

Untersuchungen zum
Femtosekunden-Laserabtrag und
orthogonalen Doppelpulsabtrag
für die Analyse fester Proben

Dissertation
am
Fachbereich Physik der Technischen Universität Dortmund
bearbeitet am
ISAS – Institute for Analytical Sciences

vorgelegt von
Helmut Lindner

November 2007

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Kay Niemax danke ich für die außergewöhnlich gute Betreuung, für Druck und Freiheit zur jeweils rechten Zeit.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern des ISAS, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben. Insbesondere nennen möchte ich hierbei Frau Dr. Carmen C. Garcia, Herrn Dr. Joachim Koch, Herrn P.D. Dr. Joachim Franzke, Herrn Alex von Bohlen, Frau Maria Becker, Herrn Norman Ahlmann, Herrn Dr. Qunzhou Bian, Frau Dr. Manuela Miclea und die Mitarbeiter der Werkstatt.

Herrn David Autrique und Frau Prof. Dr. Annemie Bogaerts, Universität Antwerpen, danke ich für die Computersimulationen des Partikeltransports.

Zudem danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Förderung der Arbeit.

Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern Alfred und Waltraud Lindner und meiner Frau Ellen, die mir den nötigen Rückhalt gaben und mich stets unterstützten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Teil – Laserabtrag und Transport	5
2.1	Berechnung des Strahlradius und der Fluenz für gaußförmige Strahlen . . .	6
2.2	Verlustmechanismen für die Laserpulsenergie vor der Einkopplung in die Probe	7
2.2.1	Streuung	8
2.2.2	Reflektivität eines Plasmas	9
2.2.3	Absorption	10
2.3	Energieeinkopplung und -verteilung in der Probe	11
2.3.1	Coulombexplosion	11
2.3.2	Zwei-Temperaturen-Modell	12
2.4	Abschätzung der pro Schuss abgetragenen Masse	15
2.5	Ausbreitung des abgetragenen Materials	16
2.5.1	Hydrodynamische Beschreibung für sphärische Expansion	16
2.6	Partikelbildung	18
2.6.1	Kritischer Durchmesser bei der Partikelbildung	18
2.6.2	Partikelbildung aus der Gasphase	19
2.6.3	Bildung der Partikel aus einer Schmelze	21
2.7	Partikeltransport	21
2.7.1	Gasströmung	21
2.7.2	Partikelbewegungen in Gasen	23
2.7.3	Transportierbarkeit von Partikeln in Schläuchen	26
2.7.4	Wechselwirkungen von Partikeln mit einer Wand	28
2.7.5	Transportsignal für einen „idealen Rührkessel“ bei wiederkehrender Materialzufuhr	30
3	Experimenteller Teil 1 – Abtrag mit einem Femtosekunden-Laser	33
3.1	Partikelverteilungen beim Abtrag einer Glasprobe	33
3.1.1	Aufbau und Durchführung	33
3.1.2	Partikelverteilungen	35

3.1.3	Zusammensetzung	36
3.2	Absolute Transporteffizienz	37
3.2.1	Aufbau und Durchführung	38
3.2.2	Ergebnisse	38
3.3	Relative Transporteffizienz für verschiedene Abtragskammern und Abhängigkeit des fs-LA-ICP-MS Signals von der Fokusposition	41
3.3.1	Relative Transporteffizienz	41
3.3.2	Variation der Fokusposition	44
3.4	Zeitverhalten des ICP-MS Signals verschiedener Abtragskammern	46
3.4.1	Ergebnisse	47
3.5	Matrixunabhängige Kalibration bei fs-LA-ICP-OES verschiedener fester Proben	51
3.5.1	Aufbau und Durchführung	51
3.5.2	Ergebnisse	52
4	Experimenteller Teil 2 – Orthogonaler Doppelpulsabtrag mit Nanosekunden- Lasern	55
4.1	Partikelverteilungen unter Variation der Vorpulsenergie und des Pulsab- standes	55
4.1.1	Aufbau und Durchführung	56
4.1.2	Partikelverteilungen beim Doppelpulsabtrag unter Variation der Vorpulsenergie	57
4.1.3	Zusammensetzungsverteilungen	61
4.1.4	Partikelverteilungen beim Doppelpulsabtrag unter Variation des Pulsabstandes	63
4.1.5	Folgerungen	64
4.2	Zeitaufgelöste Messung des ICP-OES Signals beim Doppelpulsabtrag	64
4.2.1	Aufbau und Durchführung	65
4.2.2	ICP-OES-Signal	65
4.2.3	Zuordnung der Subsignale	66
4.2.4	Messungen bei einer Repetitionsrate von 1 Hz	69
4.2.5	Messungen bei niedriger Repetitionsrate	71
4.2.6	Folgerungen	72
4.3	Messung des Transmissionssignals des Vorpulslasers während des Abtrags	72
4.3.1	Aufbau und Durchführung	73
4.3.2	Ergebnisse	73
4.3.3	Diskussion und Folgerungen	76

5	Computersimulation des Partikeltransports	77
5.1	Bedingungen	77
5.1.1	Geometrie	77
5.1.2	Partikelverteilung	78
5.2	Ergebnisse	79
5.2.1	Laminare und turbulente Gebiete innerhalb der Transportstrecke	79
5.2.2	Transporteffizienz	82
5.2.3	Dispersion	82
6	Zusammenfassung und Ausblick	85
A	Verwendete Geräte und deren Funktionsweise	I
A.1	Güteschaltete ns-Laser	V
A.2	Nachverstärkter fs-Laser	VI
A.3	Impaktoren	VI
A.4	Totalreflexions Röntgenfluoreszenz (TXRF)	VII
A.5	Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)	VIII
A.6	Gitter-Monochromatoren	IX
A.7	Photoelektronenvervielfacher	IX
B	Materialdaten	XI
C	Formelzeichen	XIII
	Abbildungsverzeichnis	XVII
	Tabellenverzeichnis	XIX
	Literaturverzeichnis	XXI

Kapitel 1

Einleitung

Die Kenntnis der Zusammensetzung fester Stoffe spielt für viele technische und naturwissenschaftliche Fragestellungen eine wichtige Rolle. In der Industrie können dies z.B. Prozesskontrollen zur Qualitätssicherung bei der Herstellung von Materialien (z.B. Stahl), die Untersuchung von Schichtsystemen/Beschichtungen oder die Sortierung von Recyclingmaterial sein. In der Geologie kann aus der Kenntnis von Isotopenverhältnissen auf das Alter von Gesteinsproben geschlossen werden und in der Archeologie können Herkunftsbestimmungen von Gegenständen möglich sein oder auch die Echtheit von Gegenständen kann geprüft werden.

Es gibt verschiedene Verfahren, mit denen, in Kombination mit einer geeigneten Detektionsmethode, die Zusammensetzung von festen Proben bestimmt werden kann. Dies sind neben dem in der Arbeit benutzten Laserabtrag (LA) beispielsweise Glimmentladungsspektrometrie (GD), Röntgenfluoreszenz (XRF), Auger-Spektrometrie und Kernspinresonanz (NMR).

Um an die für die Fragestellung erforderlichen Informationen zu gelangen, sind Untersuchungen einer gesamten Probe, der Zusammensetzung von Schichten/Oberflächen oder auch von Einschlüssen nötig. Die verschiedenen Analysemethoden sind üblicherweise auf einzelne Untersuchungsbereiche begrenzt. Sind verschiedene Anwendungen von Interesse, so muss eine ganze Reihe (oft sehr teurer) Geräte angeschafft und auch Personal für die jeweiligen Methoden geschult werden. Einige der Methoden benötigen Vakuum (z.B. Auger-Spektrometrie), sind aufwändig, oder sind nur für bestimmte Probensorten, z.B. leitende Proben geeignet (z.B. Glimmentladungen).

Laserabtrag ist prinzipiell in vielfältiger Weise einsetzbar. Er kann zur Elementanalyse sowohl leitender als auch nichtleitender Proben benutzt werden. Selbst zur Analyse explosiver Stoffe wird Laserabtrag gelegentlich verwandt. Laserabtrag bietet die Möglichkeit moderater räumlicher Auflösung (einige Mikrometer in seitlicher Richtung und in der Größenordnung 100 nm in der Tiefe), was Mikrobereichsanalysen und Tiefenprofilmessungen möglich macht. Die Proben benötigen keine oder nur wenig Präparation, was ggf.

große Zeitersparnis bedeuten kann. Dies ist insbesondere bei Prozesskontrollen wichtig. Laserabtrag kann in einem Gas unter Normaldruck benutzt werden. Dies ermöglicht geringeren apparativen Aufwand im Vergleich zu Vakuummethoden. Er ist aber auch unter Niederdruck- und Vakuumbedingungen einsetzbar, was Messungen außerhalb der Erde, wie z.B. derzeit auf dem Mars oder auf Asteroiden, ermöglicht.

Der Laserabtrag hat sich bisher allerdings nicht als Standardanalysemethode durchsetzen können, obwohl bereits seit den 1960er Jahren daran gearbeitet wird, s. z.B. [Moen70, Bald70]. Ein wichtiger Punkt dabei ist sicherlich, dass viele, oftmals miteinander gekoppelte Parameter erheblichen Einfluss auf das Analyseergebnis haben [Niem01]. Probleme sind daher nicht immer einfach auf konkrete Ursachen zurückzuführen, wodurch Verbesserungen oftmals schwierig sind.

Ein ganz entscheidendes Problem des Laserabtrags ist die dabei auftretende Fraktionierung, d.h. die gemessene und die reale Zusammensetzung der Probe stimmen nicht überein. Die Abweichung kann aber durch die Benutzung von Referenzproben (Standards) kompensiert werden, wenn diese der zu messenden Probe ähnlich sind. Das bedeutet jedoch eine erhebliche Einschränkung der Methode, da bereits eine gewisse Grundkenntnis über die Probe vorliegen muss und auch entsprechende Standards vorhanden sein müssen, welche womöglich gar nicht erhältlich sind.

Der Laserabtrag wird auf zwei verschiedene Weisen eingesetzt. Zum einen kann direkt das beim Abtrag entstandene Plasma emissionsspektroskopisch untersucht werden. Diese Form der Untersuchung wird mit „laser-induced breakdown spectroscopy“ (LIBS, Spektroskopie laserinduzierter Plasmen) bezeichnet. Der Laserabtrag dient in dieser Form sowohl als Probenahmetechnik als auch zur Anregung. Eine andere Möglichkeit ist, den Laserabtrag nur zur Probenahme einzusetzen und das abgetragene Material durch eine andere Methode anzuregen. Es wurden verschiedene Methoden zur Nachanregung eingesetzt, s. z.B. [Moen70, Leis78, Carr82, Sdor89, Uebb91], wobei die Benutzung eines induktiv gekoppelten Plasmas (ICP) die empfindlichste ist. Die Detektion erfolgt emissionsspektroskopisch (OES) oder massenspektroskopisch (MS). Die Gesamtmethode wird in diesem Fall mit LA-ICP-OES bzw. LA-ICP-MS abgekürzt.

Der Abtrag mit Femtosekunden-Lasern (Pulslänge im fs-Bereich) bietet Vorteile im Vergleich zum Abtrag mit den üblicherweise benutzten Nanosekunden-Lasern (Pulslänge im ns-Bereich). Beispielsweise sind thermische Effekte stark reduziert, was zur Folge hat, dass nur eine geringe Menge geschmolzenes Material entsteht. Das bedeutet, dass ein Einfluss einer Nachverdampfung von flüchtigen Elementen aus der Schmelze gering, Fraktionierung also stark reduziert sein sollte. Für Messing wurde in [Koch04] eine Übereinstimmung der Gesamtzusammensetzung der beim fs-Laserabtrag gebildeten Partikel mit der Probenzusammensetzung gefunden. Dieses Ergebnis legt nahe, zu überprüfen, ob mit einem fs-Laser eine matrixunabhängige Kalibration möglich ist. Weiterhin werden mit fs-Lasern wesent-

lich höhere Strahlungsintensitäten erreicht, d.h. Multiphotonen-Absorptionen sind beim Abtrag mit fs-Pulsen wesentlich wahrscheinlicher. Dies bietet den Vorteil, dass selbst mit recht langen Laserwellenlängen (nahes Infrarot) transparente Materialien (z.B. Gläser) relativ gut abtragbar sein sollten.

Ein anderer Ansatz zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit des Laserabtrags ist die Benutzung von Laserdoppelpulsen. Erstmals wurde der Einsatz von Laserdoppelpulsen in [Uebb91] für LIBS-Messungen vorgestellt. Dabei wurde ein zum Abtragslaser orthogonaler Laser zum Nachheizen des beim Abtrag entstandenen Plasmas eingesetzt. In [Stra00] wurde gefunden, dass sich eine stärkere Erhöhung der Signale ergibt, wenn der nichtabtragende Laser vor dem Abtrag eingesetzt wird anstatt danach.

Die vorliegende Arbeit befasst sich vornehmlich mit der Kopplung des Laserabtrags mit einem induktiv gekoppelten Plasma, wobei sowohl der Abtrag mit fs-Pulsen als auch mit orthogonalem Doppelpuls mit ns-Lasern untersucht wird.

Im ersten Teil der Arbeit (Kap. 2) werden zunächst einige Aspekte des Laserabtrags selbst und anschließend des Transports von Partikeln in einem Gastrom angesprochen. Ziel dieses Teils ist, einen Überblick über ablaufende Prozesse beim Laserabtrag und des Partikeltransports zu geben.

Der zweite Teil der Arbeit (Kap. 3) befasst sich mit der Untersuchung des Abtrags mittels eines fs-Lasers. Dazu werden in der vorliegenden Arbeit Partikelverteilungen einer Glasprobe aufgenommen, Transporteffizienzen gemessen und eine matrixunabhängige Kalibration unter Benutzung eines ICP-OES Systems getestet. Zudem wurde das Transportverhalten für verschiedene Abtragskammern untersucht. Dabei war das Ziel, möglichst kurze Auswaschzeiten zu erhalten. Diese sind notwendig, wenn einzelne Laserschüsse trotz hoher Repetitionsrate getrennt voneinander untersucht werden sollen.

Im dritten Teil der Arbeit (Kap. 4) wird der orthogonale Doppelpulsabtrag unter Benutzung von ns-Lasern behandelt. Es wurden Partikelverteilungen aufgenommen, um einen tieferen Einblick zu erhalten, was bei dieser Form des Abtrags geschieht. Weiterhin wurde überprüft, welche Effekte auftreten, wenn der Doppelpulsabtrag mit einem induktiv gekoppelten Plasma verbunden wird. Mittels Transmissionsmessungen wurde untersucht, ob beim Abtrag erzeugte Partikel Einfluss auf den vom (nachfolgenden) Vorpuls erzeugten Durchbruch im Gas haben.

Im vierten Teil der Arbeit (Kap. 5) werden Computersimulationen eines verwendeten experimentellen Aufbaus dargestellt und die Auswirkungen von Strömungsverhältnissen auf den zeitlichen Verlauf des Signals untersucht.

Kapitel 2

Theoretischer Teil – Laserabtrag und Transport

Beim Laserabtrag wird eine Probe mit einem gepulsten Laser beschossen, wobei Material von der Probe entfernt (sprich abgetragen) wird. Üblicherweise werden dabei Laser mit Pulslängen im Nanosekundenbereich (ns-Laser) verwandt, wobei in letzter Zeit vermehrt Laser mit Pulslängen im Femtosekundenbereich (fs-Laser) eingesetzt werden.

Der Ablauf des Laserabtrags ist ein komplexer Vorgang. Um die Geschehnisse besser verstehen zu können, ist die Betrachtung des Laserabtrags in diesem Kapitel in Teilbereiche unterteilt worden:

- in die Einkopplung der Energie in das Material,
- die Ausbreitung des Materials und
- die Partikelbildung.

Die Vorgänge lassen sich nicht wirklich voneinander trennen, da sie zum einen räumlich und zeitlich parallel ablaufen und sich zum anderen auch gegenseitig beeinflussen. Jedoch können auf diese Weise grundlegende Aspekte des Abtrags beschrieben werden.

Nach dem Laserabtrag folgt ggf. der Transport des Materials zum Messgerät, wobei z.B. Abtragskammergeometrie und Transportstrecke wichtige Größen sind. Sie haben insbesondere Einfluss auf den Durchsatz der beim Abtrag entstandenen Partikel und damit auch auf das Zeitverhalten des Signals.

2.1 Berechnung des Strahlradius und der Fluenz für gaußförmige Strahlen

Bei Lasern liegt im Strahlquerschnitt häufig eine gaußförmige Energiedichteverteilung vor, d.h. es gilt

$$F = F_0 \exp\left(-\frac{2R^2}{R_0^2}\right) \quad . \quad (2.1)$$

F ist dabei die Fluenz (Pulsenergie pro Fläche), F_0 die Fluenz in der Mitte des Strahls, R der Abstand von der Strahlmitte und R_0 der Strahlradius. Der Strahlradius ist der Radius, bei dem die Fluenz auf $F_0 \cdot \exp(-2)$ abgefallen ist. Zum Abtrag wird der Strahl mittels einer Linse auf die Probe fokussiert. Kennt man den Strahlradius vor der Linse, die Wellenlänge der Strahlung λ und die Brennweite f der Linse, so kann man den Strahlradius an beliebigen Stellen hinter der Linse, insbesondere in der Nähe des Fokus, berechnen. Bei Kenntnis der Pulsenergie kann man dann die Fluenz bestimmen.

Für den Fall, dass die Linse in der Strahltaille (kleinster Strahlradius, w_0) liegt, so können etwas einfachere Formeln als die allgemeinen benutzt werden. Ist der Abstand zwischen Laser und Linse innerhalb der Rayleighlänge, ist diese Näherung in der Praxis normalerweise anwendbar. Die genäherten Formeln lauten [Pedr96]:

- für die Rayleighlänge z_R vor der Linse

$$z_R = \pi \frac{w_0^2}{\lambda} \quad , \quad (2.2)$$

- für die Rayleighlänge z'_R nach der Linse

$$z'_R = \frac{f^2}{z_R} \quad , \quad (2.3)$$

- für die Strahltaille w'_0 nach der Linse

$$w'_0 = w_0 \frac{f}{z_R} \quad , \quad (2.4)$$

- und für den Strahlradius R_0 nach der Linse

$$R_0 = w'_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z'_R}\right)^2} \quad . \quad (2.5)$$

z ist hierbei der (longitudinale) Abstand vom Brennpunkt (Ort der Strahltaille hinter der Linse), also der Ort der Probenoberfläche bzgl. des Fokus.

Für das Strahlradiusquadrat nach der Linse ergibt unter Benutzung der Gleichungen 2.2, 2.3, 2.4 und 2.5

$$R_0^2 = \frac{f^2 \lambda^2}{\pi^2 w_0^2} + \frac{w_0^2}{f^2} z^2 \quad . \quad (2.6)$$

Der Zusammenhang zwischen Mittenfluenz F_0 und Pulsenergie E ergibt sich über

$$E = 2\pi \int_0^\infty F_0 \exp\left(-\frac{2R^2}{R_0^2}\right) R \, dR = \frac{\pi R_0^2}{2} F_0 \quad , \quad (2.7)$$

d.h.

$$F_0 = \frac{2E}{\pi R_0^2} \quad . \quad (2.8)$$

In dieser Arbeit werden als Fluenzwerte die Mittenfluenzen entsprechend Gl. 2.8 angegeben.

2.2 Verlustmechanismen für die Laserpulsenergie vor der Einkopplung in die Probe

Beim Beschießen mit einem Laserstrahl wird nicht die gesamte Energie eines Laserpulses von der Probe aufgenommen. Ein wesentlicher Verlustmechanismus an Laserpulsenergie in diesem Sinne ist sicher die Reflektivität der Probe. Bei Metallen können ggf. Reflexionsgrade von deutlich über 90 % erreicht werden. Ein weiterer Punkt ist die Transmission durch die Probe, was vornehmlich für dünne Proben zu berücksichtigen ist. Zudem kann ein während der Laserbestrahlung entstehendes Plasma im Gas über der Probe dazu führen, dass nur ein Teil der Pulsenergie die Probe erreicht. Dieser Effekt wird mit Plasmaabschirmung (engl. „plasma shielding“) bezeichnet. Dies ist insbesondere für ns-Laser aufgrund der relativ hohen Pulslänge relevant.

Für den Energieverlust durch das Plasma können im Prinzip folgende Mechanismen relevant sein:

- Streuung
- Reflexion
- Absorption

Die Absorption ist dabei der relevante Abschirmungsmechanismus – Streuung und Reflexion tragen effektiv nicht zur Abschirmung bei. Eine Abschätzung hierfür wird im Folgenden angegeben, wobei die transmittierte Intensität für Streuung und Absorption über

$$I = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (2.9)$$

zu berechnen ist. I ist die Intensität der Strahlung nach dem Durchlaufen der Strecke z , α ist der Streu- bzw. Absorptionskoeffizient und I_0 ist die Anfangsintensität.

2.2.1 Streuung

Als Streuung kommen Rayleigh-Streuung und Thomson-Streuung in Frage. Rayleigh-Streuung bezieht sich auf die Streuung durch elektrische Dipole, wobei die Ausdehnung der Dipole (z.B. Atomkern-Elektron) kleiner als die Wellenlänge sein muss. Thomson-Streuung bezieht sich auf die (nicht-relativistische) Streuung von Photonen an freien Elektronen.

Thomson-Streuung

Der Thomson-Wirkungsquerschnitt ist ([Berg3], S. 835)

$$\sigma_T = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \right)^2 = 6,65 \cdot 10^{-29} \text{ m}^2 \quad . \quad (2.10)$$

Hierbei ist e die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse, c die Lichtgeschwindigkeit und ϵ_0 die Dielektrizitätszahl. Bei einer Elektronendichte n_e von $10^{25} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$ (entspricht einem vollständig einfach ionisierten Gas bei Normaldruck) ergibt sich eine Streulänge von

$$\frac{1}{\alpha_T} = \frac{1}{n_e \sigma_T} \approx 100 \dots 1000 \text{ m} \quad (2.11)$$

Das lasererzeugte Plasma über der Probe hat jedoch maximal eine Ausdehnung von einigen Millimetern, sodass bei den Bedingungen, die für Gl. 2.11 angenommen wurden, der Energieverlust durch Thomsonstreuung (vgl. Gl. 2.9) vernachlässigbar ist.

Rayleigh-Streuung

Der Streukoeffizient der Rayleigh-Streuung beträgt laut [Berg3], S. 461,

$$\alpha_R = \frac{8\pi^3}{3n_d \lambda^4} (b^2 - 1)^2 \quad . \quad (2.12)$$

n_d ist dabei die Dipoldichte, λ die Wellenlänge der Strahlung und b der Brechungsindex des durchstrahlten Stoffes. Die Größe $(b^2 - 1)^2$ in Gl. 2.12 ist proportional zu n_d^2 [Berg3, Flg3]. Das bedeutet, dass α_R für kleinere Dipoldichten (z.B. bei Niederdruck), wie zu erwarten kleiner wird.

Argon hat bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur eine Teilchendichte n_{Ar0} von $2,687 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Der Brechungsindex für Argon b_{Ar} für verschiedene Strahlungsfrequenzen

ν lässt sich aus der Formel ([Flg3], S. 253)

$$b_{Ar}(n_{Ar0}) = 1 + \frac{4,9981 \cdot 10^{27} \text{ Hz}^2}{17,953 \cdot 10^{30} \text{ Hz}^2 - \nu^2} \quad (2.13)$$

berechnen. Für eine Laserwellenlänge von 266 nm (Wellenlänge eines frequenzvervierfachen Nd:YAG-Lasers) ergibt sich ein Wert von $b_{Ar}=1,0002996$, woraus eine Streulänge von

$$1/\alpha_R(\text{Ar}, 266 \text{ nm}) \approx 3 \text{ m} \quad (2.14)$$

folgt. Das ist immer noch deutlich größer als die relevante, zu betrachtende Länge von einigen Millimetern, ist also als Abschirmungsmechanismus vernachlässigbar. Jedoch ist die Größenordnung von ein paar Metern ein typischer Abstand zwischen Laser und Probe. Das Experiment sollte also nicht zu weit vom Laser entfernt aufgebaut werden (insbesondere wenn noch kürzere Wellenlängen verwandt werden) – es sei denn man arbeitete in Vakuum.

Für 1064 nm (Grundwellenlänge eines Nd:YAG-Lasers) erhöht sich die Streulänge auf 100 .. 1000 m. Der Streuverlust ist hier also unerheblich.

2.2.2 Reflektivität eines Plasmas

Für senkrecht einfallende Strahlung ist die Reflektivität \mathcal{R} einer Grenzschicht zweier Medien über (s. [Berg3], S. 268),

$$\mathcal{R} = \frac{(b_2 - b_1)^2 + \kappa_2^2}{(b_2 + b_1)^2 + \kappa_2^2} \quad (2.15)$$

gegeben. b_1 ist der Realteil des Brechungsindex im ersten, b_2 der Realteil des Brechungsindex im zweiten Medium. κ_2 ist der Imaginärteil des Brechungsindex im zweiten Medium. Dieser stellt den Absorptionsanteil des zweiten Mediums dar, wobei der Zusammenhang mit dem Absorptionskoeffizienten über (s. [vAll86])

$$\alpha = 2 \frac{2\pi\nu}{c} \kappa \quad (2.16)$$

gegeben ist. Im betrachteten Fall des Laserabtrags ist das erste Medium ein Gas (z.B. Argon) welches einen Brechungsindex von etwa eins hat. Das zweite Medium ist das Plasma über der Probe. Der Brechungsindex eines Plasmas ist gegeben durch

$$b_p = \sqrt{1 - \frac{\nu_p^2}{\nu^2}} \quad (2.17)$$

ν ist die Frequenz der Strahlung und ν_p die Plasmafrequenz, welche über

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \quad (2.18)$$

zu berechnen ist. Ist die Strahlungsfrequenz wesentlich größer als die Plasmafrequenz, so ist der Brechungsindex nur wenig kleiner als eins (vgl. Gl. 2.17). Die Brechungsindizes der beiden Medien sind also ähnlich und die Reflektivität ist folglich klein (s. Gl. 2.15). Steigt z.B. bei der Entwicklung des Plasmas die Elektronendichte an, so wird auch die Plasmafrequenz größer und der Brechungsindex des Plasmas wird kleiner. Auf diese Weise vergrößert sich der Unterschied der Brechungsindizes der beiden Medien und die Reflektivität steigt. Wird die Plasmafrequenz größer als die Strahlungsfrequenz, so wird der Brechungsindex des Plasmas imaginär und es liegt Totalreflexion vor.

Für Elektronendichten von 10^{25} bis 10^{26} m^{-3} ergeben sich für eine Laserwellenlänge von 1064 nm Reflektivitäten zwischen $10^{-3} \%$ und $0,1 \%$. Bei 266 nm liegen die Reflektivitäten um $10^{-4} \%$. Solange also ein nur einfach ionisiertes Plasma (gebildet aus einem Gas unter Standardbedingungen) vorliegt, trägt die Reflektivität effektiv nicht zu einer Abschirmung der Laserstrahlung bei.

2.2.3 Absorption

Der Absorptionsmechanismus, der hier betrachtet wird, ist die sogenannte inverse Bremsstrahlung. Diese beschreibt die Absorption elektromagnetischer Strahlung durch freie Elektronen.

Inverse Bremsstrahlung

Die Emissivität ε_ν ist mit dem Absorptionskoeffizienten α über die Plancksche spektrale Strahldichte L_ν^H verknüpft (Kirchhoffsches Gesetz) [Berg5], S. 110 und S. 152,

$$\varepsilon_\nu = L_\nu^H \alpha = \frac{4\pi \hbar \nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{2\pi \hbar \nu}{k_B T}\right) - 1} \alpha \quad . \quad (2.19)$$

ν ist die Frequenz der Strahlung, \hbar das Plancksche Wirkungsquantum, k_B die Boltzmannkonstante, T die Plasmatemperatur. Die Emissivität für Bremsstrahlung ε_ν^{ff} , d.h. von frei-frei Übergängen von Elektronen, ist gegeben über [Berg5], S. 171,

$$\varepsilon_\nu^{ff} = \frac{e^6}{12\pi^2 \sqrt{6\pi} \epsilon_0^3 c^3 m_e^{3/2}} \frac{n_e n_i Z^2}{\sqrt{k_B T}} \exp\left(-\frac{2\pi \hbar \nu}{k_B T}\right) \quad . \quad (2.20)$$

Gleichsetzen der Emissivitäten aus Gl. 2.19 und 2.20 ergibt den Absorptionskoeffizienten

$$\alpha_{inv} = \frac{e^6}{48\pi^3 \sqrt{6\pi} \epsilon_0^3 c \hbar m_e^{3/2}} \frac{n_e n_i Z^2}{\sqrt{k_B T} \nu^3} \left(1 - \exp\left(-\frac{2\pi \hbar \nu}{k_B T}\right) \right) \quad . \quad (2.21)$$

Für einfach ionisierte Plasmen ($Z=1$, Quasineutralität des Plasmas: $n_e = n_i$) bei einer Temperatur von 10000 K erhält man bei Elektronendichten ab etwa 10^{25}m^{-3} relevante Absorptionslängen:

$$1/\alpha_{inv} = 10 \dots 0,1 \text{ mm} \quad \text{für } n_e = 10^{25} \dots 10^{26} \text{ m}^{-3}, \lambda = 266 \text{ nm}, \quad (2.22)$$

$$1/\alpha_{inv} = 1 \dots 0,01 \text{ mm} \quad \text{für } n_e = 10^{25} \dots 10^{26} \text{ m}^{-3}, \lambda = 1064 \text{ nm}. \quad (2.23)$$

2.3 Energieeinkopplung und -verteilung in der Probe

2.3.1 Coulombexplosion

Bei der Bestrahlung von Proben mit Licht können Elektronen durch Photoeffekt ausgelöst werden. Dabei muss die Austrittsarbeit überwunden werden, wofür häufig Multiphotonenabsorption benötigt wird. Multiphotonenprozesse können auftreten, wenn hohe Strahlungsintensitäten vorhanden sind. Bei niedriger Strahlungswellenlänge werden weniger Photonen pro Elektron zur Überwindung der Austrittsarbeit benötigt, d.h. der Photoeffekt ist dann leichter möglich.

Bei hohen Strahlungsintensitäten werden viele Elektronen aus der Probe ausgelöst, unter Umständen so viele, dass positiv geladene Ionen, bis hin zu einer Tiefe von ein paar Nanometern, allein an ihrem Gitterplatz zurückbleiben. Die Coulombabstoßung führt dann zu einer Emission der Ionen, also zum Abtrag dieser Bereiche. Dieser Effekt wird mit Coulombexplosion bezeichnet [Bulg04].

Im Falle von Halbleitern und Nichtleitern werden zunächst Elektronen, meist ebenfalls durch Multiphotonenabsorption, aus dem Valenzband in das Leitungsband gebracht. Diese Elektronen können durch weitere Lichtabsorption die Probe verlassen, sofern sie sich nicht zu tief in der Probe befinden. Emittierte Elektronen werden kaum durch nachrückende Elektronen aus der Umgebung ersetzt, da dort nur wenige, bewegliche Elektronen vorhanden sind. Hierdurch wird eine Aufladung möglich, bei der Coulombexplosion auftritt. Bei Metallen sind hingegen viele, bewegliche Elektronen vorhanden, die nachrücken können. Eine starke, lokale Aufladung wird sich somit nur schwerlich ausbilden. Daher wird angenommen, dass bei Metallen keine Coulombexplosion auftritt [Bulg05].

Unter üblichen Abtragsbedingungen ist die Coulombexplosion allerdings kaum von Bedeutung. Dort sind thermische Prozesse dominant, welche sich auf ein wesentlich größeres Volumen auswirken, siehe dazu Kap. 2.3.2.

2.3.2 Zwei-Temperaturen-Modell

Energieeinkopplung in dielektrische Materialien

Die Absorption der Laserenergie erfolgt sowohl bei Metallen, als auch bei dielektrischen Proben im Wesentlichen durch Elektronen. Da jedoch bei dielektrischen Materialien keine freien Elektronen vorliegen, müssen zuerst Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben werden. Dies erfolgt üblicherweise durch Multiphotonenprozesse, was hohe Strahlungsintensitäten voraussetzt.

Die nachfolgende und hauptsächliche Energieabsorption erfolgt dann wie bei Metallen und ist im Folgenden beschrieben.

Energieeinkopplung und -verteilung in Metallen

Die Energieeinkopplung in Metallen geschieht im Wesentlichen über die quasifreien Elektronen. Die Elektronen nehmen zunächst Energie aus der Laserstrahlung auf und geben sie dann an das Gitter (Atome, Ionen) ab. Dies bedeutet, dass die Temperaturen von Elektronen und Gitter im allgemeinen unterschiedlich sind. Daher wird dieser Vorgang im sogenannten Zwei-Temperaturen-Modell beschrieben, welches in [Chic96, Nolt97] ausführlich dargestellt ist. Die Grundgleichungen für diese Betrachtung lauten

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} l_e \frac{\partial}{\partial z} T_e - \gamma(T_e - T_G) + I(t)(1 - \mathcal{R})\alpha \exp(-\alpha z) \quad (2.24)$$

und

$$C_G \frac{\partial T_G}{\partial t} = \gamma(T_e - T_G) \quad . \quad (2.25)$$

C_e und C_G sind die Wärmekapazitäten (pro Volumeneinheit) der Elektronen bzw. des Gitters. T_e ist die Elektronentemperatur, T_G die Gittertemperatur. $I(t)$ ist die Laserintensität, die auf die Probe trifft, \mathcal{R} ist die Reflektivität der Probe und α ihr (optischer) Absorptionskoeffizient. t bezeichnet die Zeit und z die Ortskoordinate in Strahlrichtung, mit Nullpunkt an der Probenoberfläche. l_e ist die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen; die Wärmeleitfähigkeit des Gitters ist wesentlich geringer und wird daher in Gl. 2.25 vernachlässigt. γ ist der Elektron-Phonon-Kopplungskoeffizient. Er beschreibt die Effizienz der Wärmeübertragung von den Elektronen auf das Gitter. Aus Division von Wärmekapazität durch den Kopplungskoeffizienten erhält man die Elektronenabkühl- und die Gitteraufheizzeit:

$$\tau_e = \frac{C_e}{\gamma} \quad (2.26)$$

bzw.

$$\tau_G = \frac{C_G}{\gamma} \quad . \quad (2.27)$$

Nach [Momm97] liegt τ_e in der Größenordnung 1 ps, und τ_G in der Größenordnung 100 ps. Daraus resultiert ein erheblicher Unterschied zwischen fs- und ns-Abtrag. Im fs-Fall ist die Bestrahlung bereits vorbei, bevor das Gitter reagiert – im ns-Fall ist das Gitter bereits aufgeheizt während die Bestrahlung noch stattfindet und sich das erhitzte Material bereits ausbreitet.

