf der Korrelationskurven für die drei verschiedenen Referenzlinien sichtbar. Folglich liefert der Verlauf der Korrelationskurven Informationen über den Unterschied zwischen einer zu untersuchenden Emissionslinie und einer Referenzlinie. Bei Analysen mit LIBS können also durch Korrelation der auszuwertenden Emissionslinie zu einer Referenzlinie Veränderungen von Plasmaeigenschaften aus der Interpretation des Korrelationskurvenverlaufs erkannt werden. Eine solche Veränderung kann z.B. der Wechsel von einer optisch dünnen zu einer selbstabsorbierten Emissionslinie unter der Bedingung sein, dass die Referenzlinie nicht-selbstabsorbiert ist.

Durch Simulationen kann gezeigt werden, dass die lineare Korrelationskurve eine geeignete Alternative zur Curve-of-growth (COG) ist. Die lineare Korrelationskurve (LCC) bezeichnet die halblogarithmische Kurve des Korrelationskoeffizienten gegen die Analytkonzentration. Der Korrelationskoeffizient berechnet sich dabei aus der Korrelation der zu untersuchenden Emissionslinie zu dem Linienprofil der Linie aus dem Spektrum mit der niedrigsten Analytkonzentration (oder einer anderen optisch dünnen Emissionslinie). Die LCC ist ähnlich wie die COG stark abhängig von der Konzentration und dem Parameter  $a$ . Im Vergleich zur COG verändert sich die Form der LCC mit variierendem  $a$ -Parameter noch stärker. Somit vereinfacht sich eine Bestimmung des Parameters  $a$  durch den Vergleich theoretischer und experimenteller LCCs gegenüber einem Vergleich theoretischer und experimenteller COGs. Im folgenden wurden mithilfe von Simulationen LCCs COGs gegenübergestellt.

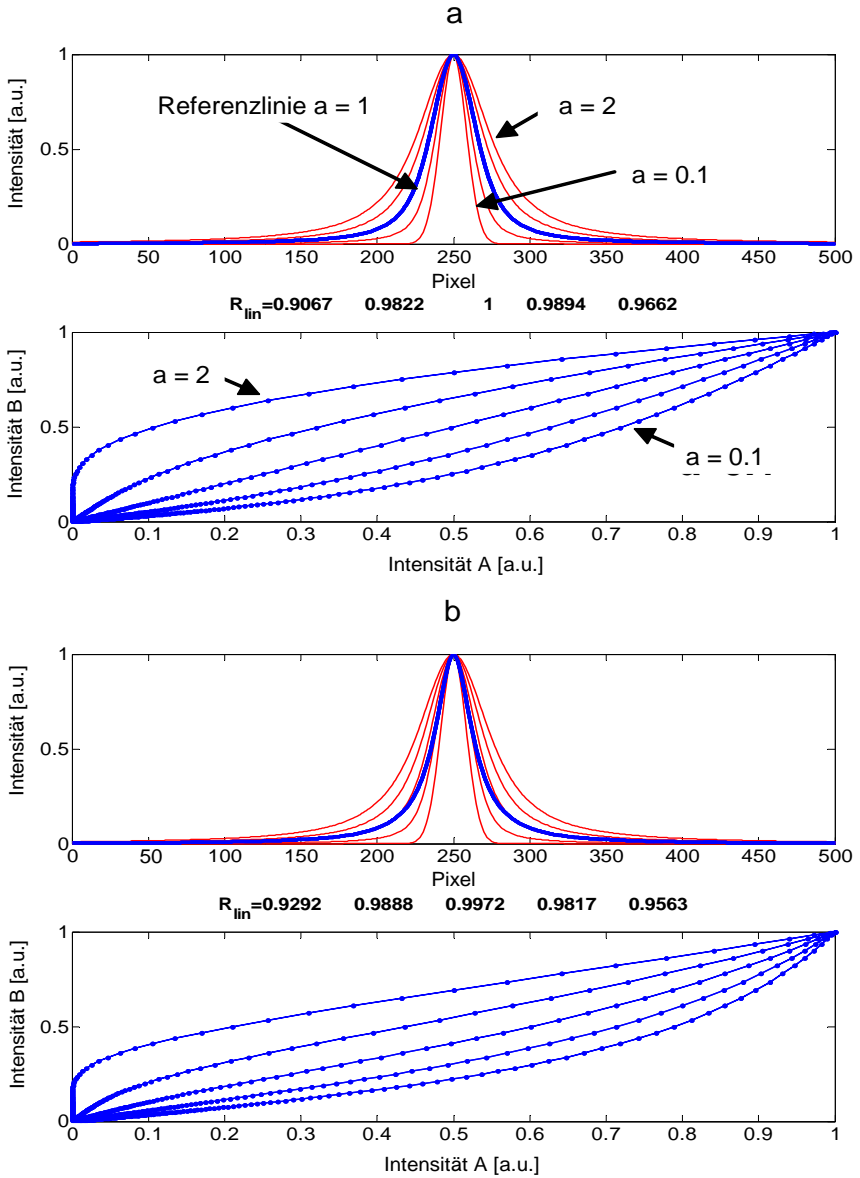
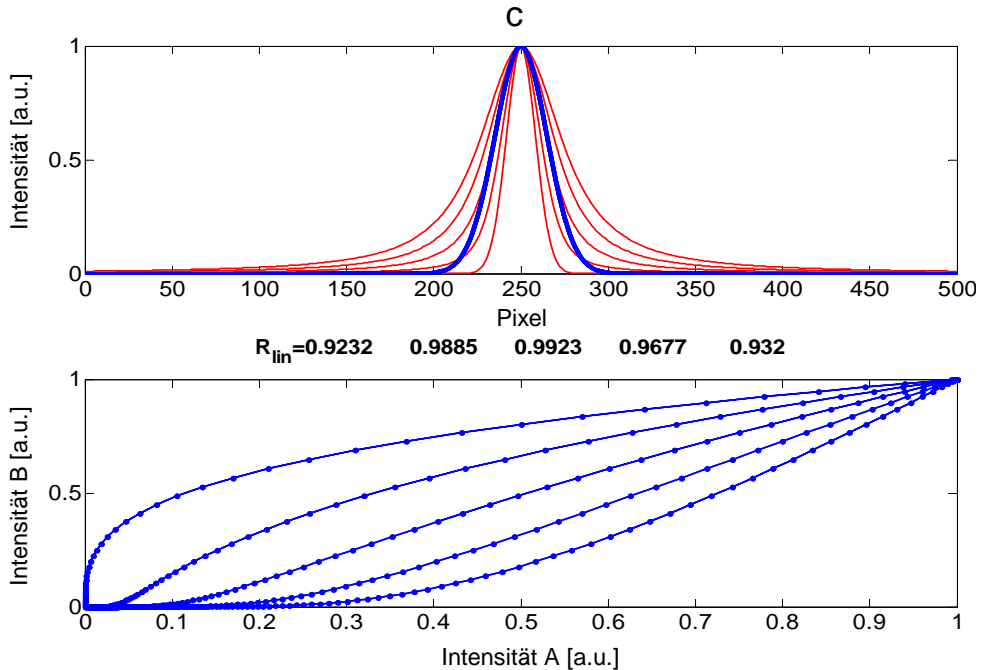


Abb. 5-12: Korrelation von Voigt-Linienprofilen unterschiedlicher  $a$ -Parameter (0.1, 0.5, 1, 1.5, 2) zu Referenzprofilen nach a) Voigt ( $a = 1$ ), b) Lorentz und c) Gauss berechnet.



Fortsetzung Abb. 5-12: Die Spektren sind jeweils oben dargestellt, wobei die dicke blaue Linie das Referenzspektrum zeigt. Die dazugehörigen Korrelationskurven mit  $R_{ii}$  sind im Diagramm darunter gezeichnet gegen Intensität A aus dem Referenzspektrum. Die Reihenfolge der  $a$ -Parameter in den Spektren und Korrelationskurven in b) und c) entspricht der in a).

Theoretische COGs wurden für ein binäres Argon-Barium Plasma unter atmosphärischem Druck berechnet. Die Teilchendichte von Barium wurde zwischen  $10^9$  und  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  variiert. Die Plasmatemperatur wurde als isothermisch bei einem typischen Wert von 16800 K festgesetzt. Die optische Weglänge bzw. die Plasmagröße betrug 0.5 cm. Aus der Plasmatemperatur resultierte der Wert der Doppler-Linienverbreiterung. Der Parameter  $a$  wurde zwischen 0.01 und 100 variiert. Zur Erstellung der COG wurden die integralen Intensitäten der Ba(I) Emissionslinie bei 413.07 nm ( $f = 1.2$ ) doppellogarithmisch gegen den  $n_{II}$  Faktor aufgetragen (Abb. 5-13 a).

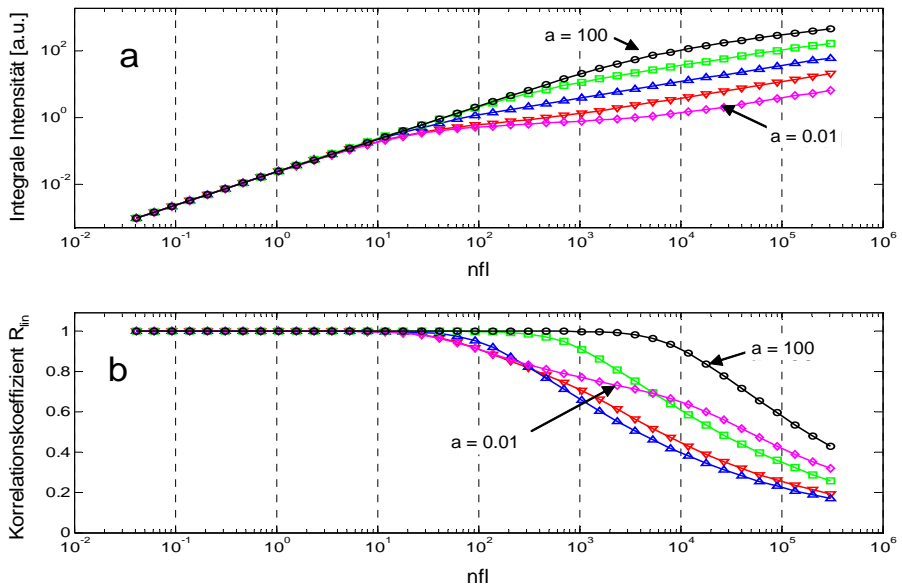


Abb. 5-13: a) Theoretische Curves of Growth (COG) berechnet mit dem Radiative Plasma Model [104] von Ba(I) 413.1 nm; b) simulierte lineare Korrelationskurven (LCC) derselben Emissionslinie.

Zur Berechnung der LCCs wurde das Voigt-Linienprofil der niedrigsten Barium Teilchendichte mit  $10^9 \text{ cm}^{-3}$  als Referenzspektrum verwendet und gegen die Spektren höherer Ba-Teilchendichten mit variierendem  $a$ -Parameter (0.01–100) korreliert (Abb. 5-13 b). Wie in Abbildung 5-13 b erkennbar, liegen die LCCs bei niedrigen Konzentrationen, also wenn keine Selbstabsorption auftritt, für unterschiedliche  $a$ -Parameter auf einer Horizontalen bei dem maximalen Wert des Korrelationskoeffizienten  $R = 1$ . Mit zunehmender Konzentration, wenn das Plasma optisch dicker wird, verändern sich die LCCs in unterschiedlichem Maße abhängig vom  $a$ -Parameter. Die entstandenen LCCs zeigen charakteristische Kurvenverläufe für unterschiedliche Werte von  $a$ . Eine Überlappung der LCCs bei niedrigen Konzentrationen war zu erwarten, da bei optisch dünnen Emissionslinien jeder Bereich der Linie (Maximum und Randbereiche) linear mit der Konzentration zunimmt und somit die Emissionslinien perfekt miteinander korrelieren. Die lineare Korrelation ist unempfindlich gegenüber linearen Veränderungen, weshalb der Korrelationskoeffizient im Bereich niedriger Konzentrationen unverändert und maximal bleibt. Sobald das Peakmaximum weniger stark wächst als die Randbereiche und der Übergang zur Selbstabsorption erreicht ist, wird die Korrelation schlechter und der Korrelationskoeffizient nimmt ab. Wie schon aus den Ergebnissen der Linienformgegenüberstellung hervorgeht weist die lineare Korrelation eine hohe

Empfindlichkeit gegenüber Linienformveränderung auf und somit verändert sich auch der Verlauf der LCCs stark in Abhängigkeit des  $\alpha$ -Parameters. LCCs stellen daher eine geeignete Alternative bzw. Ergänzung zur COGs dar.

Die COG- und die LCC-Methode wurden an experimentellen Daten aus LIBS-Messungen von niedrig legierten Stahlproben überprüft. Aus den Spektren wurden Nickel und Silizium in den Konzentrationsbereichen von 0.031–4.58 % und 0.084–1.71 % anhand der Ni(I) Resonanzlinie bei 341.48 nm und der intensiven Si(I) Linie bei 288.16 nm analysiert.

In Abbildung 5-14 sind die aus den experimentellen Daten berechneten COGs und LCCs aufgetragen. Die COGs resultieren aus der doppellogarithmischen Auftragung der Integrale der Emissionslinien von Nickel und Silizium gegen die Analytkonzentrationen. Zur Erstellung der LCCs wurden spektrale Fragmente im Bereich von  $\pm 0.1$  nm des Peakzentrums gegen das spektrale Fragment des Referenzspektrums, welches der niedrigsten Konzentration von Ni bzw. Si entspricht, korreliert. Die linearen Bereiche der COGs (Abb. 5-14 a) und horizontalen der LCCs (Abb. 5-14 b) sind leider nur bedingt an den ersten zwei Datenpunkten erkennbar, da die verwendeten Proben den unteren Konzentrationsbereich nicht ausreichend abdeckten. Ab Konzentrationen von 0.1 % zeigen die betrachteten Emissionslinien von Si und Ni Selbstabsorption. Die Konzentration ( $\sim 0.1$  %), an dem die LCCs von Si und Ni (Abb. 5-14 b) stark abfallen, stimmt mit dem Punkt der Steigungsänderung der COGs (Abb. 5-14 a) überein. Trotz der fehlenden Datenpunkte gleicht der experimentell erhaltene Kurvenverlauf der COGs und LCCs dem der bei der Simulation erhalten wurde (vgl. Abb. 5-14 und Abb. 5-13) und folglich ist auch die Gültigkeit der aus den Experimenten resultierenden Kurven demonstriert.

Die experimentellen Ergebnisse belegen, dass die LCC-Methode zur Identifizierung von Selbstabsorption als Alternative bzw. Ergänzung zur COG geeignet ist, da die LCCs einen aussagekräftigeren Verlauf als die COGs aufweisen.



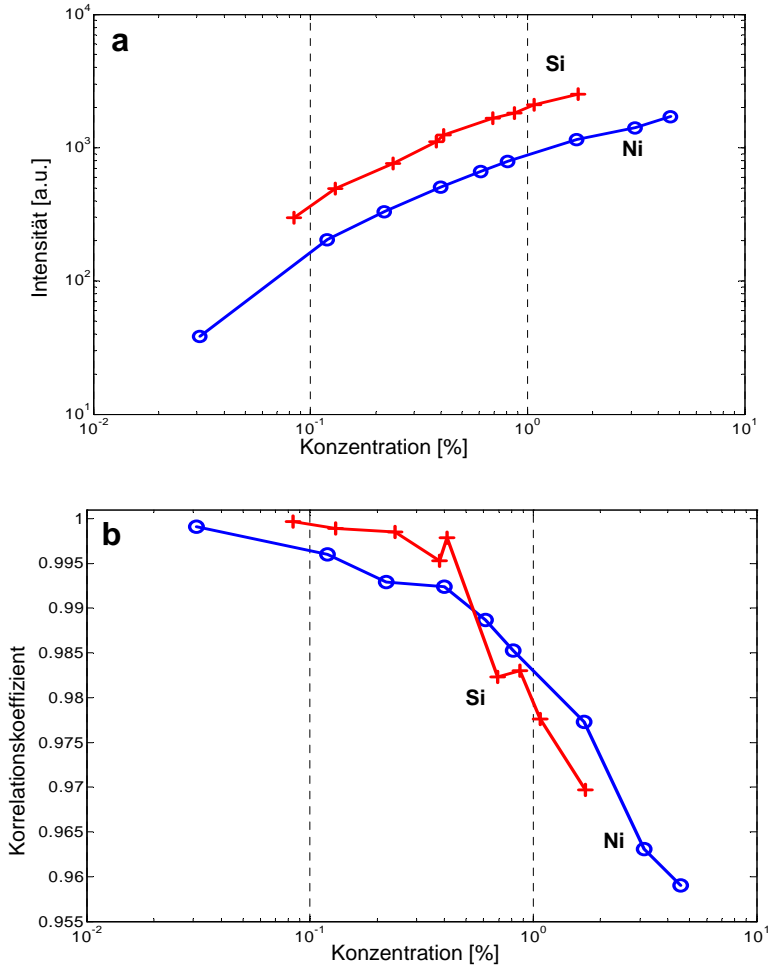


Abb. 5-14: a) Experimentelle COGs für Ni und Si in niedrig legiertem Stahl, b) experimentelle LCCs.