Mathematische Formulierung des Zwei-Temperaturen Modells

Zur Lösung des Zwei-Temperaturen-Modells (Gln. 2.24 und 2.25) werden in [Nolt97] einige Annahmen gemacht:

- Elektronen- und Gittertemperatur (T_e , T_G) sollen zu Anfang gleich sein, und die Anfangstemperatur T_A sei klein gegen die später erreichten Temperaturen,

$$T_e(z, t = -\infty) = T_G(z, t = -\infty) = T_A \approx 0 \quad , \quad (2.28)$$

- die Elektronentemperatur soll sich an der Probenoberfläche und tief im Probenmaterial nicht räumlich ändern,

$$\left. \frac{\partial T_e}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial T_e}{\partial z} \right|_{z=\infty} = 0 \quad , \quad (2.29)$$

- der Laserpuls soll für $t < 0$ exponentiell ansteigen und zum Zeitpunkt $t = 0$ enden,

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{t}{\tau_L}\right) \quad , \quad (2.30)$$

wobei die Zeitkonstante τ_L im Folgenden mit Pulslänge bezeichnet wird, und

- die Gittertemperatur sei linear mit der Elektronentemperatur über eine Konstante ξ verknüpft,

$$T_G = \xi T_e \quad . \quad (2.31)$$

Mit dem Ansatz

$$T_e = \left(T_1 \exp(-\alpha z) + T_2 \exp(-\beta z) \right) \exp\left(\frac{t}{\tau_L}\right) \quad (2.32)$$

erhält man dann eine analytische Lösung für die Temperaturen T_e und T_G zur Zeit $t = 0$:

$$T_e(t = 0) = \frac{I_0(1 - \mathcal{R})}{l_e} \frac{\alpha}{\beta^2 - \alpha^2} \left(\exp(-\alpha z) - \frac{\alpha}{\beta} \exp(-\beta z) \right) \quad , \quad (2.33)$$

$$T_G(t = 0) = \frac{\tau_L}{\tau_L + \tau_G} T_e(t = 0) \quad . \quad (2.34)$$

Die Temperaturparameter T_1 und T_2 aus Gl. 2.32 und die Konstante ξ (Gl. 2.31) sind also

$$T_1 = \frac{I_0(1 - \mathcal{R})}{l_e} \frac{\alpha}{\beta^2 - \alpha^2}, \quad T_2 = T_1 \frac{\alpha}{\beta}, \quad \xi = \frac{\tau_L}{\tau_L + \tau_G} \quad . \quad (2.35)$$

Die Größe $1/\beta$ heißt Elektroneneindringtiefe und beschreibt den Einfluss der Wärmeleitung durch die Elektronen,

$$1/\beta = \sqrt{\frac{l_e}{C_e} \tau_{eff}} \quad . \quad (2.36)$$

Die Größe τ_{eff} ist die effektive Wärmeleitungszeit – während der Laserbestrahlung ist $\tau_{eff} = \tau_{eff1}$ und ist abhängig von den charakteristischen Zeiten τ_L , τ_e und τ_G :

$$\tau_{eff1} = \frac{\tau_e \tau_L (\tau_L + \tau_G)}{\tau_e (\tau_L + \tau_G) + \tau_L \tau_G} \quad . \quad (2.37)$$

Nachdem die Laserbestrahlung endet, streben die Subsysteme (Elektronen, Gitter) wieder eine gleiche Temperatur T_{GG} an. Diese erreicht den Wert (s.a. Gln. 2.33, 2.36, 2.37, 2.39)

$$T_{GG} = \frac{\tau_L \tau_{GG}}{\tau_G \tau_{eff1}} T_e(t=0) = \left(\frac{\tau_e}{\tau_e + \tau_G} + \frac{\tau_L \tau_G}{(\tau_G + \tau_e)(\tau_L + \tau_G)} \right) T_e(t=0) \quad (2.38)$$

τ_{GG} ist die charakteristische Zeit für das Erreichen der Gleichgewichtstemperatur (exponentielles Anstreben von T_{GG} [Nolt97]).

$$\tau_{GG} = \frac{\tau_e \tau_G}{\tau_e + \tau_G} \quad (2.39)$$

Um die Wärmediffusion auch nach dem Ausschalten des Lasers zu betrachten, ist in Gl. 2.36

$$\tau_{eff} = \tau_{eff2} = \tau_{eff1} + \tau_{GG} \quad (2.40)$$

zu nehmen und in Gl. 2.38 einzusetzen.

Beim Vergleich von numerischen Rechnungen ergeben sich laut [Nolt97], für eine zeitliche Gaußform der Laserstrahlung mit dem analytischen Ergebnis für eine exponentielle Zeitform (Gl. 2.38), kaum Unterschiede in der räumlichen Temperaturverteilung.

Gl. 2.38 kann für den Fall, dass die Elektroneneindringtiefe $1/\beta$ viel größer als die optische Eindringtiefe $1/\alpha$ ist, durch

$$C_G T_{GG} = I_0(1 - \mathcal{R}) \tau_L \beta \exp(-\beta z) \quad (2.41)$$

genähert werden. Der umgekehrte Fall ($1/\alpha \gg 1/\beta$) ergibt

$$C_G T_{GG} = I_0(1 - \mathcal{R}) \tau_L \alpha \exp(-\alpha z) \quad . \quad (2.42)$$

Diese beiden Formeln entsprechen der „normalen“ absorbierten Energiedichte für die Absorptionskoeffizienten β bzw. α (Absorption auf der Länge $z+dz$, mit $\beta dz, \alpha dz \ll 1$). Für Kupfer ist die optische Eindringtiefe $1/\alpha=13$ nm [vAll86]. Die Elektroneneindringtiefe $1/\beta$ für einen 150 fs-Laser liegt bei 80 nm [Momm97]. Für Laser mit Pulslängen im ns-Bereich ergeben sich wesentlich größere Eindringtiefen. Nach den Gln. 2.36, 2.37 erhält man hierfür (mit $\tau_G \approx 100 \cdot \tau_e \approx 100$ ps [Momm97]) Werte in der Größenordnung 1 μ m.

2.4 Abschätzung der pro Schuss abgetragenen Masse

In [Lind04] wurde eine Formel für die Berechnung der abgetragenen Masse pro Schuss für gaußförmige Strahlen (vgl. Kap. 2.1) hergeleitet. Angenommen wurde dabei, dass eine Absorption der Form

$$F' = F \exp(-\alpha z) \quad (2.43)$$

vorliegt, wobei F' die Fluenz in der Probe und F die Fluenz an der Probenoberfläche darstellt. Diese Gleichung ist im Zusammenhang mit den Gln. 2.41 und 2.42 zu sehen. Typischerweise sollte für Metalle die Elektronendiffusion dominieren, d.h. die Größe α in Gl. 2.43 entspricht β aus Gl. 2.36.

Damit Material abgetragen wird, muss eine Schwellfluenz F_{SW} überschritten werden, d.h. durch die Schwellfluenz und die Gln. 2.1 und 2.43 wird die Größe des abgetragenen Volumens bestimmt. Durch Multiplikation mit der Dichte ρ des Materials erhält man für die pro Schuss abgetragene Masse

$$M = \frac{\rho \pi R_0^2}{2} \frac{1}{\alpha} \left(\ln \frac{F_0}{F_{SW}} \right)^2 \sim R_0^2 \cdot (\ln E)^2 \quad . \quad (2.44)$$

Liegt im Strahlquerschnitt eine homogene Energieverteilung („flat-top“) anstatt einer gaußförmigen vor, so ergibt sich

$$M = \rho \frac{\pi R_0^2}{\alpha} \left(\ln \frac{F}{F_{SW}} \right) \sim R_0^2 \cdot \ln(E) \quad . \quad (2.45)$$

Die beiden Gln. 2.44 und 2.45 enthalten nicht das Nachverdampfen von Material aus einer beim Abtrag entstandenen Schmelzschicht, d.h. für ns-Laser sind diese Formeln nur bedingt anwendbar. Für fs-Pulse konnte Gl. 2.44 in [Lind04] sinnvoll auf experimentelle Daten angewandt werden. Dort wurde die abgetragene Masse pro Schuss unter Variation der Pulsenergie bei Beibehaltung des Strahlradius untersucht.

2.5 Ausbreitung des abgetragenen Materials

2.5.1 Hydrodynamische Beschreibung für sphärische Expansion

Beim Beschuss mit einem Laserpuls wird das Probenmaterial im Bereich des Abtragsortes hoch aufgeheizt (vgl. Kap. 2.3.2). Dadurch breitet sich das Material sehr schnell aus und beschleunigt und komprimiert im gleichen Zuge das umgebende Gas. Hierbei wird als Rückwirkung das Material abgebremst und es komprimiert sich am Rande der Material-Gas-Grenzschicht. Es entstehen somit zwei Stoßwellen – eine interne aus Probenmaterial und eine externe aus Gasatomen/-molekülen. Nach einiger Zeit stoppt die explosionsartige Ausbreitung und die äußere Stoßwelle läuft als Schallwelle weiter. Eine ausführliche Rechnung zu diesem Modell ist in [Arno99] angegeben.

Die funktionelle Abhängigkeit des Ortes der Grenzschicht r kann man qualitativ herleiten. Dazu nimmt man an, dass die in das Probenmaterial eingekoppelte Energie E vollständig in kinetischer Form vorliegt und die Masse des umgebenden Gases mitgenommen wird:

$$E = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} r^3 \rho_g \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \quad . \quad (2.46)$$

ρ_g ist die Dichte des Umgebungsgases. Nach Umstellen und Integration,

$$\int_0^t \sqrt{\frac{3E}{2\pi\rho_g}} dt = \int_0^r r^{3/2} dr \quad , \quad (2.47)$$

ergibt sich

$$r = \left(\frac{75E}{8\pi\rho_g} \right)^{1/5} t^{2/5} \quad , \quad (2.48)$$

d.h. die funktionelle Abhängigkeit lautet

$$r \sim t^{2/5} \quad . \quad (2.49)$$

Das Ende der Ausbreitung ergibt sich, wenn die eingekoppelte Energie durch Gegenkraft und Laufstrecke ausgeglichen wurde – p_g ist der Gasdruck:

$$E = \int_0^{r_s} \vec{K} d\vec{r} = 4\pi p_g \int_0^{r_s} r^2 dr = \frac{4\pi}{3} p_g r_s^3 \quad , \quad (2.50)$$

woraus die Proportionalität

$$r_s \sim \left(\frac{E}{p_g} \right)^{1/3} \quad (2.51)$$

Tabelle 2.1: Werte für Stoppradius und Stoppzeit nach Gl. 2.52 und 2.53 bei $p_g=10^5$ Pa

Energie [mJ]	Stoppradius [mm]	Stoppzeit [μ s]
0,1	1,0	8
0,5	1,7	14
1	2,1	17
5	3,6	30
10	4,5	37
50	7,8	64
100	9,8	80

folgt. Arnold et al. [Arno99] erhielten nach aufwendiger Rechnung als Ergebnis für den Stoppradius r_s

$$r_s = \xi_{rs} \left(\frac{E}{p_g} \right)^{1/3}, \quad \text{mit } \xi_{rs} = 0,98 \text{ für einatomige Gase,} \quad (2.52)$$

und für die Stoppzeit t_s

$$t_s = \frac{\xi_{ts}}{c_g} \left(\frac{E}{p_g} \right)^{1/3}, \quad \text{mit } \xi_{ts} = 2,52 \text{ für einatomige Gase.} \quad (2.53)$$

Für einige Energien E sind in Tab. 2.1 Werte für den Stoppradius r_s und die Stoppzeit t_s angegeben. Der zeitliche Verlauf der Ausbreitung ergibt sich aus der Proportionalität $r \sim t^{2/5}$ (s. Gl. 2.49), dem Zusammenhang für die Schallgeschwindigkeit c_g

$$c_g = \sqrt{\gamma_g \frac{p_g}{\rho_g}} \quad (2.54)$$

(γ_g ist der Adiabatenexponent, $\gamma_g = \frac{5}{3}$ für einatomige Gase) und den Gln. 2.52 und 2.53 zu

$$r = \xi_{rs} \left(\frac{\gamma_g}{\xi_{ts}^2} \right)^{1/5} \left(\frac{E}{p_g} \right)^{1/5} t^{2/5}. \quad (2.55)$$

Experimentell wurde eine halbkugelförmige Ausbreitung der Stoßwelle bestätigt [Kocha02]. Jedoch hat die Materialausbreitung eine Vorzugsrichtung senkrecht zur Probenoberfläche [Albe03, Koch07]. Entsteht allerdings während des Abtrags ein Durchbruch im Gas oberhalb des Abtragsortes, so wird die Ausbreitung des abgetragenen Materials gehemmt und es breitet sich in seitlicher Richtung aus. In diesem Fall verbleibt das Material dichter an der Probenoberfläche und ist schlechter transportierbar. Dies kann beispielsweise relativ leicht passieren, wenn der Fokus über der Probe liegt, insbesondere wenn mit ns-Pulsen in Argon abgetragen wird [Koch07].

2.6 Partikelbildung

Experimentell gefundene Partikelverteilungen beim Laserabtrag sind häufig bimodal, d.h. es sind zwei Maxima in der (Massen-)Verteilung zu erkennen, s. z.B. [Jawo02, Koch04]. Dies lässt darauf schließen, dass wenigstens zwei Mechanismen für die Partikelbildung verantwortlich sind. Eine Übersicht über Partikelbildungsmechanismen beim Laserabtrag bietet der Artikel [Herg06]. Als dominante Mechanismen werden üblicherweise Partikelbildung aus der Gasphase (kleine Partikel) und Wegspritzen von Partikeln aus der Schmelzschicht (große Partikel) angesehen. Im Gegensatz zum Abtrag mit fs-Pulsen entsteht bei der Benutzung von ns-Pulsen eine recht dicke Schmelzschicht (vgl. auch Elektroneneindringtiefe in Kap. 2.3.2, S. 15), sodass sich dabei viele große Partikel bilden.

2.6.1 Kritischer Durchmesser bei der Partikelbildung

In der Thermodynamik werden Oberflächeneffekte häufig vernachlässigt. Für die Partikelbildung sind diese aber relevant. Daher wird die Änderung der freien Energie $d\mathcal{F}$ in der Form

$$d\mathcal{F} = SdT - pdV + \sigma_O dA + \mu d\mathcal{N} \quad (2.56)$$

geschrieben. S ist die Entropie, T die Temperatur, p der Druck, V das Volumen, σ_O die Oberflächenspannung, A die Oberfläche, μ das chemische Potential und \mathcal{N} die Teilchenzahl. Die Suche eines Extremwerts für die freie Energie ergibt bei konstanter Temperatur und Teilchenzahl

$$pdV = \sigma_O dA \quad . \quad (2.57)$$

Für Kugeln mit einem Durchmesser d_P ergibt sich weiter

$$p \frac{\pi}{2} d_P^2 dd_P = \sigma_O 2\pi d_P dd_P \quad . \quad (2.58)$$

Damit erhält man einen Kugeldurchmesser von

$$d_{krit} = \frac{4\sigma_O}{p} \quad . \quad (2.59)$$

Dieser Durchmesser wird kritischer Durchmesser oder auch Kelvindurchmesser genannt [Scha03]. Er beschreibt ein Maximum der freien Energie. Das bedeutet, dass Partikel, die einen kleineren Durchmesser haben, zerfallen. Größere Partikel hingegen wachsen.

2.6.2 Partikelbildung aus der Gasphase

Für Laserabtrag im Vakuum wurden in [Luk'98, Mari98] Rechnungen zur Partikelbildung aus der Gasphase durchgeführt. Die Ausbreitung des Materials wird für diesen Fall mit

$$\psi = \frac{R}{R_A} = \sqrt{1 + 2 \frac{u_A}{R_A} t + \left(\frac{u_A^2}{R_A^2} + \frac{16}{3} \frac{E}{MR_A^2} \right) t^2} \quad (2.60)$$

angegeben. R ist der Radius der Ausbreitung, R_A der Anfangsradius, u_A die Anfangsgeschwindigkeit, E die eingekoppelte Energie und M die abgetragene Masse. Die zeitliche Änderung des spezifischen Volumens v (Volumen pro Masse) hängt mit Gl. 2.60 über

$$\frac{1}{v} \frac{dv}{dt} = 3 \frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{dt} \quad (2.61)$$

zusammen. Für einatomige, ideale Gase ist bei adiabatischer Expansion der Zusammenhang zwischen spezifischem Volumen und Temperatur über

$$v = v_A \left(\frac{T}{T_A} \right)^{-3/2} \quad (2.62)$$

gegeben. Wenn sich Adiabate und Clausius-Clapeyron-Kurve schneiden, ist der Dampf gesättigt und Kondensation kann beginnen. Die Clausius-Clapeyron-Gleichung wird mit

$$p = p_S \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{\Delta H_v}{k_B T} \right) \quad (2.63)$$

angegeben, wobei p der Druck, p_S ein Druckparameter, T_{ref} eine Referenztemperatur, ΔH_v die Verdampfungsenthalpie und k_B die Boltzmann-Konstante darstellt. Aus der Übereinstimmung der Adiabate mit der Clausius-Clapeyron-Kurve ergibt sich nach [Luk'98] die Kondensationstemperatur

$$T_{kond} \approx \frac{\Delta H_v}{k_B} \left(\ln a + 3 \ln[\ln a + 3 \ln \ln a] \right)^{-1}, \quad (2.64)$$

mit

$$a = \frac{v_A}{B} \left(\frac{\Delta H_v^2}{k_B^2 T_{ref} T_A} \right)^{-3/2}, \quad (2.65)$$

wobei

$$B = \frac{k_B T_{ref}}{m_g p_S} \quad (2.66)$$

ist, mit der Atommasse m_g des Dampfes. Die Kondensationstemperatur ist für alle Orte gleich, das Erreichen der Kondensationstemperatur verläuft aber von außen nach innen:

$$\frac{r_{kond}}{R} = \sqrt{1 - \frac{T_{kond}}{T_A} \psi^2} \quad . \quad (2.67)$$

r_{kond} ist der Ort innerhalb des Ausbreitungsgebiets, an dem die Kondensationstemperatur gerade erreicht wird. Dieses Ergebnis lässt sich dadurch verstehen, dass sich das Volumen bei in etwa gleichmäßiger Radiusänderung (s. Gl. 2.60) am Rand schneller vergrößert, als im Inneren und somit schneller abkühlt (vgl. Gl. 2.62). Bei Anwesenheit eines Umgebungsgases wird die Ausbreitung gehemmt und es entsteht eine heiße Randzone. Dies bedeutet, dass bei Vorhandensein eines Umgebungsgases eine deutlich unterschiedliche Kondensationsdynamik zu erwarten ist.

Unter Gleichgewichtsbedingungen würde das Temperatur-Ausbreitungsverhalten der Clausius-Clapeyron-Kurve folgen. Aufgrund der hohen Abkühlrate (10^{11} K/s) beim Laserabtrag wird aber der Verlauf der Adiabaten weitergeführt, sodass ein übersättigter, metastabiler Dampf entsteht. D.h. die Kondensation findet bei einer niedrigeren Temperatur als T_{kond} statt. Je stärker die Übersättigung ist, desto einfacher ist eine Bildung stabiler Partikel möglich ($d_P > d_{krit}$, s. Gl. 2.59, [Scha03]). Die Übersättigung kann durch Bildung neuer Partikel oder durch Wachstum vorhandener Partikel abgebaut werden.

Das Wachstum der Partikel endet, wenn Partikel und Gasatome nicht mehr miteinander stoßen, also die mittlere ℓ freie Weglänge zu groß wird. Nach [Luk'98] ist dies erreicht, wenn gilt

$$\ell \frac{\dot{R}}{R} = c_g \quad , \quad (2.68)$$

wobei c_g die Schallgeschwindigkeit darstellt. Die Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. Gl. 2.54) lautet

$$c_g = \sqrt{\frac{5 kT}{3 m_g}} \quad . \quad (2.69)$$

Der Ort, an dem die Kondensation endet, ist dann

$$\frac{r_{ende}}{R} = \sqrt{1 - \left(2t_k \psi^2 \frac{d\psi}{dt} \right)^{1/2}} \quad , \quad (2.70)$$

mit

$$t_k = \frac{m_g v_A}{2\sigma} \sqrt{\frac{3 m_g}{5 k_B T_A}} \quad . \quad (2.71)$$

σ ist der Stoßquerschnitt der Atome. Das Ende der Kondensation verläuft also ebenfalls von außen nach innen.

2.6.3 Bildung der Partikel aus einer Schmelze

Die Partikel aus der Schmelze entstehen aufgrund von hydrodynamischen Instabilitäten [Herg06]. Als für die Bildung großer Partikel relevanten Mechanismus werden dort Kelvin-Helmholtz-Instabilitäten genannt. Kelvin-Helmholtz-Instabilitäten entstehen bei einer tangentialen Bewegung eines Gases über einer Flüssigkeit. Für den Fall des Laserabtrags lässt sich das Plasma aus abgetragenem Material über der Probe als „Gas“ und die Schmelzschicht auf der Probe als „Flüssigkeit“ identifizieren.

Die Flüssigkeit erfährt eine wellenförmige Störung der Form [Herg06b]

$$h = h_A \exp(\Gamma t) \quad , \quad (2.72)$$

mit

$$\Gamma \approx \left[\frac{k^2}{\rho_{fl} + \rho_g} \left(\frac{\rho_{fl}\rho_g}{\rho_{fl} + \rho_g} u_t^2 - \frac{(\rho_{fl} - \rho_g)g}{k} - \sigma_O k \right) \right]^{1/2} - i \frac{\rho_{fl}}{\rho_{fl} + \rho_g} u_t k \quad . \quad (2.73)$$

h ist die Höhe der Welle, ρ_{fl} und ρ_g die Dichte von Flüssigkeit bzw. Gas, u_t die Transversalgeschwindigkeit des Gases und g die Erdbeschleunigung. Als Zusammenhang zwischen Wellenzahl k und Partikeldurchmesser wird mit

$$\frac{1}{d_P} = \frac{k}{\pi} \quad (2.74)$$

angegeben [Brai95]. Der Imaginärteil in Gl. 2.73 beschreibt die periodische Struktur der Störung.

Partikel können sich bilden, wenn ein Anwachsen der Störung vorliegt. Dies ist gegeben, wenn der Realteil in Gl. 2.73 positiv ist, also wenn

$$u_t > \left(\frac{\rho_{fl} + \rho_g}{\rho_{fl}\rho_g} \left(\sigma_O k + \frac{g(\rho_{fl} - \rho_g)}{k} \right) \right)^{1/2} \quad (2.75)$$

erfüllt ist.

2.7 Partikeltransport

2.7.1 Gasströmung

Das beim Laserabtrag vorhandene Umgebungsgas transportiert auch die aus abgetragenen Material gebildeten Partikel weiter. Die grundsätzliche Bewegung des Gases wird durch fluiddynamische Gleichungen beschrieben. Gase wie Argon oder Helium können als Newtonsche Fluide betrachtet werden, deren Bewegung durch die Navier-Stokes Gleichun-

gen beschrieben wird. Diese lauten in Komponentenschreibweise [Schr00]:

$$\begin{aligned} \rho \frac{du_i}{dt} = & \rho g_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\eta \left(2 \frac{\partial u_i}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \operatorname{div} \vec{u} \right) \right] + \\ & \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.76)$$

$(i, j, k = 1, 2, 3; \quad i \neq j \neq k \neq i).$

u_i, u_j, u_k sind dabei die Geschwindigkeitskomponenten, g_i die Komponenten der Erdbeschleunigung, ρ die Dichte des Fluids, x_i, x_j, x_k die Ortskoordinaten, p der Druck und η die dynamische Viskosität des Fluids.

Eine weitere wichtige Gleichung zur Beschreibung der Strömung ist die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad . \quad (2.77)$$

Diese sagt aus, dass die gleiche Masse, die auf einer Seite eines Querschnitts einströmt, diesen auf der anderen Seite auch wieder verlassen muss. Für inkompressible Fluide kann Gl. 2.77 auf

$$\operatorname{div} \vec{u} = 0 \quad (2.78)$$

reduziert werden, was auch über

$$\dot{V} = \text{const} \quad (2.79)$$

ausgedrückt werden kann. \dot{V} ist der Volumenstrom.

Für inkompressible Fluide konstanter Viskosität vereinfachen sich die Navier-Stokes-Gleichungen aus Gl. 2.76 zu [Schr00]

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = \rho \vec{g} - \operatorname{grad} p + \eta \vec{\nabla}^2 \vec{u} \quad . \quad (2.80)$$

Strömungen sind laminar oder turbulent. Unter laminar versteht man eine Schichtenströmung, wobei die Schichten (oder Stromlinien) aufeinander eine Reibungskraft ausüben. Eine Vermischung der Schichten wird dabei vernachlässigt. Im turbulenten Fall entstehen mikroskopische und makroskopische Wirbel in der Strömung. Diese führen zu einer Vermischung zwischen den Stromlinien, sodass dieses Bild eigentlich nicht mehr wirklich anwendbar ist. Das Bild wird jedoch beibehalten und die Geschwindigkeit durch eine zeitlich gemittelte Geschwindigkeit $\langle \vec{u} \rangle$ und einen Fluktuationsterm \vec{u}' ausgedrückt (Reynoldsmittelung):

$$\vec{u} = \langle \vec{u} \rangle + \vec{u}' \quad . \quad (2.81)$$

Eine wichtige Kennzahl, mit deren Hilfe man auf die Strömungsart (laminar oder turbulent) schließen kann, ist die Reynoldszahl $\mathcal{R}e$:

$$\mathcal{R}e = \frac{\rho u d}{\eta} \quad . \quad (2.82)$$

ρ ist die Dichte des strömenden Fluids, u ist die Geschwindigkeit, d eine charakteristische Länge und η die Viskosität des Fluids. Je nach betrachtetem System ist die Reynoldszahl für den Umschlag zwischen laminar und turbulent unterschiedlich. Für Rohre mit kreisförmigem Querschnitt ist eine Strömung laminar, solange die Reynoldszahl kleiner etwa 2300 ist. Die charakteristische Länge ist dabei der Durchmesser des Rohres. Für größere Reynoldszahlen schlägt die Strömung in eine turbulente Strömung um, sofern wenigstens einmalig Störungen auftreten (z.B. Wandrauigkeiten oder Schwingungen des Rohres). Für einen Umschlag reichen umso kleinere Störungen aus, je höher die Reynoldszahl ist.

Bei einer laminaren Strömung bildet sich in einem Rohr bei einem Newtonschen Fluid ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil aus:

$$u = 2\langle u \rangle \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad , \quad (2.83)$$

dabei ist $\langle u \rangle$ die mittlere Geschwindigkeit, welche über

$$\langle u \rangle = \frac{\dot{V}}{A} \quad (2.84)$$

zu berechnen ist. r ist die Radiuskoordinate innerhalb des Rohres und R der Rohrradius. \dot{V} ist der Volumenstrom, A die Querschnittsfläche. An der Rohrwand ist die Geschwindigkeit null, und in der Mitte des Rohres maximal, und zwar doppelt so groß, wie die mittlere Strömungsgeschwindigkeit. Die zur Ausbildung des Strömungsprofils benötigte Strecke heißt Einlaufstrecke l . In kreisförmigen Rohren gilt für laminare Strömungen die Näherung [Schr00]

$$l = 0,12 \mathcal{R}e R \quad . \quad (2.85)$$

2.7.2 Partikelbewegungen in Gasen

Der Partikeltransport im stationären Fall kann durch die Partikelflussdichte

$$\vec{j}_P = -D_P \vec{\nabla} n_P + \vec{u}_g n_P + \frac{\vec{K}_{ext}}{W} n_P \quad (2.86)$$

beschrieben werden [Schm01]. D_P ist der Diffusionskoeffizient der Partikel, n_P die Partikelanzahldichte und \vec{u}_g die Gasgeschwindigkeit. \vec{K}_{ext} sind externe Kräfte, die auf die

Partikel wirken und W ist der Reibungskoeffizient. Der erste Term in Gl. 2.86 beschreibt also die Diffusion der Partikel im Gasstrom, mit

$$D_P = \frac{k_B T}{W} \quad . \quad (2.87)$$

Der zweite Term in Gl. 2.86 beschreibt die Partikelbewegung aufgrund der Strömung des Gases und der dritte die Bewegung der Partikel, die durch externe Kräfte (z.B. Gravitation, Elektrostatik, Thermophorese) hervorgerufen wird. Der Reibungskoeffizient für kugelförmige Partikel berechnet sich aus

$$W = \frac{3\pi\eta d_P}{C_S} \quad . \quad (2.88)$$

Der Zähler in Gl. 2.88 entspricht der Stokesreibung. η ist dabei die dynamische Viskosität des Gases und d_P der Partikeldurchmesser. Die Größe C_S ist der sogenannte Cunningham-Slipfaktor. Dieser wird eingeführt, da für kleine Partikel die Annahme eines kontinuierlichen Fluids für das Gas nicht mehr gültig ist. Er beschreibt die reduzierte Reibung für kleine Partikel. Für große Partikel (deutlich größer als die mittlere freie Weglänge ℓ) geht C_S gegen eins. Der Cunningham-Slipfaktor berechnet sich, s. [Hind99], über

$$C_S = 1 + \frac{\ell}{d_P} \left(2,34 + 1,05 \exp \left(-\frac{0,39d_P}{\ell} \right) \right) \quad . \quad (2.89)$$

In Abb. 2.1 ist der Cunningham-Slipfaktor für Helium und Argon bei Raumtemperatur

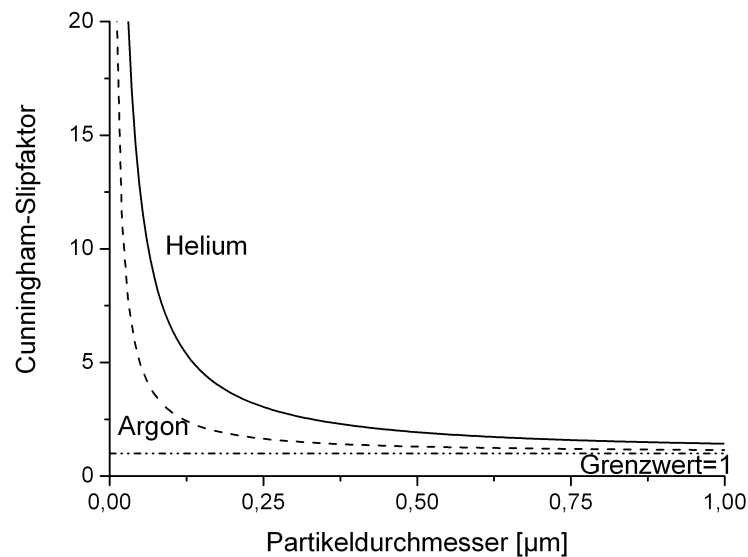


Abbildung 2.1: Cunningham-Slipfaktor für Partikeldurchmesser bis 1 μm für Helium und Argon, Gl. 2.89, Tab. 2.2

Tabelle 2.2: Sutherland-Konstanten und mittlere freie Weglängen für Helium, Argon und Luft [CRC95], [Schm01], [Lin50], [Weis89]

Gas	Druck [hPa]	Temperatur [°C]	Sutherland- konstante [K]	mittlere freie Weglänge [nm]
Helium	1013	0	79	174
Argon	1013	0	169	63
Luft	1013	23	110,4	67,3

und Atmosphärendruck dargestellt. Zu erkennen ist, dass der Faktor für Partikel kleiner als etwa 100 nm deutlich ansteigt.

Nach Friedlander [Frie77] ist die mittlere freie Weglänge von Gasmolekülen gegeben durch

$$\ell = \frac{\eta}{\rho_g} \sqrt{\frac{\pi m_g}{2k_B T}} \quad . \quad (2.90)$$

In [Wedl97] wird die mittlere freie Weglänge in einem Gas mit einer Gasteilchendichte n_g mit

$$\ell = \frac{1}{n_g \sqrt{2} \pi (2r)^2 (1 + \frac{T_S}{T})} \quad (2.91)$$

angegeben. Für die Stöße sind beide Teilchen relevant. Dies wird durch den Faktor $2r$ berücksichtigt, der die Summe der Radien gleichgroßer Gasteilchen darstellt. Durch die Bewegung der Gasmoleküle wird die mittlere freie Weglänge um den angegebenen Faktor $\sqrt{2}$ kleiner. Der letzte Faktor im Nenner beschreibt die Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts aufgrund attraktiver intermolekularer Wechselwirkungen. T_S ist die Sutherlandkonstante des Gases, s.a. Tab. 2.2.

Die mittlere freie Weglänge ℓ lässt sich bei Kenntnis einer mittleren freien Weglänge ℓ_{ref} (bei der Referenztemperatur T_{ref} und dem Referenzdruck p_{ref}) über

$$\ell = \ell_{ref} \frac{T}{T_{ref}} \frac{p_{ref}}{p} \frac{1 + \frac{T_S}{T_{ref}}}{1 + \frac{T_S}{T}} \quad , \quad (2.92)$$

berechnen, was konsistent mit Gl. 2.91 ist, wenn man $n_g \sim \frac{p}{T}$ verwendet.

Die Partikelgeschwindigkeit \vec{u}_P aufgrund des Gasstroms ergibt sich aus

$$m_P \frac{d\vec{u}_P}{dt} = W(\vec{u}_P - \vec{u}_g) \quad (2.93)$$

(m_P ist die Partikelmasse) zu

$$\vec{u}_P = \vec{u}_g \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_P}\right) \right) \quad , \quad (2.94)$$

mit

$$\tau_P = \frac{m_P}{W} = \frac{\rho_P d_P^2 C_S}{18\eta} \quad . \quad (2.95)$$

D.h. die Partikelgeschwindigkeit nähert sich der Gasgeschwindigkeit an. Für Partikel im betrachteten Größenbereich von ca. 1 nm bis ca. 1 μ m liegt τ_P zwischen etwa 150 ns und 35 μ s. Die Partikel folgen der Gasströmung also sehr gut. Für größere Partikel wird das Folgen deutlich schwieriger – Partikel mit einem Durchmesser von 10 μ m benötigen bereits etwa 2,5 ms um sich der Strömung anzupassen.

Auf große Partikel hat die Gewichtskraft einen zu beachtenden Einfluss. Die resultierende Gewichtskraft setzt sich zusammen aus der Gewichtskraft des Partikels und der Auftriebskraft, wobei jedoch die Auftriebskraft zu vernachlässigen ist, da die Gasdichte um mehrere Größenordnungen kleiner ist als die Partikeldichte:

$$\vec{K}_{grav} = \frac{\pi d_P^3}{6} (\rho_P - \rho_g) \vec{g} \quad . \quad (2.96)$$

2.7.3 Transportierbarkeit von Partikeln in Schläuchen

In [Baro01] sind Formeln zur Berechnung der Transporteffizienz für den Transport von Partikeln durch Schläuche angegeben. Betrachtet wurden dabei Gravitation und Diffusion von Partikeln, wobei angenommen wurde, dass die Partikel bei Wandkontakt verloren gehen.

Für einen horizontal verlaufenden Schlauch ist bei Betrachtung der Gravitation für die Transporteffizienz

$$\mathfrak{T}_{grav} = 1 - \frac{2}{\pi} \left(2\varepsilon \sqrt{1 - \varepsilon^{2/3}} - \varepsilon^{1/3} \sqrt{1 - \varepsilon^{2/3}} + \arcsin(\varepsilon^{1/3}) \right) \quad (2.97)$$

angegeben, mit

$$\varepsilon = \frac{3 L u_{res}}{4 d u_g} \quad . \quad (2.98)$$

L ist die Schlauchlänge, d der Schlauchinnendurchmesser, u_{res} die resultierende Sinkgeschwindigkeit und u_g die Gasgeschwindigkeit. Die resultierende Sinkgeschwindigkeit ergibt sich aus Gleichheit von Gravitations- und Reibungskraft:

$$u_{res} = \frac{\rho_P d_P^2 g C_S}{18\eta} \quad (2.99)$$

Für Diffusion wird folgende Formel für die Transporteffizienz genannt:

$$\mathfrak{T}_{Diff} = \exp \left(-\xi \left(3,66 + \frac{0,2672}{\xi + 0,10079 \xi^{1/3}} \right) \right) \quad , \quad (2.100)$$

mit

$$\xi = \frac{\pi D_P L}{\dot{V}} \quad . \quad (2.101)$$

D_P ist der Diffusionskoeffizient der Partikel, s.a. Gl. 2.87. Die resultierende Transporteffizienz für diese beiden Effekte ergibt sich aus

$$\mathfrak{T} = \mathfrak{T}_{grav} \cdot \mathfrak{T}_{Diff} \quad . \quad (2.102)$$

In Abb. 2.2 ist die theoretische Transporteffizienz entsprechend Gl. 2.102 für Kupferpartikel ($\rho_P = 8,92 \text{ g/cm}^3$) gezeigt. Die der Rechnung zugrundegelegte Schlauchlänge betrug 1 m, der Schlauchdurchmesser 4 mm und der Gasfluss 1 L/min. Für große Partikel ist im Wesentlichen die Gravitation als Verlustmechanismus relevant. Bei kleinen ist dies die Diffusion, vgl. hierzu auch Gl. 2.87 und Abb. 2.1. Für Argon ist die Transporteffizienz

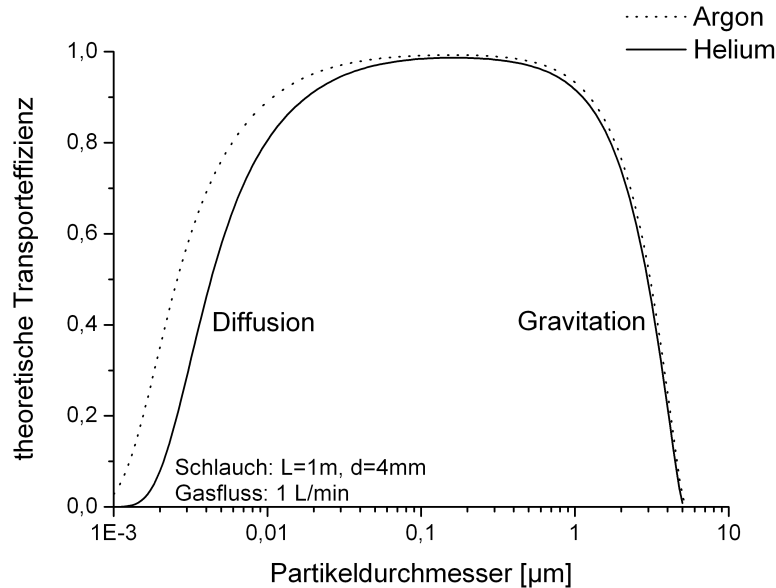


Abbildung 2.2: Theoretische Transporteffizienz für einen Schlauch mit Durchmesser 4 mm und der Länge 1 m bei einem Volumenstrom von 1 L/min

etwas größer, was hauptsächlich an der geringeren mittleren freien Weglänge im Vergleich zu Helium liegt, s.a. Tab. 2.2. Für Partikel im Größenbereich von 5 nm bzw. 10 nm bis ca. 2 μm liegt die berechnete Transporteffizienz bei über 80 %, d.h. dieser Größenbereich stellt ein ideales Transportfenster für gasgetragene Partikel dar. Allerdings kann dieser Bereich durch andere Effekte eingeschränkt werden. Insbesondere die Krümmung von Schläuchen ist hierbei zu nennen. Näherungsweise kann die Transporteffizienz für gebogene Schläuche berechnet werden, indem in Gl. 2.99 die Erdbeschleunigung durch die Zentrifugalbeschleunigung

nigung

$$a_{ZF} = \frac{u_g^2}{r} \quad (2.103)$$

ersetzt wird. r ist der Krümmungsradius des Schlauches. Benutzt man die gleichen Parameter wie für die Berechnung für Abb. 2.2 und nimmt einen Krümmungsradius von 5 cm an, so reduziert sich die obere Grenze, bei der eine Transporteffizienz von 80 % vorliegt, auf ca. 800 nm.

2.7.4 Wechselwirkungen von Partikeln mit einer Wand

Die wesentlichen Wechselwirkungen, die für die Anlagerung von Partikeln an Wänden verantwortlich sind, sind die van-der-Waals-Kraft, Oberflächenspannung bei adsorbierten Flüssigkeitsfilmen und Elektrostatik. Alle diese Wechselwirkungen sind von Material, Form, Größe der Partikel, Temperatur, Oberflächenrauigkeit und weiteren Parametern abhängig [Hind99]. Auch die Wechselwirkungen von Partikeln untereinander sind immens, sodass sie bei Berührung Agglomerate bilden. Bei Verwendung von hochreinen Gasen und geschlossenen Kammern sollten Verluste von Partikeln durch Wechselwirkung mit Flüssigkeitsfilmen keine große Rolle spielen, da kaum kondensiertes Wasser im Transportbereich vorhanden sein sollte. Die anderen beiden Wechselwirkungen hingegen dürften für lasererzeugte Aerosole relevant sein.

Die resultierende van-der-Waals-Kraft zwischen einem kugelförmigen Partikel und einer ebenen Oberfläche ergibt sich aus

$$K_{vdW} = \frac{Hd_P}{12x^2} \quad (2.104)$$

H ist die Hamaker-Konstante, deren Wert in etwa in der Größenordnung 10^{-20} bis 10^{-18} J liegt. x stellt einen mittleren Abstand der Oberflächen von Partikel und Wand dar, s.a. Abb. 2.3 und d_P ist der Partikeldurchmesser. Für „glatte“ Oberflächen wird üblicherweise ein Abstand von 0,4 nm angenommen [Hind99].

Die elektrostatische Kraft wird berechnet aus

$$K_E = \frac{\theta_E q^2}{x_q^2} \quad (2.105)$$

θ_E ist ein Proportionalitätsfaktor, q die Ladung des Partikels und x_q ist der Abstand zwischen Partikelladung und Spiegelladung der Wand. Der Abstand Partikel-Wand und der Abstand der Ladungen müssen nicht gleich sein. Für Partikel größer etwa 200 nm ist die Gleichgewichtsladung

$$q_{GG} \approx 2,37 \sqrt{\frac{d_P}{[\mu\text{m}]}} e \quad (2.106)$$

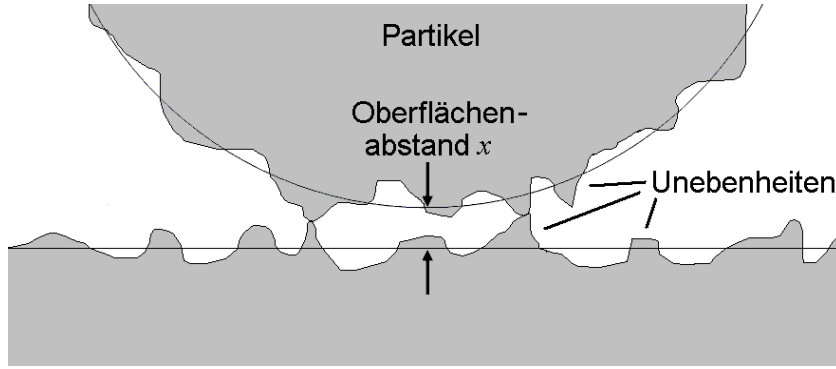


Abbildung 2.3: Kontaktgeometrie zwischen Partikel und ebener Wand. x stellt den Abstand zwischen Partikel- und Wandoberfläche dar.

e ist dabei die Elementarladung. D.h. die elektrostatische Kraft (Gl. 2.105) wächst, wie auch die van-der Waals-Kraft (Gl. 2.104), linear mit der Partikelgröße. Die Ladung der Partikel ergibt sich durch Stöße mit Ionen, die sich im umgebenden Gas befinden – in Luft sind dies üblicherweise etwa $1000/\text{cm}^3$ [Hind99].

Kräfte, mit denen Partikel wieder abgelöst werden können, sind proportional zu höheren Potenzen des Partikeldurchmessers. Kräfte, die proportional zur Masse sind (z.B. Gravitation, Kräfte aufgrund von Schwingungen), gehen mit d_P^3 und Kräfte, die proportional zur Oberfläche sind, gehen mit d_P^2 (z.B. Kräfte aufgrund des Gasstroms). D.h. die Adhäsionskräfte werden groß im Vergleich zu den Ablösekräften, wenn die Partikel klein sind ($\lesssim 10\mu\text{m}$).

Bei relativ niedrigen Partikelgeschwindigkeiten ($<$ ein paar m/s) werden Partikel beim Auftreffen deformiert, wodurch sie kinetische Energie verlieren und stärker an der Wand haften. Dieser Effekt wird mit zunehmender Geschwindigkeit zunächst größer, jedoch prallen die Partikel ab einer gewissen Geschwindigkeit von der Wand ab. Diese Grenzwinkel lässt sich aus

$$u_{min} = \frac{\vartheta}{d_P} \quad (2.107)$$

berechnen. ϑ liegt in der Größenordnung $10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$. D.h. für größere Partikel reicht schon eine geringere Geschwindigkeit zum Abprallen aus. Die benötigte kinetische Energie für das Abprallen ist

$$E_{kin} = \frac{d_P H (1 - \zeta^2)}{2x\zeta^2} \quad (2.108)$$

Für H und x siehe Gl. 2.104. H und ζ hängen von den Materialien von Partikel und Wand ab. Typische Werte für ζ sind 0,73 bis 0,81 [Hind99].

2.7.5 Transportsignal für einen „idealen Rührkessel“ bei wiederkehrender Materialzufuhr

Unter einem „idealen Rührkessel“ versteht man eine Kammer, in der eingebrachtes Material instantan gleichmäßig verteilt wird. Der Ausfluss an Material ist proportional zur Materialmenge in der Kammer [Baer04]. D.h. für eine Materialmenge \mathcal{M}_0 , die zum Zeitpunkt $t = 0$ in die Kammer eingebracht wird, ergibt sich ein exponentielles Auswaschverhalten:

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad , \quad (2.109)$$

mit der Abklingzeit

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad . \quad (2.110)$$

\dot{V} ist der Volumenstrom durch die Kammer und V das effektive Volumen, welches für den „idealen Rührkessel“ gleich dem Kammervolumen ist. Das Einbringen von Material in die Kammer kann beispielsweise durch Laserabtrag geschehen. Der Reziprokwert der Schussfrequenz stellt den zeitlichen Abstand zwischen zwei Laserschüssen dar und wird hier im Folgenden mit t_1 bezeichnet. D.h. zu ganzzahligen Vielfachen der Zeit t_1 wird neues Material in die Kammer eingebracht. Nach jedem Schuss tritt ein „neuer“ exponentieller Abfall auf, wobei jeweils die Restmasse der vorhergehenden Schüsse zu berücksichtigen ist. D.h. bei pro Schuss zugeführter Materialmenge \mathcal{M}_0 ist das in der Kammer vorhandene Material gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_1 &= \mathcal{M}_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \\ \mathcal{M}_2 &= (\mathcal{M}_1(t = t_1) + \mathcal{M}_0) \exp\left(-\frac{t - t_1}{\tau}\right) \\ &= \left(\mathcal{M}_0 \exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right) + \mathcal{M}_0\right) \exp\left(-\frac{t - t_1}{\tau}\right) \\ \mathcal{M}_3 &= (\mathcal{M}_2(t = 2t_1) + \mathcal{M}_0) \exp\left(-\frac{t - 2t_1}{\tau}\right) \\ &= \left(\mathcal{M}_0 \exp\left(-\frac{2t_1}{\tau}\right) + \mathcal{M}_0 \exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right) + \mathcal{M}_0\right) \exp\left(-\frac{t - 2t_1}{\tau}\right) \\ \mathcal{M}_{N+1} &= \left(\sum_{\varpi=0}^N \mathcal{M}_0 \exp\left(-\frac{\varpi t_1}{\tau}\right)\right) \exp\left(-\frac{t - Nt_1}{\tau}\right) \quad , \quad (2.111) \end{aligned}$$

wobei die Indizes bei M auf der linken Seite der Gleichung die Schussnummer angeben. Die Summe in Gl. 2.111 ist eine geometrische Reihe, sodass sich

$$\mathcal{M}_{N+1} = \mathcal{M}_0 \frac{1 - \exp\left(-\frac{(N+1)t_1}{\tau}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right)} \exp\left(-\frac{t - Nt_1}{\tau}\right)$$

$$= \mathcal{M}_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right) \frac{\exp\left(\frac{(N+1)t_1}{\tau}\right) - 1}{1 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right)} \quad (2.112)$$

ergibt. Die ausfließende Materialmenge, welche letztlich das zu messende Signal ergibt, ist das Negative der zeitlichen Änderung des Materials in der Kammer,

$$s = -\frac{d\mathcal{M}_{N+1}}{dt} = \frac{1}{\tau} \mathcal{M}_{N+1} \quad , \quad (2.113)$$

wobei die Unstetigkeiten durch den rechtsseitigen Grenzwert berücksichtigt werden. Der Zusammenhang zwischen N (Schussanzahl minus eins) und der Zeit t lautet:

$$N = \text{Abrunden}\left(\frac{t}{t_1}\right) =: \text{Abr}\left(\frac{t}{t_1}\right) \quad . \quad (2.114)$$

Damit ergibt sich das zu messende Signal in Abhängigkeit von der Zeit zu

$$s = \frac{\mathcal{M}_0}{\tau} \frac{\exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right)} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \left(\exp\left(\frac{(\text{Abr}\left(\frac{t}{t_1}\right) + 1)t_1}{\tau}\right) - 1 \right) \quad . \quad (2.115)$$

Kapitel 3

Experimenteller Teil 1 – Abtrag mit einem Femtosekunden-Laser

3.1 Partikelverteilungen beim Abtrag einer Glasprobe

Die Kenntnis der beim Abtrag entstehenden Partikelverteilungen ist analytisch in mehrererlei Hinsicht interessant. Wie in Kap. 2.7.3 zu sehen, ist die Transportierbarkeit von Partikeln größenabhängig, wobei vornehmlich sehr kleine und sehr große Partikel verloren gehen. Die Größe der Partikel hat auch einen Einfluss auf das Verhalten in einem ICP. Kleine Partikel werden in einem ICP sicherlich vollständig verdampft, bei großen jedoch kann es dazu kommen, dass sie nur teilweise verdampft werden. Dies kann dazu führen, dass eine falsche Probenzusammensetzung gemessen wird, da nicht alle Elemente gleichmäßig verdampfen.

Desweiteren ist wichtig zu wissen, ob die Partikel einzelner Größenbereiche unterschiedliche Zusammensetzung haben oder nicht. Sollten die einzelnen Größenbereiche die gleiche Zusammensetzung haben, so würde es reichen, wenn man nur einen Teil der Partikel untersucht. Z.B. könnte man die großen Partikel herausfiltern und nur die kleinen, leicht verdampfbaren Partikel zur Analyse verwenden. Ist dies nicht der Fall, so wäre es für die Analytik günstig, wenn die Zusammensetzung der Partikel zumindest im Gesamten die Probenzusammensetzung widerspiegeln würde. Dann jedoch müssten alle Partikel zur Untersuchung herangezogen werden.

Im Folgenden werden Partikelverteilungsmessungen an einem zertifizierten Glas gezeigt.

3.1.1 Aufbau und Durchführung

Der Aufbau zur Messung von Partikelverteilungen ist in Abb. 3.1 gezeigt. Der fs-Laser (Hurricane, s. Tab. A.1 in Anhang A) wurde mit einer 10 cm brennweitigen Linse in eine polierte Glasprobe (NIST 1412, s. Tab. B.1 in Anhang B) fokussiert. Der Strahldurchmesser an der Probenoberfläche betrug 50 μm . Die Energie des Laserstrahls wurde mittels

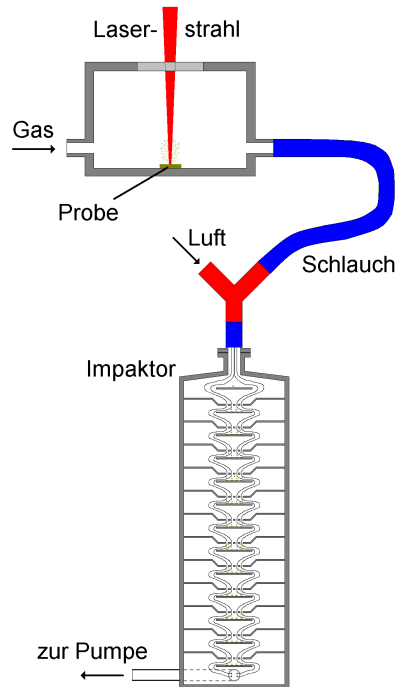


Abbildung 3.1: Aufbau zur Messung der Partikelverteilungen beim Abtrag von Glasproben

einer $\lambda/2$ -Platte und anschließendem Polarisator eingestellt. Die Probe befand sich in einer zylindrischen Abtragskammer (ZKOD, s. Abb. 3.5 A; Tab. A.1 in Anhang A) und konnte mittels zweier Mikrometerschrauben verschoben werden, sodass der Abtragsort relativ zur Kammer konstant gehalten wurde. Das abgetragene Material wurde mit einem Heliumgasstrom von 1 L/min in den Impaktor (s. Tab. A.1 in Anhang A) transportiert, wo die Partikel der Größe nach getrennt und gesammelt wurden. Am Impaktor wurde ein Luftzugang eingerichtet, um den für die Größentrennung nötigen Gastrom von 10 L/min zu erreichen. Die Partikel wurden auf von der Werkstatt des Instituts hergestellten Plexiglasplatten¹ (Durchmesser: 26 mm, Dicke 3 mm) gesammelt. Die Kollektorplatten (Plexiglas und Halterung) hatten die gleichen Abmessungen wie die normalerweise benutzten Sammelplatten, sodass die Strömungsverhältnisse im Impaktor beibehalten wurden. Um eine Remobilisierung von Partikeln zu vermeiden, wurden die Platten dünn² mit Vaseline bestrichen. Gesammelt wurde das Material von 25 Kratern, die jeweils 32 s lang mit Laserschüssen bei einer Repetitionsrate von 10 Hz erzeugt wurden.

Nach dem Abtrag wurden auf die Plexiglasplatten je 10 μL einer alkalischen³ Germanium-Standardlösung aufpipettiert. Die Standardlösung enthielt KOH, weswegen Kalium nicht

¹Für das Lösen der Glaspartikel wäre Flußsäure nötig gewesen. Diese zerstört jedoch die für die TXRF üblicherweise benutzten Quarzträger, sodass so keine aussagekräftigen Messungen möglich gewesen wären. Die Quarzträger selbst waren zu groß um sie im Impaktor zu benutzen.

²Durch die Vaseline wird der Anteil unerwünschter Streustrahlung bei den TXRF-Messungen erhöht.

³Saure Lösungen greifen die Plexiglasplatten an, wodurch die Messungen unbrauchbar würden.

für die weitere Untersuchung herangezogen werden konnte. Nach dem Trocknen der Lösung wurde das Material auf den Plexiglasplatten mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz (TXRF) gemessen. Die Molybdän-Röntgenröhre des TXRF-Geräts (Seifert, Extra II, s. Tab. A.1 in Anhang A) wurde bei 50 kV und, abhängig von der Materialmenge bzw. Stärke der Streustrahlung, zwischen 5 und 38 mA betrieben. Die Messzeit betrug abhängig von der Materialmenge 100 bis 300 s. Die experimentelle Unsicherheit betrug üblicherweise etwa 5 bis 10 %, bei sehr kleinen Materialmengen (Größenordnung 10 pg) bis zu 40 %. Ausgewertet wurden die Signale der K-Linien von Zink, Calcium und Strontium und die L-Linien von Barium und Blei.

3.1.2 Partikelverteilungen

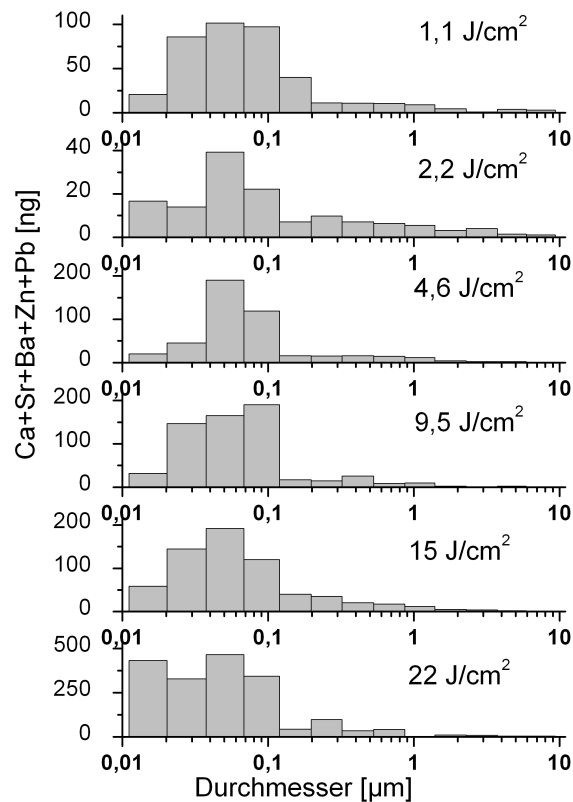


Abbildung 3.2: Partikelverteilungen für das Glas NIST 1412 für verschiedene Fluenzen

In Abb. 3.2 sind Partikelverteilungen für verschiedene Fluenzen gezeigt. Der Großteil der Masse befand sich im Durchmesser-Bereich zwischen 10 und 100 nm. Diese Partikel liegen im idealen Transportbereich (s. Kap. 2.7.3), sodass Transportverluste gering sein sollten. Desweiteren ist bei solch kleinen Partikeln eine vollständige Atomisierung im induktiv

gekoppelten Plasma zu erwarten.

3.1.3 Zusammensetzung

In Abb. 3.3 sind die Zusammensetzungsverteilungen bei einer Fluenz von $9,5 \text{ J/cm}^2$ für die verschiedenen gemessenen Elemente im Verhältnis zu Zink aufgetragen. Die durchgezogene Linie zeigt die gemessene Gesamtzusammensetzung der Partikel, die gestrichelte Linie die zertifizierte Zusammensetzung der Probe. Zu erkennen ist, dass die Elementzu-

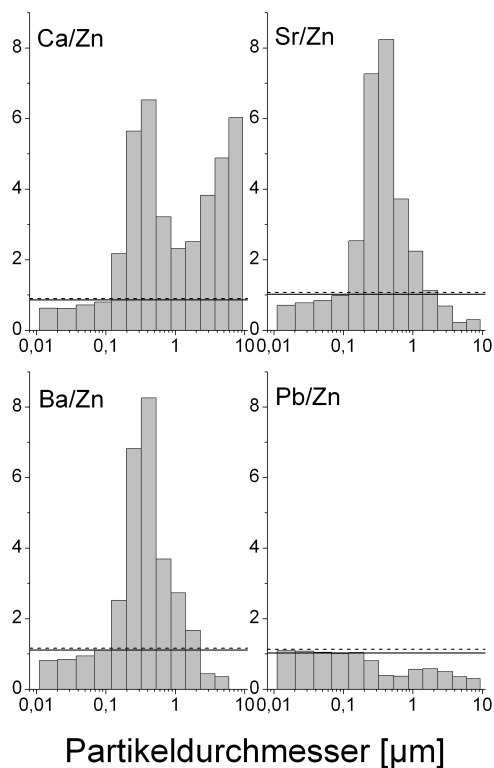


Abbildung 3.3: Zusammensetzungsverteilungen für das Glas NIST 1412 für $9,5 \text{ J/cm}^2$

sammensetzung der Partikel größenabhängig ist. Bei Calcium traten zwei Maxima auf. Abgesehen von dem Maximum bei sehr großen Partikeln für Calcium, ähneln sich die Verläufe in der Partikelzusammensetzung für die drei Erdalkali-Elemente deutlich. Blei zeigte einen völlig anderen Verlauf. Das lässt darauf schließen, dass chemische Effekte für die Größenabhängigkeit der Zusammensetzung relevant sind. Die Ursache des konkreten Verlaufs der Zusammensetzungsverteilungen konnte jedoch noch nicht geklärt werden.

Abb. 3.4 zeigt die mittlere Abweichung der gemessenen Partikelzusammensetzung von der

Probenzusammensetzung. Die mittlere Abweichung wurde berechnet aus

$$\Delta Z = \frac{1}{4} \sum_{\varpi} \left| \frac{[M_{\varpi}/M_{Zn}]_{gemessen} - [M_{\varpi}/M_{Zn}]_{Probe}}{[M_{\varpi}/M_{Zn}]_{Probe}} \right|, \quad \varpi = \text{Ca, Sr, Ba, Pb.} \quad (3.1)$$

Für niedrige Fluenzen ergaben sich erhebliche Abweichungen von der zertifizierten Probenzusammensetzung. Mit zunehmender Fluenz nahm die mittlere Abweichung ab und lag für höhere Fluenzen bei unter 10 %, was in etwa der Genauigkeit der Messmethode entspricht.

Diese Ergebnisse stellen eine Erweiterung zu den Kenntnissen aus Messungen an Messing

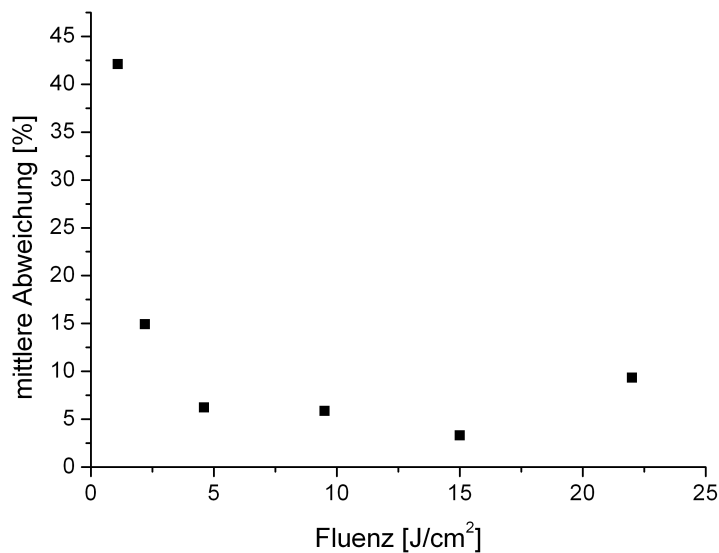


Abbildung 3.4: Mittlere Abweichung der Gesamtzusammensetzung der Partikel von der Probenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Fluenz

dar, die in [Koch04, Lind04] zu finden sind. Bei den Messungen an Messing wurden ebenfalls stark größenabhängige Zusammensetzungsverteilungen gefunden. Bei Verwendung eines fs-Lasers spiegelte, wie auch hier, die gemessene Gesamtzusammensetzung der Partikel die Zusammensetzung der Probe wider. Sowohl der fs-Abtrag von metallischen als auch von dielektrischen Proben führt also qualitativ zu ähnlichen Ergebnissen, wobei bei Glasproben eine höhere Fluenz zum Erreichen der richtigen Zusammensetzung eingestellt werden muss.

3.2 Absolute Transporteffizienz

In Kap. 3.1 wurde gefunden, dass die Zusammensetzung der Partikel größenabhängig ist. Alle Partikel zusammen spiegelten aber die Probenzusammensetzung wider. Daher ist es

für die Richtigkeit des Messergebnisses wichtig, dass möglichst alle Partikel auch das ICP erreichen. Um zu überprüfen, ob dies der Fall ist, wurden Transporteffizienzmessungen durchgeführt. Der Begriff „absolute Transporteffizienz“ wird folgendermaßen definiert: „Die absolute Transporteffizienz ist der Anteil am von der Probe entfernten Material, der das ICP erreichen würde“.

3.2.1 Aufbau und Durchführung

Für diese Messungen wurde der gleiche Aufbau wie in Kap. 3.1.1 benutzt, jedoch wurden – im Gegensatz zu den Messungen dort – die originalen Sammelpplatten des Impaktors eingesetzt. Verwandt wurden die drei in Abb. 3.5 gezeigten Abtragskammern, Details siehe Tab. A.1 in Anhang A. Die zylindrische Kammer wurde mit einer Düse am Einlass benutzt (Durchmesser 0,5 mm). Der Laserstrahl des fs-Lasers (Hurricane, s. Tab. A.1 in Anhang A) wurde, bei einer Pulsenergie von 750 μJ und einer Repetitionsrate von 2 Hz, über eine 10 cm brennweitige Linse 0,5 mm in die Probe fokussiert. Die Fluenz betrug damit 140 J/cm^2 . Als Probe wurde Messing (TD06, s. Tab. B.2 in Anhang B) benutzt, wobei die einzelnen Probenstücke Massen zwischen 230 und 340 mg hatten. Die Probe wurde mit doppelseitigem Klebeband auf dem Probenhalter befestigt. Nach dem Abtrag wurde die Probe vorsichtig vom Klebeband abgelöst und mögliche Rückstände des Klebebandes wurden mit Methanol entfernt.

Vor und nach dem Abtrag wurden die Proben mit einer Mikrowaage (s. Tab. A.1 in Anhang A) je 10 mal gewogen, wodurch eine Präzision für die Probenmasse von etwa 0,05 μg erreicht wurde.

Das abgetragene Material wurde mit 1 L/min Helium über einen 35 cm langen Schlauch (Innendurchmesser 4 mm) in den Impaktor geleitet und aufgefangen. Gesammelt wurde das Material von je 20 Kratern, die je 300 mal beschossen wurden. Das gesammelte Material wurde mit 250 μL HNO_3 je Größenklasse gelöst und es wurden jeweils 50 ng Selen aus einer Selen-Standardlösung (5 ng/ μL) hinzugegeben. 10 μL der Analytlösung wurde auf Quarzträgern getrocknet und mittels TXRF (s. Tab. A.1 in Anhang A) gemessen. Die Molybdän-Röntgenröhre wurde bei 50 kV und, je nach Materialmenge, zwischen 5 und 38 mA betrieben. Die Messzeit betrug 120 s pro Quarzträger.

3.2.2 Ergebnisse

Die Differenz der Probenmasse vor und nach dem Abtrag, und die Summe der Massen, die auf den einzelnen Sammelpplatten des Impaktors gefunden wurden, sind in Tab. 3.1 angegeben. Hieraus lässt sich eine erste Transporteffizienz berechnen, s. Tab. 3.1. Allerdings lagerten sich beim Durchströmen des Impaktors auch Partikel insbesondere direkt hinter der Düse ab. Schematisch ist dies in Abb. 3.6 gezeigt. Dieses Material wurde mit einem Wattestäbchen aufgenommen, gelöst und mittels TXRF gemessen. Die gefundene

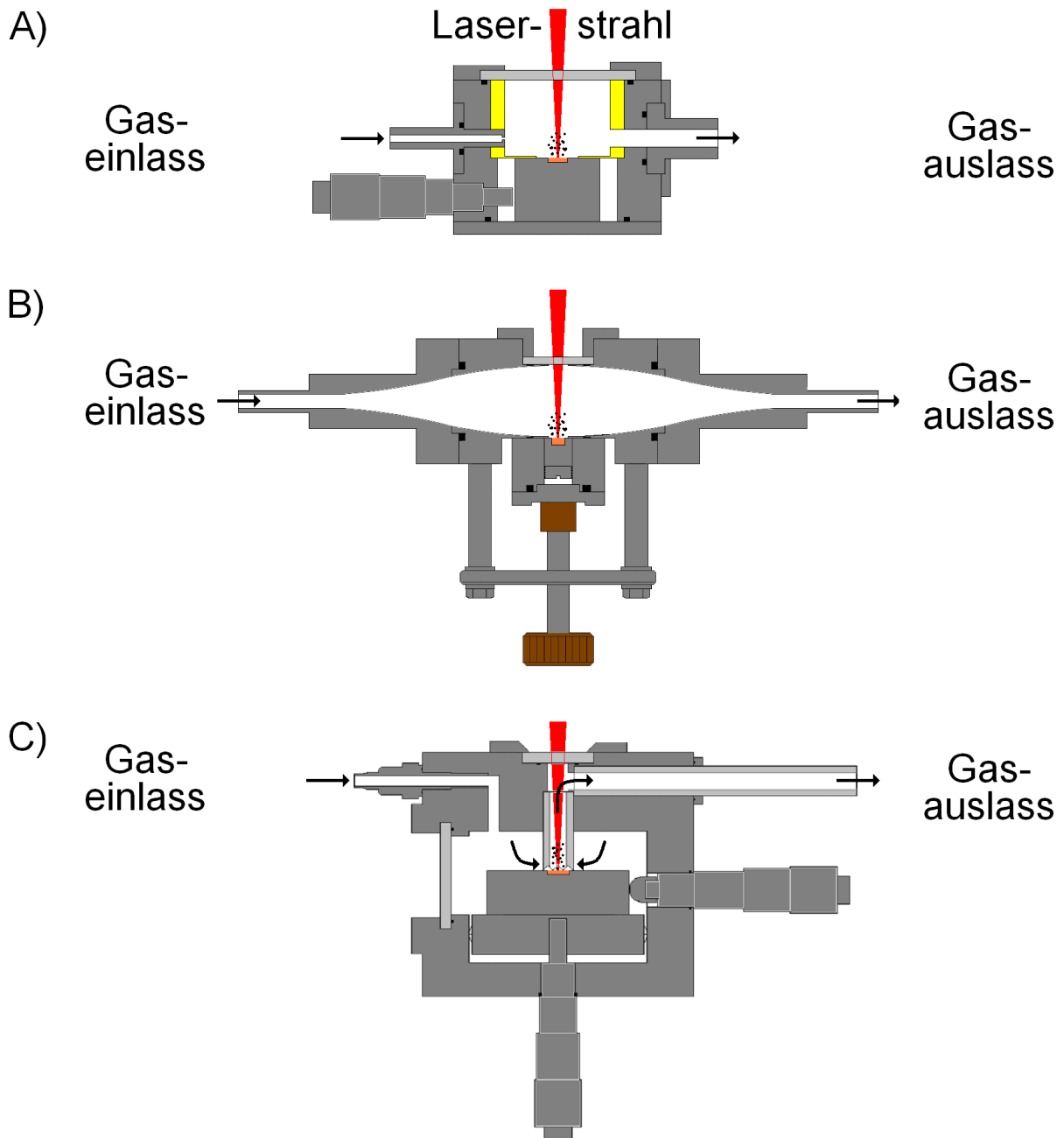


Abbildung 3.5: Verschiedene Abtragskammern im gleichen Maßstab, A) zylindrisch, B) rotationssymmetrisch, C) mit Probenahmerohr; s.a. Tab. A.1

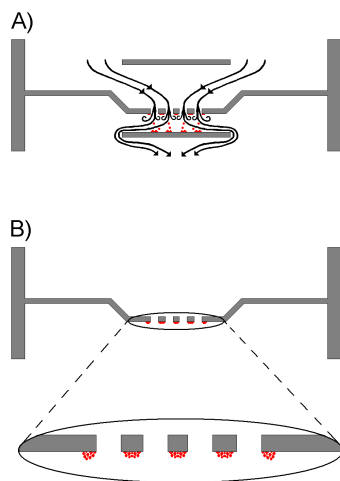


Abbildung 3.6: A) Impaktorstufe im Gasfluss, B) Ablagerungen von Partikeln auf der Rückseite der Düsenplatte

Menge erhöhte die Transporteffizienz im Mittel um etwa 6 %, woraus sich die letzte Spalte in Tab. 3.1 ergab.