## 6 Ein neuer Ansatz zur Präparation von Kalibrierstandards

### 6.1 Einleitung

Applikationen und Entwicklungen von analytischen Verfahren, die auf Laserablation basieren, wie LIBS und LA-ICP-MS haben besonders in den letzten Jahren an Beliebtheit gewonnen, vor allem durch ihre Fähigkeit ohne Probenvorbereitung und somit ohne Kontaminationsrisiken, dagegen mit geringeren Kosten und hohem Probendurchsatz Feststoffe untersuchen zu können [143, 153]. Matrixeffekte erschweren jedoch Routinemessungen mit diesen Methoden. Das bisher am häufigsten verwendete Verfahren, dieser Problematik auszuweichen, ist das Erstellen von Kalibriergeraden mittels Referenzmaterialien, deren Probenmatrix mit der zu untersuchenden unbekannt Probe übereinstimmt (Kapitel 2.3). Jedoch sind Referenzmaterialien mit einer geeigneten Matrix kostenintensiv und auch nicht immer erhältlich. Als Alternative wurden abhängig von den Applikationen unterschiedliche Verfahren zur Herstellung individueller Kalibrierstandards entwickelt. Z. B. können für die Analyse mit RFA zu untersuchende Elemente über Lithiumglasschmelzen in eine Glasmatrix eingebracht werden, da die Technik unempfindlich gegenüber leichten Elementen ist [154]. Aufgrund der Matrixabhängigkeit eignet sich für Laserablationstechniken vor allem das Pressen von Ausgangspulvern zu analytischen Festproben. Oftmals kommen dafür spezielle Bindemittel, wie im Fall von Bodenproben Cellulose [155], pulverförmiges Silber [156] und Kohle sowohl mit als auch ohne KBr [157] zum Einsatz. Häufig ist allerdings aufgrund von inhomogener Elementverteilung in den Presslingen die Präzision und Richtigkeit verringert. Daher können Einzelpunktmessungen in starken Signalschwankungen resultieren [155]. *Borisov et al.* [158] raten aus diesem Grund von einer Normalisierung auf einen internen Standard (s. Kapitel 2.3), welche häufig in LIBS verwendet wird, ab. Als alternative Variante, eine inhomogene Elementverteilung zu umgehen, schlagen *Viger et al.* vor, die zu analysierenden Substanzen in einer Sol-Gel-Matrix einzuschließen und anschließend in eine feste Form zu pressen [159]. Die Sol-Gele werden wahlweise aus Tetramethoxysilan, Zirkonpropoxid oder Aluminiumisopropoxid hergestellt und mit einem Binder (Paraffin) gepresst [160]. *Brouard et al.* vergleicht die drei Ausgangsgele für die Analyse von Blei, Chrom und Beryllium mit LIBS [160]. Das Silizium basierte Sol-Gel weist dabei Inhomogenitäten auf, die aus der schlechten Vermischung des Bindemittels mit dem Sol-Gel resultieren. Die relativen Standardabweichungen des Pb-Signals, ermittelt aus Rastermessungen von 30 gemittelten Spektren, lagen zwischen 11 und 25 % für die Al-Matrix und zwischen 16 und 45 % für die Si-Matrix.

Vielversprechende Ergebnisse wurden bei einem Analysenvergleich unterschiedlicher Methoden (ETAAS, HR-ICP-MS gekoppelt mit LA, CN und FIA, ICP-OES) von flüssig-dotierten Kupferpresslingen erzielt [161]. Die Unsicherheiten der einzelnen Elementgehalte in der Kupfermatrix wurden auf ca. 20 % geschätzt. Die Idee der Präparation von Kupferpresslingen stammt aus dem Anwendungsbereich der GD-MS [162]. Bei der GD-MS müssen die Proben elektrisch leitfähig sein. Die Metallmatrix ermöglicht die Messung von nichtleitenden Substanzen, die mit dem metallischen Pulver vermischt und gepresst werden. Aktuelle Untersuchungen an den Kupferpresslingen aus [161] von *Matschat et al.* [163] zeigen, dass mit den Multielementlösungen flüssig-dotierten Kupferpresslingen für Konzentrationen zwischen 0.01 und 10 ppm Kalibriergeraden erhalten wurden, mit welchen eine Wiederfindung von Elementgehalten zertifizierter Referenzmaterialien gewährleistet ist. Die relative Standardabweichung von den definierten Konzentrationen lag dabei für Konzentrationen > 6 ppm fast ausnahmslos unter 10 %.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Herstellungsverfahren von Kalibrierstandards mit LIBS getestet. Der Vorteil solcher Standards ist die Möglichkeit, individuell Elemente und deren Gehalte beifügen zu können, im Fall, dass das zu untersuchende Element nicht in dem gewünschten Konzentrationsbereich in Referenzmaterialien erhältlich ist, oder für bestimmte Fragestellungen der Methodenentwicklung. Nach dem Verfahren von *Matschat et al.* [163] wurde eine Kalibrierreihe von flüssig-dotierten Kupferpresslingen hergestellt. Die Kupfermatrix eignet sich gut für LIBS-Anwendungen, da trotz der eventuell auftretenden Interferenzen mit Kupferlinien eine hohe Elektronendichte die Empfindlichkeit der Methode verglichen zu nichtleitenden Matrices wie Sol-Gele erhöht. Neben Kupferkalibrierstandards wurden Standards basierend auf einer Polyacrylamidmatrix präpariert. Polymerisation von Acrylamid in Gegenwart der zu untersuchenden Elemente resultiert in einer homogenen Elementverteilung in der Polymermatrix. Die Methode basiert auf dem Herstellungsverfahren von *Masumoto et al.* [164]. Verglichen zu dem ursprünglichen Verfahren wurde die Polymerisation durch Bestrahlung ausgelöst. Um zu testen, ob die Herstellungsverfahren auch für LIBS-Untersuchungen geeignet sind, wurden binäre Kupfer- und Polyacrylamidpresslinge präpariert.

## 6.2 Experimenteller Teil

### 6.2.1 Herstellung der Kupferpresslinge

Als Ausgangssubstanz diente ein feinkörniges, hochreines Kupferpulver (99.999 %, Korngrösse < 140 µm, Alfa Aesar, Johnson Matthey, Deutschland) zur Feinverteilung der Probenanalyten im Pressling. Zur Präparation der Kalibrierstandards wurden jeweils 3 g eingewogenes Kupferpulver mit Aliquots aus den Standardelementlösungen von Magnesium (Magnesium ICP Standard, 1000 mg/L und 10000 mg/L Mg, Merck GmbH, Deutschland) und Silizium (Silizium ICP Standard, 1000 mg/L und 10000 mg/L Silizium, Merck GmbH, Deutschland) flüssig dotiert. Die Konzentrationsreihe wurde zuvor aus den Mg- und Si-Stammlösungen mit verdünnter Salpetersäure (2 % v/v), die zur Stabilisierung der Ionen dient, vorbereitet. Die Zugabe der Aliquots wurde in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst wurden 300 µL der jeweiligen Mg-Lösung auf das Cu-Pulver so pipettiert, dass die Flüssigkeit tropfenweise auf das Pulver verteilt wurde ohne dabei die Gefässwand des PFA-Probenbehälters zu befeuchten. Die Volumenmenge an Standardlösung wurde so gewählt, dass mehr als die Hälfte der Pulvermenge die Lösung adsorbiert hat. Wenn die Flüssigkeitsmenge weniger als 50 % des Kupferpulvers befeuchtet, kann die Homogenisierung der Probe beeinträchtigt werden. Falls Teile des Aliquots die Behälterwand berühren, verfälscht das ebenfalls die Gesamtkonzentration der Probe. Anschliessend wurden die Proben ca. 1.5 Stunden unter einer Infrarotlampe getrocknet. Nachdem die Proben getrocknet und abgekühlt sind, wurden die vorbereiteten Si-Standardlösungen auf die Pulverproben getropft. Die Trocknungsprozedur aus dem ersten Pipettierungsschritt wurde wiederholt. Die Konzentrationen der hergestellten Kupferpresslinge sind in Tabelle 6-1 aufgelistet. Vor dem Pressen wurden die Pulverproben mit einer Glaskugel in einer zweidimensional schüttelnden Mischmaschine (Spex 8000 Mixer/Mill, Spex Industries, USA) 10 Minuten vermischt.

Tab. 6-1: Konzentrationen der dotierten Elemente in den 10 wiederholt hergestellten Kupferpresslingen

Anzahl an Vergleichs-proben	Silizium Konzentration [ppm]	Magnesium Konzentration [ppm]
4	100	100
4	200	200
4	300	300
4	500	500
4	700	700
4	1000	1000
4	1300	1300
4	1500	1500
2	1700	1700
2	2000	2000

Die durch die Einwaage und Probenvorbereitung entstandene relative Unsicherheit wurde auf ca. 2.3 % geschätzt. Ein Teil der vorbereiteten Pulverproben (ca. 1 g) wurde in speziell angefertigten Presswerkzeug in einer hydraulischen Presse unter Hochdruck in eine kompakte Form in einen Stahlring (Innendurchmesser 11 mm, Dicke 2 mm) gepresst (ED 60, Werkstoffprüfmaschinen Leipzig, Deutschland). Aufgrund des Kontakts der Oberflächen des Stahlrings, des Pressstempels und der an der Unterseite des Presslings aufliegenden Fläche wurden die Gegenstände vor dem Pressen mit absolutem Ethanol gereinigt. Die Übereinstimmung der jeweils gepressten Menge an Pulver spielt für die LIBS Messungen keine Rolle. Nach dem Einfüllen des Pulvers in den Presszylinder wurde der Pressstempel in den Zylinder eingeführt, damit das Pulver gleichmässig in dem Stahlring verteilt wurde ohne sich am Stempel hochzudrücken. Die Druck der Presse wurde während des Pressens konstant mit 294 MPa/min zu einem Enddruck von 882 MPa erhöht. Dieser Druck wurde dann für eine Minute gehalten. Die Festigkeit der entstandenen Presslinge ähneln einer kompakten Metallprobe. Der Ablauf der Herstellung der flüßig-dotierten Kupferpresslinge ist in Abbildung 6-1 dargestellt.

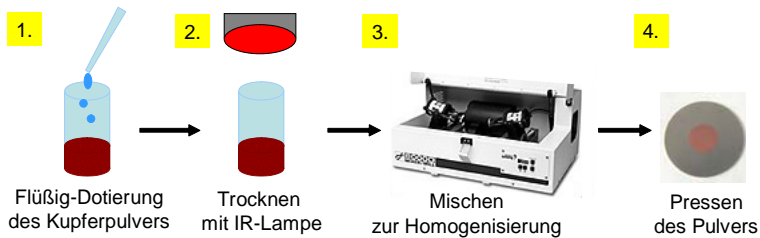


Abb. 6-1: Ablauf der Presslingherstellung aus flüssig-dotiertem Kupferpulver.

## 6.2.2 Herstellung der Polyacrylamidpresslinge

Für die Herstellung der Polyacrylamidstandards wurden zunächst die Elementlösungen der zu untersuchenden Spurenelemente Eisen und Kupfer für Konzentrationen von 50–5000 ppm vorbereitet. Die in verdünnter Salpetersäure (2 % v/v) gelösten Metalle wurden dann zu einer zuvor frisch angesetzten EDTA-Lösung (pro mg Eisen 6.8 mg bzw. pro mg Cu 6 mg EDTA, Sigma GmbH, Deutschland) zugegeben, um eine Bildung von Metallhydroxiden vorzubeugen. Für die Polymermatrix wurden zunächst 6.65 g Acrylamid (Sigma GmbH, Deutschland) und 0.35 g N,N-Methylenbisacrylamid (Fluka GmbH, Deutschland) in wässriger Lösung im Becherglas (250 mL) vermischt. Die Analytlösungen wurden anschließend hinzugefügt und mit Ammoniumhydroxid (Fluka GmbH, Deutschland) wurde ein pH-Wert von 8 eingestellt. Anschließend wurde die Gesamtlösung auf das 7-fache ihres Volumens mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt. Die Lösung wurde im Becherglas am Linearbeschleuniger mit einer Bestrahlungsstärke von 16 MeV elektronenbestrahlt (Abb. 6-2). Nach der Polymerisation wurde der Polymerblock grob zerkleinert. Das Pulver wurde bei 70°C für ca. 8 Stunden und anschließend bei 105–110°C für 1 Tag getrocknet. Das trockene Granulat wurde in einer Achatkugelmühle für 1 Stunde gemahlen. Um homogene Korngrößen zu erhalten, wurde das Pulver vor dem Pressen mithilfe eines 100 µm Siebs von größeren Körnern getrennt. Anschliessend wurde das Pulver zu einer Tablette in einer Presse (s. Kapitel 6.2.1) verpresst.

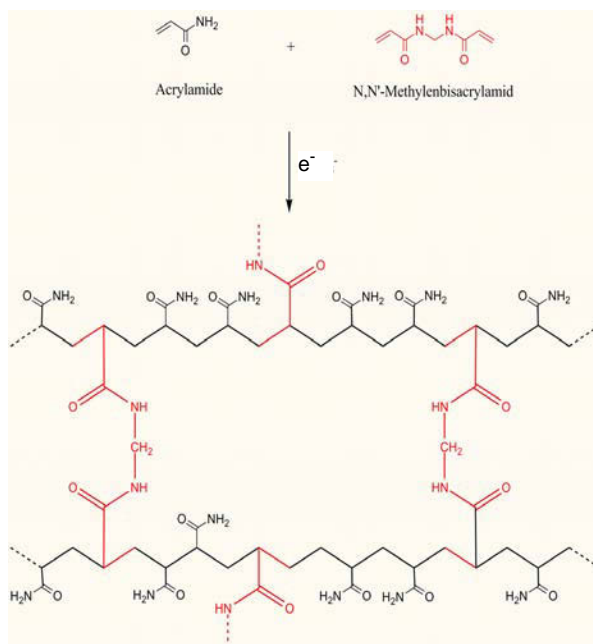


Abb. 6-2: Polymerisationsgleichung von Acrylamid zu Polyacrylamid.

### 6.2.3 Aufbau

Um die selbsthergestellten Probenpresslinge zu evaluieren, wurde das ARYELLE-System verwendet, das bereits in Kapitel 3.2.3 geschildert wurde. Verglichen zu dem Aufbau in Kapitel 3.2.3 wurde die Probe mit einem gepulsten, verdoppelten Nd:YAG-Laser (200 mJ maximale Pulsenergie bei 532 nm; Surelite II, Continuum) ablatiert. Daraus ergibt sich eine Bestrahlungsstärke von  $\sim 34 \text{ GW cm}^{-2}$ , falls bei den Experimenten keine anderen Angaben gemacht wurden. Der Spektrograph war an einem ICCD-Detektor (DH734-18H-83) der Firma Andor Technology (UK) angekoppelt (Tabelle 3-1).

## 6.3 Ergebnisse und Diskussion

### 6.3.1 Kupferkalibrierstandards

Um optimale Messkonditionen zu gewährleisten wurde zunächst das Zeitfenster für die zu untersuchenden Emissionslinien bestimmt (s. auch Kapitel 3.3.1). Abbildung 6-3 zeigt die Ergebnisse der experimentellen Optimierung von Verzögerungs- und Integrationszeit für



verschiedene Emissionslinien von Silizium und Magnesium gemessen im UV-Bereich. Die Messungen wurden mit einer Pulszahl von 10 Pulsen und einer mittleren relativen Verstärkung von 150 durchgeführt, um eine Detektorsättigung bei maximalem SNR zu vermeiden. Zur Ermittlung des optimalen Zeitintervalls wurde ein  $1 \mu\text{s}$  Zeitintegral in  $1 \mu\text{s}$  Schritten über einen Zeitraum von  $0\text{--}1.5 \mu\text{s}$  der Plasmaemission verschoben. Erwartungsgemäß konnten die Magnesiumemissionslinien über einen längeren Zeitraum mit hoher Intensität verglichen zu den Siliziumlinien detektiert werden. Daher zeigt die Magnesiumlinie keine starken Intensitätsunterschiede im SNR in dem untersuchten Zeitfenster. Tendenziell liegt das Maximum des SNR von Mg(I) 285.2 nm im selben Zeitfenster wie im Fall der Siliziumlinien. Aufgrund der Kurzlebigkeit der Siliziumemissionslinien wurde eine optimale Verzögerungs- und Integrationszeit von 800 ns und  $1 \mu\text{s}$  bestimmt, in Abb. 6-3 durch eine gelbe Fläche hervorgehoben. Die Verzögerungszeit entspricht dem maximalen Wert des SNR von Si(I) bei 288.2 nm, 251.6 nm und 252.9 nm.

Für den UV-Vis-Bereich des ARYELLEs wurde ein optimales Zeitfenster von 960 ns bis  $1.96 \mu\text{s}$  für die Emissionslinien Mg(I) 518.4 nm und Si(I) 390.6 nm gefunden.

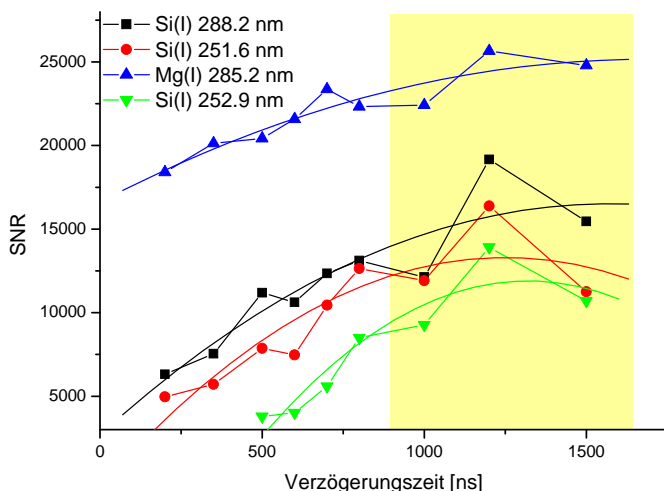


Abb. 6-3: Optimierung des experimentellen Zeitfensters für Si(I) 288.2 nm, 251.6 nm und 252.9 nm und Mg(I) 285.2 nm im VUV-Echelle-Bereich. Die gelbe Fläche definiert das optimale Zeitfenster.