Auf die Genauigkeit des Ergebnisses hatten einige Faktoren Einfluss. Die Unsicherheit der TXRF-Analyse betrug ungefähr 3-10 %; die Unsicherheit aus dem Wiegen ca. 1-2 %, das um den Kratern redeponierte Material weniger als 3 %. Im Schlauch wurden etwa $0,5 \mu\text{g}$ gefunden, was etwa 1 % der gesammelten Masse entsprach.

Noch nicht berücksichtigt bei der Betrachtung sind die Partikel kleiner als etwa 5 nm. Diese konnten mit dem Impaktor nicht gesammelt werden, trügen aber positiv zur Transporteffizienz bei. Zudem fehlen in der Betrachtung die Partikel, die in der (nicht benutzten) Partikelaufladeeinheit verloren gingen, welche direkt vor dem eigentlichen Impaktor eingebaut war. Auch diese Partikel würden die tatsächliche Transporteffizienz erhöhen. Der Gesamtfehler wurde damit auf etwa -5 % und +9 % im besten und -9 % und +19 % im schlechtesten Fall abgeschätzt.

Wie an der letzten Spalte in Tab. 3.1 zu erkennen, erreichte die Transporteffizienz Werte um 76 %, mit einer gewissen Tendenz zu höheren Werten, s. Fehlerbetrachtung. Die Transporteffizienz ist also recht hoch. Zusammen mit den Ergebnissen aus Kap. 3.1 kann daraus geschlossen werden, dass unter den gegebenen Bedingungen die Gesamtzusammensetzung der Partikel, die ein ICP erreichen, recht gut mit der Zusammensetzung der Probe übereinstimmt.

Der gefundene Wert für die Transporteffizienz war für die verschiedenen Abtragskammern, trotz der stark unterschiedlichen Geometrien, effektiv gleich. Die Abtragskammer kann also bzgl. des Parameters Transporteffizienz frei gewählt und somit entsprechend eines bestimmten Anwendungszwecks ausgesucht werden.

Tabelle 3.1: Absolute Transporteffizienz für die Abtragskammern aus Abb. 3.5

Abtragskammer	Masse vor Abtrag [mg]	Masse nach Abtrag [mg]	Abgetragene Masse [μ g]	Gesam-melte Masse [μ g]	Transport-effizienz ohne Verluste im Impaktor [%]	Transport-effizienz inkl. Verluste im Impaktor [%]
zylindrisch	255,4303	255,3601	70,2	48,9	70	~75
rotations-symmetrisch	334,0153	333,9561	59,2	40,8	69	~74
	320,8136	320,7433	70,3	47,2	67	~73
mit Probe-nahmerohr	338,6403	338,5695	70,8	48,8	69	~74
	289,7136	289,6304	83,2	63,8	77	~83
	230,6377	230,3017	66,0	47,5	72	~78

3.3 Relative Transporteffizienz für verschiedene Abtragskammern und Abhängigkeit des fs-LA-ICP-MS Signals von der Fokusposition

In diesem Kapitel werden ICP-MS Messungen gezeigt, wobei zunächst einmal überprüft wurde, ob auch mit dieser Methode gleiche Gesamtsignale für verschiedene Abtragskammern (vgl. Kap. 3.2.2) erzielt werden können. Da nur die Signale für die Kammern untereinander verglichen werden, wird dies hier mit Messung der relativen Transporteffizienz bezeichnet.

Anschließend werden Messungen der Abhängigkeit des ICP-MS Signals unter Variation der Fokusposition bzgl. der Probenoberfläche präsentiert. Dabei war von Interesse, unter welchen Bedingungen ein maximales Signal erreicht wird, und wie sich das Signal ändert, wenn die tatsächliche Fokussierungsposition von der gewünschten abweicht.

3.3.1 Relative Transporteffizienz

Aufbau und Durchführung

Der Aufbau für die Aufnahme der relativen Transporteffizienz ist in Abb. 3.7 gezeigt. Als Kammern wurden die zylindrische Kammer und die Kammer mit Probennahmerohr (s. Abb. 3.5, Kammer A) und C); Tab. A.1 in Anhang A) benutzt. Die zylindrische Kammer hatte einen Einlass von 2 mm Durchmesser und einen Auslass von 4 mm Durchmesser. Am Einlass konnte eine Düse mit 0,5 mm Durchmesser eingesetzt werden, die für einige Experimente auch als Auslass diente.

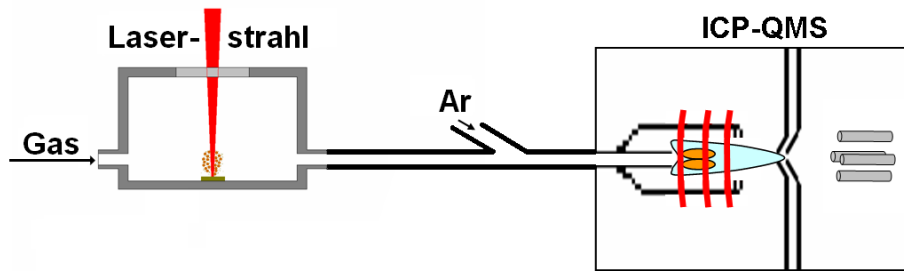


Abbildung 3.7: Aufbau für die Messung von fs-LA-ICP-MS Signalen

Das ICP (HP4500, s. Tab. A.1 in Anhang A) wurde mit einer Leistung von 1350 W betrieben. Gemessen wurde das Isotop ^{67}Zn (bzw. ^{65}Cu), wobei die Integrationszeit 4 ms (bzw. 2 ms) pro Messpunkt betrug und alle 10,5 ms ein Messpunkt aufgenommen wurde. Es wurden Messungen mit Helium und mit Argon als Kammer- und Transportgas durchgeführt:

Im Falle von Helium als Kammergas wurde die Kammer mit 1,3 L/min Helium durchspült und 1,55 L/min Argon wurden kurz vor der Plasmafackel zugeleitet. Die Probe war das Messing TD06, s. Tab. B.2 in Anhang B. Der Laserstrahl des fs-Lasers (s. Tab. A.1 in Anhang A) wurde mit einer 10 cm brennweitigen Linse 0,5 mm in die Probe fokussiert. Die Pulsenergie betrug $70 \mu\text{J}$. Die Fluenz betrug $13,5 \text{ J/cm}^2$. Der Schlauch war 40 cm lang und hatte einen Innendurchmesser von 4 mm.

Im Falle von Argon als Transportgas wurden insgesamt 1,62 L/min Argon durch den Injektor geleitet. Je nach Kammergeometrie war die Aufteilung zwischen dem Fluss durch die Kammer und nachher zugeführtem Gas unterschiedlich: bei der Kammer mit Probenahmerohr flossen 0,83 L/min Argon durch die Kammer, bei der zylindrischen Kammer ohne Düse 0,3 L/min und bei der zylindrischen Kammer mit Düse am Einlass 1,34 L/min. Der fehlende Gasstrom wurde kurz vor der Plasmafackel zugeführt. Der Laserstrahl wurde mit einer 10 cm brennweitigen Linse 1 mm in die Probe fokussiert und die Pulsenergie betrug $70 \mu\text{J}$. Die Fluenz betrug $3,9 \text{ J/cm}^2$. Als Probe wurde die Messingstandardprobe „Naval brass 1107“, s. Tab. B.2 in Anhang B, benutzt. Die Schlauchlänge betrug 35 cm, mit einem Innendurchmesser von 4 mm. Die Messzeit je Schuss betrug für die Kammer mit Probenahmerohr 15 s, für die zylindrische Kammer ohne Düse 60 s und für die zylindrische Kammer mit Düse am Einlass 25 s.

Ergebnisse

In Abb. 3.8 ist die relative Transporteffizienz für Helium gezeigt. Bei den ersten drei Schüssen stieg das Integral des Signals an und blieb für die restlichen Schüsse konstant. Dies war für alle Konfigurationen gleich. Auch die Werte für die einzelnen Schüsse stimm-

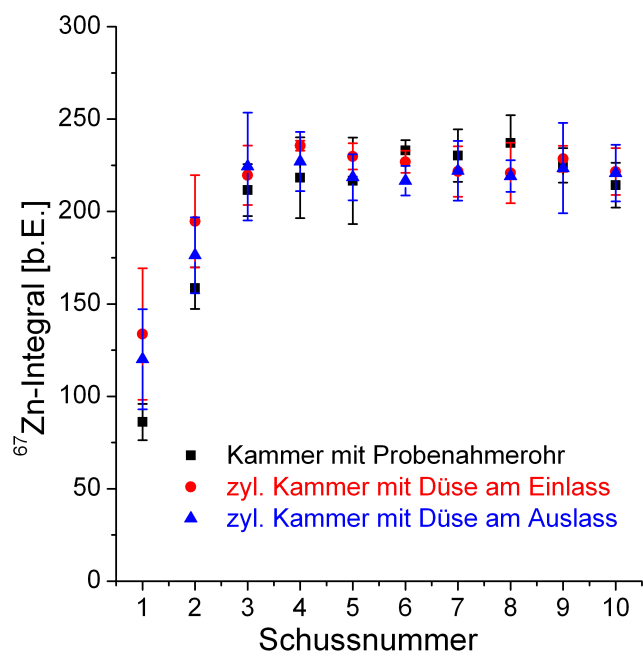


Abbildung 3.8: Relative Transporteffizienz in Helium

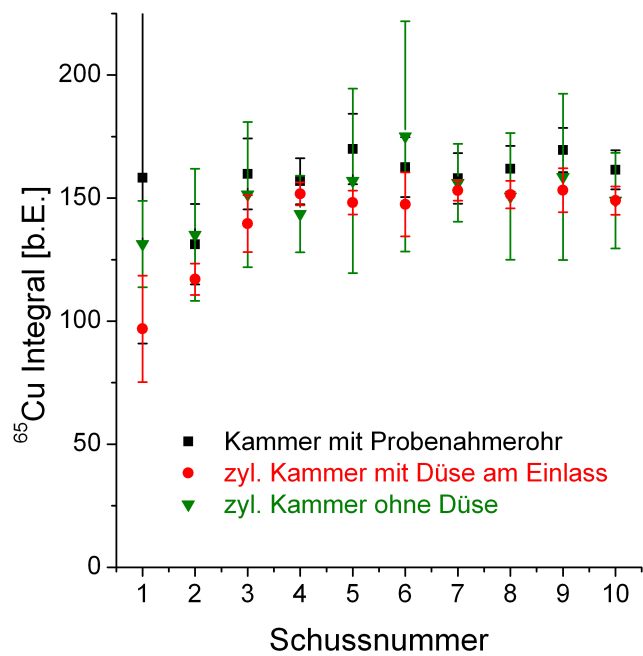


Abbildung 3.9: Relative Transporteffizienz in Argon

ten zwischen den Kammern im Rahmen des Fehlers überein.

Ähnliche Ergebnisse ergaben sich auch für Argon. Diese sind in Abb. 3.9 gezeigt. Der Anstieg für die ersten Schüsse war für Argon weniger stark ausgeprägt als für Helium. Die Werte für die einzelnen Schüsse stimmten für die verschiedenen Kammern überein. Allerdings war die Streuung größer als im Falle von Helium.

Die relative Transporteffizienz ist also für die benutzten Kammergeometrien und Gase (Helium und Argon) gleich. Die Unabhängigkeit der Transporteffizienz von der Kammergeometrie aus Kap. 3.2 wird somit auch für ICP-MS-Messungen bestätigt.

3.3.2 Variation der Fokusposition

Aufbau und Durchführung

Der Aufbau für die Messungen der ICP-MS Signale unter Variation der Fokusposition war der gleiche wie in Kap. 3.3.1, siehe Abb. 3.7. Der fs-Laser wurde bei einer Pulsenergie von 70 μJ bzw. 350 μJ und einer Repetitionsrate von 1 Hz betrieben. Verwandt wurde die Kammer mit Probenahmerohr. Als Transportgas wurde entweder Helium mit 1,0 L/min oder Argon mit 0,83 L/min verwandt. Im Falle von Helium wurden vor der Plasmafackel noch 1,55 L/min Argon und im Falle von Argon noch 0,79 L/min Argon zugemischt. Die Probe war ein kommerzielles Messing (ca. 58 % Cu, 40 % Zn, 2 % Pb), das vor dem Abtrag mit Sandpapier und Diamantsuspensionen poliert wurde. Die Schlauchlänge betrug 40 cm bei einem Innendurchmesser von 4 mm.

Die Fokusposition wurde durch Verschieben der Linse mit einer Mikrometerschraube variiert. Bei etwa 13 mm auf der Mikrometerschraubenanzeige lag der Fokus auf der Probenoberfläche. Bei kleineren Werten lag der Fokus innerhalb der Probe, bei größeren außerhalb. Die Schrittweite betrug 0,5 mm. Für jede Fokusposition wurden drei Messungen an verschiedenen Stellen auf der Probe mit je 16 Schüssen aufgenommen. Die Messzeit lag bei 25 s, wobei die Integrationszeit für ^{65}Cu 2 ms pro Datenpunkt betrug. Die Datenpunkte hatten einen zeitlichen Abstand von 10,5 ms. Das ICP (HP4500, s. Tab. A.1 in Anhang A) wurde mit 1350 W betrieben.

Durch die Variation der Fokusposition wurde der Strahlradius variiert. Für eine gaußsche Strahlform lässt sich der Strahlradius an der Probenoberfläche mit den Formeln aus Kap. 2.1 berechnen. Der Strahlradius an der Linse betrug 3 mm, die Wellenlänge war 795 nm und die Brennweite betrug 10 cm. Die abgetragene Masse lässt sich näherungsweise aus der Formel 2.44 abschätzen. Das ICP-MS Signal ist proportional zur ins ICP eingetragenen Masse. Aus Kombination der Formeln aus Kap. 2.1 und Gl. 2.44 erhält man eine Anpassungsfunktion mit drei Parametern: einem Proportionalitätsfaktor a , der Fokusposition x_0 und einem Parameter b , der die Pulsenergie E und den Abtragungsschwellwert

F_{SW} enthält. Die Funktion lautet

$$s = a \cdot w_0'^2 \cdot \left(1 + \frac{(x_0 - z)^2}{z_R'^2}\right) \cdot \left(\mathfrak{b} - 2 \cdot \ln \left(w_0' \cdot \sqrt{1 + \frac{(x_0 - z)^2}{z_R'^2}}\right)\right)^2, \quad (3.2)$$

mit der Defokussierungslänge z , dem ICP-Signal s , der Strahltaile w_0' hinter der Linse, der Rayleighlänge hinter der Linse z_R' und

$$\mathfrak{b} = \ln \left(\frac{2 \cdot E}{\pi \cdot F_{SW} \cdot [\text{Einheit}]} \right). \quad (3.3)$$

Ergebnisse

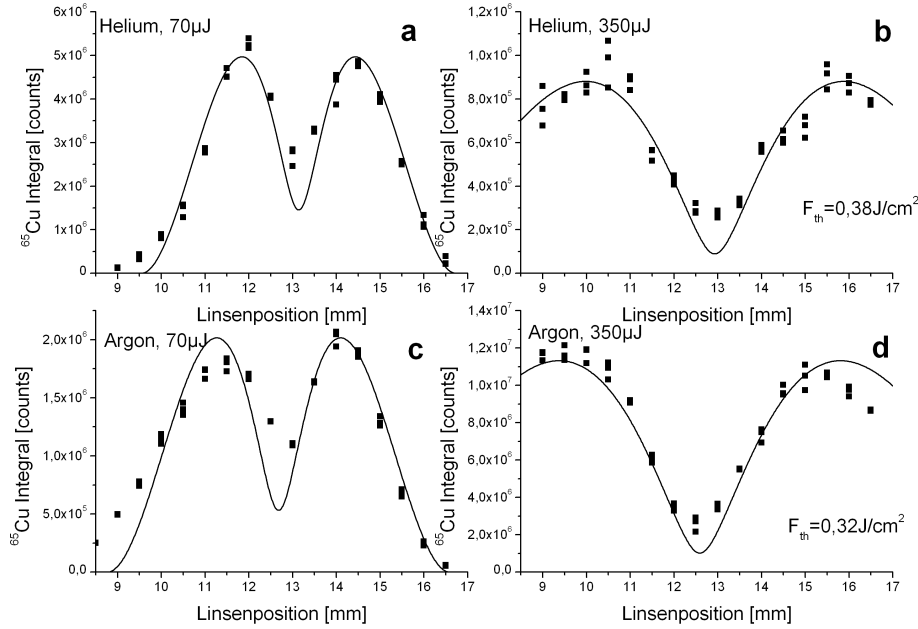


Abbildung 3.10: ^{65}Cu -ICP-MS Signal gegen die Fokusposition für a) Helium bei $70 \mu\text{J}$, b) Helium bei $350 \mu\text{J}$, c) Argon bei $70 \mu\text{J}$ und d) Argon bei $350 \mu\text{J}$

In Abb. 3.10 sind die integralen ICP-MS Signale gegen die Linsenposition aufgetragen. Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf der Anpassungsfunktion entsprechend Gl. 3.2. Für die Messungen bei $70 \mu\text{J}$ wurden alle drei genannten Parameter angepasst, für die Messungen bei $350 \mu\text{J}$ wurde der Parameter \mathfrak{b} entsprechend Gl. 3.3 umgerechnet und festgehalten. Bei der anschließenden Ausgleichsrechnung wurden dann nur die beiden anderen Parameter angepasst.

Aus \mathfrak{b} wurde der Abtragsschwellwert berechnet. Er lag bei $0,38 \text{ J/cm}^2$ für Helium und

bei $0,32 \text{ J/cm}^2$ für Argon, was in der zu erwartenden Größenordnung für Metalle liegt, s. z.B. [Momm97]. Man beachte, dass der Schwellwert auch noch die Reflektivität der Probe enthält. Diese kann je nach Probenvorbereitung variieren.

An den Graphen in Abb. 3.10 ist zu erkennen, dass das maximale Signal bei einer Abweichung vom Fokus von ca. 1,5 mm für $70 \mu\text{J}$ Pulsenergie bzw. von ca. 3 mm für $350 \mu\text{J}$ Pulsenergie lag. Sowohl das Vergrößern des Strahlradius, als auch eine stärkere Fokussierung führten zu einem reduzierten Signal. Dieser Effekt lässt sich folgendermaßen erklären: im Falle großer Strahlradien verteilt sich ein erheblicher Anteil der Pulsenergie auf lokale Fluenzen unterhalb der Schwellfluenz. Diese Bereiche tragen nicht zum Abtrag bei, sodass auf diese Weise insgesamt weniger Material abgetragen wird. Im Falle kleinerer Strahlradien (insbesondere in der Nähe des Fokus) wird zwar ein großer Anteil der Pulsenergie zum Abtragen genutzt, jedoch steigt die Abtragstiefe nur logarithmisch an. Dieser Zuwachs ist nicht ausreichend, um die Reduzierung des abgetragenen Volumens durch die Verkleinerung der Fläche (proportional zum Quadrat des Strahlradius) auszugleichen.

Die Kurven bei niedriger Pulsenergie sind wesentlich schmaler als die für höhere Pulsenergie. Betrachtet man beispielsweise die Position 11 mm für $70 \mu\text{J}$ in Helium in Abb. 3.10, so änderte sich das Signal um ca. 50 % bei einer Fokusverschiebung von 0,5 mm. Bei unvorsichtiger Handhabung können solche Verschiebungen durchaus auftreten, z.B. bei nicht ebenen oder verkantet eingesetzten Proben, bei nicht genauer Kenntnis der Fokusposition oder bei einer nicht genügend gut fixierten Abtragskammer.

Je kleiner die Pulsenergie relativ zum Schwellwert ist, desto genauer ist der Fokus bzw. die Position der Probe für gleiche Intensität einzustellen und desto kritischer wirken sich Änderungen der Fokusposition auf das Signal aus.

3.4 Zeitverhalten des ICP-MS Signals verschiedener Abtragskammern

In diesem Kapitel ist das Zeitverhalten der ICP-MS-Signale der benutzten Abtragskammern dargestellt. Die experimentellen Bedingungen waren die gleichen wie in Kap. 3.3.1. Bei den Messungen wurde insbesondere untersucht, welche Kammer das schnellste Auswaschverhalten zeigte. Kurze Auswaschzeiten sind beispielsweise dann von Interesse, wenn die Zusammensetzung des abgetragenen Materials in Abhängigkeit vom Laserschuss untersucht werden soll, z.B. bei Mikroverteilungsanalysen oder bei Tiefenprofilmessungen. Bei langen Auswaschzeiten sind solche Messungen entweder sehr zeitaufwändig oder man erhält einen Analysenfehler aufgrund von Material, das sich noch von vorherigen Schüssen in der Kammer befindet.

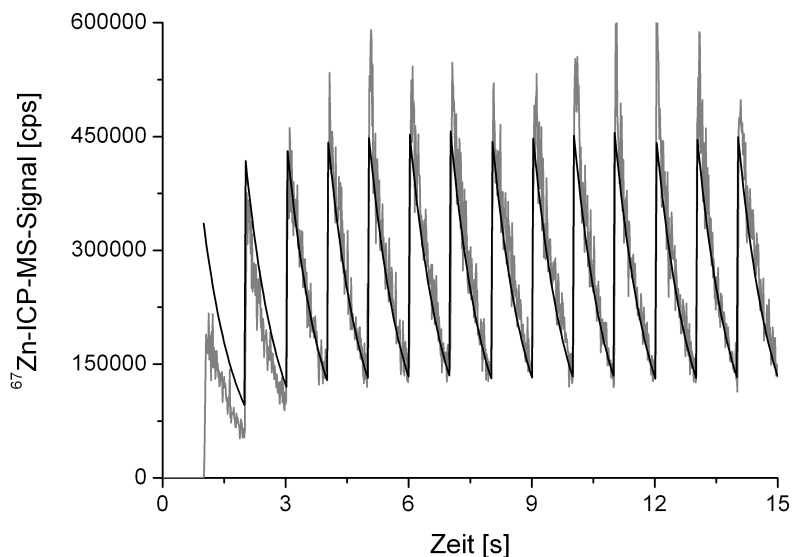


Abbildung 3.11: ^{67}Zn -Signal bei 1 Hz Repetitionsrate für zylindrische Abtragskammer mit Düse am Einlass, grau: gemessenes Signal; schwarz: gerechnete Kurve

3.4.1 Ergebnisse

In Abb. 3.11 ist ein zeitabhängiges Signal für die zylindrische Kammer mit Düse am Einlass (ZKDE) für eine Repetitionsrate von 1 Hz gezeigt. Als Transportgas wurde hierbei Helium benutzt. Jede Sekunde ist ein steiler Anstieg zu erkennen, mit anschließendem exponentiellem Abfall. Die glatte, durchgezogene Linie zeigt die theoretische Kurve entsprechend der Gl. 2.115. Die Zeit t_1 wurde entsprechend der Repetitionsrate auf 1 s gesetzt. Die Konstante τ wurde aus einer exponentiellen Ausgleichsrechnung aus dem abfallenden Signal nach Beendigung des Abtrags bestimmt und durch Variation des Vorfaktors wurde die theoretische Kurve an den experimentellen Verlauf angepasst. Die Abklingzeit τ betrug 0,8 s, wodurch mithilfe von Gl. 2.110 das effektive Volumen zu $17,2 \text{ cm}^3$ bestimmt wurde. Das Kammervolumen betrug 15 cm^3 , stellt also den dominanten Teil am effektiven Volumen dar. Die Transportstrecke trägt auch zum effektiven Volumen bei, sodass auch ein größeres Volumen als das der Kammer zu erwarten war. Beim Vergleich von berechneter und gemessener Kurve ergab sich insgesamt eine gute Übereinstimmung, wobei jedoch für die ersten beiden Schüsse eine erhebliche Abweichung auftrat. Die theoretische Kurve war höher als die experimentelle. Bei der Herleitung von Gl. 2.115 wurde vorausgesetzt, dass immer die gleiche Menge pro Schuss abgetragen wird. Dies ist aber für die ersten beiden Laserschüsse nicht der Fall (vgl. Abb. 3.8), wodurch sich die gefundene Abweichung ergab. Die Rechnung für die theoretische Kurve galt für einen „idealen Rührkessel“, s. Kap 2.7.5. Aus der guten Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Kurven lässt sich schließen, dass die Kammer mit Düse am Einlass als nahezu „idealer Rührkessel“ wirkte.

In Abb. 3.12 sind die Signale für alle verwendeten Kammerkonfigurationen zusammengefasst. Zu erkennen ist, dass alle Signale sehr hoch und kurz im Vergleich zur zylindrischen Kammer mit Düse am Einlass erscheinen (man beachte, dass für letztere eine kleinere Skala verwandt wurde, da sonst das Signal schlecht zu erkennen wäre).

Bei der zylindrischen Kammer mit Düse am Einlass (ZKDE) wurde das gesamte Kammer-volumen mit Partikeln ausgefüllt. Für die zylindrische Kammer, in den Konfigurationen mit Düse am Auslass (ZKDA) und ohne Verwendung einer Düse (ZKOD) kann dies aufgrund des großen Unterschieds im Auswaschverhalten so nicht gelten. Der Großteil der Partikel muss sich dort in einem wesentlich kleineren Volumen befunden haben. Dies lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass sich die Partikel in einer Wolke befinden und als solche weitertransportiert werden. Einlass und Auslass der Kammer lagen sich gegenüber, sodass die Wolke direkt hinaus transportiert werden konnte. Zu erwarten wäre hierbei, dass ein Teil des Materials aber in der Kammer verbliebe und dann relativ lange zum Abtransport benötigte. In [Koch07] wurde kürzlich eine solche Partikelwolke durch Laserstreuung sichtbar gemacht.

In Abb. 3.13 ist das Zeitverhalten für Einzelschüsse der verschiedenen Konfigurationen gezeigt. Für die zylindrische Kammer mit Düse am Auslass (ZKDA) und ohne Düse (ZKOD) fiel das Signal zunächst sehr schnell ab – schneller als bei der Kammer mit Probenahmerrohr: die Halbwertszeiten betragen

- 66 ms für die zylindrische Kammer ohne Düse (ZKOD),
- 505 ms für die zylindrische Kammer mit Düse am Einlass (ZKDE),
- 60 ms für die zylindrische Kammer mit Düse am Auslass (ZKDA) und
- 109 ms für die Kammer mit Probenahmerrohr.

Bei der zylindrischen Kammer ist für alle drei Konfigurationen zu erkennen, dass das Signal relativ lange benötigte, um abzuklingen (s. Vergrößerung in Abb. 3.13). Bei der Kammer mit Probenahmerrohr hingegen war die benötigte Abklingzeit deutlich kürzer. Die höhere Halbwertszeit für die Kammer mit Probenahmerrohr entstammt einer Doppelstruktur im Signal. Die Herkunft der Doppelstruktur wurde durch Computersimulationen genauer untersucht, siehe dazu Kap. 5.

Für Argon wurden die gleichen Messungen durchgeführt, jedoch ohne die Konfiguration ZKDA, bei der sich die Düse am Auslass der zylindrischen Kammer befand. Die Ergebnisse sind prinzipiell die gleichen wie für die Messungen mit Helium. Allerdings war für die zylindrische Kammer ohne Düse (ZKOD) nur ein kleiner Volumenstrombereich möglich, bei dem klar erkennbare, hohe Signale zu finden waren. Bei 300 mL/min waren sie zu erkennen, aber bei bereits weniger als 500 mL/min waren sie verschwunden und es war nur noch ein flaches, scheinbar verrauschtes Signal zu erhalten, welches von unregelmäßig ankommenden Partikeln herrührte. Die Strömungsverhältnisse in der Kammer scheinen

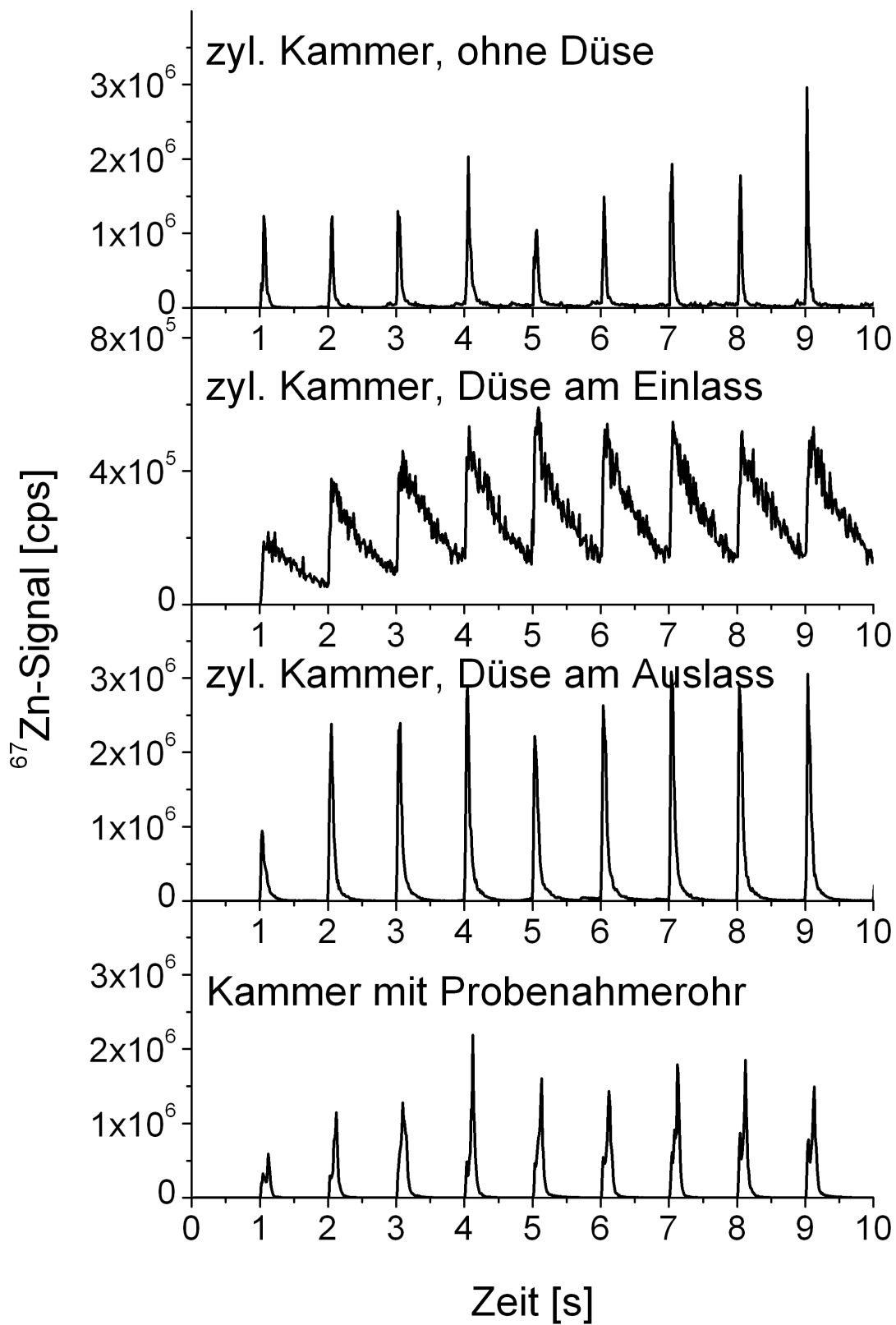


Abbildung 3.12: ^{67}Zn -Signale bei 1 Hz Repetitionsrate für verschiedene Abtragskammern für Abtrag in Helium

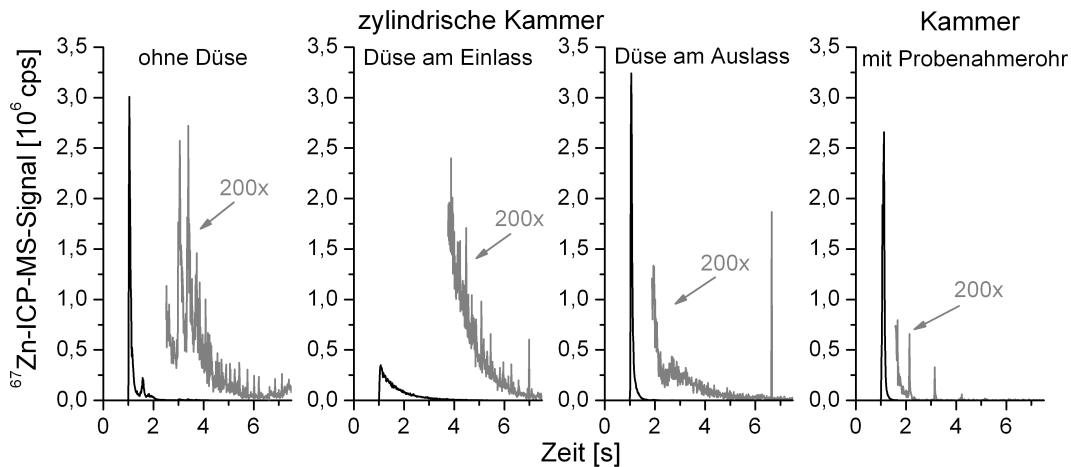


Abbildung 3.13: Signale von Einzelschüssen für die verschiedenen Kammerkonfigurationen. Die grauen Kurven sind 200-fache Vergrößerungen des abfallenden Teils der Signale.

sich also in diesem Volumenstrombereich (zwischen 0,3 L/min und 0,5 L/min) zu ändern.

Fazit:

Für Helium kann notfalls bei dem Wunsch nach kurzen Signalen die zylindrische Kammer in den Konfigurationen ZKOD und ZKDA verwandt werden. Zumindest ist sie in diesen Konfigurationen wesentlich besser geeignet, Signale voneinander zu trennen, als mit einer Düse am Einlass (ZKDE). Für Argon als Transportgas ist davon abzuraten, diese Kammer ohne Düse am Einlass zu verwenden. Die Nutzung ist zwar prinzipiell möglich, aber nur in einem sehr kleinen und niedrigen Volumenstrombereich.

Die zylindrische Kammer mit Düse am Einlass (ZKDE) hat eine sehr lange Auswaschzeit, funktioniert aber gleichermaßen reproduzierbar mit Helium und Argon. Aufgrund der hohen Auswaschzeit ist sie geeignet um Mittelwertanalysen durchzuführen, wo eine Vermischung von Material in Kauf genommen werden kann oder gar erwünscht ist.

Die Kammer mit Probenahmerohr ist sowohl für Helium als auch für Argon geeignet. Sie hat eine sehr kurze Auswaschzeit, was sie besonders für Messungen geeignet macht, wo das Material der einzelnen Schüsse getrennt untersucht wird, z.B. bei der Aufnahme von Tiefenprofilen oder sonstigen Mikrobereichsanalysen.

3.5 Matrixunabhängige Kalibration bei fs-LA-ICP-OES verschiedener fester Proben

Bei einer „matrixunabhängigen“ Kalibration wird eine Kalibrationskurve aufgenommen, bei der die Referenzstandards aus deutlich anderen Materialien bestehen können als die Probe selbst. Dies ist bei beispielsweise ns-Laserabtrag üblicherweise nicht möglich, d.h. dort muss eine Messingprobe gegen verschiedene Messingreferenzproben gemessen werden, Stahl gegen Stahl und ein Glas gegen ähnliche Gläser usw. Dies ist eine erhebliche Einschränkung, da möglicherweise keine ähnlichen Referenzproben zur Verfügung stehen oder überhaupt existieren.

In Kap. 3.1 wurde für eine Glasprobe gezeigt, dass die Zusammensetzung der Partikel insgesamt die Zusammensetzung der Probe widerspiegelte. Das gleiche Ergebnis wurde in [Koch04, Lind04] für Messing gefunden. Zudem war der Großteil der Masse der Partikel, insbesondere auch bei der Glasprobe, im Durchmesserbereich kleiner als etwa 200 nm. Bei solchen Partikeln ist davon auszugehen, dass sie im ICP vollständig atomisiert werden. In Kap. 3.2 wurde festgestellt, dass die Transporteffizienz hoch ist – der gefundene Wert lag bei etwa 76 %, mit einer Tendenz zu höheren Werten.

Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass eine Kalibration ohne matrixangepasste Standards möglich ist. Dies wurde in diesem Kapitel beispielhaft anhand der Zn/Cu-Messung in deutlich unterschiedlichen Materialien (Messing, Aluminium, Glas) überprüft.

3.5.1 Aufbau und Durchführung

Der Aufbau war grundsätzlich der gleiche, wie in Kap. 3.3.1, allerdings wurde optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES-System, s. Tab. A.1 in Anhang A) anstatt Massenspektrometrie benutzt. Der fs-Laser wurde bei einer Repetitionsrate von 10 Hz betrieben und der Strahl mit einer 10 cm brennweitigen Linse 1 mm in die Probe fokussiert. Als Proben wurden verschiedene Messing-(TD-Reihe), Aluminium- und Glasproben, s. Tab. B.2 in Anhang B, mit unterschiedlichen Zn/Cu-Verhältnissen und Konzentrationen verwandt. Der Fluss durch die zylindrische Kammer betrug 0,8 L/min Helium. Hinter der Kammer wurden noch 0,12 L/min Argon über ein Y-Stück zugeführt. Der Schlauch zum ICP hatte eine Länge von 35 cm bei einem Innendurchmesser von 4 mm. Das ICP wurde bei einer Leistung von 1350 W und einem Hilfsgasfluss von 1,5 L/min betrieben. Das abgebildete Plasmavolumen war laut Hersteller etwa 1 mm² (Querschnitt) mal 10 mm (Tiefe). Als Linien wurden die Ionenlinien für Zink 202 nm und für Kupfer 224 nm benutzt, um eventuelle Selbstabsorptionseffekte bei hoher Konzentration zu vermeiden. Zur Auswertung wurden 30 s des jeweiligen Zn- bzw. Cu-Signals integriert. Aus den Ergebnissen wurden dann die entsprechenden Verhältnisse berechnet.

3.5.2 Ergebnisse

In Abb. 3.14 sind die Kalibrationskurven für Fluenzen zwischen $0,8 \text{ J/cm}^2$ und 11 J/cm^2 aufgetragen. Zu erkennen ist, dass bei niedrigen Fluenzen starke Abweichungen von der Ausgleichsgeraden auftraten. Bei höherer Fluenz – ab ca. 5 J/cm^2 – lagen die gemessenen Elementverhältnisse auf einer Geraden. In Abb. 3.15 ist dies deutlicher zu erkennen.

Die benutzten Materialien decken einen weiten Bereich physikalischer Eigenschaften von Proben für den Laserabtrag ab. Messing ist ein kritisches Material hinsichtlich fraktionierter Verdampfung aufgrund des großen Unterschieds der Siedetemperaturen der Hauptkomponenten Zink und Kupfer. Aluminium hat einen niedrigen Schmelz-, aber einen hohen Siedepunkt und zudem eine hohe Verdampfungsenthalpie [CRC95]. Die Gläser haben eine amorphe Struktur und sind im Gegensatz zu den bisher genannten Proben Nichtleiter. Zudem sind sie sowohl chemisch, als auch thermisch widerstandsfähig.

Dass die Signale trotz dieser deutlich unterschiedlichen Materialien auf einer Geraden liegen bedeutet, dass prinzipiell matrixunabhängige Kalibrationen bei einer Benutzung eines fs-Lasers möglich sind. Allerdings ist darauf zu achten, dass eine genügend hohe Fluenz eingestellt wird.

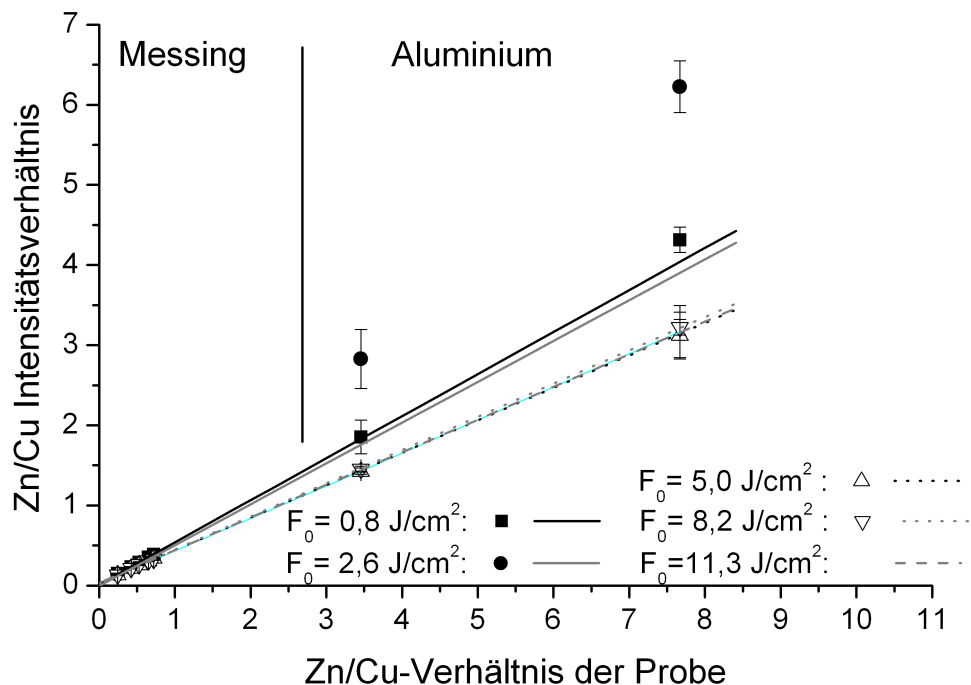


Abbildung 3.14: ICP-OES-Kalibrationskurven für Messing und Aluminium für verschiedene Fluenzen – die Symbole zeigen die Datenpunkte, die Linien sind lineare Anpassungen

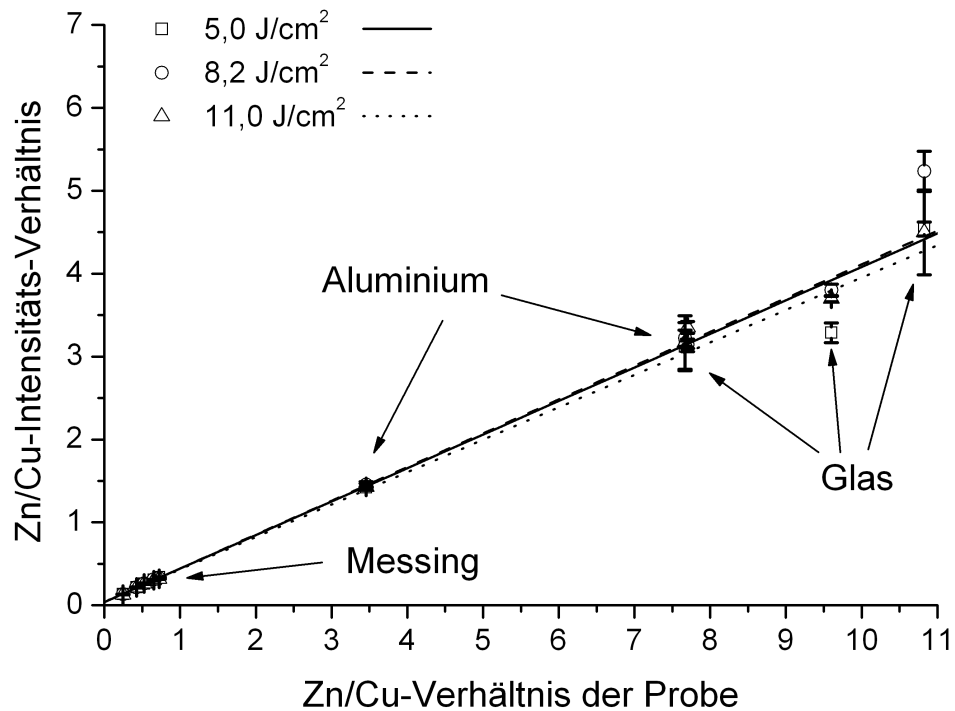


Abbildung 3.15: ICP-OES-Kalibrationskurven für Messing, Aluminium und Gläser für höhere Fluenzen

Diese Ergebnisse konnten auch mit fs-LA-ICP-MS-Messungen bestätigt werden, siehe [Bian05a, Bian06]. Jedoch war insbesondere bei transparenten Gläsern darauf zu achten, dass eine genügend hohe Laserfluenz benutzt wurde. Bei niedrigen Fluenzen war eine starke Abweichung von der Kalibrationsgeraden gefunden worden. Mit steigender Fluenz glich sich der Wert asymptotisch der Geraden an. Ähnliche Ergebnisse ergaben sich auch in [Koch06], wo die Fraktionierung für verschiedene Elemente eines Standardglases untersucht wurde. Auch dort glichen sich die gemessenen Elementverhältnisse mit steigender Fluenz den zertifizierten Werten an.

Mithilfe von matrixunabhängigen Kalibrationen können Messungen auf Proben ausgeweitet werden, für die keine Standards vorhanden oder verfügbar sind. Zudem müssen nicht für jede einzelne Probensorte eigene Standards angeschafft werden.

In der vorliegenden und den genannten Arbeiten sind bisher nur Haupt- und Nebenbestandteile und der nahe Spurenbereich für matrixunabhängige Kalibrationen herangezogen worden. Arbeiten, die den extremen Spurenbereich einschließen, stehen noch aus.

Kapitel 4

Experimenteller Teil 2 – Orthogonaler Doppelpulsabtrag mit Nanosekunden-Lasern

4.1 Partikelverteilungen unter Variation der Vorpulsenergie und des Pulsabstandes

Nanosekunden-Laser sind noch immer wesentlich kostengünstiger und robuster als Femtosekunden-Laser. Daher sind Verbesserungen der Nutzbarkeit von ns-Lasern für analytische Zwecke wünschenswert.

Unter Benutzung von ns-Laserdoppelpulsen konnten bei der Spektroskopie laserinduzierter Plasmen (LIBS, laser induced breakdown spectroscopy) höhere Intensitäten der Analytlinien als beim Abtrag mit Einzelpulsen erzielt werden. Die Benutzung von Laserdoppelpulsen wurde erstmals in [Uebb91] präsentiert. Dort wurde zunächst Material von einer Probe abgetragen und dieses dann mit einem zum Abtragsstrahl senkrechten Strahl nachgeheizt. Im Jahr 2000 wurde gefunden [Stra00], dass sich das Emissionssignal der Analytlinien stärker erhöhen lässt, wenn der zum Abtragsstrahl senkrechte Laserpuls *vor* dem Abtrag eingesetzt wird anstatt zur Nachheizung. Dieses Ergebnis wurde seitdem in einer Reihe von Arbeiten bestätigt, s. z.B. [Gaut05, Noll04, Scad06].

Mit der Untersuchung von Partikelverteilungen als zusätzlicher Methode kann ein genauerer Einblick gewonnen werden, wodurch die Erhöhung des LIBS-Signals zustande kommt. Einerseits kann überprüft werden, ob die abgetragene Masse unter Benutzung eines Vorpulses ansteigt, was bisher nur indirekt durch Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Kratern gezeigt wurde [Stra00]. Andererseits kann die Größenverteilung der Partikel Hinweise auf die Anregbarkeit der Elemente im LIBS-Plasma bieten. Außerdem kann mit Hilfe der Partikelverteilungen untersucht werden, ob matrixunabhängige Messungen möglich sein könnten. Dabei ist insbesondere die Zusammensetzung und für

ICP-Messungen zudem die Transportierbarkeit der Partikel von Bedeutung.

4.1.1 Aufbau und Durchführung

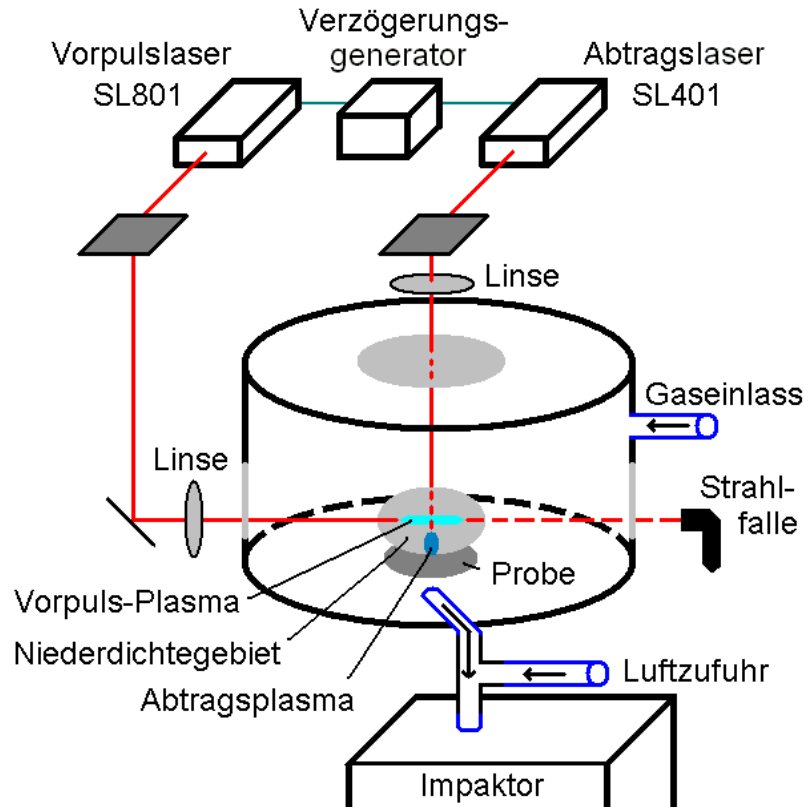


Abbildung 4.1: Aufbau zur Sammlung von Partikeln bei Abtrag mit orthogonalem Doppelpuls

Der Aufbau für die Aufnahme der Partikelverteilungen ist schematisch in Abb. 4.1 gezeigt. Beide Laser hatten eine Pulslänge von ca. 8 ns und eine Wellenlänge von 1064 nm. Mit dem einen Laser („SL801“, siehe Tab. A.1 in Anhang A) wurde 2,5 mm oberhalb der Probe ein Durchbruch im Gas erzeugt. Einige Mikrosekunden später wurde mit dem anderen Laser („SL401“, siehe Tab. A.1 in Anhang A) Material von der Probe abgetragen. Der Strahl des Lasers „SL801“ wurde zunächst mit einem Galilei-Teleskop (Brennweiten $f_1=-5$ cm und $f_2=16$ cm) um etwa einen Faktor drei aufgeweitet und danach mit einer weiteren Linse (Brennweite $f_3=6,15$ cm) ins Gas fokussiert. Mit der Aufweitung wurde zum einen die Gefahr einer Beschädigung der nachfolgenden optischen Bauteile reduziert und zum anderen wird der Fokus kleiner (kleinerer Fokusbereich und kürzere Rayleigh-Länge, vgl. Kap. 2.1), was einen Durchbruch im Gas erleichtert. Der Laser „SL401“ wurde mit einer Linse (Brennweite $f_4=10$ cm) 1,5 mm in die Probe fokussiert, wodurch sich ein Strahldurchmesser von 75 μ m an der Probenoberfläche ergab. Mit der benutzten Abtragspulsenergie von 10 mJ ergab sich damit eine Mittendichte von 460 J/cm².

Als Probe wurde das Messing TD06 (s. Tab. B.2 in Anhang B) verwendet. Vor dem Abtrag wurde die Probe mit Schleifpapier und Diamantsuspensionen poliert. Der Abtrag fand in einer zylindrischen Abtragskammer mit Seitenfenstern (siehe Tab. A.1 in Anhang A) statt, welche mit einem Gasstrom von 0,5 L/min Argon durchspült wurde. Die beim Abtrag gebildeten Partikel wurden mit dem Gasstrom, über einen Schlauch (Innendurchmesser 4 mm, Länge 50 cm), in den Impaktor (siehe Tab. A.1 in Anhang A) geleitet und dort der Größe nach getrennt und gesammelt. Vor dem Impaktor wurde ein Luftzugang eingerichtet, um den nötigen Gasstrom (10 L/min) für den Impaktor zu gewährleisten. Nach dem Abtrag wurden die Partikel der einzelnen Größenbereiche mit Salpetersäure gelöst und nach Zugabe einer Selen-Standardlösung mittels TXRF gemessen.

Die beiden Laser wurden über einen Verzögerungsgenerator (DG535, siehe Tab. A.1 in Anhang A) geschaltet. Dabei wurden sowohl Blitzlampe, als auch Güteschaltung der beiden Laser gesteuert. Der zeitliche Abstand der beiden Laserpulse ergab sich aus einer versetzten Ansteuerung der beiden Laser. Mit einer genügend schnellen Photodiode wurde der Pulsabstand mittels eines Oszilloskops (Tektronics, siehe Tab. A.1 in Anhang A) kontrolliert.

Bei den Messungen unter Variation der Vorpulsenergie betrug die Verzögerung der beiden Laserpulse zueinander 20 μ s. Die Vorpulsenergie wurde auf Werte zwischen 0 mJ (ohne Vorpuls) und 91 mJ (Maximum) gesetzt.

Bei den Messungen unter Variation des Pulsabstandes wurden mit dem Verzögerungsgenerator Pulsabstände zwischen 2 μ s und 60 μ s eingestellt. Die Pulsenergie des VorpulsLasers wurde auf 91 mJ gesetzt.

4.1.2 Partikelverteilungen beim Doppelpulsabtrag unter Variation der Vorpulsenergie

Eine Massenverteilung in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser ohne Vorpuls ist in Abb. 4.2 gezeigt. Die Massenverteilungen mit Vorpuls sind in Abb. 4.3 dargestellt. Die gefundenen Massen für Kupfer und Zink wurden hierbei addiert. Die Verteilungen mit Vorpuls sehen qualitativ sehr ähnlich aus. Das Maximum der Masse lag in allen Fällen bei etwa 5 nm. Der Anteil an der Gesamtmasse für Partikel größer als 200 nm lag für die höheren Vorpulsenergien bei etwa 10 %, was ein sehr geringer Anteil im Vergleich zum Abtrag ohne Vorpuls ist, wo der Anteil bei über 60 % lag, s.a. Tab. 4.1.

Die gesammelte Gesamtmasse stieg offenbar, wie an den Abbn. 4.2 und 4.3 zu erkennen, mit zunehmender Vorpulsenergie an. Man beachte hierbei, dass für die Messung ohne Vorpuls eine andere Skala verwendet wurde als für die Messungen mit Vorpuls. Zur besseren Übersicht wurde in Abb. 4.4 die insgesamt gesammelte Masse gegen die Vorpulsenergie aufgetragen. Der Effekt, dass die abgetragene Masse mit zunehmender Vorpulsenergie anstieg, ist folgendermaßen erklärbar:

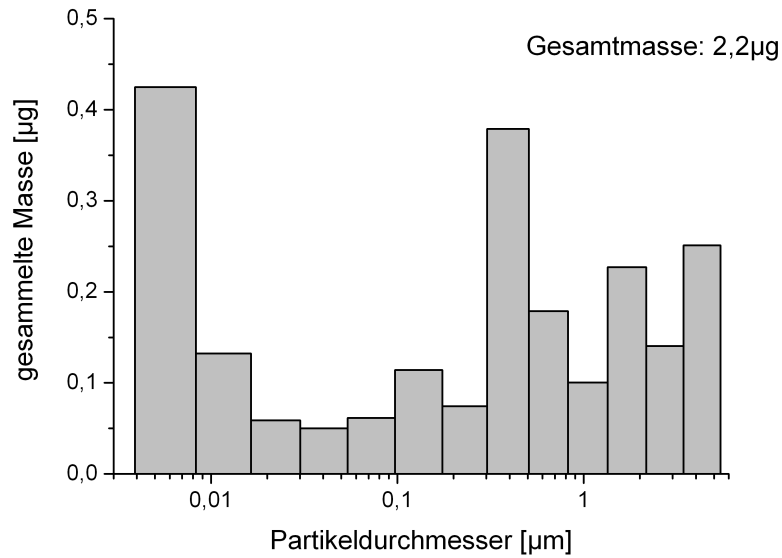


Abbildung 4.2: Massenverteilung für Abtrag ohne Vorpuls

Tabelle 4.1: Massenanteile für verschiedene Größenbereiche beim orthogonalen Doppelpulsabtrag

Vorpulsenergie [mJ]	Massenanteil für Partikel < 30 nm [%]	Massenanteil für Partikel > 200 nm [%]
0	28,1	61,6
22	70,9	20,0
30	76,9	15,0
43	83,3	9,9
59	82,4	9,1
77	85,3	8,2
91	83,7	9,1

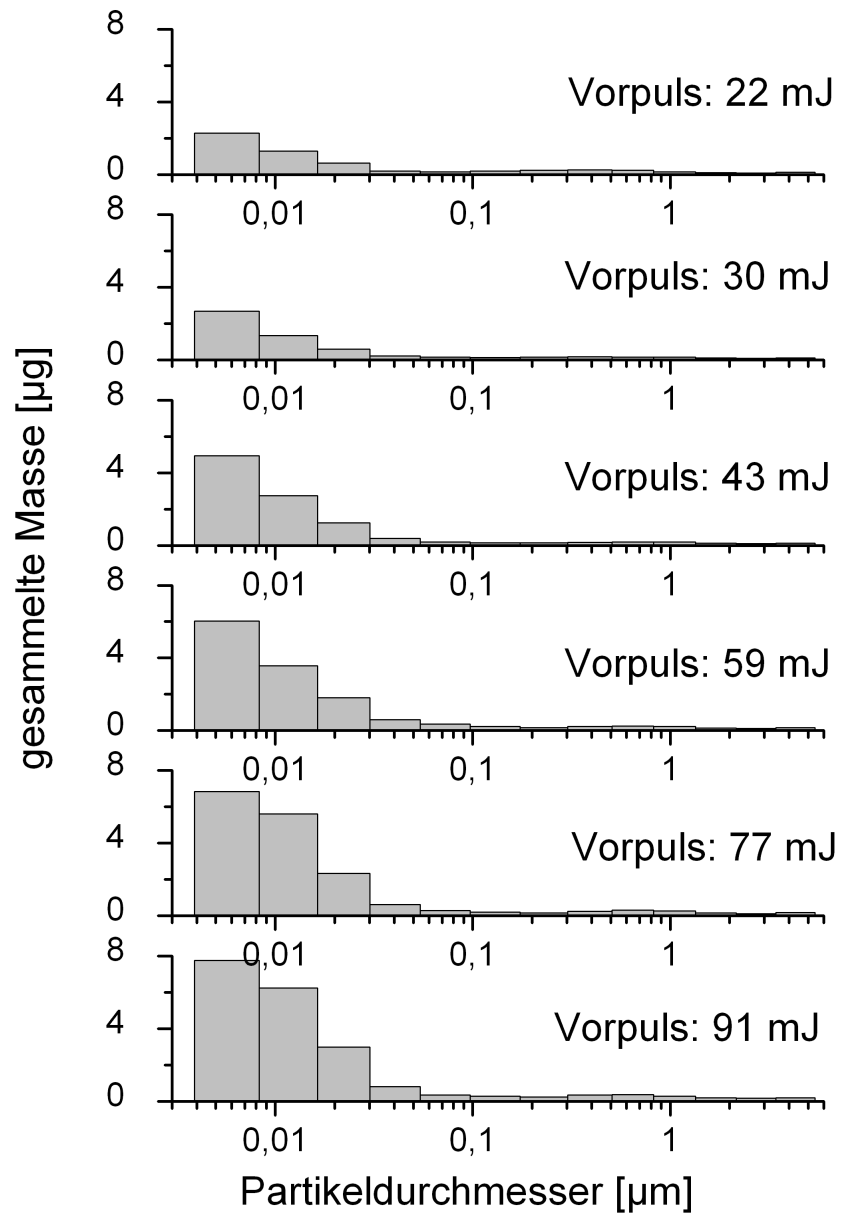


Abbildung 4.3: Massenverteilung bzgl. des Partikeldurchmessers für verschiedene Vorpulsenergien

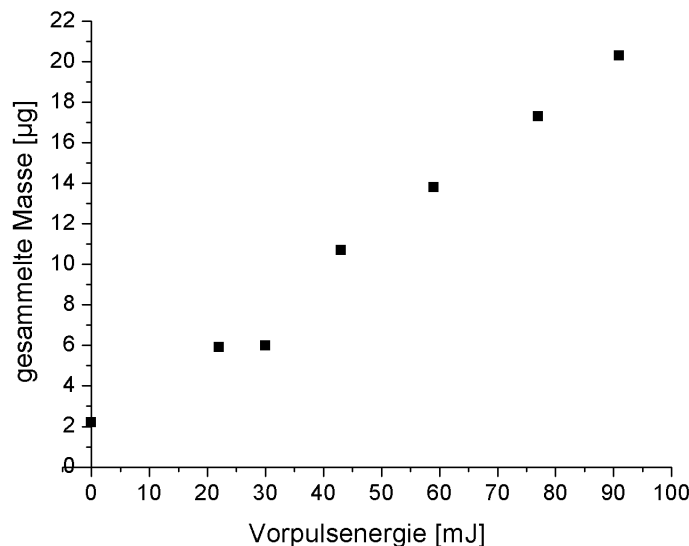


Abbildung 4.4: Insgesamt gesammelte Masse aufgetragen gegen die Vorpulsenergie

Durch den Vorpuls wird in das Gas oberhalb der Probe Energie eingekoppelt, wodurch es sich aufheizt und explosionsartig ausbreitet. An der Grenze zum bisher ruhenden Gas bildet sich eine Stoßwelle aus. Im inneren Bereich entsteht dabei ein Gebiet niedrigerer Gasteilchendichte. Nach einer gewissen Zeit erreicht die Stoßwelle die Probe und wird dort reflektiert, sodass sich nun direkt an der Probe ein Gebiet niedriger Teilchendichte befindet. Beim Abtrag wird ein Teil der Laserstrahlung vor Erreichen der Probe abgeschirmt. Unter der Annahme, dass die inverse Bremsstrahlung der maßgebliche Abschirmungsmechanismus ist (s. Kap. 2.2.3, Gl. 2.21), so sind die Ladungsträgerdichten entscheidende Größen. Es sind hohe Ladungsträgerdichten ($\gtrsim 10^{25} \text{ m}^{-3}$) notwendig, damit es zu einer merklichen Abschirmung kommt. Solche Dichten entsprechen in etwa einem einfach-ionisierten Gas unter atmosphärischen Bedingungen. Ist die Gasteilchendichte über der Probe geringer, so ist auch zu erwarten, dass auch die Ladungsträgerdichte beim Abtrag geringer sein wird und somit auch die Abschirmung. Je größer die durch den Vorpuls in das Gas eingekoppelte Energie ist, desto geringer wird die Gasdichte und damit auch die Ladungsträgerdichte. Die Abschirmung wird also mit zunehmender Vorpulsenergie schwächer. Dadurch wird mehr Energie in die Probe eingekoppelt und die abgetragene Masse steigt an.

Die niedrigere Gasteilchendichte hat als weiteren Effekt, dass das abgetragene Material weniger stark zurückgehalten wird, da weniger Stöße zwischen Gas und abgetragenen Material stattfinden als unter atmosphärischen Bedingungen. Das abgetragene Material breitet sich also in ein größeres Volumen aus. Die Partikel wachsen somit weniger gut und es ergeben sich folglich kleinere Partikel.

4.1.3 Zusammensetzungsverteilungen

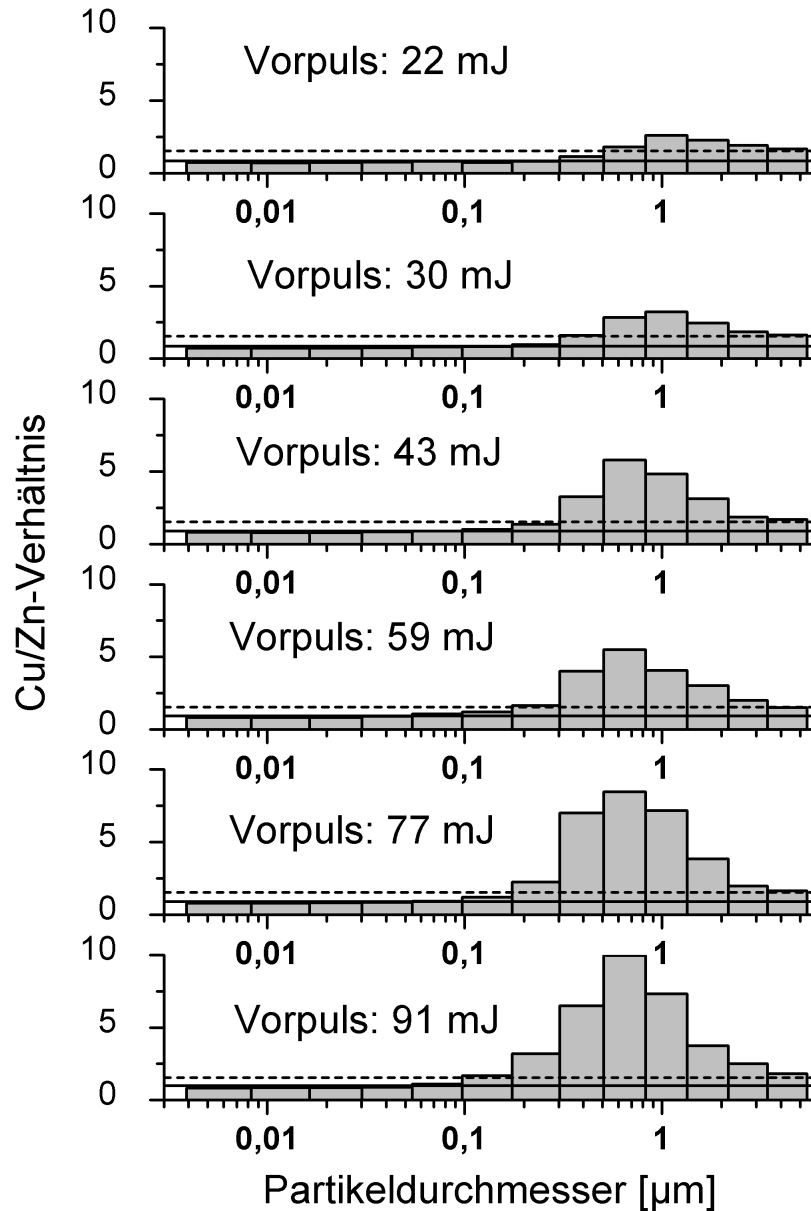


Abbildung 4.5: Zusammensetzungsverteilungen für verschiedene Vorpulsenergien

In Abb. 4.5 sind die Zusammensetzungsverteilungen gegen den Partikeldurchmesser für die verschiedenen Vorpulsenergien aufgetragen. Die gestrichelte Linie stellt das Cu/Zn-Verhältnis der Probe dar, die durchgezogene Linie die gemessene Gesamtzusammensetzung der Partikel. Es ist erkennbar, dass kleine Partikel eine Zinkanreicherung bzgl. der Probenzusammensetzung hatten, wohingegen große Partikel einen Kupferüberschuss be-

saßen.

Die Gesamtzusammensetzung der Partikel ist in Abb. 4.6 gezeigt. Ohne Vorpuls wurde ein Wert für das Cu/Zn-Verhältnis von 0,45 gemessen. Mit Vorpuls lag der Wert zwischen 0,84 und 0,98. Dies stellt eine starke Abweichung zu der Zusammensetzung der Probe dar, die ein Cu/Zn-Verhältnis von 1,54 hatte. Die beim Abtrag entstandenen Krater hatten

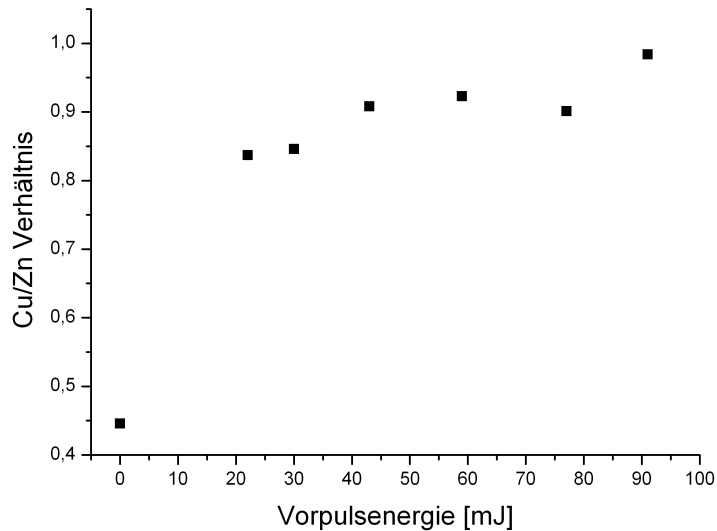


Abbildung 4.6: Gesamtzusammensetzung der Partikel für verschiedene Vorpulsenergien; Probenzusammensetzung: Cu/Zn=1,54

hohe Aufwürfe als Kraterränder. Diese entstanden aus flüssigem Material, das am Rand des Kraters als Aufwurf erstarrte. Für die Messung mit der Vorpulsenergie von 91 mJ wurden die Kraterränder unter einem Mikroskop mit einem Skalpell abgeschnitten. Die Kraterränder wurden aufgefangen, gelöst und mittels TXRF untersucht. Die Masse der Kraterränder betrug 30,6 µg und hatte ein Cu/Zn-Verhältnis von 1,94. Das dort gefundene Verhältnis war also deutlich höher als das der Probe. Zusammen mit den Partikeln (20,3 µg, Cu/Zn=0,98) ergab sich ein resultierendes Cu/Zn-Verhältnis von 1,46. Man beachte dabei das Verhältnis über

$$\text{Cu/Zn} = \frac{M_{CuP} + M_{CuK}}{M_{ZnP} + M_{ZnK}} \quad (4.1)$$

auszurechnen, wobei M die jeweilige Masse des Elementes (Cu , Zn) in den Partikeln (P) bzw. im Kraterrand (K) darstellt. Dieser Wert ist schon deutlich näher am tatsächlichen Wert von 1,54, wobei noch zu beachten ist, dass sich auch im Krater noch ehemals geschmolzenes Material befand. Dieses sollte auch Kupferangereichert gewesen sein, konnte aber nicht gemessen werden. Die starke Abweichung der Gesamtzusammensetzung der

Partikel von der Probenzusammensetzung bedeutet, dass für Analysen von unbekanntem Proben zwingend Referenzmaterialien notwendig sind, die der Probe ähnlich sind.