Zur Vermeidung hoher Standardabweichungen sollte eine effektive Akkumulation an Pulsen gewählt werden. Abbildung 6-4 stellt die Abnahme der relativen Standardabweichungen der Cu(I)-Linie bei 282.4 nm mit der Pulszahl dar. Für das Kupferreferenzmaterial ergibt sich

keine Abhängigkeit der Messwertstreuung von der Pulsakkumulation. Im Gegensatz dazu sinken die Standardabweichungen der Messungen von den Presslingen erst ab einer Pulszahl von 8 auf niedrigere Werte zwischen 6–20 %.

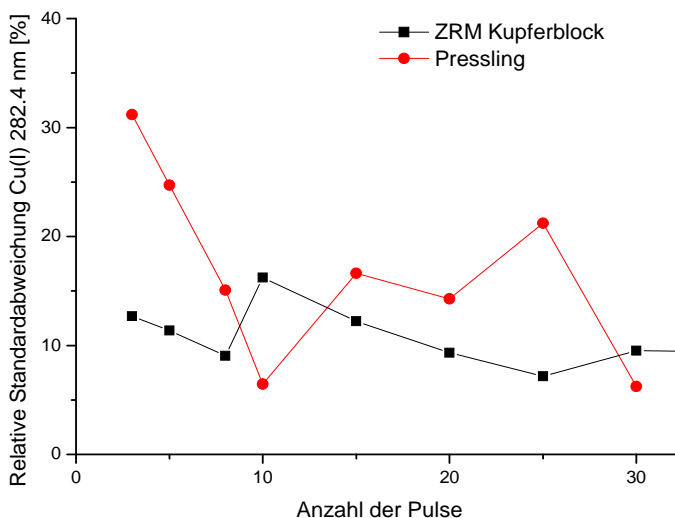


Abb. 6-4: Relative Standardabweichungen des Matrixelementes Cu(I) bei 282.4 nm in Abhängigkeit der Pulsakkumulation bei Messungen an einem Messpunkt am Kupferpressling und an der Kupferreferenz (BAM-M381).

Um sicherzustellen, dass die Emissionssignale des Matrixelementes Kupfer mit steigender Konzentration an dotierten Elementen konstant bleiben, wurden die Kupfersignale der dotierten Presslinge bei Probenabrasterung und Einzelpunktmessungen betrachtet (Abb. 6-5). Signalschwankungen könnten eventuell dadurch entstehen, dass bei der Probenablation die Kupferkörner unterschiedlich getroffen werden, z. B. mittig zwischen zwei benachbarten Körnern oder zentriert auf einem Korn. Bei einer Probenabrasterung müsste sich dann die Standardabweichung (proportional zur Wurzel der Anzahl der Pulse) mit steigender Anzahl an akkumulierten Pulsen verringern.

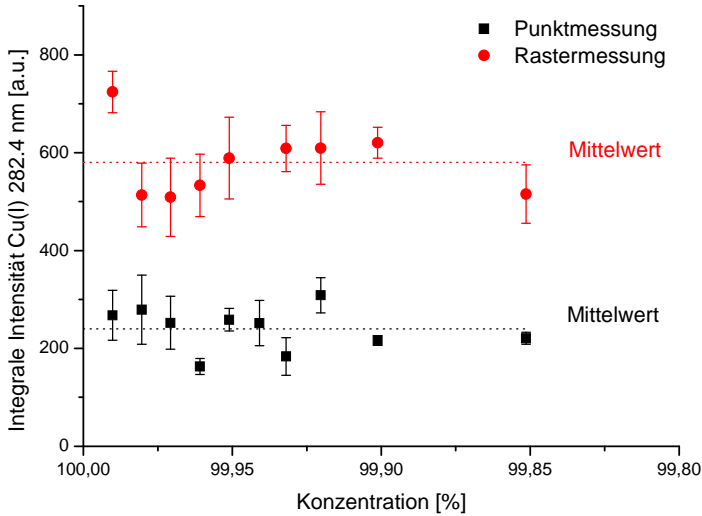


Abb. 6-5: Signalintensitäten des Matrixelements Cu(I) bei 282.4 nm in den unterschiedlich dotierten Proben für Messungen durch Probenabrasterung und Einzelpunktakkumulation. Die Einzelwerte ergeben sich aus jeweils 10 gemittelten Messungen über jeweils 20 Pulse.

Die integralen Intensitäten der Cu(I)-Emissionen schwanken mit einer relativen Standardabweichung von durchschnittlich 11 % bei Probenabrasterung verglichen zu Einzelpunktmessungen von durchschnittlich 15 % bei einer Pulsakkumulation von 20 Pulsen um die Signalmittelwerte. Die durchschnittliche Standardabweichung der Einzelpunktmessungen stimmt somit mit dem Ergebnis von Abbildung 6-4 überein.

Um die Präzision der Messungen zu erhöhen und eine höhere Signalintensität der schwach intensiven Siliziumlinien im Spektrum zu erhalten (Abb. 6-6), sollte für ein möglichst hohes SNR eine gewisse Anzahl von Pulsen akkumuliert werden. Aus Abbildung 6-7 resultiert die für Einzelpulsmessungen effektive Anzahl von Pulsen, ab welcher Signalsättigung auftritt, so dass weitere Akkumulationen wenig Sinn machen. Für die zu untersuchenden Elemente Mg, Si und Cu stellt sich ein asymptotischer Signalverlauf nach ca. 20 Pulsen ein (nur Si in Abb. 6-7 dargestellt). Aufgrund einer veränderten Kratertiefe und -form (s. Kapitel 2.2) nehmen die Signale nicht mehr linear mit der Pulszahl zu. Bei der Probenabrasterung tritt kein asymptotischer Signalanstieg mit steigender Pulszahl auf, da bei der Ablation im Gegensatz zu Einzelpunktmessungen gewährleistet ist, dass immer dieselbe Probenmenge von Puls zu Puls abgetragen wird. Auch die Art der Pulsakkumulation beeinflusst die Standardabweichun-

gen der Messungen; Messungen an einer Stelle auf der Probe resultieren im allgemeinen in höheren Standardabweichungen als eine Abrasterung der Probenoberfläche [158].

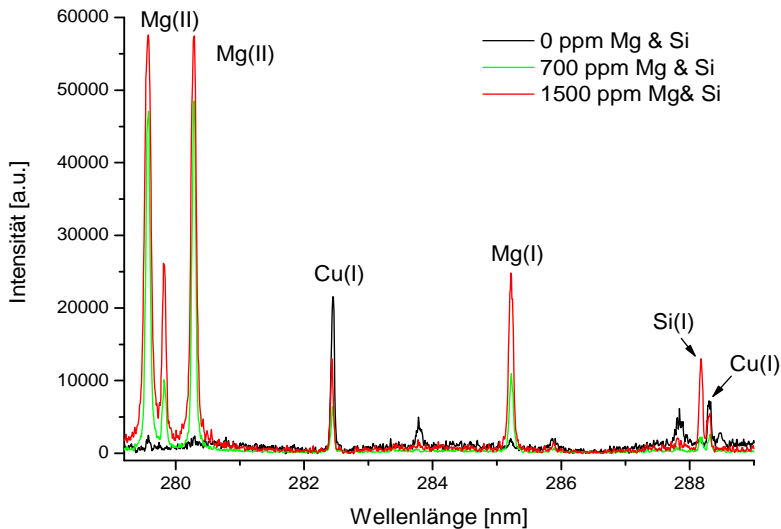


Abb. 6-6: Spektren der Kupferpresslinge ohne Dotierung (schwarz), mit 700 ppm (grün) und mit 1500 ppm (rot) Mg und Si Dotierung (20 Pulse, Delay 800 ns, Gate 1  $\mu$ s, Gain 150).

Abbildung 6-8 veranschaulicht die höhere Messunsicherheit und eine grössere Schwankung der Werte bei Einzelpunktmessungen im Vergleich zum Linienscan am Beispiel von Mg(I) bei 285.2 nm. Ab einer Akkumulation von 20 Pulsen bleibt die Standardabweichung für eine Probenabrasterung bei ca. 10 % konstant. Der Wert ist damit vergleichbar mit den Standardabweichungen für die untersuchten Kupferemissionen (s. o.). Die höheren Schwankungen der Standardabweichungen für Einzelpunktmessungen kann aus der im  $\mu$ m-Bereich inhomogenen Verteilung der dotierten Elemente resultieren. Für Silizium ergibt sich bei Si(I) 251.6 nm eine Standardabweichung von ca. 15 % und bei Si(I) 288.2 nm von ca. 20 %. Die Siliziumlinien sind relativ schwach im Vergleich zu den Magnesiumemissionen, was höhere Standardabweichungen nach sich ziehen kann. Die Emissionslinie bei 288.2 nm grenzt an eine Kupferlinie, wodurch ebenfalls höhere Standardabweichungen für die Siliziumlinie beobachtet werden können (Abb. 6-6).

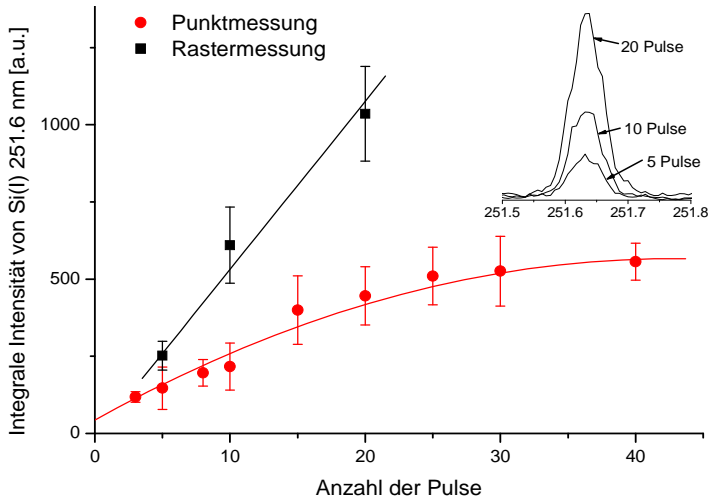


Abb. 6-7: Zunahme der integralen Intensität von Si(I) 251.6 nm der mit 700 ppm Si und Mg dotierten Probe mit der Anzahl der Pulsakkumulation an einem Messpunkt (schwarze, quadratische Punkte) bzw. über die Probe gerastert (rote runde Punkte). Die Messungen wurden über 10 Messpunkte bzw. Linienscans gemittelt.

Für ns-Laserpulse kann bei Bestrahlungsstärken  $> 1 \text{ GW cm}^{-2}$  ausgeschlossen werden, dass schwächere Siliziumsignale gegenüber Magnesiumemissionen durch nicht stöchiometrische Ablation verursacht wurden [153].

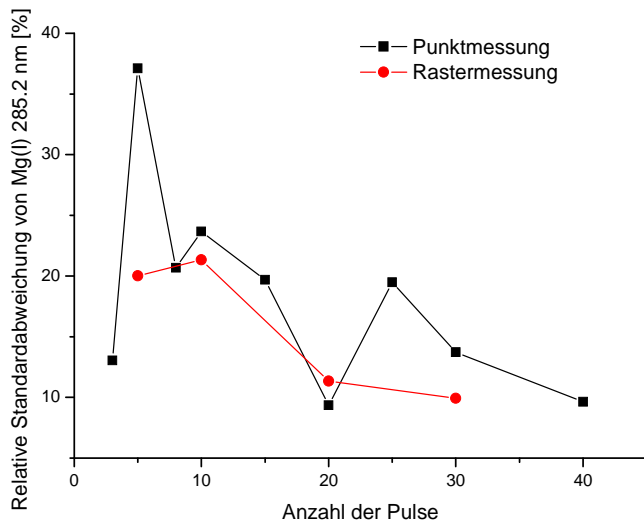


Abb. 6-8: Relative Standardabweichungen der integralen Intensität von Mg(I) 285.2 nm bei Einzelpunktmessungen (schwarz) verglichen zu Abrasterungen der Probenoberfläche (rot) in Abhängigkeit von der Pulszahl. Die Werte ergeben sich aus jeweils 10 Messungen.

Um dennoch experimentell eine stöchiometrische Ablation belegen zu können, wurden die experimentell erhaltenen integralen Intensitäten mit theoretisch berechneten verglichen. Zur Berechnung der Intensitätsverhältnisse von Si(I) 288.2 nm zu Mg (I) 285.2 nm nach Gleichung (2.8) benötigt man die Plasmatemperatur und die physikalischen Parameter Zustandssumme (abhängig von der Temperatur), statistisches Gewicht, Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen bei der zu betrachtenden Wellenlänge und die Anregungsenergien. Die Plasmatemperatur lässt sich aus der Steigung der Boltzmanngeraden ermitteln (Kapitel 2.2). Zur Erstellung von Boltzmanngeraden wurden die in Tabelle aufgelisteten Kupferemissionslinien verwendet. Durch diese Methode ist allerdings keine exakte Temperaturermittlung möglich, da die Plasmatemperatur zeitlich und örtlich variiert.

Tab. 6-2: *Verwendete Kupferemissionslinien zur Ermittlung der Elektronentemperatur nach Gleichung (2.8) [56, 57]*

<b>Emissionslinie Cu(I)</b>	<b>Anregungsenergie [eV]</b>	<b>Statistisches Gewicht</b>	<b>Übergangswahrscheinlichkeit x 10<sup>7</sup> [s<sup>-1</sup>]</b>
244.16 nm	5.08	2	0.2
249.21 nm	4.97	4	0.311
261.84 nm	6.12	4	3.07
282.44 nm	5.78	6	0.78
296.12 nm	5.58	8	0.376
306.34 nm	5.69	4	0.155
319.41 nm	5.52	4	0.155

Für die Kupferpresslinge wurden bei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken (16–34 GW cm<sup>-2</sup>) Temperaturen zwischen 12500 und 13500 K erhalten (Abb. 6-9 a). Die Abweichungen der Einzelwerte von der Geraden können aus Unsicherheiten der physikalischen Parameter (Tabelle 6-2) resultieren. Um die integralen Intensitäten der Emissionslinien mit berechneten vergleichen zu können, muss ein instrumenteller Faktor berücksichtigt werden, in dem die Effizienz der Echelle-Ordnung und die Quanteneffizienz des Detektors einfließen. Dieser Faktor lässt sich durch eine Messung eines Kupferreferenzmaterials bestimmen, das Magnesium und Silizium enthält. Das Vielfache der berechneten Intensitätsverhältnisse bei der Plasmatemperatur des Kupferstandards (Abb. 6-

9 b), das sich mit den experimentellen Intensitätsverhältnissen des Kupferstandards deckt, definiert den instrumentellen Faktor.

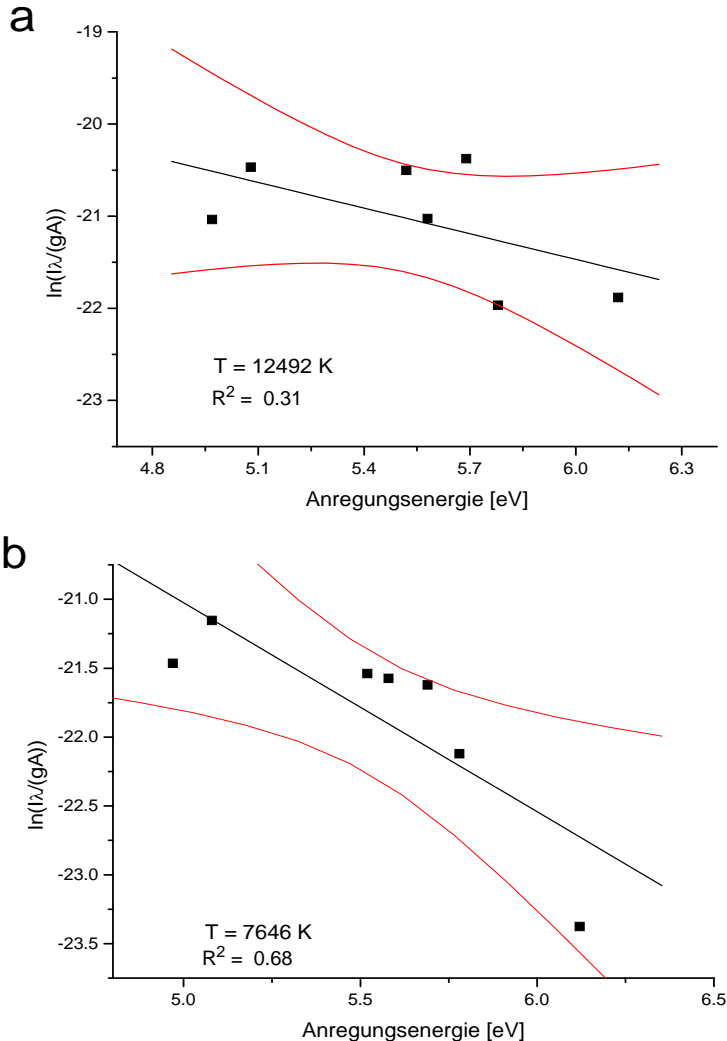


Abb. 6-9: Boltzmanngerade a) eines Kupferpresslings und b) des Kupferstandards (BAM RM389) zur Temperaturermittlung gemessen bei einer Bestrahlungsstärke von  $19 \text{ GW cm}^{-2}$  (Mittelwert aus 10 Messungen). Die verwendeten Emissionslinien sind in Tabelle aufgelistet. Die Temperatur berechnet sich aus der Geradensteigung nach Gleichung (2.6). Die physikalischen Parameter wurden aus [56, 57] entnommen. Die Vertrauensintervalle bei 95 % sind in rot eingezeichnet.

Unter Einbeziehen dieses Faktors ergeben sich die in Abbildung 6-10 dargestellten Werte bei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken. Die experimentellen Intensitätsverhältnisse von

Silizium zu Magnesium stimmen mit den berechneten im Rahmen der ermittelten Steigungen überein (Abb. 6-10). Damit kann die Annahme einer stöchiometrischen Ablation bestätigt werden.

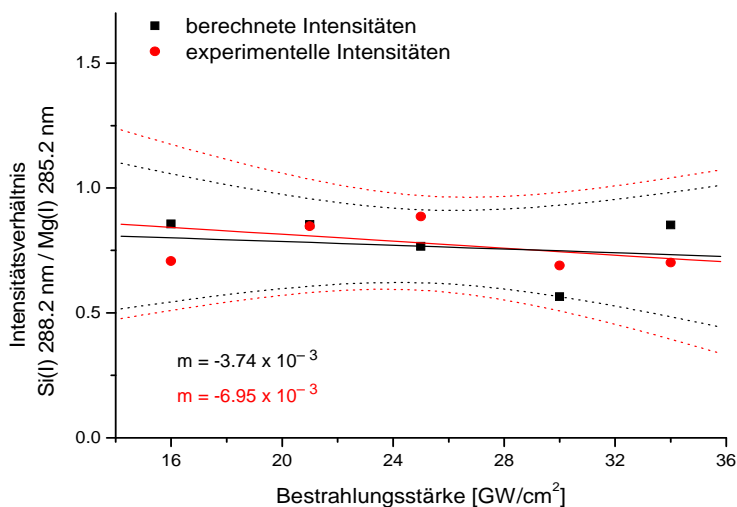


Abb. 6-10: Ablationsverhalten von Silizium gegenüber Magnesium im Kupferpressling bei verschiedenen Bestrahlungsstärken. Die Steigung  $m$  (rote Punkte) der experimentell erhaltenen Daten ist vergleichbar mit der Steigung der berechneten Intensitätsverhältnissen (schwarze Quadrate).

Zum Nachweis der Homogenität der dotierten Elemente wurden die Presslinge mit Synchrotron-RFA-Messungen (BESSY) untersucht (Abb. 6-11 a). Um die Homogenitätsmessungen auf unsere Untersuchungen zu übertragen, wurde eine Röntgenstrahlgröße von  $200 \times 200 \mu\text{m}$  eingestellt, welche ungefähr dem Fokaldurchmesser des bei den LIBS-Experimenten verwendeten Lasers entspricht. Die flüssigdotierten Kupferpresslinge wurden mit einem Kupferreferenzmaterial (ERM-EB385, BAM) verglichen (Abb. 6-11 b). Für den direkten Vergleich wurden die Signalintensitäten von Silber auf die von Kupfer normiert, um Intensitätsschwankungen des Röntgenstrahls auszugleichen. Da leichte Elemente wie Silizium und Magnesium in der Cu-Matrix nicht gemessen werden konnten, wird hier am Beispiel von einem mit 10 ppm Silber dotierten Kupferpressling die Messwertstreuung gezeigt. Die Messungen entsprechen einem Linienscan von ca. 100 Messpunkten, die sich jeweils aus einem über eine bestimmte Zeit integrierten Signal zusammensetzen. Die relative Standardabweichung fällt beim Pulverpressling erwartungsgemäß mit 20.8 % deutlich höher aus als bei dem Referenzmaterial mit 2.2 %. Die Standardabweichung liegt deutlich über der von Mg(I) 285.2 nm mit ca. 10 % in Abb. 6-8 und auch der für Si(I) 251.6 nm gefundenen



Standardabweichung von ca. 15 %. Ein Grund dafür könnte die niedrigere Konzentration an Ag im Pressling sein, die die Homogenität stärker negativ beeinflussen kann. Die mit LIBS untersuchten Presslinge liegen im Konzentrationsbereich von 50 bis 2000 ppm Si und Mg.

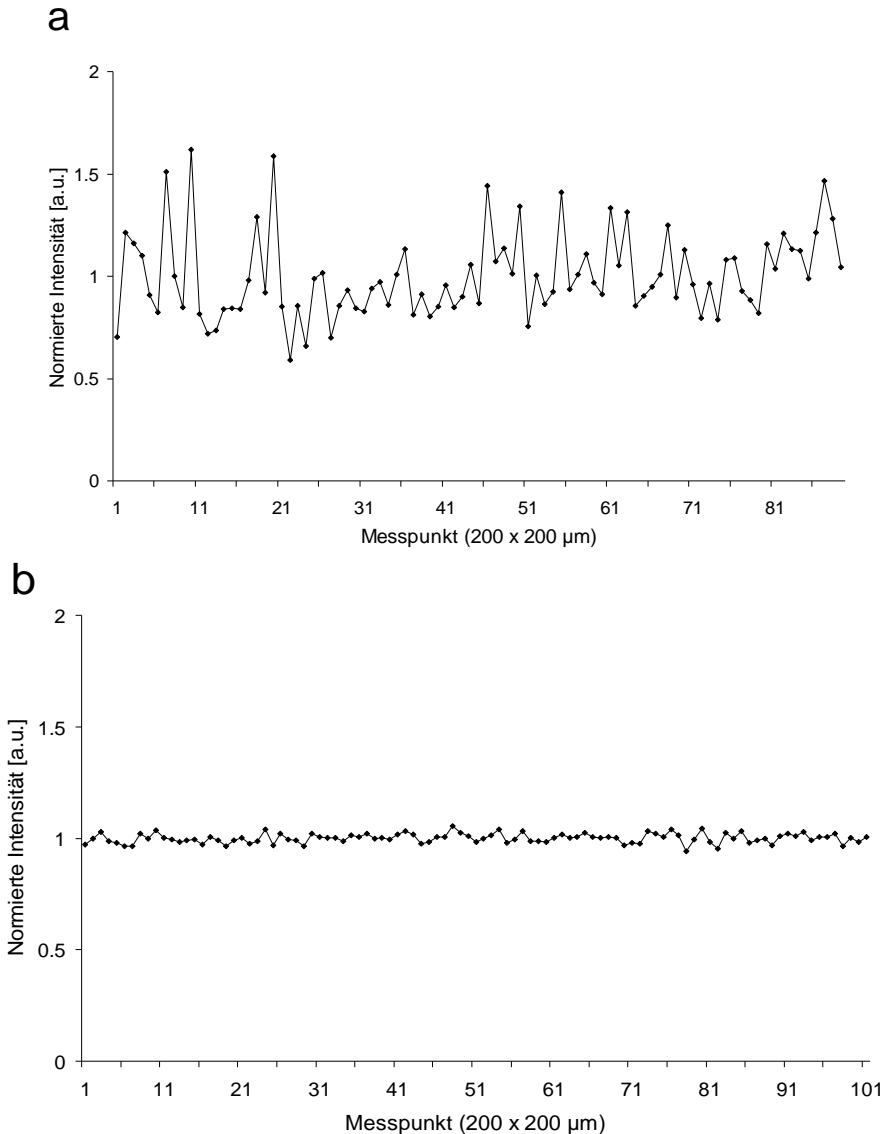


Abb. 6-11: Vergleich der Analytverteilung anhand von Ag im flüssig dotierten Kupferpressling (10 ppm) a) zur Ag-Verteilung in einem Kupferreferenzmaterial (28.6 ppm) b) gemessen mit Synchrotron-RFA.

Da flüssig dotiertes Silber im Kupferpressling eine homogene Verteilung um einen Intensitätsmittelwert (in Abb. 6-11 normiert auf 1) zeigt, kann auch von einer homogenen Verteilung von anderen Elementen wie Silizium und Magnesium ausgegangen werden.

Aus den vorangegangenen Experimenten folgend wurde für die Kalibrierung eine Pulszahl von 20 Pulsen, die über einen Linienscan die Probenoberfläche abrastern, gewählt. Für Silizium und Magnesium stellt sich ab einer Konzentration von ca. 500–700 ppm eine Signalsättigung ein (Abb. 6-12).

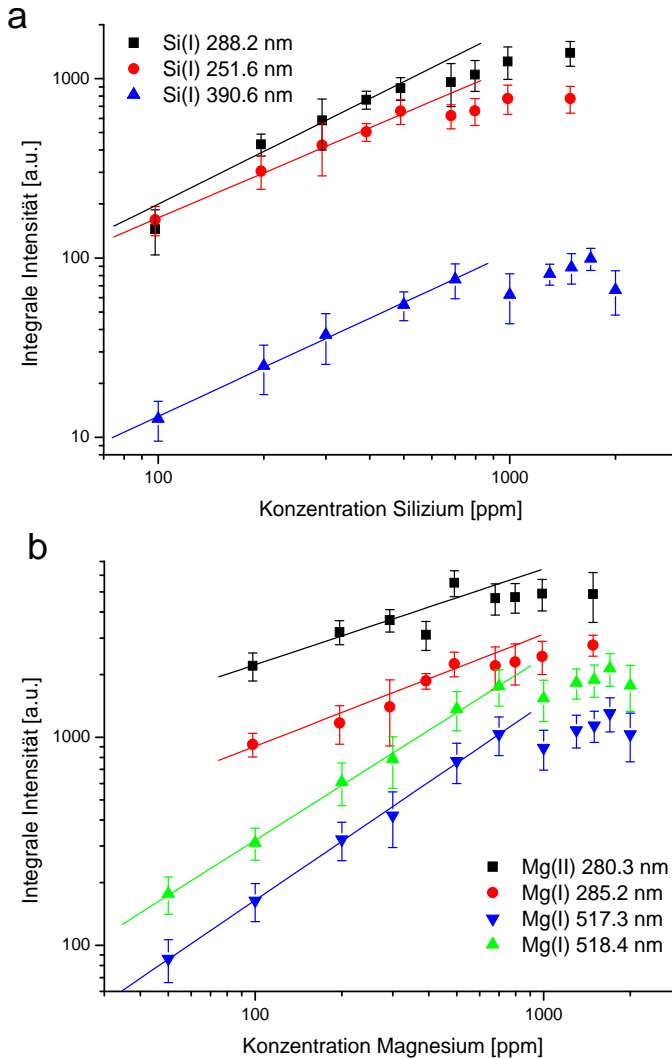


Abb. 6-12: Kalibrierkurven von Silizium a) und Magnesium b) in Kupferpresslingen. Messpunkte ergeben sich aus 10 Pulsen gemessen mit Probenabrasterung.

Die Signalsättigung wurde mit unterschiedlichen Kalibrierreihen bei verschiedenen Emissionslinien beobachtet. Folglich ist der asymptotische Signalverlauf nicht auf Selbstabsorption sondern auf ein Artefakt bei der Herstellung zurückzuführen. Ab einer Konzentration > 700 ppm ist eventuell die Adsorption der dotierten Elemente am Kupferpulver gehemmt, da durch die begrenzte Oberflächengröße sich nur limitiert Elemente am Kupfer anlagern können. Aus dem linearen Konzentrationsbereich zwischen 50 und 500 ppm ergeben sich die in Tabelle 6-3 aufgelisteten Nachweisgrenzen, welche aus der dreifachen Standardabweichung der kleinsten bestimmbar Konzentration des Elementes ermittelt wurden. Die Nachweisgrenzen sind vergleichbar zu anderen veröffentlichten Werten (s. Tabelle 6-3) [4, 44, 167]. Abweichungen können aus unterschiedlichen Versuchsaufbauten und Matrices resultieren.

Tab. 6-3: Nachweisgrenzen für Magnesium und Silizium in flüssigdotierten Kupferpresslingen.

Element	Emissionslinie	LOD Experiment [%]	LOD aus Literatur (Matrixangabe in Klammern) [%]
Si(I)	251.6 nm	0.0051	0.0014 (Aluminium Legierung) [44]
Mg(II)	280.3 nm	0.0029	
Mg(I)	285.4 nm	0.0028	0.00005 (Aluminium Legierung) [44]
Si(I)	288.2 nm	0.0061	0.003 (Stahl) [167]
Si(I)	390.6 nm	0.0068	
Mg(I)	517.3 nm	0.0034	
Mg(I)	518.4 nm	0.0022	

Die hier vorgestellte Methode der Eigenpräparation von Kupferpresslingen flüssigdotiert mit Magnesium- und Siliziumlösungen zeigt innerhalb eines begrenzten Konzentrationsbereichs von 50–700 ppm zufriedenstellende, mit Kalibrierstandards vergleichbare Ergebnisse.

### 6.3.2 Polyacrylamidkalibrierstandards

Um die homogene Elementverteilung in den Presslingen nachzuweisen, wurde ein Pressling (1300 ppm Cu, Fe) mit Synchrotron-RFA-Messungen (BESSY) untersucht (Abb. 6-13). Die Messungen wurden wie zuvor in Kapitel 6.3.1 beschrieben durchgeführt. Die relative Standardabweichung von Kupfer im Pressling liegt bei 0.7 %, wohingegen Eisen eine

wesentlich höhere Standardabweichung von 30 % aufweist. Beide Elemente zeigen eine homogene Verteilung um einen Intensitätsmittelwert (in Abb. 6-13 normiert auf 1). Die höheren Signalschwankungen der Eisenkonzentrationen können durch eine Abrasterung der Probenoberfläche ausgeglichen werden (s. Kapitel 6.3.1). Probenabrasterung kann zusätzlich die Signalintensitäten verglichen zu Punktmessungen vervierfachen (Abb. 6-14).

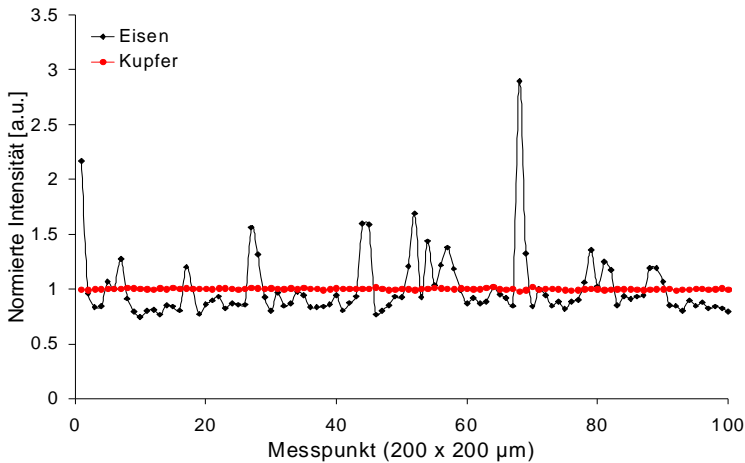


Abb. 6-13: Analytverteilung von Cu und Fe im Polyacrylamidpressling (1300 ppm) gemessen mit Synchrotron-RFA.

Die Polyacrylamidmatrix resultiert im Vergleich zu leitfähigen Materialien wie einer Kupfermatrix in niedrigen Signalintensitäten. Hohe Signalintensitäten im ganzen Konzentrationsbereich erfordern eine minimale Laserbestrahlungsstärke. Um optimale Messbedingungen zu finden, wurde für eine mittlere Konzentration von 1300 ppm Kupfer und Eisen die Signalentwicklung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke untersucht. Abbildung 6-14 zeigt eine Signalzunahme bis zu einer Bestrahlungsstärke von ca.  $38 \text{ GW cm}^{-2}$ . Eine weitere Erhöhung der Laserenergie hat keine weitere Signalzunahme zur Folge.

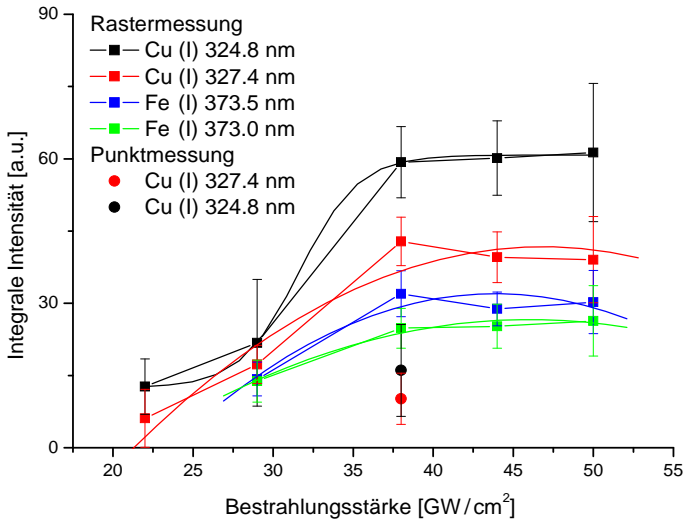


Abb. 6-14: Signalintensitäten der Cu- und Fe-Emissionslinien für Proben mit 1300 ppm Fe und Cu in Abhängigkeit von der Laserbestrahlungsstärke gemittelt aus 8 Messungen (Quadrate: Rastermessungen, Kreise: Punktmessungen).

Aufgrund der niedrigen Signalintensitäten und der Ergebnisse aus Kapitel 6.3.1 wurden mehrere Pulse über einen Linienscan akkumuliert. Abbildung 6-15 zeigt Ausschnitte der erhaltenen Spektren für 500, 1300 und 5000 ppm Kupfer und Eisen. In Abbildung 6-16 sind die dazugehörigen Kalibrierkurven dargestellt. In Abbildung 6-15 sowie in Abbildung 6-16 ist nur eine geringe Zunahme der Signalintensitäten für die Kupferemissionslinien zu beobachten. Dadurch kann kaum ein Unterschied zwischen der höchsten und der niedrigsten Konzentration festgestellt werden (Abb. 6-16 a). Dagegen zeigen die Eisenemissionslinien einen Signalanstieg mit steigender Konzentration (Abb. 6-15, Abb. 6-16 b). Allerdings weichen die Kalibrierkurven von Eisen von einer Linearen ab (Abb. 6-16 b).