4.1.4 Partikelverteilungen beim Doppelpulsabtrag unter Variation des Pulsabstandes

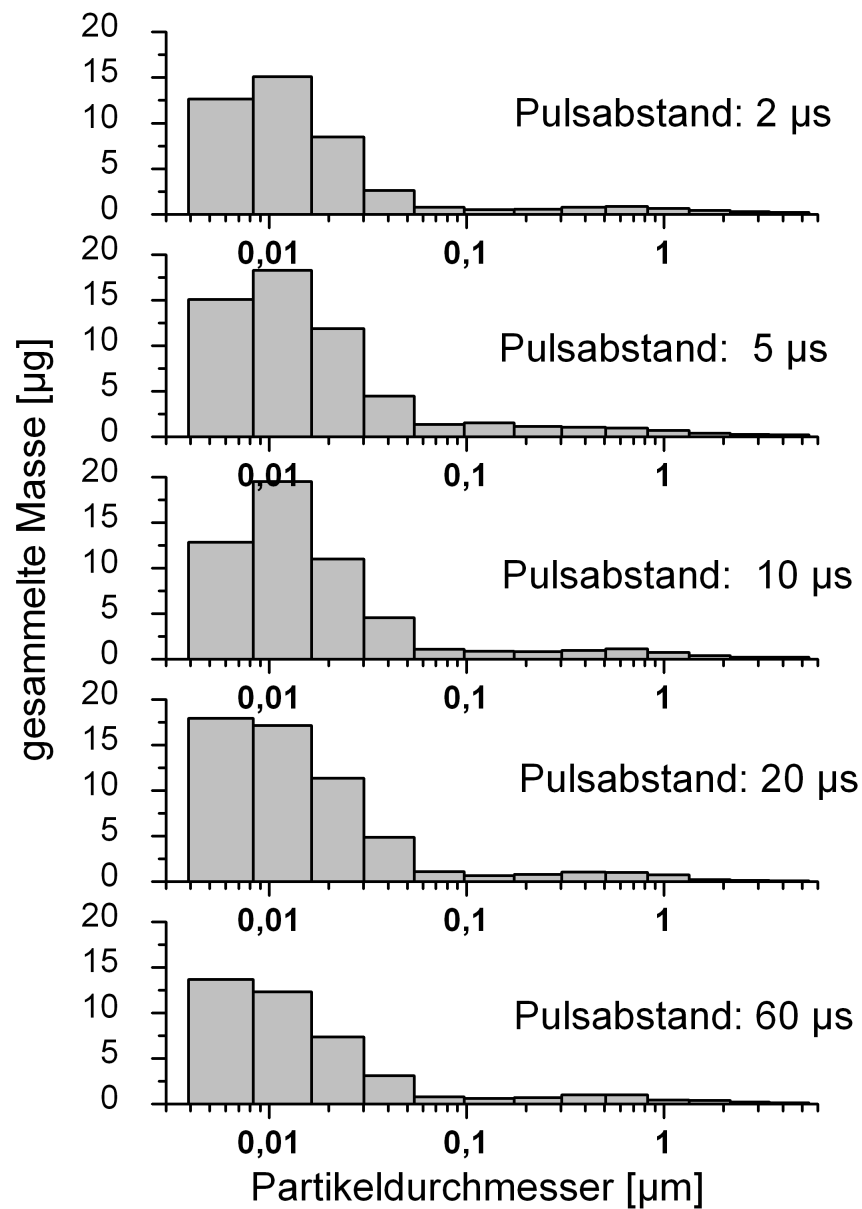


Abbildung 4.7: Massenverteilungen unter Variation des Pulsabstandes der Laser – Pulsabstände: 2, 5, 10, 20 und 60 µs. Vorpulsenergie: 91 mJ, Abtragsenergie: 10 mJ

Die Partikelverteilungen unter Variation des Pulsabstandes sind in Abb. 4.7 gezeigt. In allen Fällen wurden feine Partikelverteilungen gefunden. Das Massenmaximum lag für die Pulsabstände 2 bis 10 μs um 10 nm, für höhere Pulsabstände lag es um etwa 5 nm. Die gesammelte Masse war für die Messungen bei 5 bis 20 μs im Rahmen des Fehlers gleich, für den kurzen und den langen Abstand lag die gesammelte Masse etwa 25 % darunter. Die Gesamtzusammensetzung war für die verschiedenen Pulsabstände gleich. Die Einstellung des Pulsabstandes stellt im untersuchten Bereich also keinen sehr kritischen Parameter für die Elementanalyse dar.

4.1.5 Folgerungen

Auf die Erhöhung des LIBS Signals unter der Benutzung eines orthogonalen Vorpulses haben zwei Effekte einen Einfluss. Einerseits führt die Erhöhung der abgetragenen Masse sicherlich zu einer Erhöhung des Signals. Andererseits deuten die im Vergleich zum Einzelpulsabtrag wesentlich kleineren Partikel auf eine leichtere Atomisierung im LIBS Plasma während des Abtrags hin, wodurch sich eine Signalerhöhung ergibt. Aufgrund der niedrigeren Gasteilchendichte über der Probe ist der Abtrag mit orthogonalem Doppelpuls vergleichbar mit Messungen unter Niederdruckbedingungen. Solche Messungen wurden in [Leis89] publiziert. Dort wurde gefunden, dass sich ein optimales LIBS-Signal unter Argon bei einem Druck von 140 hPa ergibt. Einerseits ist die Abschirmung durch das Plasma über der Probe gering, was zu einem erhöhten Abtrag führt, andererseits entsteht immer noch ein Argonplasma, wodurch wiederum eine bessere Atomisierung und eine Signalerhöhung folgt [Zhao92].

Mit dem Doppelpulsabtrag mit orthogonalem Vorpuls werden Niederdruckbedingungen erzeugt bzw. simuliert. Dies hat den Vorteil, dass der apparative Aufwand geringer ist als bei der Verwendung von Niederdruck. Gegebenenfalls können so auch Proben effizient untersucht werden, die unter Niederdruckbedingungen nicht stabil sind.

Die Zusammensetzung der Partikel wich stark von der der Probe ab. Wie beim Abtrag mit ns-Einzelpulsen sind also auch beim ns-Doppelpulsabtrag matrixangepasste Kalibrationen zwingend notwendig, um die Zusammensetzung einer Probe zu bestimmen.

Die Partikel sind relativ schlecht zum Transport geeignet, da ein großer Anteil im Größenbereich $\lesssim 10$ nm liegt. Aufgrund von Diffusion gehen diese leicht verloren, s. Kap. 2.7.3.

4.2 Zeitaufgelöste Messung des ICP-OES Signals beim Doppelpulsabtrag

Die Verwendung eines orthogonalen Vorpulses führte wie in Kap. 4.1 gezeigt, zu einer Erhöhung der abgetragenen Masse im Vergleich zum Abtrag ohne Vorpuls. Dies ist prinzipiell auch für Messungen mit einem induktiv gekoppelten Plasma interessant, wenn

matrixangepasste Standards (vgl. Kap. 4.1) zur Verfügung stehen. Daher wurde ein entsprechendes Experiment aufgebaut.

4.2.1 Aufbau und Durchführung

Der Aufbau für den Abtrag war der gleiche, wie in Kap. 4.1, allerdings wurde der Impaktor durch ein induktiv gekoppeltes Plasma ersetzt, s. Abb. 4.8. Die Pulsenergie des Vorpulslasers betrug 91 mJ, die des Abtragslasers 10 mJ. Der Fokus des Abtragslasers lag 1,5 mm in der Probe (Messing TD07, s. Tab. B.2 in Anhang B), was eine Fluenz von 460 J/cm² ergab.

Die Abtragskammer wurde mit einem Gasstrom von 0,3 L/min durchspült, welcher das abgetragene Material über einen 10 cm langen Schlauch zum ICP transportierte.

Die vom ICP emittierte Strahlung wurde in ein Lichtleitfaserbündel fokussiert. Das Faserbündel teilte sich in zwei Teile, wobei die Faserenden zu je einem Monochromator (s. Tab. A.1 in Anhang A) führten. An den Ausgangsspalten der Monochromatoren wurden Photoelektronenvervielfacher angebracht, deren Signale über eine A/D-Wandlerskarte an einen Computer weitergegeben und dort gespeichert wurden. Durch die Benutzung von zwei Detektorsystemen war es möglich, simultan den zeitlichen Verlauf von Signalen für zwei Elemente zu messen.

4.2.2 ICP-OES-Signal

In Abb. 4.9 a, b ist ein Ausschnitt aus einer Messung gezeigt, worauf ein typisches zeitaufgelöstes ICP-OES-Signal für einen Schuss beim Doppelpulsabtrag zu sehen ist. Das ursprüngliche Signal ist für diese Darstellung an der x-Achse gespiegelt und auf die x-Achse als Nulllinie verschoben worden. Die Spiegelung wurde durchgeführt, da die Photoelektronenvervielfacher die Spannung in negative Richtung ausgaben, das Signal aber zur besseren Lesbarkeit in positive Richtung dargestellt werden sollte. Das ICP strahlt beim Betrieb Kontinuumsstrahlung ab, erzeugt also u.a. auch auf der Wellenlänge des Analyten ein Untergrundsignal. Die Intensität dieser Strahlung war bei normalem Betrieb für die einzelnen Wellenlängen zeitlich konstant, sodass dieser Hintergrund vom eigentlichen Signal abgezogen werden konnte.

In Abb. 4.9 a, b sind drei Subsignaltypen erkennbar. Ein (kleines) nach unten laufendes Signal, direkt neben der senkrechten, gestrichelten Linie mit der Beschriftung „Laserpuls“, verschiedene kurze, nach oben laufende Signale (im Folgenden „Peaks“ genannt) und ein breites nach oben laufendes Signal beginnend bei etwa 29,25 s. Der Ursprung der Subsignale wird nachfolgend (s. Kap. 4.2.3) erläutert.

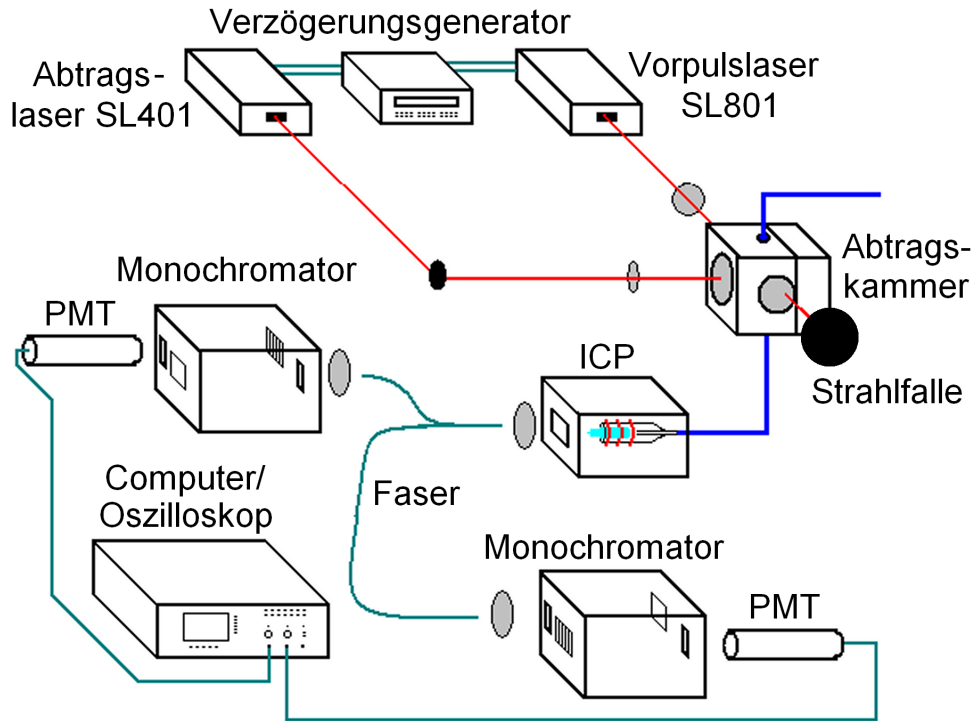


Abbildung 4.8: Aufbau zur Aufnahme von transienten Signalen beim orthogonalen Doppelpulsabtrag

4.2.3 Zuordnung der Subsignale

Nach unten laufendes Subsignal

Die nach unten laufenden Subsignale traten sowohl auf, wenn Doppelpulse benutzt wurden als auch, wenn nur der Vorpuls eingesetzt wurde. Bei alleiniger Benutzung des Abtragspulses konnte kaum ein Effekt gesehen werden. Daraus war eindeutig erkennbar, dass für diesen Effekt kein Zusammenhang mit dem Analyten bestand. Der Effekt wurde auf den verschiedensten Wellenlängen gefunden und mit bloßem Auge war erkennbar, dass das Plasma kurzzeitig dunkler wurde. Die Emission der Kontinuumsstrahlung des Plasmas wurde also reduziert, wodurch am Photoelektronenvervielfacher ein niedrigeres Signal erzeugt wurde.

Unter der oben (s. Kap. 4.2.1) beschriebenen Konfiguration trat das nach unten laufende Signal 1,4 ms nach dem Laserbeschuss auf. Dies entsprach in etwa der Zeit, die Schall in Argon für die Strecke vom Durchbruchsort zum Plasma benötigt. Bei Betrachtung mit einem Oszilloskop war zu erkennen, dass das Signal aus ca. sechs kürzeren und schwächer werdenden Signalen bestand. Diese lagen zeitlich etwa das Doppelte der Schalllaufzeit für eine einfache Strecke „Kammer-Plasma“ auseinander. Dies deutet auf Reflexionen zurückgelaufenen Schalls an der hinteren Kammerwand hin. Bei längeren Schlauchlängen lagen die Signale weiter auseinander.

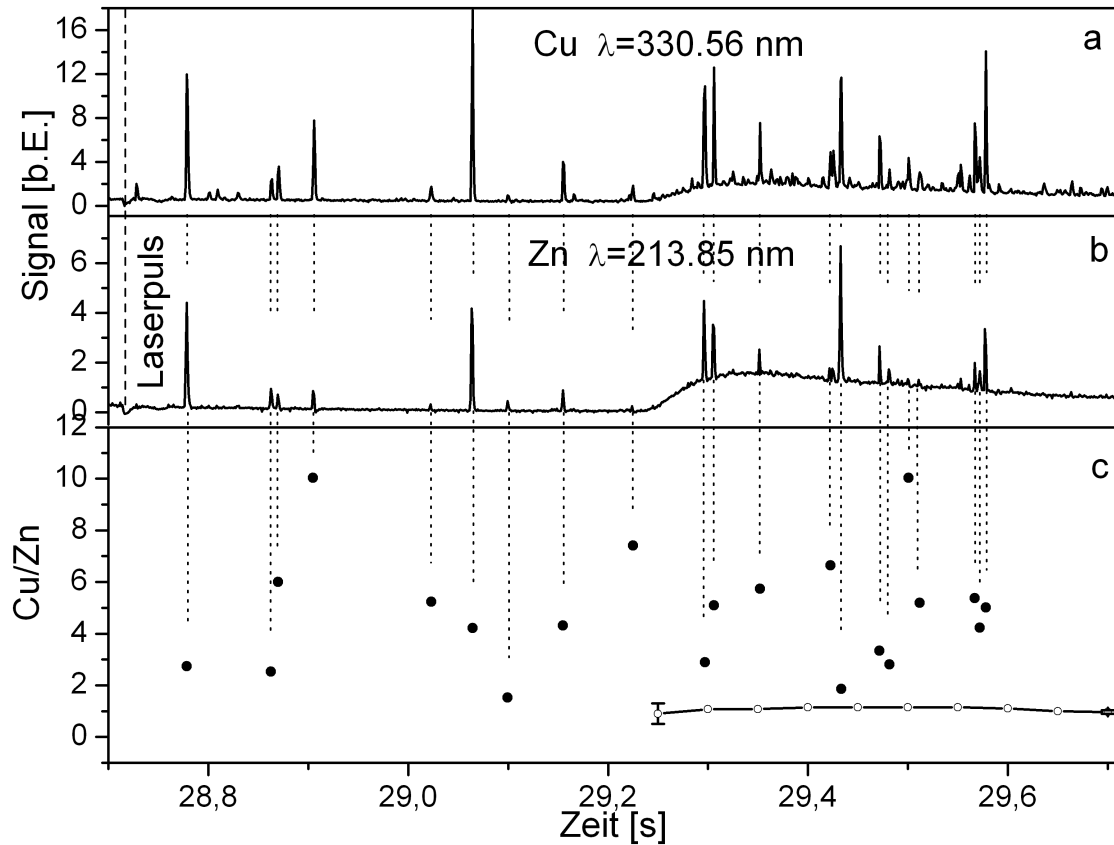


Abbildung 4.9: Transientes Signal für einen Schuss in orthogonaler Doppelpulskonfiguration, für a) die Kupferwellenlänge 330,56 nm, b) die Zinkwellenlänge 213,85 nm; c) zeigt das Cu/Zn-Verhältnis für die Peaks (volle Kreise) und das breite Signal (leere Kreise) – die gepunkteten, senkrechten Linien deuten an, welche Peaks zu welcher Verhältnisbestimmung benutzt wurden.

Zusammenfassend lässt sich also das nach unten laufende Signal durch kurzzeitiges Verlöschen des Plasmas durch die beim Durchbruch des Vorpulslasers entstandene Schallwelle erklären.

Nach oben laufende Subsignale

Die Anwesenheit von Analytatomen im Plasma führt zu einer Erhöhung der Emission von Strahlung auf den Wellenlängen der entsprechenden Elemente. Diese ist proportional zur angeregten Analytmenge. Eine hohe Analytmenge kann entweder durch viele, gleichzeitig ankommende kleine Partikel oder durch einzelne große Partikel erzeugt werden: ein Partikel von 1 μm Durchmesser beispielsweise trägt bei gleicher Dichte die Masse von 1000 Partikeln mit einem Durchmesser von 100 nm.

Durch Vermischung mit dem Gas in der Abtragskammer und der Transportstrecke ist zu erwarten, dass die Partikel zeitlich versetzt ankommen, sodass sich ein „mäßig“ hohes, breites Signal ergibt. Große Partikel fallen dabei auf, da sie kurzzeitig einen hohen Massenanteil in das Plasma einbringen, was ein kurzes, hohes Signal (Peak) ergibt.

Dies führt zu der Vermutung, dass die Peaks durch große Partikel und die breiten Signale durch eine Überlagerung von kleinen Partikeln stammen. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden die hier gefundenen Daten mit den Ergebnissen aus Kap. 4.1 verglichen. In Abb. 4.9 c sind Cu/Zn-Intensitätsverhältnisse für die Peaks (volle Kreise) und für kurze Intervalle des breiten Signals (leere Kreise) gezeigt. Die durchgezogene Linie zwischen den leeren Kreisen wurde nur zur besseren Übersichtlichkeit eingezeichnet. Die senkrechten gepunkteten Linien zeigen an, welche Cu/Zn-Verhältnisse zu welchen Peaks gehören. Die Cu/Zn-Verhältnisse für das breite Signal lagen recht gleichmäßig bei etwa 1. Für die Peaks lagen die Cu/Zn-Verhältnisse zwischen 2 und 12. Aus den Messungen der Partikelverteilungen in Kap. 4.1 konnte die mittlere Zusammensetzung der Partikel kleiner als etwa 300 nm bestimmt werden. Das Cu/Zn-Verhältnis lag für eine Vorpulsenergie von 91 mJ bei etwa 0,9. Größere Partikel hatten grundsätzlich ein höheres Cu/Zn-Verhältnis. Der maximale Wert lag bei etwa 10. Die Cu/Zn-Verhältnisse für Peaks zu breitem Signal sind somit konsistent mit dem Cu/Zn-Verhältnis großer Partikel zu kleinen Partikeln.

Das Integral über die Intensitätssignale ist proportional zur ins ICP eingetragenen Masse. Der Anteil der Peaks am Gesamtintegral über mehrere Schüsse betrug ca. 10%. Auch dies ist konsistent mit den Daten aus Kap. 4.1, siehe Tab. 4.1.

Die Peaks lassen sich also einzelnen großen Partikeln und das breite Signal einer Überlagerung vieler, kleiner Partikel zuordnen. Die emissionsspektroskopische Messung am ICP erlaubt also eine Bestimmung der Elementmassen und der Zusammensetzung von Partikeln. Eine solche Messung ist einfacher und schneller als die oben beschriebene Technik mit einem Impaktor und anschließender TXRF-Messung. Außerdem lässt sie Einzelpartikelmessungen zu. Eine Fortführung dieser Methode auch mit der nachweisstärkeren

Massenspektrometrie wird momentan von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.

4.2.4 Messungen bei einer Repetitionsrate von 1 Hz

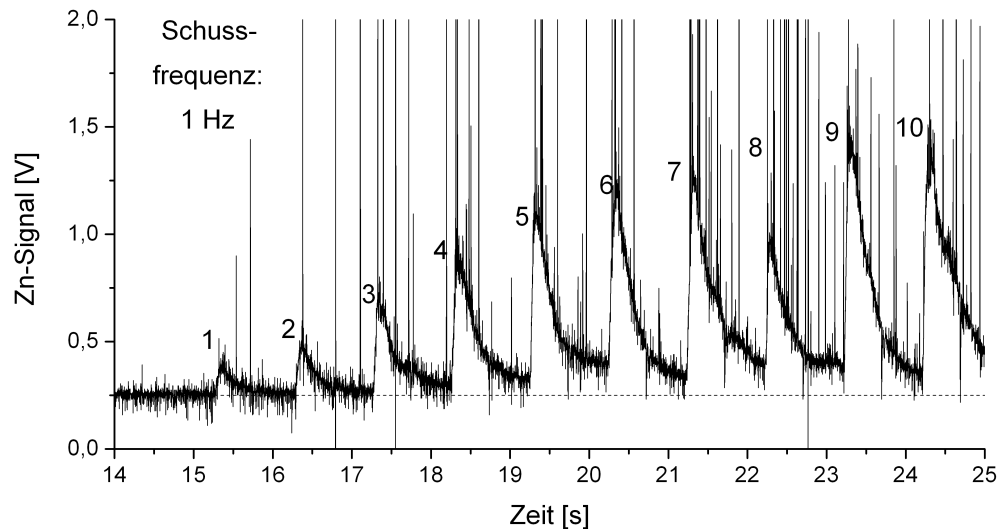


Abbildung 4.10: Signal mehrerer Schüsse bei 1 Hz Repetitionsrate

In Abb. 4.10 ist eine ICP-OES-Messung von durch Doppelpuls erzeugten Partikeln bei einer Repetitionsrate von 1 Hz gezeigt. Die Signale zu den einzelnen Schüssen sind nummeriert. Zu erkennen ist, dass das Signal zunächst von Schuss zu Schuss anwuchs und schließlich in etwa gleich groß blieb. Zudem stieg der Untergrund an, was an den, von vorherigen Schüssen, in der Kammer verbliebenen Partikeln liegt.

Die Abklingzeit (vgl. Gl. 2.109) für die Signale¹ lag zwischen 0,34 s und 0,4 s. Dies ist wesentlich weniger, als die Abklingzeit für das Gesamtsignal, die bei etwa 17 s lag (aus dem abklingenden Teil von Abb. 4.11). Ein Transport einer Partikelwolke kann hier nicht so einfach als Begründung herangezogen werden. Zum einen sollte beim durch den Vorpuls auftretenden Durchbruch eine gewisse Vermischung innerhalb der Kammer stattfinden, zum anderen trat ein solches Signal auch auf, wenn kein Abtrag stattfand, sofern noch kontinuierliches Signal vorhanden war.

Letzteres heißt, dass dies ein Vorpulseffekt ist. Zwei Szenarien sind denkbar, die zu diesem Signal führen könnten. Zum einen könnten durch die Stoßwelle vom Vorpulsdurchbruch bereits in der Kammer vorhandene Partikel in die Nähe des Auslasses der Kammer gedrückt werden und von dort aus als Pulk ins Plasma gelangen. Zum anderen könnten beim Zusammenfallen der durch den Durchbruch entstandenen Blase Partikel mitgezogen

¹Die Signalform war nicht wirklich exponentiell – die Rechnung dient zum näherungsweisen Vergleich.

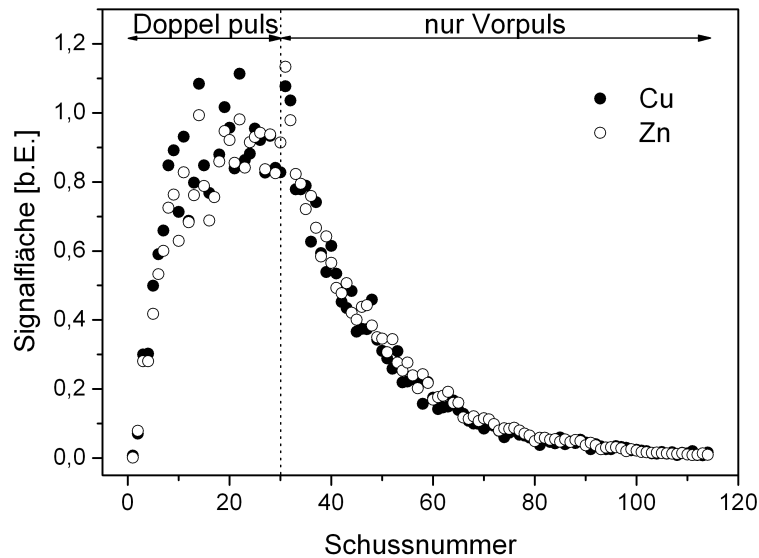


Abbildung 4.11: Signalflächen (Integration über je 1 s) aufgetragen gegen die Schussnummer

werden und sich in der Mitte aufkonzentrieren. Dieser Bereich mit erhöhter Partikeldichte würde dann mit dem Gasstrom aus der Kammer hinaus transportiert. Eine abschließende Aussage, welche der beiden Möglichkeiten zutreffend ist, kann mit den vorhandenen Informationen nicht getroffen werden. Dennoch werden beide Möglichkeiten kurz diskutiert. Zur Theorie des Hinausdrückens:

Um Material zu schieben, muss im Gas eine Stoßwelle vorhanden sein – beim Übergang zur Schallwelle verliert die Welle die Eigenschaft das Material mitzunehmen. Beim Durchbruch entsteht eine Stoßwelle, deren maximale Ausdehnung grob mittels Gl. 2.52 abgeschätzt werden kann – es liegt allerdings keine sphärische Symmetrie vor (wie in der Theorie vorausgesetzt), sondern der Durchbruch ist länglich. Bei einer Pulsenergie von 90 mJ ergäbe sich bei einem Druck von 10^5 Pa ein Stoppradius von ca. 9 mm. Die Kammer hatte einen Radius von 1,5 cm. Die Partikel würden also schon einen erheblichen Teil der Strecke geschoben. Jedoch ist nicht klar, was genau beim Zusammenziehen der Blase geschieht, sprich, ob sich ein Bereich mit Aufkonzentration im Außenbereich der Kammer halten kann oder nicht.

Zur Theorie des Zusammenziehens:

Hierbei ist die Idee, dass in der Kammer vorhandene Partikel beim Zusammenziehen der durch den Durchbruch entstandenen Blase langsam aber nachhaltig zum Zentrum der Blase gezogen werden. Dies geschieht nahezu symmetrisch, sodass die Partikel in der Mitte zusammenbleiben. Der Fluss beim Doppelpulsexperiment wurde auf 300 mL/min gesetzt, da dort das maximale Signal gefunden wurde. Bei höheren Flüssen war das Signal klei-

ner bzw. verschwand. Dies deutet darauf hin, dass bei 300 mL/min Argongasstrom noch Strömungsbedingungen vorlagen, die den Transport von Material als Wolke ermöglichten (vgl. auch Kap. 3.4). Eindeutig ist dies nicht, da beim Doppelpulsexperiment bei der Optimierung des Signals durch Variation des Kammergasstroms auch der Gesamtgasfluss durch den Injektor geändert wurde, was natürlich auch Auswirkungen auf die Plasmabedingungen des ICPs hatte und die Signale somit nicht direkt vergleichbar sind.

4.2.5 Messungen bei niedriger Repetitionsrate

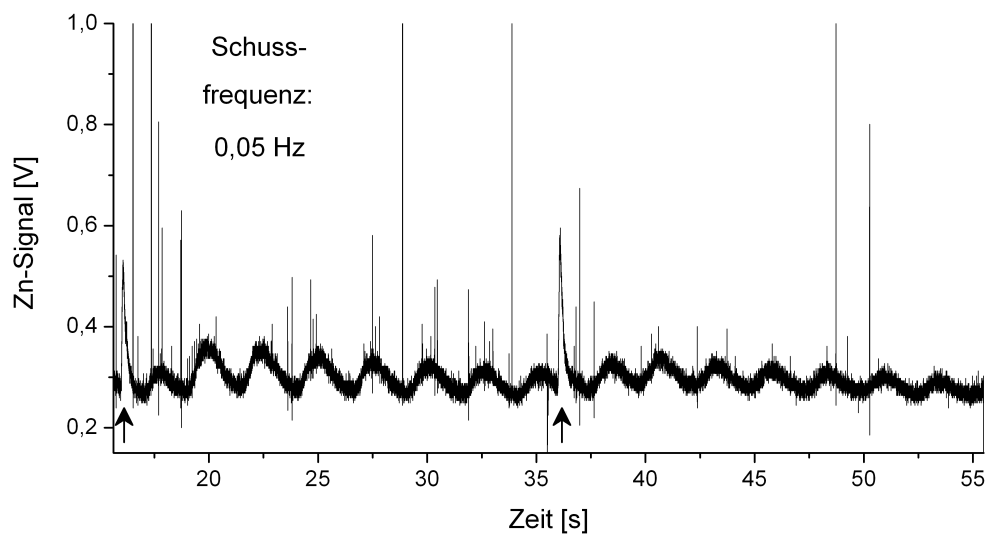


Abbildung 4.12: Signal mehrerer Schüsse bei 0,05 Hz Repetitionsrate

Die Signale für eine Messung mit 0,05 Hz sind in Abb. 4.12 gezeigt. Diejenigen Signale, die direkt nach dem Laserbeschuss auftraten, sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Zwischen diesen Signalen sind Wellen zu erkennen. Diese stammen von Partikeln, die in der Kammer kreisen. Ein Teil der Partikel verlässt die Kammer sofort, ein anderer verbleibt als Wolke in der Kammer. Bei mehrmaligem Umlauf reduziert sich so das Signal stetig. In Abb. 4.13 ist der Strömungsverlauf schematisch dargestellt. Der Verlauf der Gasströmung, insbesondere die Rückströmung, konnte durch Beobachten des Rauchs, der beim Verbrennen von Papier am Abtragsort entsteht, bestätigt werden. Statt Argon wurde hierbei Luft verwendet.

Dass es sich bei den Wellensignalen tatsächlich um Partikel handelte, konnte zum einen durch Variation der gemessenen Strahlungswellenlänge belegt werden. Wurden die Monochromatoren verstimmt, so verschwand das Signal. Nach dem Zurückdrehen tauchte es wieder auf. Zum anderen erhöhte sich die Frequenz der Wellensignale, wenn die Flussrate

gesteigert wurde.

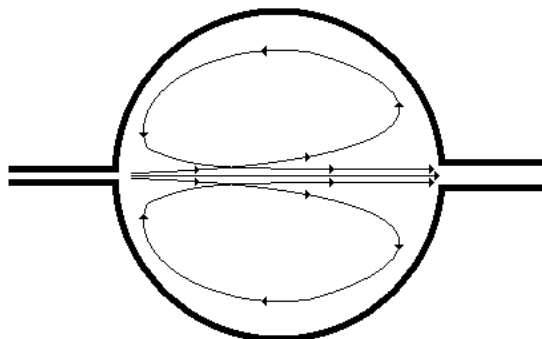


Abbildung 4.13: Qualitativer Verlauf der Strömung innerhalb der Kammer, verifiziert durch die Beobachtung von Rauch

4.2.6 Folgerungen

Die Nutzung des orthogonalen Doppelpulsabtrags mit einem ICP ist prinzipiell möglich. Allerdings führt der Vorpuls zu einer – zwar nur kurzzeitigen – aber erheblichen Störung des Plasmas.

Man sollte bei der Kopplung darauf achten, dass die Transportstrecke nicht zu lang ist, da sich ein großer Massenanteil in sehr kleinen Partikeln befindet ($\lesssim 10$ nm, vgl. Kap. 4.1) und diese durch Diffusion leicht verloren gehen können, siehe Kap. 2.7.3. Zur korrekten Zusammensetzungsbestimmung einer Probe sind, wie bereits in Kap. 4.1 angemerkt, matrixangepasste Standards notwendig.

Mit der Nutzung des schnellen Detektionssystems war es möglich, einzelne große Partikel ($\gtrsim 250$ nm im Durchmesser) zu detektieren und deren Zusammensetzung zu bestimmen.

4.3 Messung des Transmissionssignals des Vorpulslasers während des Abtrags

Partikel können dazu führen, dass ein Durchbruch im Gas leichter erzeugbar ist. In Kap. 4.2 war zu sehen, dass sich Partikel beim orthogonalen Doppelpulsabtrag lange in der Abtragskammer aufhalten. Dies könnte also einen Einfluss auf die Transmission des Vorpulslasers haben.

Probleme für Messungen könnten sich insbesondere dann ergeben, wenn die Partikel zu starken Schwankungen der absorbierten Vorpulslaserstrahlung führten, da dadurch eine Änderung in der Abtragsmenge folgte, vgl. Kap. 4.1.

4.3.1 Aufbau und Durchführung

Der Aufbau für die Transmissionsmessungen war im Grunde der gleiche wie der in Abb. 4.8 gezeigte. Es wurde jedoch nur ein Monochromator benutzt. Zudem wurde die Strahlfalle durch einen Energiemesskopf ersetzt. Der Energiemesskopf wurde über einen Verstärker an eine A/D-Wandlerkarte (2000 Datenpunkte pro Sekunde) angeschlossen und das Signal auf einem Computer simultan mit dem Signal des Photoelektronenvervielfachers aufgenommen und gespeichert.

Das Signal des Energiemesskopfes war proportional zur ankommenden Laser-Pulsenergie. Die Pulsenergie des Lasers betrug 91 mJ. Die Transmission zwischen den Referenzmesspositionen vor und hinter der Abtragskammer betrug aufgrund von Verlusten an mehreren optischen Bauteilen (Linse, Fenster, Spiegel) nur 56 %. Das Transportgas war Argon mit einer Flussrate von 300 mL/min.

4.3.2 Ergebnisse

In Abb. 4.14 sind Transmissionssignale und ICP-OES-Signale für Repetitionsraten von 0,6 Hz und 5 Hz gezeigt. Zunächst waren sowohl Vorpuls als auch Abtragspuls aus. Dann wurde der Vorpuls eingeschaltet, was die Transmissionssignale im ersten Bereich „Abtrag aus“ ergab. Die Transmission bei 0,6 Hz lag etwas höher als bei 5 Hz. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass bei 5 Hz noch Elektronen vom vorherigen Schuss übrig geblieben waren, die noch nicht rekombiniert hatten. Diese könnten als „Absorptionszentren“ für den nächsten Laserpuls gedient haben.