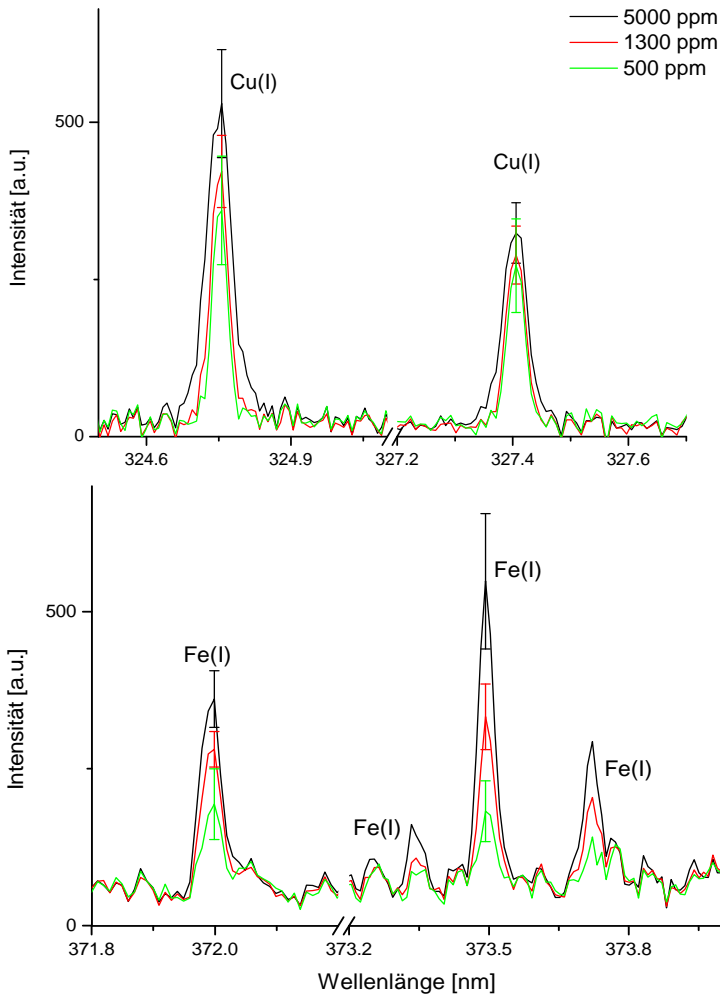


Abb. 6-15: Aus 8 Messungen gemittelte Spektren von Polyacrylamidpresslingen mit 500 (grün), 1300 (rot) und 5000 ppm (schwarz) Cu und Fe (10 Pulse,  $38 \text{ GW cm}^{-2}$ , Probenabrasterung).

Die geringe Signalzunahme der Emissionslinien kann durch eine Absorption des Laserstrahls vor dem Auftreffen auf die Probenoberfläche verursacht werden. Ablation der Presslinge führt zu starker Staubbildung über der Probenoberfläche. Dadurch kann der Laserstrahl schon vor dem Auftreffen auf die Probe auf ein Staubkorn treffen und an diesem absorbiert werden. Die Laserenergie, die für die Ablation an der Probenoberfläche benötigt wird, ist anschließend abgeschwächt. Dieser Effekt kann sowohl durch Verwendung einer niedrigeren Pulsfrequenz

des Lasers als auch durch Abblasen der Staubkörner über der Probenoberfläche mithilfe eines Gasstroms verringert werden [168].

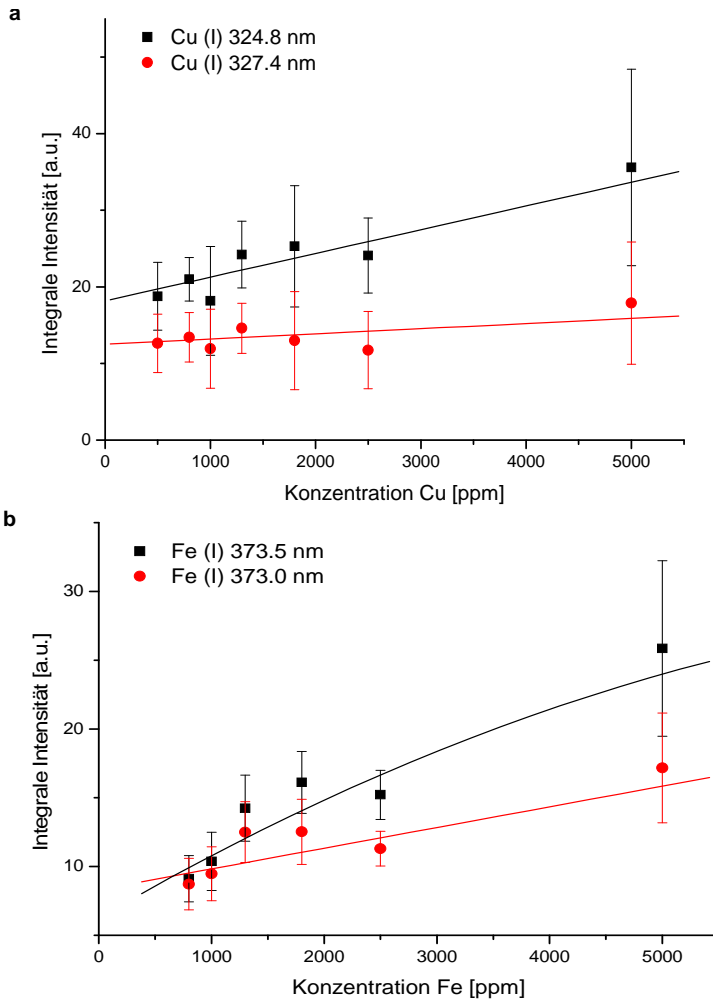


Abb. 6-16: Kalibrierkurven für Kupfer (a) und Eisen (b) in Polyacrylamidpresslingen gemittelt aus 10 Pulsen unter Probenabstrahlung, gemessen mit einer Bestrahlungsstärke von  $38 \text{ GW cm}^{-2}$ .

Die Polyacrylamidpresslinge liefern verglichen zu den Kupferpresslingen (Kapitel 6.3.1) nur sehr geringe Signalintensitäten und keine Kalibrierkurven, die einen linearen Zusammenhang zwischen den Konzentrationen und Emissionssignalen liefern.





## 7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden drei Bereiche, die eine Quantifizierung bei der Analyse mit der laserinduzierten Plasmaspektroskopie wesentlich beeinflussen, betrachtet: Die Wahl des Detektors, das Plasmaexpansionsverhalten ausgehend von einem asymmetrischen Plasma und Kalibrierungen.

Viele LIBS Aufbauten verwenden heute einen Echelle-Spektrographen mit CCD- oder ICCD-Detektoren. Der am häufigsten verwendete Detektor ist die intensified charge coupled device Kamera (ICCD), die gegenüber einer konventionellen CCD zeitlich schaltbar ist. Jedoch wird mit dem Einsatz von ICCD-Detektoren die spektrale Auflösung des Echelle-Spektrometers auf die räumliche Auflösung des Intensifiers der ICCD limitiert. Durch den Aufbau aus Faserbündeln lassen Intensifier nur eine maximale Auflösung von ca.  $\lambda/\Delta\lambda = 20000$  zu. Mit CCD-Detektoren könnte die Kapazität von hochauflösenderen Echelle-Spektrometern für eine maximale Spektrenauflösung effizient genutzt werden. Bei geringeren Kosten bietet die CCD mit Chopper neben der Unterdrückung der unspezifischen Emissionen des Plasmas zusätzlich einen größeren dynamischen Bereich, welcher für die Untersuchung von realen Proben mit Spuren und Nebenbestandteilen in Gegenwart von Hauptbestandteilen an Echelle-Systemen unabdingbar ist. Im Gegensatz zu bisher veröffentlichten Untersuchungen, die unterschiedliche ICCD-Systeme mit CCD-Systemen vergleichen, wurden in der vorliegenden Arbeit die zwei Detektoren unter denselben Messbedingungen verglichen. Sowohl theoretisch als auch experimentell konnte erstmals gezeigt werden, dass für die Analyse mit LIBS keine essenziellen Unterschiede zwischen der Detektoreffizienz einer intensivierten (ICCD) und einer nicht-intensivierten Kamera (CCD) bestehen. Der CCD-Detektor ausgestattet mit einem mechanischen Chopper, welcher kontrollierte Messungen durch eine zeitliche Ansteuerung ermöglichte, lieferte sogar zum Teil bessere Signal-zu-Rausch-Verhältnisse und Nachweisgrenzen. Für LIBS Anwendungen stellt deshalb eine nicht-intensivierte CCD ausgestattet mit einer zeitlich kontrollierbaren Messansteuerung eine sehr gute Alternative zu ICCD-Detektoren dar.

Reale Laserplasmen sind im Verlauf ihrer Entstehung asymmetrisch. In der Literatur werden jedoch aus Vereinfachung sphärisch symmetrische Plasmen angenommen. Die Symmetrie wird z. B. durch die Laserwellenlänge, die Form des Laserstrahls oder die Art, wie der Laser die Probenoberfläche trifft, verändert. In der Vergangenheit wurde beschrieben, dass asymmetrische Plasmen verschiedene Emissionsspektren in Abhängigkeit von der Beobachtungsrichtung der Detektion aufweisen. Der Einfluss der Plasmaasymmetrie auf

spektrale Emissionen wurde bisher nur für atmosphärische Bedingungen untersucht. In den vorliegenden Experimenten wurden Messungen in Luft sowie unter niedrigem Druck bzw. Vakuum durchgeführt. Im Vergleich zu den bisher bekannten Untersuchungen verändert sich die Plasmaform ausgehend von einem erzeugten Plasmaellipsoiden mit der Zeit durch unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten entlang der Achsen des asymmetrischen Plasmas. Experimentell konnte gezeigt werden, dass das zeitliche Messfenster das Ausmass der spektralen Unterschiede bestimmt. Für Vakuum und Luft konnten spektrale Differenzen zwischen Spektren stark asymmetrischer Plasmen beobachtet werden. Unabhängig von der Atmosphäre wurden die grösseren Signalintensitäten bei unserem optischen Aufbau mit der Anordnung der langen Achse des Plasmaellipsoiden parallel zur x-Achse beobachtet, was der grösseren optischen Dichte entspricht. Da beobachtet wurde, dass die Varianzen der Messungen der Unsicherheit der Methode entsprechen, bestimmen die experimentellen Unterschiede in den Linienintensitäten entlang der beiden Plasmaachsen die Varianz der Nachweisgrenzen. Folglich beeinflusst die Detektionsgeometrie die Nachweisgrenze; Plasmaasymmetrie beeinträchtigt die Robustheit der Methode. Um hohe Unsicherheiten bei LIBS-Messungen durch Plasmaasymmetrie zu vermeiden, sollte möglichst bei der Emissionsdetektion eine koaxiale Beobachtung des Plasmas zum einfallenden Laserpuls gewählt werden.

In laserinduzierten Plasmen kann bei hohen Teilchendichten Selbstabsorption stattfinden, die die tatsächliche Konzentration eines Elementes verfälscht. Zur Quantifizierung sollten deshalb selbstabsorbierte Emissionslinien nicht verwendet werden, welche im Spektrum allerdings nur schwer identifizierbar sind. Bis heute gibt es noch kein anerkanntes Verfahren zur Charakterisierung bzw. Korrektur von Selbstabsorption. Die Duplikationsmethode, bei der durch eine Verdopplung der Absorptionsweglänge der Grad der Selbstabsorption charakterisiert werden kann, stellt ein Verfahren dar, das im Vergleich zu den meisten bisher entwickelten Methoden direkt an der experimentellen Apparatur angewandt werden kann, welche gleichzeitig eine Quantifizierung ermöglicht. Die Ermittlung der Selbstabsorption erfolgt experimentell; es sind keine Simulationen notwendig. Experimentell konnte gezeigt werden, dass diese Kombination von Selbstabsorptionsnachweis und Quantifizierung an einem einzigen experimentellen Aufbau allerdings eine spezifische Probenbeschaffenheit und ein bildgebendes, zeitaufgelöstes Spektrometer durch eine sehr empfindliche Justage der optischen Komponenten erfordert. Die Proben sollten möglichst eine konvexe Oberfläche besitzen, damit die Oberfläche nicht den Lichtweg bei der Duplikation stört.

Das Potenzial der linearen Korrelationsanalyse, den Selbstabsorptionsgrad zu charakterisieren, konnte in dieser Arbeit demonstriert werden. Die starke Abhängigkeit des linearen Korrelationskoeffizienten von der Emissionslinienform und daraus resultierend der Plasmaeigenschaften wie Plasmatemperatur und Teilchendichte, die die Linienformen bestimmen, befähigt die lineare Korrelation zur Plasmadiagnostik. Ähnlich dem Prinzip der Curve-of-growth wurde eine neue Methode basierend auf linearen Korrelationskurven eingeführt. Die linearen Korrelationskurven (LCCs) entstehen aus der halblogarithmischen Auftragung des Korrelationskoeffizienten gegen die Analytkonzentration. Die Methode wurde sowohl anhand von simulierten als auch experimentellen Spektren überprüft. Verglichen zur COG zeigt die LCC leichter interpretierbare Veränderungen gegenüber Variationen in der Teilchendichte eines Plasmas durch einen stärkeren Steigungswechsel der Kurven. Die LCC eignet sich deshalb alternativ bzw. ergänzend zur COG für eine Charakterisierung von Selbstabsorption einer Emissionslinie. Im Vergleich zur Duplikation kann experimentell nur nachträglich bestimmt werden, ab welcher Konzentration Selbstabsorption vorherrscht.

Die bisher am häufigsten angewandte LIBS-Quantifizierungsmethode ist Linienintensitäten in Relation zu den erhaltenen Signalen von bekannten Referenzmaterialien mit möglichst vergleichbarer Matrix unter selben Versuchsbedingungen zu setzen. Jedoch fehlen oftmals vergleichbare Referenzmaterialien, die genau die für die Fragestellung wichtigen Elemente enthalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei allgemeine Verfahren zur Herstellung von Festkörperreferenzmaterialien erprobt. Erste Vorversuche wurden mit Polyacrylamid als Matrix für Eisen und Kupfer Untersuchungen durchgeführt. Kupferpulver als Matrix kann mit beliebigen Standardelementlösungen dotiert werden. In dieser Arbeit wurden mit Magnesium- und Siliziumlösungen dotierte Presslinge im Konzentrationsbereich von 50 ppm bis 2000 ppm präpariert und auf ihre Anwendbarkeit für LIBS getestet. Die homogene Verteilung der Elemente im Pressling konnte anhand von Wiederholmessungen gezeigt werden. Die Standardabweichungen der Silizium und Magnesium Bestimmungen liegen im Bereich von 10–15 % gemessen unter den zuvor ermittelten optimalen Messbedingungen bei Probenabrasterung. Die aus den Messungen resultierenden Kalibrierkurven aller Emissionslinien weisen ab einer Konzentration von ca. 500–700 ppm einen asymptotischen Signalverlauf auf. Aus dem linearen Bereich der Kalibrierkurve konnten für Silizium und Magnesium Nachweisgrenzen erhalten werden, die mit veröffentlichten Werten vergleichbar sind. Eine mögliche Anwendung der Kupferpresslinge ist die Evaluierung von standardfreien Quantifizierungsverfahren, wie die in Kapitel 2.3 verwendeten Modelle *CF-LIBS* und *Radiative Plasma Model*. Mit der Verwendung von nur zwei Spurenbestandteilen würden mögliche

Unsicherheiten gering gehalten werden, da diese Verfahren auf der Konzentrationsberechnung mittels physikalischer, elementcharakteristischer Parameter beruhen, die zwar aus Datenbanken erhältlich sind, aber in den unterschiedlichen Datenbanken stark variieren [58, 165, 166].

Obwohl die laserinduzierte Plasmaspektroskopie im Vergleich zu anderen etablierten analytischen Methoden wie AAS, ICP-OES oder ICP-MS methodisch noch nicht genug ausgereift ist, weist sie einige wichtige Vorteile gegenüber den anderen Techniken auf. LIBS ist die einzige Methode, mit der von jeglicher Probenmatrix eine Vielzahl an Elementen in einer Messung ohne grossen Gerätekostenaufwand, schnell und ohne Probenpräparation analysiert werden kann. Durch diese Eigenschaften eignet sich LIBS sehr gut für online Messungen und andere Anwendungen in der Prozessanalytik. Damit sich die Methode in diesem Bereich etablieren kann, müssen ihre analytischen Schwachpunkte verbessert werden: Für Direktanalysen sollten kostengünstige, einheitliche, leicht bedienbare Aufbauten mit integrierter Quantifizierungssoftware entwickelt werden. Quantifizierung über Kalibrierung mit Matrix angepassten Referenzmaterialien ist für Anwendungen in der Prozessanalytik ein zu umständliches Verfahren, wo z. T. noch während der Produktion analytische Informationen benötigt werden, um Fehlproduktionen schnell identifizieren und verhindern zu können. Die alternativen Quantifizierungsmethoden, die auf Plasmadiagnostik und Simulationen basieren, sind bisher noch nicht ausgereift und nur eingeschränkt auf realistische Messbedingungen übertragbar. Bisher ist es noch nicht möglich, alle Einflüsse bei Plasmaemissionsmessungen in einem Model zu formulieren. Um sich diesem Ziel zu nähern, könnten z. B. mit eigenpräparierten Matrix angepassten Standards, die nur wenige Elemente enthalten, verschiedene Einflussgrößen variiert und chemometrisch über eine multivariate Datenanalyse, über lineare Verfahren hinausgehend, ausgewertet werden.

Nur durch ein verbessertes Verständnis der Plasmaerzeugung und -entwicklung kann der Einsatz von LIBS als analytische Methode optimiert werden.

## 8 Literatur

- [1] J.F. Ready, *Effects of High-Power Laser Radiation*, 1971, Academic Press, New York.
- [2] L. Moenke-Blankenburg, *Laser Micro Analysis*, 1989, John Wiley & Sons, New York.
- [3] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy*, 2006, John Wiley & Sons, New York.
- [4] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, Eds., *Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, 2007, Cambridge University Press, Cambridge.
- [5] V. Majidi, M.R. Joseph, *Spectroscopic applications of laser-induced plasmas*, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1992, **23**, 143–162.
- [6] E. Tognoni, V. Palleschi, M.Corsi, G. Cristoforetti, *Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches*, *Spectrochim. Acta*, 2002, **B 57**, 1115–1130.
- [7] J.M. Vadillo, J.J. Laserna, *Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool*, *Spectrochim. Acta*, 2004, **B 59**, 147–161.
- [8] L.J. Radziemski, *Review of selected analytical applications of laser plasmas and laser ablation, 1987-1994*, *Microchem. J.*, 1994, **50**, 218–234.
- [9] C. Carlhoff, *Laserinduzierte Emissionsspektroskopie für die Direktanalyse von flüssigem Stahl im Konverter*, *Laser Optoelektronik*, 1991, **23**, 50–52.
- [10] J.A. Aguilera, C. Aragon, J. Campos, *Determination of carbon content in steel using laser-induced breakdown spectroscopy*, *Appl. Spectr.*, 1992, **46**, 1382–1387.
- [11] M.A. Khater, J.T. Costello, E.T. Kennedy, *Optimisation of emission characteristics of laser-produced steel plasmas in vacuum-ultraviolet: significant improvements in carbon detection limits*, *Appl. Spectr.*, 2002, **56**, 970–983.
- [12] J. Wormhoudt, F. J. Iannarilli, S. Jones, K. D. Annen, A. Freedman, *Determination of Carbon in Steel by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using a Microchip Laser and Miniature Spectrometer*, *Appl. Spectr.*, 2005, **59**, 1098–1102.
- [13] S. G. Anderson, C. W. McLeod, T. A. Smith, *Survey analysis of polymeric materials by laser-induced emission spectrometry*, *J. Anal. At. Spec.*, 1994, **9**, 67–72.

- [14] M. A. Gondal, M. N. Siddiqui, *Sliding spark spectroscopy*, J. Environmental Science and Health, 2007, **42**, 1989–1997.
- [15] G. Nicolas, M. P. Mateo, V. Piñon, *3D chemical maps of non-flat surfaces by laser-induced breakdown spectroscopy*, J. Anal. At. Spec., 2007, **22**, 1244–1249.
- [16] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, R. Gaudioso, A. Santagata, R. Teghil, *Laser-induced breakdown spectroscopy methodology for the analysis of copper based alloys used in ancient artworks*, Spectrochimica Acta, 2008, **B 63**, 585–590.
- [17] K. Novotnýa, J. Kaiserb, M. Galiováa, V. Konečnáa, J. Novotnýb, R. Malinab, M. Liškab, V. Kanickýa, V. Otruba, *Mapping of different structures on large area of granite sample using laser-ablation based analytical techniques, an exploratory study*, Spectrochimica Acta, 2008, **63**, 1193–1144.
- [18] B. Salle, P. Mauchien, S. Maurice, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects*, Spectrochim. Acta, 2007, **B 62**, 739–768.
- [19] M. Casini, M. A. Harith, V. Palleschi, A. Salvetti, D. P. Singh, M. Vaselli, *Time-resolved LIBS experiment for quantitative determination of pollutant concentrations in air*, Laser Part. Beam, 1991, **9**, 633–639.
- [20] C. Haisch, R. Niessner, O. I. Matveev, U. Panne, N. Omenetto, *Element-specific determination of chlorine in gases by laser-induced breakdown-spectroscopy*, Fresenius J. Anal. Chem., 1996, **356**, 21–26.
- [21] P. Singh, H. Zhang, F. Y. Yueh, K. P. Carney, *Investigation of the effects of atmospheric conditions on the quantification of metal hydrides using laser-induced breakdown spectroscopy*, Appl. Spectr., 1996, **50**, 764–773.
- [22] L. J. Radziemski, T. R. Loree, D. A. Cremers, N. M. Hoffman, *Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols*, Anal. Chem., 1983, **55**, 1246–1252.
- [23] C. W. Ng, W. F. Ho, N. H. Cheung, *Spectroscopical analysis of liquids using laser-induced plasma emissions: Effects of laser wavelength on plasma properties*, Appl. Spectr., 1997, **51**, 976–983.
- [24] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, M. Capitelli, *From single pulse to double pulse ns-laser induced breakdown spectroscopy under water: elemental analysis of*

- aqueous solutions and submerged solid samples*, Spectrochim. Acta, 2007, **B 62**, 721–738.
- [25] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzicchino, *Laser-induced breakdown spectroscopy in water: Improvement of the detection threshold by signal processing*, Spectrochim. Acta, 2005, **B 60**, 1002–1013.
- [26] A.G. Doukas, A.D. Zweig, J.K. Frisoli, R. Birngruber, T.F. Deutsch, *Non-invasive determination of shock wave pressure generated by optical breakdown*, Appl. Phys., 1991, **B 53**, 237–245.
- [27] H. Schmidt-Kloiber, G. Paltauf, E. Reichel, *Investigation of the probabilistic behavior of laser-induced breakdown in pure water and in aqueous solutions of different concentrations*, J. Appl. Phys., 1989, **66**, 4149–4153.
- [28] J.D. Winefordner, I.B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb, B.W. Smith, N. Omenetto, *Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star*, J. Anal. At. Spectrom., 2004, **19**, 1061–1083.
- [29] K. Danzer, *Analytical Chemistry*, 2007, Springer, Berlin.
- [30] C. Pasquini, J. Cortez, L.M.C. Silva, F.B. Gonzaga, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, J. Braz. Chem. Soc., 2007, **18**, 463 – 512.
- [31] J.A. Aguilera, C. Aragon, J. Bengoechea, *Spatial characterization of laser-induced plasmas by deconvolution of spatially resolved spectra*, Appl. Opt., 2003, **42**, 5938–5946.
- [32] M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, C. Vallebona, *Three-dimensional analysis of laser induced plasmas in single and double pulse configuration*, Spectrochim. Acta, 2004, **B 59**, 723–735.
- [33] J.A. Aguilera, C. Aragon, *Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions: Comparison of local and spatially integrated measurements*, Spectrochim. Acta, 2004, **B 59**, 1861–1876.
- [34] R.E. Russo, *Laser-Ablation*, Appl. Spectr., 1995, **49**, A14–A28.
- [35] S. Amoroso, R. Bruzzese, N. Spinelli, *Characterization of laser-ablation plasmas*, J. Phys., 1999, **B 32**, R131–R172.

- [36] R.E. Russo, X.L. Mao, H.C. Liu, J.H. Yoo, S.S. Mao, *Time-resolved plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation*, Appl. Phys., 1999, **A69**, S887–S894.
- [37] S. Amoruso, *Modelling of laser produced plasma and time-of-flight experiments in UV laser ablation of aluminium targets*, Appl. Surf. Sci., 1999, **139**, 292–298.
- [38] I. Ahmad, B. J. Goddard, *An overview of laser-induced breakdown spectroscopy*, J. Fiz. Mal., 1993, **14**, 43–54.
- [39] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna, A. De Giacomo, *Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects*, Spectrochim. Acta, 2004, **B 59**, 271–289.
- [40] A. Thorne, U. Litzen, S. Johansson, *Spectrophysics - Principles and Applications*, 1999, Springer, Berlin.
- [41] H.R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, 1997, Cambridge University Press, Cambridge.
- [42] U. Panne, C. Haisch, M. Clara, R. Niessner, *Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics*, Spectrochim. Acta, 1998, **B 53**, 1957–1968.
- [43] J. Sneddon, Y.I. Lee, *Novel and recent applications of elemental determination by laser-induced breakdown spectrometry*, Anal. Lett., 1999, **32**, 2143–2162.
- [44] M. Sabsabi, P. Cielo, *Quantitative analysis of aluminium alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization*, Appl. Spectr., 1995, **49**, 499–507.
- [45] C.A. Bye, A. Scheeline, *Saha-Boltzmann statistics for determination of electron temperature and density in spark discharges using an echelle/CCD*, Appl. Spectr., 1993, **47**, 2022–2030.
- [46] W. L. Wiese, *Spectroscopic diagnostics of low temperature plasmas: techniques and required data*, Spectrochim. Acta, 1991, **B 46**, 831–841.
- [47] C. Parigger, J.W.L. Lewis, D. Plemmons, *Electron number density and temperature measurement in a laser-induced hydrogen plasma*, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer, 1995, **53**, 249–255.



- [48] S.S. Harilal, C.V. Bindhu, R.J. Issac, V.P.N. Mampoori, C.P.G. Vallabhan, *Electron density and temperature measurements in a laser produced carbon plasma*, J. Appl. Phys., 1997, **82**, 2140–2146.
- [49] D. Lacroix, G. Jeandel, C. Boudot, *Spectroscopic characterization of laser-induced plasma created during welding with a pulsed Nd:YAG laser*, J. Appl. Phys., 1997, **81**, 6599–6606.
- [50] D.A. Rusak, B.C. Castle, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Excitational, vibrational, and rotational temperatures in Nd:YAG and XeCl laser-induced plasmas*, Spectrochim. Acta, 1997, **B 52**, 1929–1935.
- [51] M. Capitelli, G. Colonna, M. Catella, F. Capitelli, A. Eletsii, *On the relaxation of electron energy distribution function in LIBS plasmas*, Chem. Phys. Lett., 2000, **316**, 517–523.
- [52] M. Corsi, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, *Making LIBS quantitative: A rent approaches to the problem*, Res. Adv. Appl. Spectrosc., 2000, **1**, 41–47.
- [53] J.A. Aguilera, C. Aragon, *A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure*, Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process., 1999, **A 69**, S475–S478.
- [54] R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, F. Capitelli, *Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of metals in soils*, Appl. Phys., 1999, **A 69**, S175–S178.
- [55] A.L. Walker, D.L. Curry, H.B. Fannin, *Comparison of methodologies for the determination of excitation temperatures of plasma support gases*, Appl. Spectrosc., 1994, **48**, 333–337.
- [56] W.L. Wiese, M.W. Smith, B.M. Miles, *Atomic Transition Probabilities*, 1969, U.S. National Bureau of Standards, Washington D.C.
- [57] *Kurucz atomic line database*: <http://cfa-www.harvard.edu/amdata/ampdata/kurucz23/sekur.html>
- [58] [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD1/choice.html?nist\\_atomic\\_spectra.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD1/choice.html?nist_atomic_spectra.html).

- [59] H.C. Liu, X.L. Mao, J.H. Yoo, R.E. Russo, *Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon*, Spectrochim. Acta, 1999, **B 54**, 1607–1624.
- [60] H.R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, 1974, Academic Press, New York.
- [61] H.R. Griem, *Shifts of hydrogen lines from electron collisions in dense plasmas*, Phys. Rev., 1983, **A 28**, 1596–1601.
- [62] M.S. Dimitrijevic, N. Konjevic, *Stark broadening of isolated spectral lines of heavy elements in plasmas*, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer, 1983, **30**, 45–54.
- [63] N. Konjevic, M.S. Dimitrijevic, *Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral atoms*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1984, **13**, 619–647.
- [64] M. Capitelli, F. Capitelli, A. Eletsii, *Non-equilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas*, Spectrochim. Acta, 2000, **B 55**, 559–574.
- [65] V. Detalle, R. Heon, M. Sabsabi, L. St-Onge, *An evaluation of a commercial Echelle spectrometer with intensified charge-coupled device detector for materials analysis by laser-induced plasma spectroscopy*, Spectrochim. Acta, 2001, **B 56**, 1011–1025.
- [66] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, B. Dubreuil, I.N. Mihailescu, *Multistage plasma initiation process by pulsed carbon dioxide laser irradiation of a titanium sample in an ambient gas helium, argon and nitrogen*, J. Appl. Phys., 1993, **73**, 1091–1099.
- [67] Y. Iida, *Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples*, Spectrochim. Acta, 1990, **B 45**, 1353–1367.
- [68] A.P.K. Leung, W.T. Chan, X.L. Mao, R.E. Russo, *Influence of gas environment on picosecond laser ablation sampling efficiency and ICP conditions*, Anal. Chem., 1998, **70**, 4709–4716.
- [69] M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Takechi, O. Mikami, *Effect of laser energy and atmosphere on the emission characteristics of laser-induced plasmas*, Appl. Spectr., 1993, **47**, 1659–1664.

- [70] H.P. Gu, Q.H. Lou, N.H. Qheung, S.C. Chen, Z.Y. Wang, P.K. Lin, *Experimental study of enhanced emission of the laser-ablated plume in backing gas*, Appl. Phys., 1994, **B 58**, 143–148.
- [71] W. Sdorra, K. Niemax, *Basic Investigation for laser microanalysis: 3. Application of different buffer gases for laser-produced sample plumes*, Mikrochim. Acta, 1992, **107**, 319–327.
- [72] A. Vogel, S. Busch, U. Parlitz, *Shock wave emission and cavitation bubble generation by picosecond and nanosecond optical breakdown in water*, J. Acoust. Soc. Am., 1996, **100**, 148–165.
- [73] A. Vogel, K. Nahen, D. Theisen, J. Noack, *Plasma formation in water by picosecond and nanosecond Nd:YAG laser pulses - part I: optical breakdown at threshold and superthreshold irradiance*, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., 1996, **2**, 847–860.
- [74] L.M. Berman, P.J. Wolf, *Laser-induced breakdown spectroscopy of liquids: Aqueous solutions of nickel and chlorinated hydrocarbons*, Appl. Spectr., 1998, **52**, 438–443.
- [75] C. Parigger, J.W.L. Lewis, *Measurements of sodium chloride concentration in water droplets using laser-induced plasma spectroscopy*, Opt. Comm., 1993, **12**, 163–173.
- [76] J.R. Bettis, *Correlation among the laser-induced breakdown thresholds in solids, liquids, and gases*, Appl. Opt., 1992, **31**, 3448–3452.
- [77] R.J. Nordstrom, *Study of laser-induced plasma emission spectra of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and ambient air in the region 350 nm to 950 nm*, Appl. Spectr., 1995, **49**, 1490–1499.
- [78] Sircar, A., R.K. Dwivedi, and R.K. Thareja, *Laser induced breakdown of Ar, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> gase using 1.064, 0.532, 0.355 and 0.266 μm radiation*, Appl. Phys. B, 1996, **63**, 623–627.
- [79] M. Young, M. Hercher, *Dynamics of laser-induced breakdown in gases*, J. Appl. Phys., 1967, **38**, 4393–4400.
- [80] J. Hermann, A.L. Thomann, C. Boulmer-Leborgne, B. Dubreuil, M.L. De Giorgi, A. Perrone, A. Luches, I.N. Mihailescu, *Plasma diagnostics in pulsed laser TiN layer deposition*, J. Appl. Phys., 1995, **77**, 2928–2936.

- [81] J. Neamtu, I.N. Mihailescu, C. Ristoscu, J. Hermann, *Theoretical modelling of phenomena in the pulsed-laser deposition process: Application to Ti targets ablation in low-pressure  $N_2$* , J. Appl. Phys., 1999, **86**, 6096–6106.
- [82] R. Fabbro, E. Fabre, F. Amiranoff, C. Garban-Labaune, J. Virmont, M. Weinfeld, C.E. Max, *Laser-wavelength dependence of mass-ablation rate and heat-flux inhibition in laser produced plasmas*, Phys. Rev. A, 1982, **26**, 2289–2292.
- [83] A. Usoskin, H.C. Freyhardt, H.U. Krebs, *Influence of light scattering on the development of laser-induced ridge-cone structures on target surfaces*, Appl. Phys., 1999, **A 69**, S823–S826.
- [84] A.M. Stoneham, M.M.D. Ramos, R.M. Ribeiro, *The mesoscopic modeling of laser ablation*, Appl. Phys., 1999, **A 69**, S81–S86.
- [85] C. Körner, R. Mayerhofer, M. Hartmann, H.W. Bergmann, *Physical and material aspects in using visible laser pulses of nanosecond duration for ablation*, Appl. Phys., 1996, **A 63**, 123–131.
- [86] E. Voigtman, *Gated peak integration versus peak detection in white noise*, Appl. Spectr., 1991, **45**, 237–241.
- [87] C. Haisch, U. Panne, R. Niessner, *Combination of an intensified charge coupled device with an echelle spectrograph for analysis of colloidal material by laser-induced plasma spectroscopy*, Spectrochim. Acta, 1998, **B 53**, 1657–1667.
- [88] I.B. Gornushkin, J.M. Anzano, L.A. King, B.W. Smith, N. Omenetto, J.D. Winefordner, *Curve of growth methodology applied to laser-induced plasma emission spectroscopy*, Spectrochim. Acta, 1999, **B 54**, 491–503.
- [89] J. Hermann, C. BoulmerLeborgne, D. Hong, *Diagnostics of the early phase of an ultra-violet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption*, J. Appl. Phys., 1998, **83**, 691–696.
- [90] I.S. Fishman, G.G. Ilin, M.K. Salakhov, *Spectroscopic diagnostics of a strongly inhomogeneous optically thick plasma. 1. The formation of asymmetric self-reversed emission and absorption lines: determination of electron impact half-width and electron concentration*, Spectrochim. Acta, 1995, **B 50**, 1165–1178.