Dann wurde mit dem Abtrag begonnen (Bereich „Abtrag an“) und nach einiger Zeit wieder gestoppt, woran sich der zweite Bereich „Abtrag aus“ anschloss. Die „Füllung“ unter dem ICP-OES-Signal bei 5 Hz stammt vom Signal der Vorpulse, die aufgrund der Auflösung des hier gezeigten Bildes nicht getrennt voneinander zu sehen sind.

Sowohl für die Repetitionsrate 0,6 Hz, als auch für 5 Hz ist eine Absenkung der Transmission nach Beginn des Abtrags zu erkennen. Nach dem Abtrag kehrte die maximale Transmission entsprechend der Auswaschung der Kammer (s. ICP-OES-Signale in Abb. 4.14) in etwa auf den Wert vor dem Abtrag zurück. Insbesondere für die Messung mit 5 Hz ist zu erkennen, dass aber für einen erheblichen Teil der Vorpulse die Transmission niedriger war. In Abb. 4.15 ist die Häufigkeit der Transmissionssignale für die Messung bei 5 Hz aufgetragen. Die Intervallgröße betrug in der Transmission 0,18 %. Für den Bereich vor dem Abtrag wurden die Transmissionssignale bis 30,36 s ausgewertet, für den Bereich während des Abtrags zwischen 36,96 s und 79,76 s und für den Bereich nach dem Abtrag ab 109,16 s. D.h. die Übergangsbereiche wurden nicht berücksichtigt. Vor dem Abtrag lag die häufigste Transmission um etwa 11,5 %, wobei die Verteilung asymmetrisch war und zu niedrigeren Transmissionen lang und flach auslief. Während des Abtrags lag die Verteilung um etwa 7,5 %. Nach dem Abtrag ergab sich eine sehr breite Verteilung, wobei

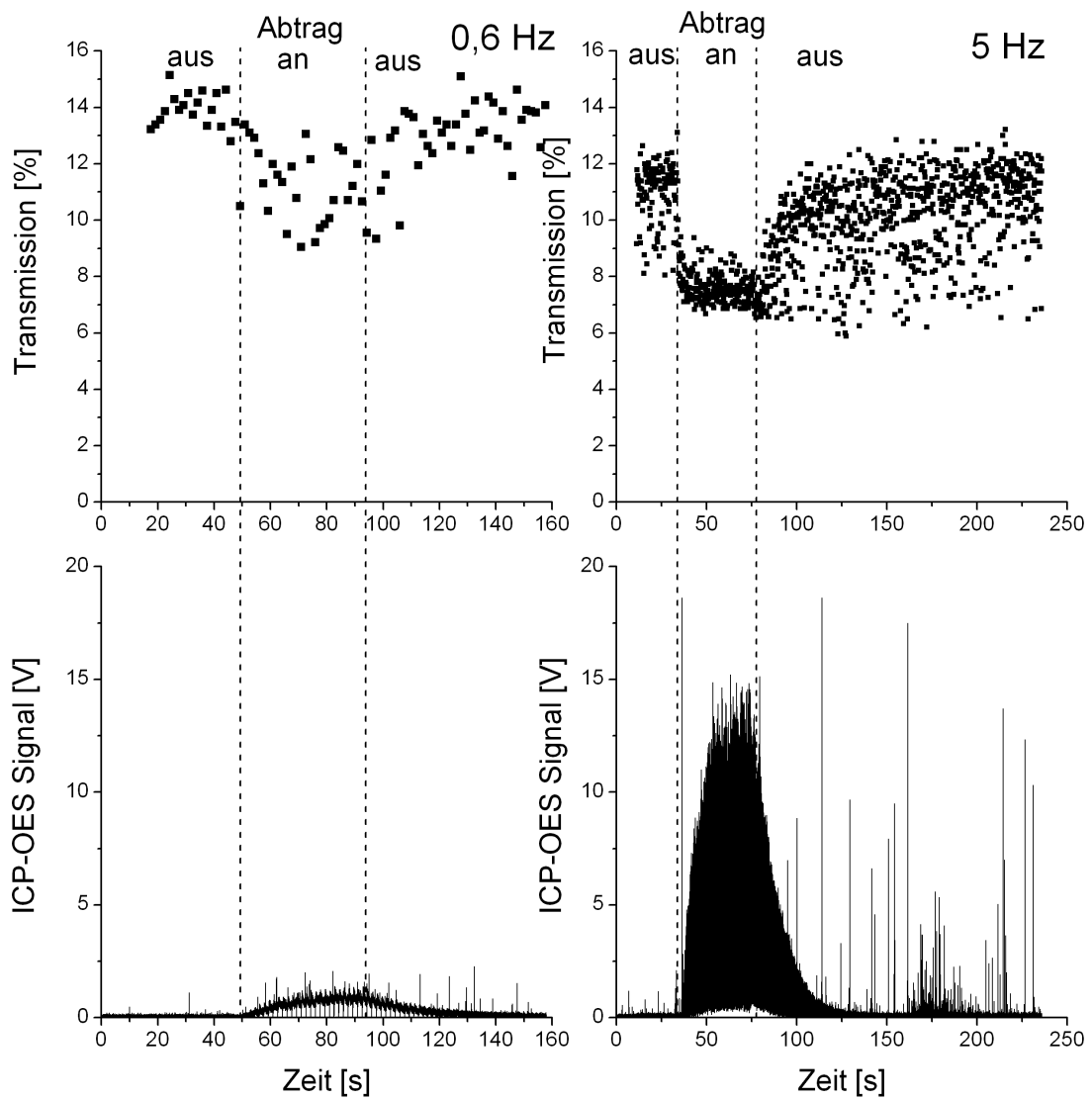


Abbildung 4.14: Transmissionsmessung (oben) und gleichzeitige ICP-OES-Messung (unten); links bei einer Repetitionsrate von 0,6 Hz, rechts bei einer Repetitionsrate von 5 Hz

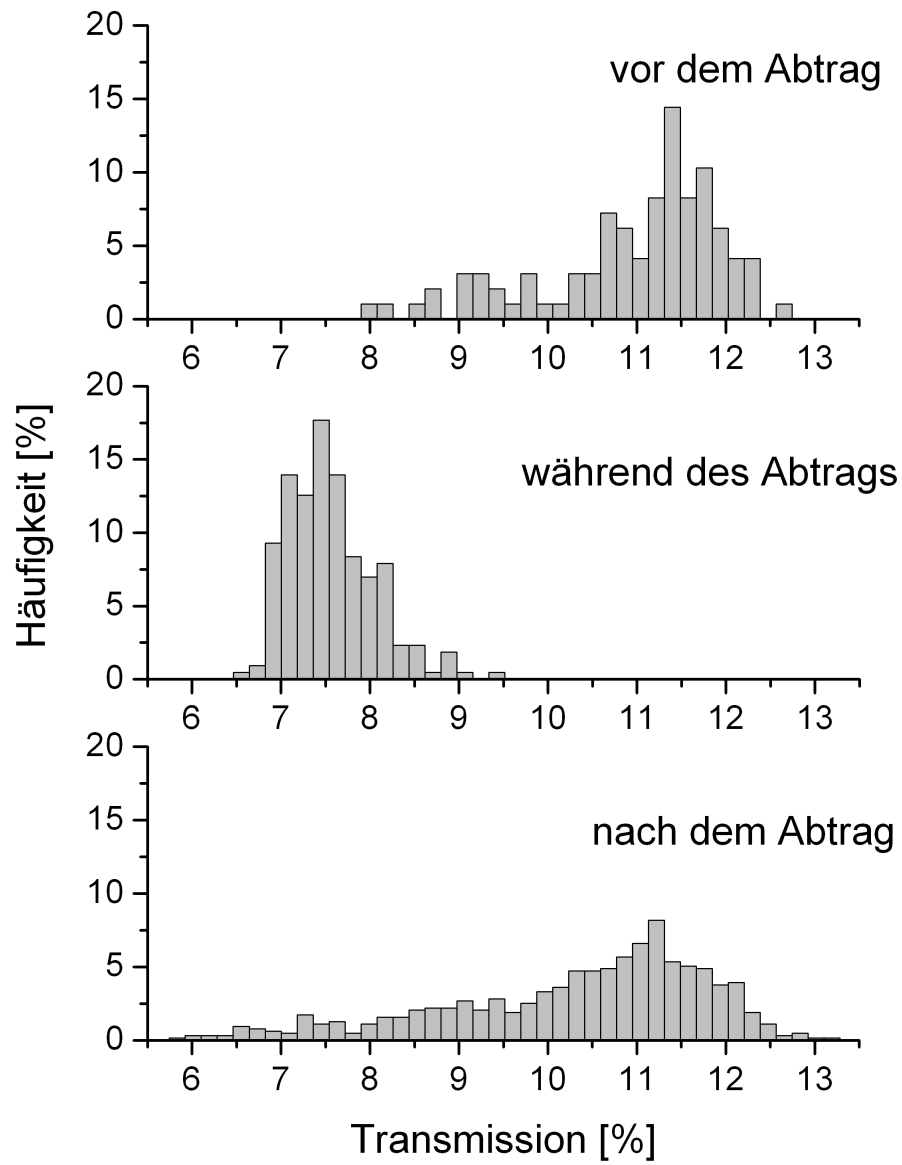


Abbildung 4.15: Auftreten der Transmission in Intervallen von 0,18% für die Transmissionsmessung bei 5 Hz

das Maximum bei etwa 11,2 % lag und langsam zu niedrigeren Transmissionen hin auslief.

4.3.3 Diskussion und Folgerungen

Die Transmission des Vorpulses wurde offenbar sowohl bei einem Abtrag mit einer Repetitionsrate von 0,6 Hz als auch bei einer von 5 Hz erkennbar reduziert. Unterschiede ergaben sich allerdings bei der Streuung der Transmissionssignale. Bei einer Repetitionsrate von 0,6 Hz stieg die Streuung augenscheinlich an, bei einer von 5 Hz wurde sie reduziert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der niedrigeren Repetitionsrate die Partikeldichte in der Kammer relativ gering war (worüber die ICP-OES Signale Aufschluss geben, s. Abb. 4.14). Die Laserpulse trafen also nicht immer auf gleich viele Partikel, sodass die Transmission schwankte. Bei der hohen Repetitionsrate befanden sich viele Partikel in der Kammer, sodass effektiv mit jedem Laserpuls Partikel getroffen wurden und die Transmission und auch deren Schwankungen geringer wurde.

Die Absorption des Vorpulses stieg zwar an, allerdings nur um etwa 4,5 % (relativ). Für Analysen sind daher keine großen Auswirkungen zu erwarten – die abgetragene Masse sollte nicht wesentlich ansteigen, vgl. Kap. 4.1. Für LIBS-Messungen mit orthogonalen Doppelpulsen bei niedrigen Repetitionsraten ist eine erhöhte Streuung der Signale zu erwarten.

Unter schlechteren Fokussierungsbedingungen als den benutzten könnte der Effekt der Partikel größer sein, da vermutlich ein geringerer Anteil an Pulsenergie in den Durchbruch eingekoppelt würde, und die Partikel zu einer stärkeren Absorption führten. Auch ein Einfluss auf den Abtragspuls, insbesondere beim Einzelpulsabtrag, ist möglich. Dies müsste jedoch genauer untersucht werden.

Kapitel 5

Computersimulation des Partikeltransports

Bei den Messungen transienter Signale wurde in Kap. 3.4 festgestellt, dass die Abtragskammer mit Probenahmerohr im Vergleich zu den anderen benutzten Abtragskammern die besten Ergebnisse für kurze Auswaschzeiten lieferte. Jedoch bestand das Signal aus einer Doppelstruktur, was auf eine verkürzbare Auswaschzeit hinweist. Um herauszufinden, welche Stellen im Transportweg zu einer Verlängerung der Auswaschzeit, insbesondere zu der Doppelstruktur führen, wurden Computersimulationen des Partikeltransports durchgeführt. Die Untersuchungen fanden in Zusammenarbeit mit David Autrique (Arbeitsgruppe von Frau Prof. Bogaerts, Universität Antwerpen) statt.

5.1 Bedingungen

5.1.1 Geometrie

Die für die Simulationen gewählte Geometrie (s. Abb. 5.1) ist die gleiche wie die, die in Kap. 3.4 benutzt wurde. Die Geometrie der Abtragskammer (Kammer mit Probenahmerohr, s.a. Tab. A.1) und der Transportstrecke wurde für die Computersimulation zunächst in 300000 Volumenelemente unterteilt. Die Anzahl an Kontrollvolumina wurde solange erhöht, bis die Ergebnisse stabil, d.h. unabhängig von der Kontrollvolumenanzahl, wurden. Das Gitter wurde zudem an einigen, interessanten Stellen (z.B. im Bereich des Y-Stücks) verdichtet, um genauere Informationen aus diesen Bereichen zu erhalten. Letztlich wurden insgesamt 400000 Kontrollvolumen für die Simulation benutzt.

Der Gasfluss bei der Computersimulation betrug entsprechend den Flussraten im Experiment (Kap. 3.4) 1,3 L/min Helium durch die Kammer zuzüglich 1,55 L/min Argon am Y-Stück bzw. 0,83 L/min Argon durch die Kammer plus 0,79 L/min Argon am Y-Stück. Die Gase wurden bei der Berechnung als kompressible, ideale Gase betrachtet. Der Fall, in dem Helium durch die Kammer fließt, wird im Folgenden mit „He/Ar“, der andere Fall

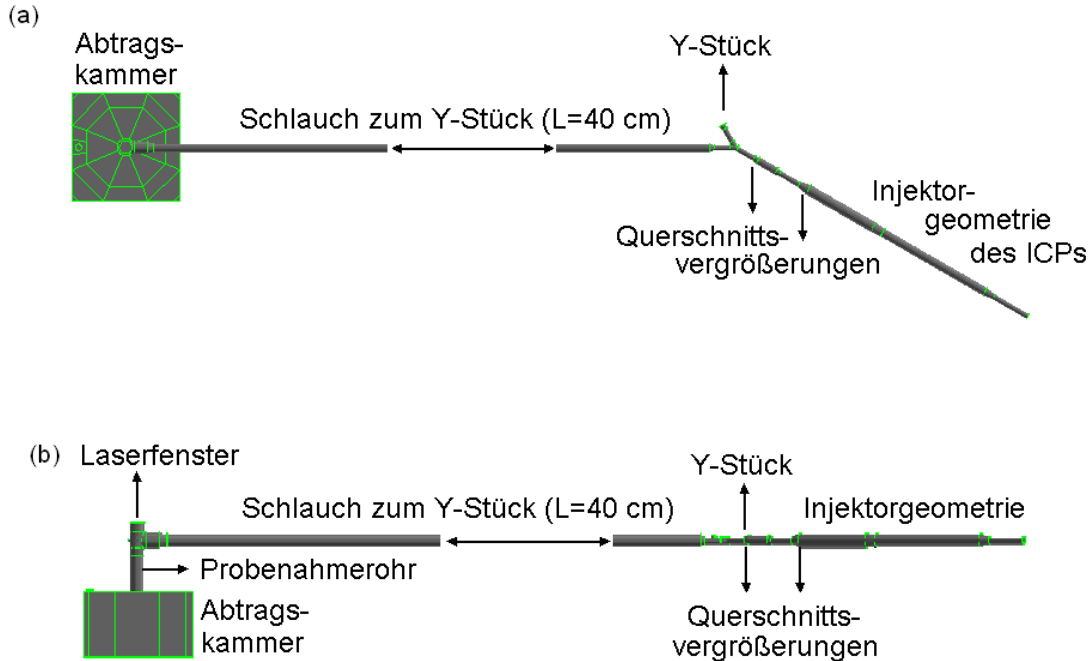


Abbildung 5.1: Simulierte Transportstrecke: a) in Aufsicht, b) in Seitenansicht

mit „Ar/Ar“ bezeichnet.

5.1.2 Partikelverteilung

Der in der Computersimulation verwendeten Partikelverteilung wurden experimentelle Daten aus [Lind04] zugrunde gelegt: Aufbau und Messverfahren waren dort im Prinzip die gleichen, wie in Kap. 3.1. Als Probe wurde Messing benutzt. Die Fluenz betrug $1,7 \text{ J/cm}^2$ bei einem Strahldurchmesser von $70 \mu\text{m}$. Die resultierende Partikelmassenverteilung ist in Abb. 5.2 gezeigt. Die Massen von Kupfer und Zink wurden dabei addiert. Die mittlere, pro Schuss abgetragene Masse betrug $0,65 \text{ ng}$.

Um die experimentelle Verteilung mit dem kommerziellen Computerprogramm Fluent benutzen zu können, wurde sie in eine Rosin-Rammler-Verteilung überführt. Die Formel für eine Rosin-Rammler Verteilung lautet [Brow95]

$$Y = \exp\left(-\left(\frac{d_P}{\langle d_P \rangle}\right)^\delta\right) \quad (5.1)$$

Dabei ist Y der Massenanteil an Partikeln, die größer sind als der betrachtete Partikeldurchmesser d_P . $\langle d_P \rangle$ stellt einen mittleren Partikeldurchmesser dar, mit der Bedingung $Y(\langle d_P \rangle) = \exp(-1)$. Die Partikelverteilung wurde in drei Größenklassen aufgeteilt. Jede

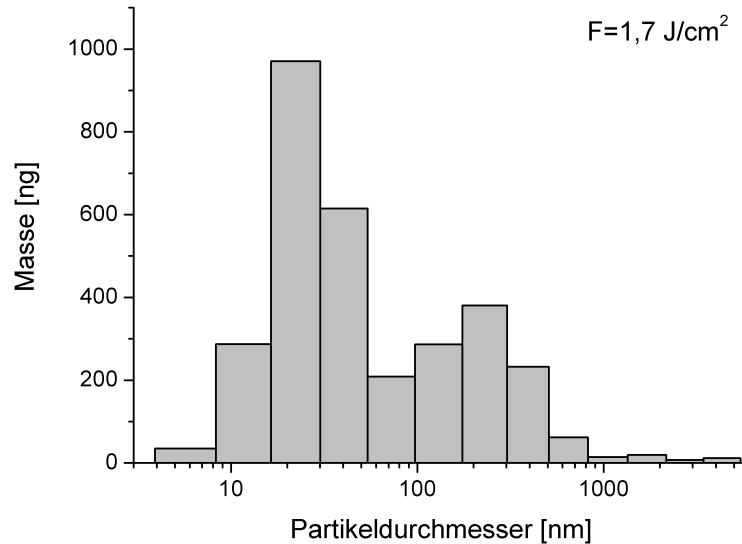


Abbildung 5.2: Partikelmassenverteilung für eine Fluenz von $1,7 \text{ J/cm}^2$, aus [Lind04]

dieser Klassen wurde wiederum in weitere Kanäle unterteilt, die bestimmten Partikelgrößen entsprachen. Die kleinen Partikelgrößen wurden in 50, die anderen in je 25 Kanäle unterteilt. Bei der Simulation wurden die Trajektorien von 100000 einzelnen Partikeln verfolgt. Die Anfangsgeschwindigkeit der Partikel wurde entsprechend [Chen05, Chen06] auf 500 m/s gesetzt, wobei die Partikel von einem Krater mit $70 \mu\text{m}$ Durchmesser (s.o.) aus starten.

5.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse für den He/Ar-Fall und den Ar/Ar-Fall sind qualitativ ähnlich. Die Abbildungen beschränken sich daher auf die Ergebnisse für He/Ar. Die Ergebnisse für Ar/Ar werden im Text angesprochen.

5.2.1 Laminare und turbulente Gebiete innerhalb der Transportstrecke

Abb. 5.3 zeigt einige exemplarische Stromlinien in der Abtragskammer. Das Gas strömt zunächst von der Oberseite der Kammer ein und verteilt sich im äußeren Kammervolumen. Über dreieckige Öffnungen an der Unterseite des Probenahmerohrs strömt das Gas in selbiges ein. An dieser Stelle wird das Gas beim Abtrag mit Partikeln beladen. Bis hin zum Y-Stück sind die Strömungsverhältnisse im Probenahmerohr und im Schlauch laminar, wobei sich in der Nähe des Laserfensters aufgrund der abknickenden Strömungsführung

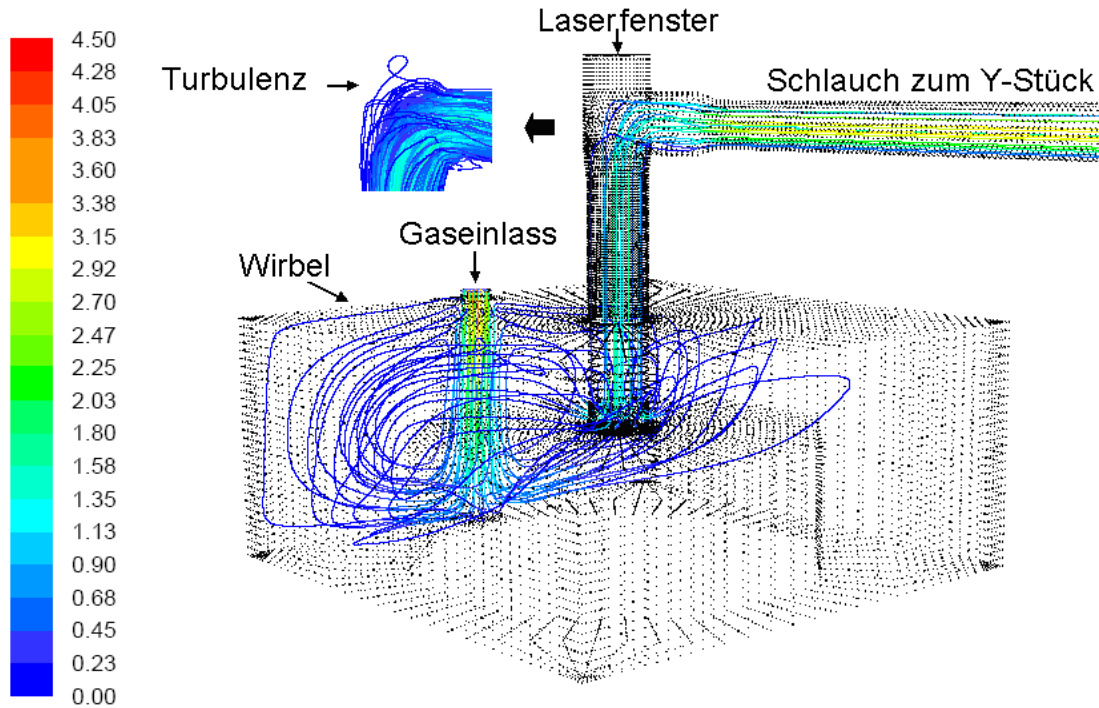


Abbildung 5.3: Stromlinien in der Abtragskammer – die Farbskala gibt die Geschwindigkeiten in m/s an

leichte Turbulenzen ausbilden.

Im Bereich des Y-Stück ändert sich das Strömungsverhalten deutlich, siehe Abb. 5.4 a. Dort wird durch das zuströmende Argon das Gas aus der Kammer in Richtung der Wand gedrückt. Da Helium deutlich leichter als Argon ist, ist dieser Effekt im He/Ar-Fall stärker ausgeprägt als im Ar/Ar-Fall. Dabei kommt es zu einer erhöhten Reibung mit der Wand, wobei sich Wirbel, sprich Turbulenzen ausbilden. Als Maß, wie ausgeprägt eine Turbulenz ist, wird die Turbulenzstärke (oder auch Turbulenzgrad) betrachtet. Die Turbulenzstärke \mathcal{T} ist folgendermaßen definiert [Schr00]:

$$\mathcal{T} = \frac{\sqrt{\frac{1}{3}(u_x'^2 + u_y'^2 + u_z'^2)}}{|\langle \vec{u} \rangle|} = \frac{\sqrt{\frac{1}{3}(u_x'^2 + u_y'^2 + u_z'^2)}}{\sqrt{\langle u_x \rangle^2 + \langle u_y \rangle^2 + \langle u_z \rangle^2}} \quad (5.2)$$

Dabei sind die u_i' die Fluktuationsgeschwindigkeiten und $\langle \vec{u} \rangle$ die zeitlich gemittelte Geschwindigkeit, vgl. Gl. 2.81. In Abb. 5.4 b ist die Turbulenzstärke im Bereich des Y-Stücks und in Teilen des Injektors gezeigt. Sie ist besonders hoch am Y-Stück und im Bereich der Querschnittserweiterungen vor und im Injektor. Im He/Ar-Fall erreichte die Turbulenzstärke Werte bis zu 300 %, im Ar/Ar-Fall lediglich 150 %. Dies kann den unterschiedlichen Geschwindigkeiten aufgrund der unterschiedlichen Volumenströme in den beiden Fällen zugeschrieben werden. Im Falle der Gasmischung (He/Ar) wurde eine maximale

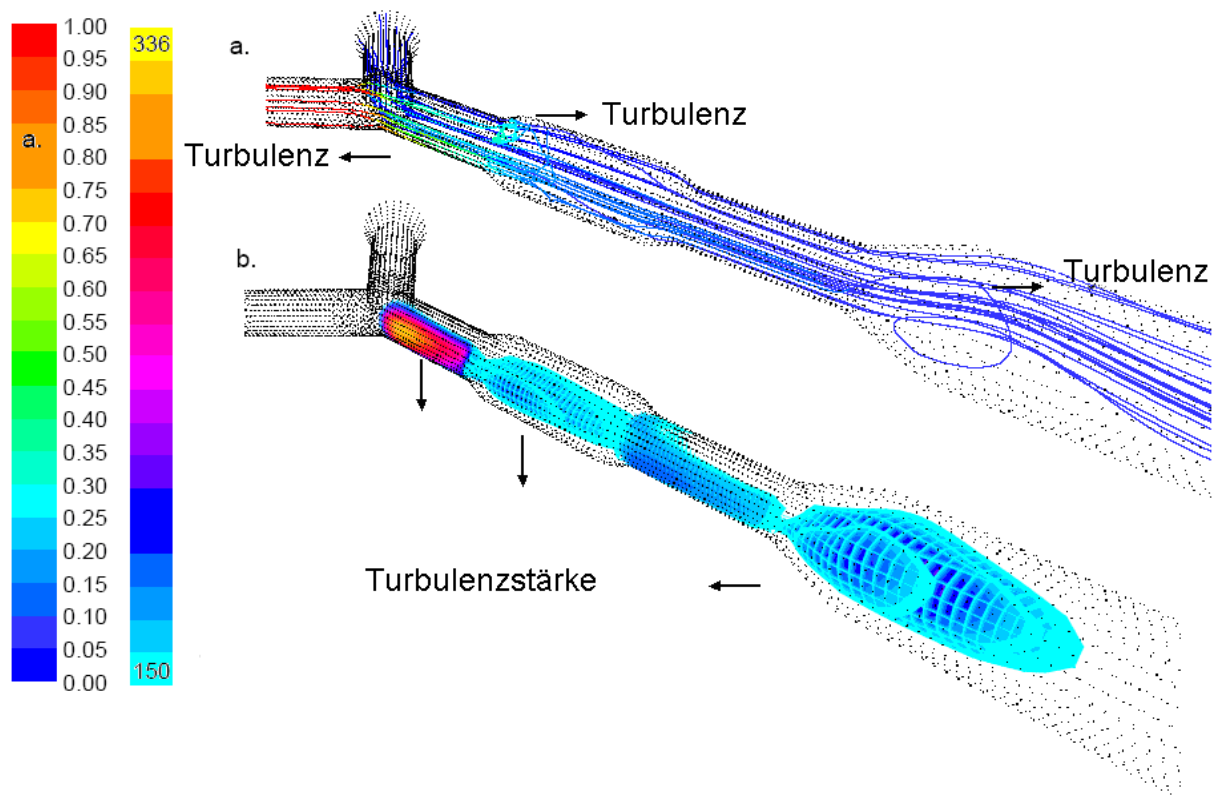


Abbildung 5.4: a) Stromlinien für den He/Ar-Fall im Bereich des Y-Stücks und des Injektors – linke Farbskala: rot bedeutet 100 % Helium, blau bedeutet 100 % Argon
 b) Turbulenzstärke (rechte Farbskala, [%]) für den He/Ar-Fall im Bereich des Y-Stücks und des Injektors

Geschwindigkeit von 21,5 m/s gefunden im Ar/Ar-Fall lediglich eine von 8,5 m/s.

5.2.2 Transporteffizienz

Die Transporteffizienz wurde darüber bestimmt, welcher Massenanteil der eingebrachten Partikel auch den Injektorauslass erreichte bzw. nicht erreichte. Um herauszufinden, wo und in welchem Ausmaß Verluste auftreten, wurden Referenzstellen entlang der Transportstrecke platziert. Wenn ein Partikel einen solchen Querschnitt nicht durchquert, bedeutet dies, dass es sich im Schlauch abgesetzt hat (Partikel-Wand-Wechselwirkungen wurden nicht berücksichtigt).

Tab. 5.1 ist zu entnehmen, dass die Verluste in der Abtragskammer und im Bereich ab dem Y-Stück auftreten. Dabei gehen im Bereich der Abtragskammer vornehmlich sehr große Partikel ($> 5 \mu\text{m}$) verloren. Aufgrund ihrer hohen Masse können sie vom Gastrom nicht effizient transportiert werden. Im Gegensatz dazu sind es im Bereich des Y-Stücks und der Querschnittsvergrößerungen vor und im Injektor vornehmlich kleine Partikel, die verloren gehen. In diesen Bereichen treten relativ starke Turbulenzen auf (s. Kap. 5.2.1). Die kleinen Partikel ($< 200 \text{ nm}$) werden von den dort vorhandenen Wirbeln eingefangen und teilweise festgehalten.

Insgesamt ergaben sich für die Transporteffizienz mit deutlich über 90 % sehr hohe Werte. Dies untermauert die hohen, experimentell gefundenen Werte aus Kap. 3.2. Bei den Computersimulationen ist allerdings zu beachten, dass, wie oben erwähnt, keine Partikel-Wand-Wechselwirkungen berücksichtigt wurden, sondern nur die Sedimentation von Partikeln. Die Unterschiede in der Transporteffizienz zwischen dem He/Ar- und dem Ar/Ar-Fall können im Wesentlichen auf die unterschiedlichen Volumenströme zurückgeführt werden.

Tabelle 5.1: Transporteffizienz aus Simulationsdaten

	System	
	He/Ar	Ar/Ar
Transporteffizienz [%]	93	95
Verluste, gesamt [%]	7	5
Verluste, Kammer [%]	2	3
Verluste, Schlauch bis vor Y-Stück [%]	0	0
Verluste, ab Y-Stück bis Injektorauslass [%]	5	2

5.2.3 Dispersion

In Abb. 5.5 sind gemessene (a, b) und simulierte (c, d) Signalverläufe gezeigt. Bei den experimentellen Daten ist die Zeit ab Signalbeginn, bei den Simulationen die Transitzeit

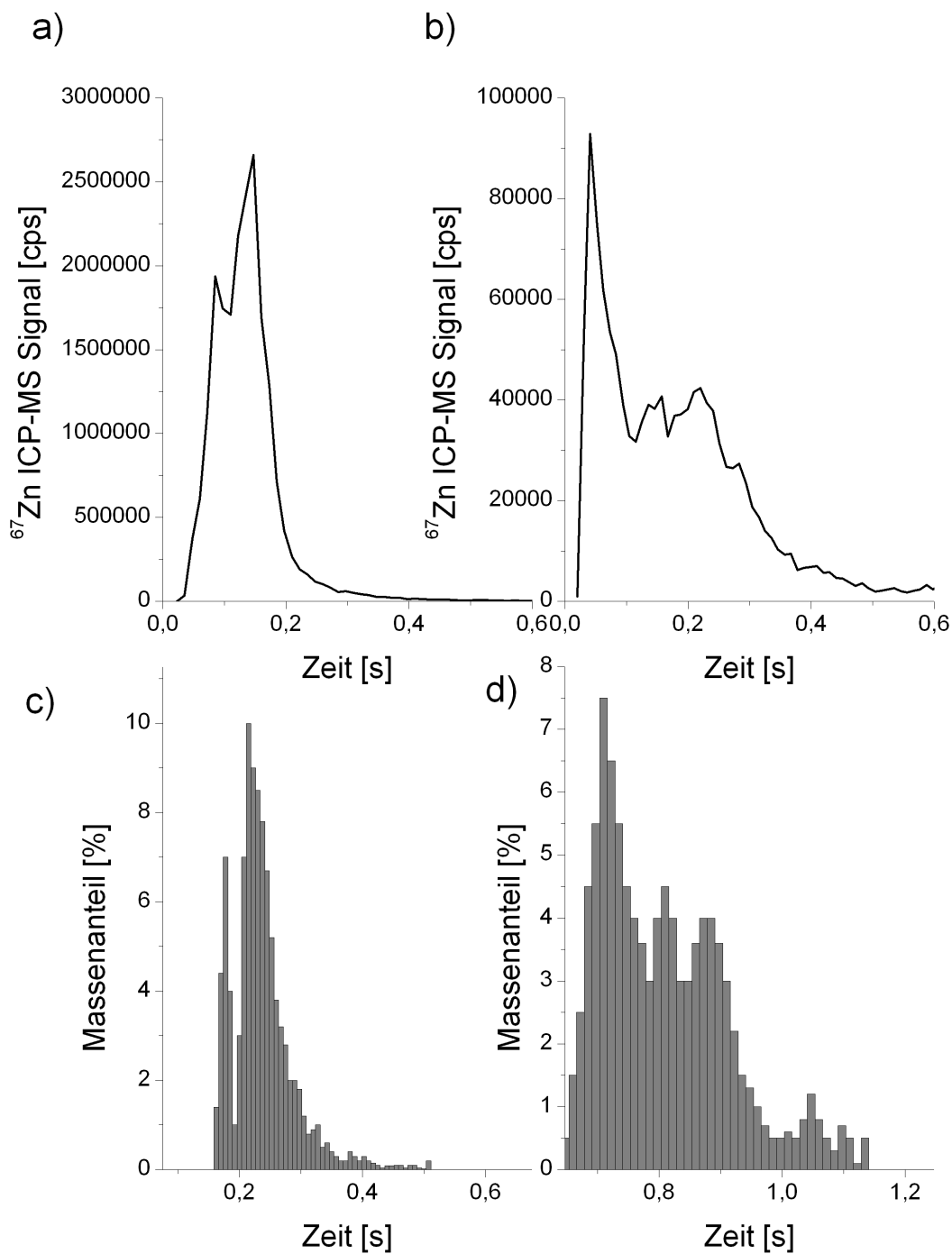


Abbildung 5.5: Gemessene und simulierte Signale:

a) gemessenes Signal für He/Ar b) gemessenes Signal für Ar/Ar

c) simuliertes Signal für He/Ar d) simuliertes Signal für Ar/Ar

Zeit: ab Signalbeginn (Messungen), Transitzeit (Simulationen), immer gleiche Skalierung

angegeben, wobei aber die Skalierung in allen vier Fällen gleich ist. Die gemessenen Signale sind Mittelungen aus fünf Verläufen. In beiden Fällen (He/Ar, Ar/Ar) stimmt der Verlauf der gemessenen und der simulierten Daten gut überein.