- [91] I.S. Fishman, G.G. Ilin, M.K. Salakhov, *Spectroscopic diagnostics of a strongly inhomogeneous optically thick plasma. 2. Determination of atom concentration and variations of different physical values in the plasma cross-section using asymmetric self-reversed emission and absorption-lines*, Spectrochim. Acta, 1995, **B 50**, 1165–1178.
- [92] J.D. Ingle, S.R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, 1988, Prentice Hall, New Jersey.
- [93] L. Ebdon, E. H. Evans, A. S. Fisher, S. J. Hill, *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, John Wiley & Sons, Chichester.
- [94] C. Nouvellon, C. Chaleard, J.L. Lacour, P. Mauchien, *Stoichiometry study of laser produced plasma by optical emission spectroscopy*, Appl. Surf. Sci., 1999, **139**, 306–310.
- [95] P.M. Outridge, W. Doherty, D.C. Gregoire, *The formation of trace element-enriched particulates during laser ablation of refractory materials*, Spectrochim. Acta, 1996, **B 51**, 1451–1462.
- [96] P.M. Outridge, W. Doherty, D.C. Gregoire, *Ablative and transport fractionation of trace elements during laser sampling of glass and copper*, Spectrochim. Acta, 1997, **B 52**, 2093–2102.
- [97] R.E. Russo, X.L. Mao, O.V. Borisov, H. Liu, *Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS*, J. Anal. At. Spectrom., 2000, **15**, 1115–1120.
- [98] H.P. Longerich, D. Günther, S.E. Jackson, *Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, Fresenius J. Anal. Chem., 1996, **355**, 538–542.
- [99] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, E. Tognoni, *New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy*, Appl. Spectr., 1999, **53**, 960–964.
- [100] D. Bulajic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, *A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta, 2002, **B 57**, 339–353.
- [101] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, M. Mueller, U. Panne, I. Gornushkin, *A numerical study of expected accuracy and precision in Calib-*

- ration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma*, Spectrochim. Acta, 2007, **B 62**, 1287–1302.
- [102] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*, 2001, John Wiley & Sons, New York.
- [103] Y.B. Zel'dovich, Y.P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena (1)*, 1966, Academic Press, New York.
- [104] I.B. Gornushkin, A.Ya. Kazakov, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Radiation dynamics of post-breakdown laser induced plasma*, Spectrochim. Acta, 2004, **B 59**, 401–418.
- [105] I.B. Gornushkin, A.Ya. Kazakov, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Experimental verification of a radiative model of laser-induced plasma expanding into vacuum*, Spectrochim. Acta, **B 60**, 2005, 215–230.
- [106] A.Y. Kazakov, I.B. Gornushkin, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Radiative model of post-breakdown laser-induced plasma expanding into ambient gas*, Appl. Opt., 2006, **45**, 2810–2820.
- [107] K.K. Herrera, E. Tognoni, I.B. Gornushkin, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Comparative study of two standard-free approaches in laser-induced breakdown spectroscopy as applied to the quantitative analysis of aluminum alloy standards under vacuum conditions*, J. Anal. At. Spectrom., 2009, **24**, 426–438.
- [108] J. Hecht, *The Laser Guidebook*, 1992, McGraw-Hill, New York.
- [109] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, 1996, Springer, Berlin.
- [110] D. J. Schroeder, *An echelle spectrometer-spectrograph for astronomical use*, Appl. Opt., 1967, **6**, 1976–1980.
- [111] A. T. Zander, P. N. Kehiler, *Examination of the spectral efficiency of an echelle grating monochromator*, Appl. Spec., 1979, **33**, 499–502.
- [112] S. Engman, P. Lindblom, *Blaze characteristics of echelle gratings*, Appl. Opt., 1982, **21**, 4356–4362.
- [113] J.V. Sweedler, *Charge transfer device detectors and their applications to chemical analysis*, CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 1993, **24**, 59–98.

- [114] J.M. Harnly, R.E. Fields, *Solid-state array detectors for analytical spectrometry*. Appl. Spectr., 1997, **51**, 334A–351A.
- [115] J. E. Carranza, E. Gibb, B. W. Smith, D. W. Hahn, J. D. Winefordner, *Comparison of Nonintensified and Intensified CCD Detectors for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Appl. Opt., 2003, **42**, 6016–6021.
- [116] M. Sabsabi, R. Heon, L. St-Onge, *Critical evaluation of gated CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy analysis*, Spectrochim. Acta, 2005, **B 60**, 1211–1216.
- [117] A. Semerok, C. Chaleard, V. Detalle, J. L. Lacour, P. Mauchien, P. Meynadier, C. Nouvellon, B. Salle, P. Palianov, M. Perdrix, G. Petite, *Experimental investigations of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses*, Appl. Surf. Sci., 1999, **139**, 311–314.
- [118] V. Bulatov, R. Krasniker, I. Schechter, *Converting spatial to pseudotemporal resolution in laser plasma analysis by simultaneous multifiber spectroscopy*, Anal. Chem. 2000, **72**, 2987–2994.
- [119] J.V. Sweedler, *Charge transfer device detectors and their applications to chemical analysis*, CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 1993, **24**, 59–98.
- [120] A. Frenkel, M.A. Sartor, M.S. Wlodawski, *Photon-noise-limited operation of intensified CCD cameras*, Appl. Opt., 1997, **36**, 5288–5297.
- [121] R.E. Neuhauser, U. Panne, R. Niessner, G.A. Petrucci, P. Cavalli, N. Omenetto, *On-line and in situ detection of lead aerosols by plasma spectroscopy and laser-excited atomic fluorescence spectroscopy*, Anal. Chim. Acta 1997, **346**, 37–48.
- [122] H. Fink, U. Panne, R. Niessner, *Process analysis of recycled thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy*, Anal. Chem., 2002, **74**, 4334–4342.
- [123] C. Fleurier, J. Chapelle, *Inversion of Abel's integral equation- application to plasma spectroscopy*, Comput. Phys. Commun., 1974, **7**, 200–206.
- [124] M.N. Ashfold, F. Claeysens, G.M. Fuge, S.J. Henley, *Pulsed laser ablation and deposition of thin films*, Chem. Soc. Rev. 2004, **33**, 23–31.

- [125] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, P. Tomassini, *Reconstruction of laser-induced plasma spectral emissivity in non-axisymmetric conditions*, Spectrochim. Acta, 2005, **B 60**, 888–869.
- [126] M. Guillon, I. Horn, D. Guenther, *Capabilities of a homogenized 266 nm Nd:YAG laser ablation system for LA-ICP-MS*, J. Anal. At. Spectrom., 2002, **17**, 8–14.
- [127] S. B. Wen, X. Mao, R. Greif, R. E. Russo, *Laser ablation induced vapor plume expansion into a background gas. II. Experimental analysis*, J. Appl. Phys., 2007, **101**, 023115.
- [128] D. Breitling, H. Schittenhelm, P. Berger, F. Dausinger, H. Hügel, *Shadowgraphic and interferometric investigations on Nd:YAG laser-induced vapor/plasma plumes for different processing wavelengths*, Appl. Phys., 1999, **A 69**, S505–S508.
- [129] E.H. Piepmeier, H.V. Malmstadt, *Q-Switched laser energy absorption in the plume of an aluminum alloy*, Anal. Chem., 1969, **41**, 700–707.
- [130] R.A. Multari, L.E. Foster, D.A. Cremers, M.J. Ferris, *Effect of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy*, Appl. Spectr., 1996, **50**, 1483–1499.
- [131] I.B. Gornushkin, S.V. Shabanov, N. Omenetto, J.D. Winefordner, *Nonisothermal asymmetric expansion of laser induced plasmas into vacuum*, J. Appl. Phys., 2006, **100**, 073304.
- [132] S.V. Shabanov, I.B. Gornushkin, J.D. Winefordner, *Radiation from asymmetric laser-induced plasmas collected by a lens or optical fiber*, Appl. Opt., 2007, **47**, 1745–1756.
- [133] S. Florek, C. Haisch, M. Okruss, H. Becker-Ross, *A new, versatile echelle spectrometer relevant to laser induced plasma applications*, Spectrochim. Acta, 2001, **B 56**, 1027–1034.
- [134] V.I. Mazhukin, V.V. Nossov, G. Flamant, I. Smurov, *Modeling of radiation transfer and emission spectra in laser-induced plasma of Al vapor*, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer, 2002, **73**, 451–460.
- [135] I.B. Gornushkin, M. Clara, B.W. Smith, J.D. Winefordner, U. Panne, R. Niessner, *Time-resolved resonance shadow imaging of laser-produced lead and tin plasmas*, Spectrochim. Acta, 1997, **B 52**, 1617–1625.



- [136] R. Ladenburg, F. Reiche, *Über selektive Absorption*, Ann. Phys., 1913, **42**, 181–209.
- [137] C. T. Alkemade, T. Hollander, W. Snelleman, P. J. Zeegers, *Metal Vapours in Flames*, 1981, Pergamon Press, Oxford.
- [138] C. Aragon, J. Bengoechea, J. A. Aguilera, *Influence of the optical depth on spectral line emission from laser-induced plasmas*, Spectrochim. Acta, 2001, **B 96**, 619–628.
- [139] J. A. Aguilera, J. Bengoechea, C. Aragon, *Curves of growth of spectral lines emitted by a laser-induced plasma: influence of the temporal evolution and spatial inhomogeneity of the plasma*, Spectrochim. Acta, 2003, **B 58**, 221–237.
- [140] C. Aragon, F. Penalba, J. A. Aguilera, *Curves of growth of neutral atom and ion lines emitted by a laser induced plasma*, Spectrochim. Acta, 2005, **B 60**, 879–887.
- [141] V. Lazic, R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, *Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown next term spectroscopy measurements on soils and sediments*, Spectrochim. Acta, 2001, **B 56**, 807–820.
- [142] A.M. El Sherbini, T. M. El Sherbini, H. Hegazy, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, *Evaluation of self-absorption next term coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements*, Spectrochim. Acta, 2005, **B 60**, 1573–1579.
- [143] F. Bredice, F.O. Borges, H. Sobral, M. Villagran-Muniz, H.O. Di Rocco, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, *Evaluation of self-absorption of manganese emission lines in Laser Induced Breakdown Spectroscopy measurements*, Spectrochim. Acta, 2006, **B 61**, 1294–1303.
- [144] J.D. Hybl, G.A. Lithgow, S.G. Buckley, *Laser-induced breakdown spectroscopy detection and classification of biological aerosols*, Appl. Spectr., 2003, **57**, 1207–1215.
- [145] M.P. Mateo, G. Nicolas, V. Piñón, A. Yañez, *Improvement in depth-profiling of thick samples by laser-induced breakdown spectroscopy using linear correlation*, Surf. Interface Anal., 2006, **38**, 941–948.
- [146] A. J. Lopez, G. Nicolas, M.P. Mateo, A. Ramil, V. Piñón, A. Yañez, *LIPS and linear correlation analysis applied to the classification of Roman pottery Terra Sigillata*, Appl. Phys., 2006. **A 83**, 695–698.

- [147] F.C. De Lucia, A.C. Samuels, R.S. Harmon, R.A. Walters, K.L. McNesby, A. LaPointe, R.J. Winkel, A.W. Miziolek, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a promising versatile chemical sensor technology for hazardous material detection*, IEEE Sensors J., 2005, **5**, 681–689.
- [148] I.B. Gornushkin, B.W. Smith, H. Nasajpour, J.D. Winefordner, *Identification of solid materials by correlation analysis using a novel microscopic laser induced breakdown spectrometer*, Anal. Chem., 1999, **71**, 5157–5164.
- [149] J.M. Anzano, I.B. Gornushkin, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Laser induced breakdown spectroscopy for plastic identification*, J. Polymer Sci. Technol., 2000, **40**, 2423–2429.
- [150] J.M. Anzano, M.A. Villoria, I.B. Gornushkin, B. W. Smith, J. D. Winefordner, *Laser-Induced Plasma Spectroscopy for Characterization of Archaeological Material*, Canadian J. Anal. Sci. Spectrosc., 2002, **47**, 134–140.
- [151] F. Schreier, *The Voigt and complex error function: A comparison of computational methods*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1992, **48**, 743–762.
- [152] K. Niemax, *Laser ablation - reflections on a very complex technique for solid sampling*, Fresenius J. Anal. Chem., 2001, **370**, 332–340.
- [153] R.E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, S.S. Mao, *Laser ablation in analytical chemistry – a review*, Talanta, 2002, **57**, 425–451.
- [154] A.I. Helal, N.F. Zahran, R.A. Mohamed, H.T. Mohsen, J.S. Becker, A.P. Kobzev, A.H. Hashad, *Trace elements analyses of zircon sample by integration of the LA-ICP-MS, EDS and RBS methods*, Int. J. Mass Spectrom., 2002, **221**, 139–146.
- [155] S.A. Baker, M. Bi, R.Q. Aucelio, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Analysis of soil and sediment samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., 1999, **14**, 19–26.
- [156] J. Mikolas, P. Musil, V. Stuchlikova, K. Novotny, V. Otruba, V. Kanicky, *Infrared laser ablation study of pressed soil pellets with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, Anal. Bioanal. Chem., 2002, **374**, 244–250.

- [157] L. Kleiber, H. Fink, R. Niessner, U. Panne, *Strategies for the analysis of coal by laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy*, Anal. Bioanal. Chem., 2002, **374**, 109–114.
- [158] O.V. Borisov, C.J. Bannochie, R.E. Russo, *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry of pressed pellet surrogates for Pu materials disposition*, Appl. Spectr., 2001, **55**, 1304–1311.
- [159] M.L. Viger, J.F.Y. Gravel, D. Brouard, D. Beauchemin, D. Boudreau, *Use of sol–gels as solid matrixes for trace analysis by UV laser ablation and laser-enhanced ionization detection*, Anal. Chem., 2005, **77**, 706–710.
- [160] D. Brouard, J.F.Y. Gravel, M.L. Viger, D. Boudreau, *Use of sol–gels as solid matrixes for laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta, 2007, **B 62**, 1361–1369.
- [161] S. Pattberg, R. Matschat, *Determination of trace impurities in high purity copper using sector-field ICP-MS: continuous nebulization, flow injection analysis and laser ablation*, Fresenius J Anal Chem, 1999, **364**, 410–416.
- [162] G. Ehrlich, U. Stahlberg, V. Hoffmann, *Glow discharge optical emission spectroscopy as applied to the analysis of powdered materials*, Spectrochim. Acta, 1991, **B 46**, 115–124
- [163] R. Matschat, J. Hinrichs, H. Kipphardt, *Application of glow discharge mass spectrometry to multielement ultra-trace determination in ultrahigh-purity copper and iron: a calibration approach achieving quantification and traceability*, Anal Bioanal Chem., 2006, **386**, 125–141.
- [164] K. Masumoto, N. Suzuki, *A new trace element standard reference material with polyacrylamide gel matrix for radioactivation analysis*, Radiochem. Radioanal. Letters, 1980, **42**, 99–106.
- [165] <http://draco.uni.opole.pl/Halenka.html>.
- [166] H.W. Drawin, P. Felenbok, *Data for Plasmas in Local Thermodynamic Equilibrium*, Gauthier-Villars, Paris, 1965.

- [167] F. Leis, W. Sdorra, J. B. Ko, K. Niemax, *Basic Investigations for Laser Microanalysis: I. Optical Emission Spectrometry of Laser-Produced Sample Plumes*, *Mikrochim. Acta*, 1989, **2**, 185–199.
- [168] R. Wisbrun, I. Schechter, R. Niessner, H. Schroder, K. Kompa, *Detector for trace elemental analysis of solid environmental samples by laser plasma spectroscopy*, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 2964–2975.

## 9 Anhang

### 9.1 Abkürzungsverzeichnis

AAS	- Atomabsorptionsspektroskopie
Abb.	- Abbildung
bzw.	- beziehungsweise
ca.	- circa
CCD	- charge-coupled device
CF-LIBS	- kalibrationsfreie Laserinduzierte Plasmaspektroskopie
CN	- kontinuierliche Zerstäubung
COG	- Curve of growth
EBI	- equivalent background illumination
ETAAS	- elektrothermische Atomabsorptionsspektroskopie
et al.	- und andere
etc.	- et cetera
ETV	- elektrothermische Verdampfung
ff	- frei-frei Übergänge
fg	- frei-gebundene Übergänge
FIA	- Fließinjektionsanalyse
fs	- Femtosekunden
FSR	- freie Spektrallänge
FWHM	- full width at half maximum
GC/MS	- Gaschromatographie kombiniert mit Massenspektrometrie
GD-MS	- Glimmlampen-Massenspektrometrie
Gl.	- Gleichung
HR	- hochauflösend
ICCD	- intensified charge-coupled device
ICP-MS	- induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie
ICP-OES	- induktiv gekoppelte Plasma Emissionsspektroskopie
IR	- Infrarot
LCC	- lineare Korrelationskurve
LEI	- Niederenergie Elektronenstoß Ionisation
LI	- Laserinduziert

LIBS	- Laserinduzierte Plasmaspektroskopie
LIF	- Laserinduzierte Fluoreszenz
LIP	- Laserinduziertes Plasma
LOD	- Nachweisgrenze
LSC	- Laser-supported combustion
LSD	- Laser-supported detonation
LTE	- lokales thermodynamisches Gleichgewicht
MCP	- Vielkanalplatte
Nd:YAG	- Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
NIR	- nahes Infrarot
ns	- Nanosekunden
OES	- optische Emissionsspektroskopie
PCR	- Hauptkomponentenregression
PFA	- Perfluoralkoxylalkan
PMT	- Photomultiplier
REM	- Rasterelektronenmikroskopie
RFA	- Röntgenfluoreszenzanalyse
RM	- Matrix-Referenzmaterialien
SIMS	- Sekundärionen-Massenspektrometrie
SNR	- Signal-zu-Rausch-Verhältnis
s. o.	- siehe oben
Tab.	- Tabelle
u. a.	- unter anderem
UV	- ultraviolett
UV-VIS	- ultraviolett-sichtbar
VUV	- Vakuum-Ultraviolett
v/v	- Volumenprozent einer Substanz in dem Totalvolumen der Lösung
XPS	- Röntgenstrahlen-Photoelektronenspektroskopie
z. B.	- zum Beispiel
z. T.	- zum Teil

## 9.2 Symbolverzeichnis

$a$	- Parameter (beinhaltet Doppler- und Lorentzverbreiterung)
$A_{ij}$	- Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen $i$ und $j$
$c$	- Konzentration
$C_S$	- Konzentration des emittierenden Elementes $S$
$\chi_i$	- Erste Ionisationsenergie
$\Delta\chi_i$	- Betrag der Verringerung der Ionisationsenergie im Plasma
$D$	- Duplikationsfaktor
$d$	- Durchmesser
$E_j$	- jeweiliges Energieniveau
$\epsilon_0$	- Vakuumdieletrizitätskonstante
$e$	- Elementarladung
$f$	- Fokus einer Linse
$F$	- experimentelle Parameter
$G$	- Verstärkung des Elektronenvervielfachers (Mikrokanal Platte, MCP)
$g_j$	- statistische Gewicht des jeweiligen Energieniveaus
$f$	- Oszillatorstärke
$h$	- Plancksche Konstante
$I_{ij}$	- Strahlungsintensität beim Übergang zwischen zwei Niveaus (mit $i$ dem oberen Niveau)
$k, k_B$	- Boltzmannkonstante
$l$	- Wegstrecke der Strahlung durch das Plasma
$\Delta\lambda_{1/2}$	- Halbwertsbreite der Emissionslinie
$\lambda_{ij}$	- Wellenlänge der Emission des Übergangs zwischen den zwei Niveaus $ij$
$\langle m \rangle$	- durchschnittliche Anzahl der Photonen per Zeit- und Flächeneinheit
$m$	- Steigung des linearen Bereichs einer Geraden
$m_e$	- Elektronenmasse
$N$	- Teilchenzahldichte
$n$	- Gesamtzahl der Teilchen im Plasma
$n_a$	- Besetzungsdichte der Atome
$N_D$	- Dunkelstromrauschen
$n_e$	- Elektronendichte

$N_{\text{EBI}}$	- Dunkelstromrauschen der Photokathode (equivalent background illumination)
$n_i$	- Besetzungsdichte der Ionen
$N_{\text{ph}}$	- Photonenrauschen
$N_{\text{R}}$	- Ausleserauschen
$N_{\text{T}}$	- Gesamtrauschen
$n$	- Frequenz
$\nu_{\text{L}}$	- Laserfrequenz
$P$	- Leistung
$p$	- Druck
$Q_{\text{CCD}}$	- Quanteneffizienz des CCD-Chips
$Q_{\text{PC}}$	- Quanteneffizienz der Photokathode
$R$	- spektrale Auflösung
$R_{\text{lin}}$	- linearer Korrelationskoeffizient
$\rho_{\text{D}}$	- Debye-Radius
$S$	- Gesamtsignal
$S_{\text{ph}}$	- durchschnittlich auf die Photokathode auftreffender Photonenstrom
$\sigma^2$	- Varianz des Rauschens
$\sigma_{\text{Bkg}}$	- Standardabweichung des Hintergrund-Signals
$t$	- Zeit
$T$	- Temperatur
$T_{\text{c}}$	- kritische Temperatur
$T_{\text{e}}$	- Elektronentemperatur
$T_{\text{p}}$	- Effizienz der Umwandlung der Elektronen in Photonen durch den Phosphorschirm und der optischen Kopplung zum Chip
$v$	- Geschwindigkeit
$w$	- Starkverbreiterungsparameter
$Z_{i,a}$	- Zustandssumme von Atomen bzw. Ionen



### 9.3 Abbildungsverzeichnis

**Abb. 1-1:** Schematischer Ablauf einer LIBS-Analyse.

**Abb. 2-1:** Zeitliche Entwicklung von Laserplasmen.

**Abb. 2-2:** Typischer Zeitverlauf einer Plasmaexpansion.

**Abb. 2-3:** REM-Aufnahmen von Ablationskratern auf reinem Zink.

**Abb. 2-4:** Kraterausbildung bei der Laserablation mit ns-Pulsen.

**Abb. 2-5:** Ausschnitt eines Kupferspektrums mit einer selbstumgekehrten Linie.

**Abb. 2-6:** Boltzmanngeraden einer Au-Legierung.

**Abb. 2-7:** Schematischer Ablauf der spektralen Analyse mit der CF-LIBS Methode.

**Abb. 2-8:** Schematischer Ablauf der spektralen Analyse mit dem Radiative Plasma Model.

**Abb. 2-9:** Aufbau eines Czerny-Turner-Spektrometers.

**Abb. 2-10:** Reflektion an a) einem Reflektions- und b) einem Echelle-Gitter.

**Abb. 2-11:** Aufbau eines Echelle-Spektrometers geeignet für VUV-Messungen.

**Abb. 2-12:** Funktionsweise eines Echelle-Spektrographs.

**Abb. 2-13:** Zweidimensionales Spektrum einer Hg-Kalibrationslampe detektiert mit einem Echelle-System.

**Abb. 2-14:** Schematischer Aufbau einer a) intensivierten CCD und b) nicht-intensivierten CCD.

**Abb. 3-1:** Zeitliche Entwicklung einer Emissionslinie in einem Ausschnitt eines Plasmaspektrums.

**Abb. 3-2:** Optischer Aufbau vor dem ARYELLE-Spektrometer.

**Abb. 3-3:** a) Fragment eines theoretischen Spektrums überlagert von Poisson-Rauschen. b) Fragment eines experimentellen Spektrums.

**Abb. 3-4:** Optimierung des theoretischen Zeitfensters und Signal-zu-Rausch-Verhältnisses für eine simulierte ICCD-Detektion (a, b) und CCD -Detektion mit Chopper (c, d) für die Si(I) 288.16 nm Linie.

**Abb. 3-5:** Optimierung des experimentellen Zeitfensters und Signal-zu-Rausch-Verhältnisses für die ICCD-Detektion (a, b) und die CCD -Detektion mit Chopper (c, d) für die Si(I) 288.16 nm Linie.

**Abb. 3-6:** Vergleich der erhaltenen Nachweisgrenzen aus theoretischen sowie experimentellen Spektren für beide Detektoren.

**Abb. 3-7:** Experimentell erhaltene Signal-zu-Rausch-Verhältnisse bestimmt mit einem Zeitfenster von 2  $\mu\text{s}$  (a) und 50  $\mu\text{s}$  (b) mit der ICCD und der CCD mit einem mechanischen Chopper (c).

**Abb. 4-1:** Aufbau für Analyse eines asymmetrischen LIP im Vakuum.

**Abb. 4-2:** Aufbau für Schockwellen Messungen.

**Abb. 4-3:** Zeitaufgelöste Aufnahmen der Expansion eines asymmetrischen Plasmas in Vakuum.

**Abb. 4-4:** Zeitaufgelöste Aufnahmen der Expansion eines ellipsoidalen Plasmas bei Drücken von 1 und 10 mbar.

**Abb. 4-5:** Simulierte Verteilung der Teilchendichte a), des Drucks b) und der Temperatur c) in einem ellipsoidalen Plasma.

**Abb. 4-6:** Druckabhängigkeit der Plasmaexpansion dargestellt anhand der Plasmaachsen vor und nach dem „Flip-over“.

**Abb. 4-7:** Aufwärtsbewegung des Plasmamassenzentrums in z-Richtung mit der Zeit in Vakuum a) sowie in Luft b).

**Abb. 4-8:** Ausbreitung entlang der kurzen (y) und langen (x) Achse des Plasmaellipsoiden zu Beginn der Expansion.

**Abb. 4-9:** Spektren eines ellipsoidalen Plasmas nach einer Verzögerungszeit von 100 ns bis zu 300 ns mit einem Spiegel im Vakuum.

**Abb. 4-10:** Spektren eines ellipsoidalen Plasmas aufgenommen mit einer optischen Faser in unterschiedlichen z-Höhen von 0 bis 4000  $\mu\text{m}$  im Vakuum.

**Abb. 4-11:** Schockwellenexpansion eines ellipsoidalen Plasmas in Luft.

**Abb. 4-12:** a) Zeitabhängige Expansion der Schockwelle. b) Aus a) resultierende Schockwellengeschwindigkeit.

**Abb. 4-13:** Spektren eines ellipsoidalen Plasmas aus Messungen mit Verzögerungszeiten von 200 ns bis 400 ns und einem Zeitfenster von 100 ns in Luft.

**Abb. 5-1:** Beispiel einer selbstabsorbierten Emissionslinie von Ti(II) bei 350.5 nm (rechts) verglichen zu der nicht selbstabsorbierten Ti(II)-Linie bei 348.4 nm.

**Abb. 5-2:** Kalibriergerade von Cr(I) bei 425.43 nm in Stahl.

**Abb. 5-3:** Theoretische Duplikationskurven von Chrom in Stahlstandardproben.

**Abb. 5-4:** Aufbau zur Duplikationsmessung mit einem Echelle-Spektrometer.

**Abb. 5-5:** Optische Strahlengang bei der Duplikation:

**Abb. 5-6:** Aus 10 Messungen gemittelt spektrales Fragment um Mn(II) bei 257.6 nm gemessen ohne und mit sphärischem Spiegel.

**Abb. 5-7:** Kalibrierkurve von Mn(II) 257.6 nm aus Messungen mit und ohne sphärischem Spiegel.

**Abb. 5-8:** Duplikationskurve für Mn(II) 257.6 nm.

**Abb. 5-9:** Abgebildetes Plasma und Plasmaspiegelbild a) separiert und b) zusammengeführt.

**Abb. 5-10:** Kalibrierkurve von Cr(I) 425.4 nm gemittelt aus 10 Wiederholmessungen mit und ohne sphärischem Spiegel.

**Abb. 5-11:** Duplikationskurve für Cr(I) 425.4 nm.

**Abb. 5-12:** Korrelation von Voigt-Linienprofilen unterschiedlicher a-Parameter (0.1, 0.5, 1, 1.5, 2) zu Referenzprofilen nach a) Voigt ( $a = 1$ ), b) Lorentz und c) Gauss berechnet.

**Abb. 5-13:** a) Theoretische Curves of Growth (COG) berechnet mit dem Radiative Plasma Model, b) simulierte lineare Korrelationskurven (LCC) derselben Emissionslinie.

**Abb. 5-14:** a) Experimentelle COGs für Ni und Si in niedrig legiertem Stahl, b) experimentelle LCCs.

**Abb. 6-1:** Ablauf der Presslingherstellung aus flüssig-dotiertem Kupferpulver.

**Abb. 6-2:** Polymerisationsgleichung von Acrylamid zu Polyacrylamid.

**Abb. 6-3:** Optimierung des experimentellen Zeitfensters für Si(I) 288.2 nm, 251.6 nm und 252.9 nm und Mg(I) 285.2 nm im VUV-Echelle-Bereich.

**Abb. 6-4:** Relative Standardabweichungen des Matrixelementes Cu(I) bei 282.4 nm in Abhängigkeit der Pulsakkumulation bei Messungen an einem Messpunkt am Kupferpressling und an einer Kupferreferenz.

**Abb. 6-5:** Signalintensitäten des Matrixelements Cu(I) bei 282.4 nm in den unterschiedlich dotierten Proben für Messungen durch Probenabrasterung und Einzelpunktakkumulation.

**Abb. 6-6:** Spektren der Kupferpresslinge ohne Dotierung, mit 700 ppm und mit 1500 ppm Mg und Si Dotierung.

**Abb. 6-7:** Zunahme der integralen Intensität von Si(I) 251.6 nm der mit 700 ppm Si und Mg dotierten Probe mit der Anzahl der Pulsakkumulation an einem Messpunkt bzw. über die Probe gerastert.

**Abb. 6-8:** Relative Standardabweichungen der integralen Intensität von Mg(I) 285.2 nm bei Einzelpunktmessungen verglichen zu Abrasterungen der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Pulszahl.

**Abb. 6-9:** Boltzmanngerade a) eines Kupferpresslings und b) des Kupferstandards zur Temperaturermittlung.

**Abb. 6-10:** Ablationsverhalten von Silizium gegenüber Magnesium im Kupferpressling bei verschiedenen Bestrahlungsstärken.

**Abb. 6-11:** Vergleich der Analytverteilung anhand von Ag im flüssig dotierten Kupferpressling (10 ppm) a) zur Ag-Verteilung in einem Kupferreferenzmaterial (28.6 ppm) b) gemessen mit Synchrotron-RFA.

**Abb. 6-12:** Kalibrierkurven von Silizium a) und Magnesium b) in Kupferpresslingen.

**Abb. 6-13:** Analytverteilung von Cu und Fe im Polyacrylamidpressling (1300 ppm) gemessen mit Synchrotron-RFA.

**Abb. 6-14:** Signalintensitäten der Cu- und Fe-Emissionslinien für Proben mit 1300 ppm Fe und Cu in Abhängigkeit von der Laserbestrahlungsstärke gemittelt aus 8 Messungen.

**Abb. 6-15:** Aus 8 Messungen gemittelte Spektren von Polyacrylamidpresslingen mit 500 (grün), 1300 (rot) und 5000 ppm (schwarz) Cu und Fe (10 Pulse, 38 GW cm<sup>-2</sup>, Probenabrasterung).

**Abb. 6-16:** Kalibrierkurven für Kupfer (a) und Eisen (b) in Polyacrylamidpresslingen gemittelt aus 10 Pulsen unter Probenabrasterung, gemessen mit einer Bestrahlungsstärke von  $38 \text{ GW cm}^{-2}$ .

**Tab. 1-1:** Vor- und Nachteile von LIBS als analytisches Verfahren.

**Tab. 3-1:** Technische Daten der verwendeten Detektoren.

**Tab. 3-2:** Nachweisgrenzen für verschiedene Elemente aus Messungen mit einer kurz ( $2 \mu\text{s}$ ) und lang ( $50 \mu\text{s}$ ) belichteten ICCD und einer CCD.

**Tab. 6-1:** Konzentrationen der dotierten Elemente in den 10 wiederholt hergestellten Kupferpresslingen.

**Tab. 6-2:** Verwendete Kupferemissionslinien zur Ermittlung der Elektronentemperatur nach Gleichung (2.8).

**Tab. 6-3:** Nachweisgrenzen für Magnesium und Silizium in flüssigdotierten Kupferpresslingen.

## 9.4 Danksagung

Herrn Prof. Dr. Ulrich Panne danke ich für die interessante Themenstellung, die finanzielle Unterstützung und die Bereitstellung der technischen Mittel. Als mein Betreuer ermöglichte er mir über meine eigene Arbeit hinauszuschauen. Mit Witz und Charme stand er mir stets hilfsbereit zur Seite. Für das gewissenhafte Korrekturlesen dieser Doktorarbeit möchte ich ihm und Herrn Dr. Michael Maiwald herzlich danken. Herrn Dr. Ralf Matschat danke ich für seine Hilfe bei Problemen und Fragestellungen und für das Korrekturlesen der Arbeit.

Herrn Dr. Igor Gornushkin danke ich als Kooperationspartner für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, Tips und Tricks und vieles mehr. Als Freund danke ich ihm für seine herzliche Aufnahme und die vielen unterhaltsamen sowie sportlichen Stunden. Ich danke der Laserspektroskopie-Gruppe des IPCF-CNR insbesondere Frau Dr. Elisabetta Tognoni für ihre freundliche Aufnahme und die gute Kooperation.

Dr. Tamara Gusarova danke ich für die netten gemeinsamen Stunden und die Einarbeitung in die Herstellung von Kupferpresslingen. Herrn Dr. Achim Berger danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Präparation von Polyacrylamidpresslingen. Dem Werkstatt-Team (Herrn Hirsch und Herrn Heimbach) gilt ein besonderer Dank für die schnelle und gewissenhafte Durchführung der Konstruktionsaufgaben. Den Arbeitsgruppen von Frau Dr. Resch-Genger und von Herrn Dr. Michael Maiwald danke ich für die freundliche Aufnahme und den unkomplizierten Umgang miteinander.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Jork Leiterer, der mich als Leidensgenosse durch viele Hochs und Tiefs während der Zeit begleitet hat. Außerdem ein riesen Dankeschön an Anka Kohl für alle Unterstützungen bei IT-Fragen und vor allem für die Rettung meiner Festplatte. Ich danke auch der Winefordner Gruppe an UFL für ihre freundliche Aufnahme. Im besonderen danke ich Dr. Lydia Breckenridge für eine tolle Freundschaft und eine wunderbare Zeit in Florida.

Ich danke den Mitarbeitern des ISAS und der Firma LTB für die erfolgreiche Zusammenarbeit.

Meinem Freund Mathias danke ich für viel Verständnis und Geduld in dieser gemeinsamen doch teilweise schweren Zeit.

Meinen Eltern danke ich für die finanzielle Unterstützung während meines Studiums und dafür dass sie immer für mich da waren.

Zuletzt danke ich allen, die mich in irgendeiner Weise während meiner Promotionszeit unterstützt haben und bisher unerwähnt geblieben sind.

## 9.5 Publikationen

M. Mueller, I.B. Gornushkin, S. Florek, D. Mory, U. Panne, *Approach to detection in laser-induced breakdown spectroscopy*, *Anal.Chem.*, 2007, **79**, 4419–4426.

E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, M. Mueller, U. Panne, I. Gornushkin, *A numerical study of expected accuracy and precision in Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma*, *Spectrochim. Acta*, 2007, **B 62**, 1287–1302.

I.B. Gornushkin, M. Mueller, U. Panne, J.D. Winefordner, *Insights into Linear and Rank Correlation for Material Identification in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Other Spectral Techniques*, *Appl. Spectr.*, 2008, **62**, 542–553.