Im Falle von He/Ar sind alle Partikel der Größenbereiche 0,3 bis 5 μm im ersten Peak zu finden. 88 % der kleinen Partikel befinden sich im zweiten Peak. Wie in Kap. 5.2.2 bereits erwähnt, wirken sich die Wirbel im Bereich der Turbulenzregionen vornehmlich auf die kleinen Partikel aus. Auf die größeren Partikel haben die Wirbel aufgrund der größeren Trägheit weniger Einfluss. Daher ergibt sich insgesamt eine geringere Transitzeit für die größeren Partikel.

Im Falle von Ar/Ar ist die größenabhängige Trennung geringer, da die auftretenden Turbulenzen geringer sind. Das Signal an sich ist jedoch breiter, da eine geringere Flussgeschwindigkeit aufgrund des geringeren Volumenstroms vorliegt.

Um bei festem Gasfluss kürzere Auswaschzeiten zu erreichen, sollte also das Y-Stück durch ein geeigneteres Bauteil ersetzt werden, bei dem keine oder geringere Turbulenzen im aus der Kammer kommenden Gas auftreten. Außerdem sollte ein ICP-Injektorröhrchen ohne Querschnittserweiterungen (z.B. mit gleichmäßigem Querschnitt) benutzt werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zum Laserabtrag mit einem fs-Laser und mit ns-Lasern in orthogonaler Doppelpulskonfiguration durchgeführt.

Mit dem fs-Laser wurden Partikelverteilungen einer Glasprobe aufgenommen. Der Großteil der Masse befand sich in einem Größenbereich zwischen etwa 10 und 100 nm. Partikel dieser Größenordnung sind sehr gut transportierbar und sollten im ICP vollständig atomisierbar sein.

Die Zusammensetzung der Partikel war größenabhängig und wich in den einzelnen Größenbereichen sehr stark von der Probenzusammensetzung ab. Jedoch entsprach die Elementzusammensetzung in den Partikeln insgesamt der der Probe, sofern die Fluenz größer als etwa 5 J/cm^2 war. Für Analysenzwecke werden somit alle Partikel benötigt.

Die für Glas gefundenen Ergebnisse sind denen ähnlich, die sich für Messing ergaben [Koch04, Lind04]. Hinsichtlich Partikelverteilungen verhalten sich Glas- und Metallproben unter fs-Abtrag also offenbar ähnlich.

Die Messungen der Transporteffizienz beim Abtrag mit fs-Pulsen ergaben mit 76 % einen recht hohen Wert. Im Vergleich dazu liegen die Transporteffizienzen beim ns-Laserabtrag ($\sim 40 \%$) deutlich niedriger [Arro88, Huan93].

Die Transporteffizienz beim fs-Laserabtrag war unabhängig von der benutzten Kammergeometrie. Die Unabhängigkeit von der Kammergeometrie bedeutet, dass eine Kammer je nach Verwendungszweck gewählt werden kann.

Beispielsweise wäre eine Abtragskammer mit langer Auswaschzeit für Durchschnittsanalysen einer Probe zweckmäßig. Als eine solche Kammer wäre die benutzte zylindrische Kammer mit Düse am Einlass einsetzbar – sowohl mit Helium als auch mit Argon als Transportgas. Die relativ lange Auswaschzeit der Kammer ist darauf zurückzuführen, dass die Partikel in dieser Kammerkonfiguration sehr schnell, nahezu vollständig in der Kammer verteilt werden – sie wirkt wie ein nahezu „idealer Rührkessel“.

Eine Kammer mit kurzer Auswaschzeit wird benötigt, wenn das Material der einzelnen

Schüsse unabhängig voneinander untersucht werden soll. Dies wäre beispielsweise bei einer Mikroverteilungsanalyse oder bei der Aufnahme von Tiefenprofilen der Fall. Die Kammer mit Probenahmerohr bietet von den benutzten Kammern, unabhängig vom Transportgas (Helium bzw. Argon), die besten Ergebnisse für kurze Auswaschzeiten.

Jedoch bestand das Signal aus einer Doppelstruktur. Bei Computersimulationen des Partikeltransports konnte der Ursprung der gemessenen Doppelstruktur im Signal turbulenten Gebieten im Transportweg zugeordnet werden. Diese treten im Bereich von Querschnittserweiterungen des ICP-Injektorröhrchens und am Y-Stück (Zuführung von für den Betrieb des ICPs nötigen Gases) auf. Für eine weitere Verkürzung der Auswaschzeit müsste der experimentelle Aufbau also an diesen Stellen geeignet optimiert werden.

Mit der zylindrischen Kammer konnten Signale mit kurzer Halbwertszeit erreicht werden, sofern am Einlass keine Düse eingesetzt wurde. Die Existenz solch relativ kurzer Signale bei der zylindrischen Kammer lässt sich damit erklären, dass eine Partikelwolke durch den Gasstrom direkt zum Auslass der Kammer transportiert wurde und ein erheblicher Teil der Partikel die Kammer direkt verließ (das Vorhandensein einer Partikelwolke nach dem Laserabtrag ist in [Koch07] nachgewiesen worden). Das Abklingen des Signals dauerte dann allerdings deutlich länger als bei der Kammer mit Probenahmerohr. Für Helium als Transportgas konnten mit der zylindrischen Kammer Signale mit kurzer Halbwertszeit gut erzeugt werden, aber für Argon war dazu eine recht kleine Flussrate durch die Kammer (um 0,3 L/min) notwendig.

Unter Variation des Abstandes zwischen Linse und Probe wurden integrale ICP-MS Signale aufgenommen. Dabei wurde die Pulsenergie konstant gehalten. Die optimale Fokussierungsposition für ein maximales Signal ist gegeben, wenn der Fokus nicht auf der Probenoberfläche liegt, sondern – abhängig von eingesetzter Pulsenergie und der Schwellfluenz der Probe – ein wenig davon versetzt, typischerweise in der Größenordnung Millimeter. Das Signal in Abhängigkeit von der Defossierung ist bei höherer Pulsenergie breiter und auch das optimale Signal liegt weiter vom Fokus entfernt. Bei der Benutzung niedriger Pulsenergien ist darauf zu achten, dass die Fokussierung recht genau eingestellt wird, da es bei Abweichungen von ca. 0,5 mm von der gewünschten Position ggf. zu Signaländerungen von 50 % kommen kann.

Mit verschiedenen Messing-, Aluminium- und Glasproben wurden, für in den Proben enthaltenes Kupfer und Zink, Kalibrationskurven mittels ICP-OES aufgenommen. Ab einer Fluenz von 5 J/cm² lagen die gemessenen Konzentrationen für alle benutzten Proben auf einer Geraden. Dies bedeutet, dass für fs-Abtrag prinzipiell matrixunabhängige Messungen möglich sind.

Dieses Ergebnis wurde in [Bian06] für ICP-MS Messungen bestätigt. Allerdings war dort für ein transparentes Glas eine deutlich höhere Fluenz für den Abtrag notwendig. Dies

bedeutet, dass man insbesondere bei transparenten Gläsern Vorsicht walten lassen muss, wenn matrixunabhängige Kalibrationen durchgeführt werden sollen.

Bei den Messungen mit ns-Lasern in orthogonaler Doppelpulskonfiguration wurde zunächst ein Durchbruch im Gas oberhalb der Probe durch einen zur Probenoberfläche parallel verlaufenden Laserstrahl erzeugt. Einige Mikrosekunden später wurde mit dem zweiten ns-Laser abgetragen. Es wurden Partikelverteilungen für Messing mit und ohne Vorpuls gemessen und verglichen. Mit Vorpuls waren die Partikel wesentlich feiner als ohne. Mehr als 80 % der gesammelten Masse befand in einem Partikelgrößenbereich kleiner 30 nm. Ohne Vorpuls waren dort weniger als 30 % der Masse zu finden.

Die gesammelte Gesamtmasse stieg mit zunehmender Vorpulsenergie deutlich an, was auf eine geringere Abschirmung des Abtragstrahls durch einen Durchbruch im Umgebungsgas zurückzuführen ist. Die Variation des Pulsabstandes der Laser hatte keinen besonders großen Einfluss auf die abgetragene Masse oder Form der Verteilung. Allerdings lag das Maximum in der Massenverteilung bei Pulsabständen kleiner als 20 μ s bei etwa 10 nm, darüber bei etwa 5 nm.

Wie auch beim Abtrag mit dem fs-Laser war die Elementzusammensetzung der Partikel stark größenabhängig. Kleine Partikel waren zink-, große kupferangereichert. Im Gegensatz zum fs-Abtrag wich die Gesamtzusammensetzung der Partikel stark von der der Probe ab. Dies wurde durch eine bevorzugte Verdampfung von Zink aus der beim Abtrag entstandenen Schmelze hervorgerufen. Matrixunabhängige Kalibrationen sind somit für diese Konfiguration, zumindest für leicht schmelzende Metalle, nicht möglich.

Bei der Kopplung des Doppelpuls-Laserabtrags mit einem ICP ist darauf zu achten, dass der Abstand zwischen Abtragsort und ICP möglichst kurz ist, da viele, sehr kleine Partikel (<10 nm, s.o.) entstehen und diese leicht durch Diffusion verlorengehen können.

Bei ICP-OES Messungen wurde der zeitliche Signalverlauf auf zwei Wellenlängen simultan gemessen. Der Durchbruch im Gas aufgrund des Vorpulses führte zu einem nahezu vollständigen Verlöschen des induktiv gekoppelten Plasmas, welches sich jedoch nach einigen Millisekunden wieder stabilisierte.

Im Analytsignal waren zwei Signaltypen zu unterscheiden. Der eine war auf eine Überlagerung vieler kleiner Partikel zurückzuführen und ergab ein mäßig hohes, relativ lange (mehrere hundert Millisekunden) andauerndes Signal. Der andere ergab sich durch einzelne große Partikel (einige hundert Nanometer im Durchmesser), welche sich durch ca. 3 ms lange Peaks im Signal auszeichneten. Die Zuordnung steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Partikelverteilungsmessungen.

Bei Messungen der Transmission des Vorpulses wurde festgestellt, dass Partikel, die sich von vorherigen Schüssen noch in der Abtragskammer aufhielten, die Transmission des

Vorpulses erniedrigten. Die Absorption erhöhte sich bei Absolutwerten von über 85 % jedoch nur um etwa 4 %, sodass nur geringe Auswirkungen auf analytische Messungen zu erwarten sind. Bei schwächerer Fokussierung könnte allerdings ein stärkerer Effekt auftreten, da in diesem Fall die Absorption ohne Partikel vermutlich niedriger wäre. Auch ein gewisser Einfluss auf die Abschirmung des Abtragspulses über der Probe, insbesondere beim Einzelpulsabtrag, ist nicht auszuschließen.

Eine weitere Verkürzung der Auswaschzeit einer Abtragskammer wäre erstrebenswert, da damit schnellere Messungen mit Einzelpulsuntersuchungen möglich wären. Zudem könnte ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis erzielt werden, wenn die gleiche Menge an Material transportiert wird (vgl. Transporteffizienzmessungen) und das Rauschen gleich bleibt. Hieran wird derzeit zusammen mit der Arbeitsgruppe „Plasmant“ der Universität Antwerpen gearbeitet, wo Computersimulationen des Abtrags und des Partikeltransports durchgeführt werden.

Um die Grenzen der Leistungsfähigkeit eines ICPs zu studieren, wäre es sinnvoll zu überprüfen, bis zu welcher Größe Partikel dort vollständig verdampfen. Zu diesem Zweck könnte ein ICP-OES Aufbau verwendet werden, wie er in dieser Arbeit beim Doppelpulsabtrag eingesetzt wurde. Als Referenz wären Partikel sehr genau bekannter Größe und Zusammensetzung (z.B. einelementige Proben oder bestimmte Metalloxide) notwendig.

Der Doppelpulsabtrag könnte als Methode zur Herstellung von Nanopartikeln dienen, da dabei fast nur sehr kleine Partikel erzeugt werden (kleiner 30 nm). Die Partikel könnten im Gas erzeugt und z.B. zur Lagerung o.ä. in eine Flüssigkeit eingebracht werden. Zu beachten ist allerdings, dass die Zusammensetzung der Partikel beim Abtrag mehrkomponentiger Proben nicht der der Probe entspricht.

Anhang A

Verwendete Geräte und deren Funktionsweise

Tabelle A.1: Verwendete Geräte

fs-Laser:	Hersteller:	Spectra Physics
	Typ:	Hurricane
	Pulslänge:	100 fs
	Pulsenergie:	1 mJ
	Energieschwankung:	$\leq 3\%$
	Schussfrequenz:	1..1000 Hz
	Wellenlänge:	795 nm
	optisches Medium:	Titan-Saphir
Laser „SL401“:	Hersteller:	Spectron
	Typ:	SL401
	Pulslänge:	8 ns
	Pulsenergie	max. 52 mJ
	Wellenlänge:	1064 nm
	optisches Medium:	Nd:YAG
Laser „SL801“:	Hersteller:	Spectron
	Typ:	SL801
	Pulslänge:	8 ns
	Pulsenergie:	max. 91 mJ
	Wellenlänge:	1064 nm
	optisches Medium:	Nd:YAG

Tabelle A.1: Verwendete Geräte – Fortsetzung

Zylindrische Abtragskammer:	Hersteller:	Werkstatt des Instituts	
	Typ:	ZKDE, ZKOD, ZKDA	
	Kammervolumen:	zylindrisch $\varnothing=30$ mm, $h=21$ mm $V=15$ cm ³	
	Öffnung zur Probe:	mittig im Boden, $\varnothing=13$ mm	
	Ein- und Auslass:	einander gegenüber in der Mantelfläche Mittelpunkte 5 mm über dem Boden	
	Einlass- \varnothing , Auslass- \varnothing :	0,5 mm, 4 mm (ZKDE) 2 mm, 4 mm (ZKOD) 4 mm, 0,5 mm (ZKDA)	
	Fenster:	Quarzglas	
	s.a. Abb.:	3.5	
	Zylindrische Abtragskammer mit Seitenfenstern:	Hersteller:	Werkstatt des Instituts
		Typ:	zylindrisch mit Seitenfenstern $\varnothing=30$ mm $h=21$ mm
Kammervolumen:		$(15+2)$ cm ³	
Öffnung zur Probe:		mittig im Boden, $\varnothing=13$ mm	
Ein- und Auslass:		einander gegenüber in der Mantelfläche Mittelpunkte 5 mm über dem Boden	
Einlass- \varnothing , Auslass- \varnothing :		2 mm, 5 mm	
Fenster oben:		Quarzglas	
Seitenfenster:		beide: Quarzglas, $\varnothing=14$ mm, beginnend am Kammerboden Aussparungen zwischen Fenster und Kammer- zylinder: $L=6,5$ mm, → jeweils $V=1$ cm ³	

Tabelle A.1: Verwendete Geräte – Fortsetzung

Rotationssymmetrische Abtragskammer:	Hersteller:	Werkstatt des Instituts
	Typ:	länglich rotationssymmetrisch
	Kammervolumen:	15 cm ³
	Durchmesser (max.):	20 mm
	Länge:	18 cm
	Ø der Öffnung im Boden (Mantelfläche):	5 mm
	Einlass-Ø:	4 mm
	Auslass-Ø:	4 mm
	Fenster:	Quarzglas
	s.a. Abb.:	3.5
Abtragskammer mit Probennahmerohr:	Hersteller:	Werkstatt des Instituts
	Typ:	mit Probennahmerohr
	Probenahmerohr:	innen-Ø=5,5 mm, L=22 mm
	Gaseinlassecken:	4 Stück gleichschenkelig rechtwinkli- ge Dreiecke, Höhe: 2,5 mm
	s.a. Abb.:	3.5
Impaktor:	Hersteller:	Dekati (Finnland)
	Typ:	Elpi
	Stufenanzahl:	12+1
	Durchflussrate:	10 L/min
	Größenbereich:	≈ 5 nm bis 5 µm (abhängig von der Dichte der Partikel)
TXRF:	Hersteller:	Seifert
	Typ:	Extra II
	Röhren:	Mo bzw. W
	Spannung:	50 kV
	Strom:	5 .. 38 mA
Mikrowaage	Hersteller:	Mettler Toledo
	Typ:	UMT5 Comparator
	Höchstlast:	5100 mg
	Anzeigegenauigkeit:	0,1 µg
	Reproduzierbarkeit:	0,25 µg

Tabelle A.1: Verwendete Geräte – Fortsetzung

Verzögerungsgenerator:	Hersteller:	Stanford Research Systems
	Typ:	DG535
	Auflösung (Kanal):	5 ps
	Jitter (Kanal-Kanal):	$< 50 \text{ ps} + 10^{-8} \cdot \text{Verzögerung}$
Oszilloskop:	Hersteller:	Tektronics
	Typ:	TDS 360
	Bandbreite:	200 MHz
	Zeitskalen:	2,5 ns/div .. 5 s/div
	Spannungsskalen:	2 mV/div .. 10 V/div
optische Faser:	Hersteller:	Ceram Optec
	Typ:	sich teilendes Faserbündel
	Material:	Quarzglas
	Eintritts-Ø:	4 mm
	Austritts-Ø:	3 mm (2×)
	Länge:	2,5 m
	numerische Apertur:	0,22
ICP-MS:	Hersteller:	Agilent
	Typ:	HP4500
	Detektor:	Quadrupol-Massenspektrometer
	minimaler Zeitschritt:	10 ms
ICP-OES:	Hersteller:	Thermo Jarrell Ash
	Typ:	IRIS/AP
	Detektor:	Echelle Spektrometer 2 CID Mehrkanaldetektoren 1. für $\lambda < 370 \text{ nm}$ 2. für $\lambda \geq 370 \text{ nm}$
ICP für Doppelpuls- experimente:	Hersteller:	Finnigan MAT
	Typ:	Element 1 (Prototyp)
	Generator:	RF Power Products Inc.
	Typ:	AM/ICP-20P
	max. Leistung:	2000 W
	Frequenz:	27 MHz
	Anpassungseinheit:	RF Power Products Inc.
	Typ:	AMNPS-2A/controller

Tabelle A.1: Verwendete Geräte – Fortsetzung

Spex Monochromator:	Hersteller:	HORIBA Jobin Yvon
	Typ:	SPEX 1000M
	Gitter:	1200 Striche/mm
	Brennweite:	1000 mm
Lila Monochromator:	Hersteller:	Werkstatt des Instituts
	Typ:	„Lila“
	Gitter:	1200 Striche/mm
	Brennweite:	450 mm
Photoelektronen- vervielfacher (2×):	Hersteller:	EMI
	Typ:	9789QA
	Photokathode:	Bialkali
	Wellenlängenbereich:	175 .. 639 nm
	Dynodenzahl:	13
	Anstiegszeit:	10 ns

A.1 Gütegeschaltete ns-Laser

Bei einem gütegeschalteten (Q-switch) Laser wird in den Resonator ein optischer Schalter eingebaut. Durch diesen werden die Verluste im Resonator groß gemacht (\rightarrow schlechte Güte), sodass beim Pumpen des optischen Mediums (z.B. ein Nd:YAG-Kristall) keine irregulären Laserpulse auftreten und sich dementsprechend eine große Inversion aufbauen kann [Dem00]. Beim Öffnen des Schalters werden die Verluste im Resonator klein (\rightarrow hohe Güte), sodass nun ein intensiver Laserpuls entsteht.

Als optischer Schalter wird häufig eine Kombination aus einer Pockelszelle und Polarisatoren eingesetzt. Bei den ns-Lasern in dieser Arbeit befand sich die Pockelszelle zwischen einem Polarisator und dem hinteren Resonatorspiegel. Eine schlechte Güte wird dadurch erreicht, dass durch Anlegen einer geeigneten Spannung an die Pockelszelle die Polarisation des Lichtes beim Hin- und Rücklauf durch die Pockelszelle um 90° gedreht wird. Dies führt dazu, dass das Licht am Polarisator aus dem Resonator reflektiert wird. Um eine hohe Güte zu erhalten, wird die Spannung an der Pockelszelle ausgeschaltet. Dadurch bleibt die Polarisation des Lichtes erhalten und kann „frei“ durch den Resonator laufen. Zum Betrieb des Lasers muss also zunächst die Spannung an der Pockelszelle eingeschaltet sein, sodass der Resonator eine schlechte Güte hat. Die Zeit, wann die Spannung an der Pockelszelle auszuschalten ist (\rightarrow Güte hoch), ist abhängig davon, wann die maximale Inversion aufgebaut ist. Bei den verwendeten Lasern dauerte dies um $200 \mu\text{s}$ ab Einschalten der Blitzlampe.

A.2 Nachverstärkter fs-Laser

Ein nachverstärkter („chirped pulse amplification“, CPA) fs-Laser besteht im Grunde aus zwei Lasern. Im ersten, dem sogenannten „seed“-Laser, wird durch Kopplung möglichst vieler Longitudinalmoden ein Laserpuls mit möglichst hoher spektraler Breite erzeugt [Dem00]. Diese ist durch das Verstärkungsprofil des aktiven Mediums begrenzt. Aus der spektralen Breite ergibt sich über Fouriertransformation die Pulsdauer. Bei Pulsdauern von etwa 100 fs beträgt die spektrale Breite einige nm in der Wellenlänge. Die Pulsenergie des auf diese Weise erzeugten Laserpulses ist relativ gering.

Als nächstes wird der Puls zeitlich aufgeweitet. Dies wird dadurch erreicht, dass er zunächst durch ein Gitter in transversaler Richtung aufgespalten wird. Ein zweites Gitter sorgt dann dafür, dass die Aufspaltung in longitudinale Richtung gekippt wird. Auf diese Weise wird der Puls räumlich und gleichzeitig auch zeitlich länger.

Der aufgeweitete Strahl wird nun über einen Polarisator in den Resonator des Verstärkerlasers eingekoppelt. Der Resonator enthält einen Titan-Saphir-Kristall als optisches Medium. Der Kristall wird durch einen frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser gepumpt. Beim Durchlauf des zeitlich aufgeweiteten Pulses durch den Kristall wird ein Teil der Inversion abgebaut, und die Pulsenergie erhöht sich. Bei weiteren Durchläufen erhöht sich die Pulsenergie solange, bis die (mittlerweile reduzierte) Inversion nicht mehr groß genug ist, die Verluste im Resonator auszugleichen, wodurch die Pulsenergie sinkt. Durch eine Pockelszelle kann nach einem bestimmten Umlauf (z.B. bei maximaler Pulsenergie) der Strahl ausgekoppelt werden. Die Pockelszelle dreht die Polarisationsrichtung um 90° , sodass der Strahl am Polarisator ausgekoppelt wird. Anschließend wird der Strahl wieder komprimiert, sodass er wieder eine Pulslänge im fs-Bereich hat.

A.3 Impaktoren

Mit einem Impaktor können Partikel verschiedener Größe getrennt werden. Dazu wird ein partikelbeladener Gasstrom in den Impaktor eingeleitet, wo dessen Geschwindigkeit mittels einer Düse erhöht wird. Senkrecht zu dem Gasstrom befindet sich hinter der Düse eine sogenannte Prallplatte. An dieser wird der Gasstrom umgelenkt. Schwere Partikel können den Stromlinien nicht folgen und treffen auf die Platte; die leichteren werden weitertransportiert, s. Abb. A.1. Schaltet man mehrere solcher Stufen (Düse und Prallplatte) hintereinander, so werden Partikel verschiedener Massenbereiche gesammelt. Bei bekannter Dichte der Partikel und der Annahme der Kugelförmigkeit lässt sich ein zugehöriger Partikeldurchmesser bestimmen. Weitere Informationen zu Impaktoren sind z.B. in [Hind99], S. 121ff, zu finden.

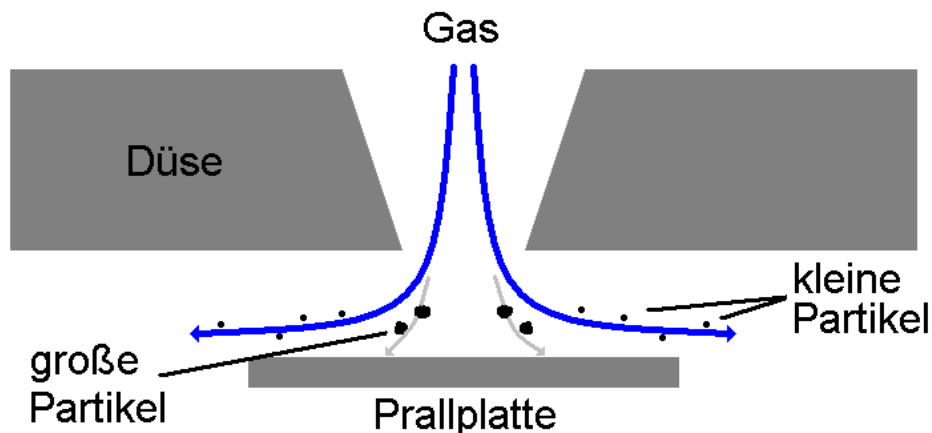


Abbildung A.1: Eine Impaktorstufe: Düse und Prallplatte

A.4 Totalreflexions Röntgenfluoreszenz (TXRF)

Mittels Röntgenstrahlen können Elektronen aus den inneren Schalen von Atomen herausgeschlagen werden. Durch Rekombination von Elektronen aus äußeren Schalen wird dieser Zustand wieder besetzt. Dabei wird für das Element charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Diese Fluoreszenz ist effizient für Elemente mit höherer Ordnungszahl; bei Elementen niedriger Ordnungszahl wird der Augerprozess dominant, wo statt eines Röntgenquants ein Elektron emittiert wird [Kloc91]. Elemente sind bis hinunter zu in etwa der Ordnungszahl 11 messbar, wobei dort die Empfindlichkeit schon recht gering ist.

In der vorliegenden Arbeit war die zur Anregung benutzte Röntgenquelle eine Molybdän-Röntgenröhre, wobei die K_{α} -Linie des Molybdäns zur Anregung verwandt wurde. Anregbar sind mit dieser Strahlung die K-Linien von Elementen niedrigerer Ordnungszahl und L-Linien von einigen Elementen höherer Ordnungszahl als Molybdän.

Für Röntgenstrahlung haben alle Materialien [Kloc91] einen Brechungsindex, der etwas kleiner als 1 ist. Dies bedeutet, dass beim Übergang von Vakuum oder Luft zu dem Medium Totalreflexion auftreten kann, sofern das Material sehr eben und der Winkel zwischen der einfallenden Strahlung und der Oberfläche kleiner als der Grenzwinkel für die Totalreflexion ist (oftmals kleiner als 1°). Um diese Bedingungen zu erreichen, werden spezielle Träger benutzt, die üblicherweise aus Quarz oder Plexiglas bestehen. Auf den Träger wird dünn das Probenmaterial aufgebracht, welches dann durch den einfallenden und den auslaufenden Strahl angeregt wird (eine tiefere Erklärung wird in [Kloc92] gegeben). Dadurch, dass die Röntgenstrahlung bei der Totalreflexion nur wenig in das Trägermaterial eindringt, erhält man nur wenig Untergrund durch unerwünschte Strahlung (z.B. Streustrahlung). Es wird damit ein verbessertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu normaler Röntgenfluoreszenz erreicht, wodurch Massen im Bereich von pg messbar sind. Die Streustrahlung hat unter 90° bezüglich des einfallenden Strahls ein Minimum, sodass

der Detektor sinnvollerweise in dieser Richtung angebracht wird.

A.5 Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)

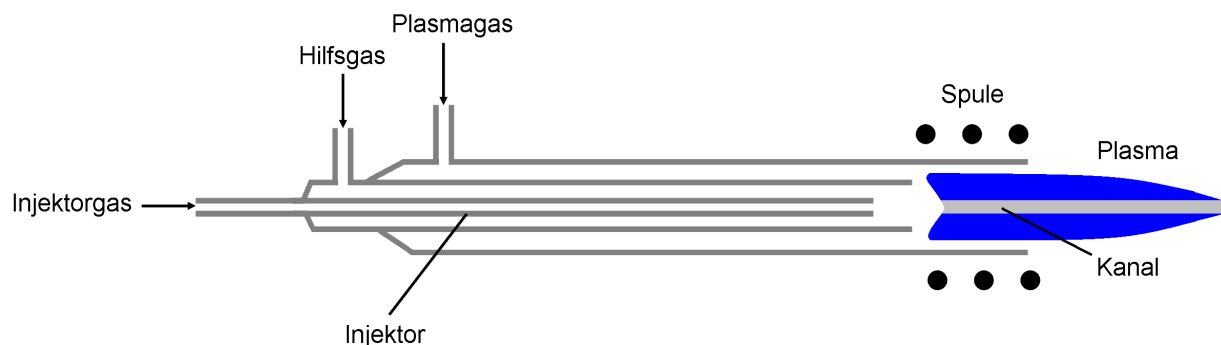


Abbildung A.2: Fackel eines induktiv gekoppelten Plasmas

Der Aufbau für ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) besteht im Wesentlichen aus einer sogenannten Plasmafackel (torch) und einer die Fackel konzentrisch umschließenden Spule, s. Abb. A.2. Durch die Fackel laufen üblicherweise drei konzentrische Gasströme, die von außen nach innen mit Plasma- bzw. Kühlgasstrom, Hilfsgasstrom und Injektor- bzw. Probengasstrom bezeichnet werden. Als Plasmagas und als Hilfsgas wird typischerweise Argon verwendet, wobei die Flussraten bei ca. 15 bis 18 L/min bzw. ca. 1 bis 2 L/min liegen. Für das Probengas wird auch meist Argon verwendet, aber es kommen z.B. auch Helium/Argon-Gemische zum Einsatz. Die Flussraten hier liegen bei ca. 0,5 bis 2 L/min. Die Energieeinkopplung in das Plasma erfolgt über die Spule, die mit einem Radiofrequenzstrom (z.B. 27 MHz) durchflossen wird. Zur effektiven Einkopplung der Leistung in das Plasma befindet sich die Spule in einem elektrischen Schwingkreis, dessen Resonanzfrequenz über eine Anpassungseinheit angeglichen wird (durch das Plasma ändert sich die Induktivität der Spule). Typische Leistungen liegen bei ca. 1000 bis 1500 W, wobei die Menge an nicht eingekoppelter Leistung typischerweise unter 10 W liegt.

Die Temperaturverteilung im ICP ist radialsymmetrisch, wobei Temperaturen zwischen ca. 4000 und 8000 K erreicht werden. Im Zentrum des Plasmas befindet sich ein sogenannter Kanal, der durch den Injektorgasstrom erzeugt wird. Dieser ist zwar kühler als das ihn umgebende Plasma, jedoch wird der Analyt auf diese Weise effizient in das Plasma gebracht. Ohne den Kanal würde der größte Teil an Analyt am Plasma vorbei laufen und somit nicht gemessen werden.

Eine Detektion erfolgt nach Atomisierung und Anregung/Ionisation des Analyten über optische Emissionsspektrometrie (OES) oder Massenspektrometrie (MS). Weiterführende

und tiefergehende Informationen zu induktiv gekoppelten Plasmen sind in [Mont98] zu finden.

A.6 Gitter-Monochromatoren

Ein Gittermonochromator besteht üblicherweise aus: einem Eingangsspalt, einem Hohlspiegel, einem Gitter, einem weiteren Hohlspiegel und einem Ausgangsspalt. Der Eingangsspalt dient zur Simulation einer Punktlichtquelle – d.h. er sollte prinzipiell möglichst klein gewählt werden. Der Eingangsspalt befindet sich im Brennpunkt des ersten Spiegels, wodurch an diesem paralleles Licht erzeugt wird. Dieses parallele Licht trifft auf das Gitter, wo es spektral aufgespalten wird. Das Gitter ist drehbar, sodass bei geeigneter Einstellung die gesuchte Wellenlänge des Lichtes auf den zweiten Spiegel fällt. Dort wird die Strahlung auf den Ausgangsspalt fokussiert. Der Ausgangsspalt dient nun dazu, dass das gewünschte Licht durchgelassen und anderes Licht ausgeblendet wird.

Die Benutzung von Spiegeln hat Vorteile gegenüber der Verwendung von Linsen. Der wesentlichste dürfte sein, dass die Brennweite der Spiegel für die verschiedenen Wellenlängen gleich ist. Bei Linsen ist die Brennweite wellenlängenabhängig, sodass Achromate oder gar Apochromate benutzt werden müssten, um die Wellenlängenabhängigkeit zumindest teilweise auszugleichen.

Das spektrale Auflösungsvermögen eines Gitters ist gegeben durch [Gert97]

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \leq nG \quad . \quad (\text{A.1})$$

n ist dabei die Beugungsordnung und G ist Anzahl der beleuchteten Striche des Gitters. Zur Optimierung des Aufbaus muss einerseits darauf geachtet werden, dass das Gitter vollständig ausgeleuchtet wird (optimales Auflösungsvermögen), andererseits aber nicht zuviel Strahlungsintensität am Eingangsspalt oder durch Nichtauftreffen auf den Eingangsspiegel (zu großer Öffnungswinkel des Strahls) verloren geht.

A.7 Photoelektronenvervielfacher

Photoelektronenvervielfacher (photomultiplier) bestehen aus einer Photokathode und einem Sekundärelektronenvervielfacher. Beim Auftreffen von elektromagnetischer Strahlung werden durch Photoeffekt Elektronen auf der Rückseite der Photokathode ausgelöst. Diese werden nun im Sekundärelektronenvervielfacher durch eine angelegte Spannung zu einer Dynode hin beschleunigt. Beim Auftreffen auf die Dynode werden pro Elektron mehrere Elektronen ausgelöst. Durch hintereinanderschalten von mehreren Dynoden wird auf diese Weise eine hohe Stromverstärkung erzielt, bei der die Dynodenzahl als Potenz zur pro Elektron und Dynode ausgelösten Elektronenzahl eingeht.

Der Photoelektronenvervielfacher kann als Stromquelle angesehen werden, sodass die abgreifbare Spannung größer wird, wenn ein höherer Widerstand eingesetzt wird (ohmsches Gesetz). Allerdings wird mit höherem Widerstand auch die Schnelligkeit des Photoelektronenvervielfachers geringer.

Anhang B

Materialdaten

Tabelle B.1: Zusammensetzung der Probe NIST 1412 in Massenprozent

Element	Verbindung	Menge der Verbindung (Zertifizierter Wert) [%]	Menge des Elementes [%]
Silizium	SiO ₂	42,38	19,81
Aluminium	Al ₂ O ₃	7,52	3,98
Magnesium	MgO	4,69	2,83
Natrium	Na ₂ O	4,69	3,48
Kalium	K ₂ O	4,14	3,44
Lithium	Li ₂ O	4,5	2,09
Bor	B ₂ O ₃	4,53	1,41
Cadmium	CdO	4,38	3,83
Eisen	Fe ₂ O ₃	0,031	0,02
Calcium	CaO	4,53	3,24
Stronzium	SrO	4,55	3,85
Barium	BaO	4,67	4,18
Zink	ZnO	4,48	3,60
Blei	PbO	4,4	4,08

Tabelle B.2: Kupfer- und Zinkzusammensetzung verschiedener Proben; Angaben in Massenprozent bzw. Massenverhältnissen. Hersteller: ^aWieland Werke AG (Ulm); ^bBreitländer GmbH (Hamm); ^cNIST (USA); ^AZusammensetzung mittels TXRF bestimmt, Gehalt von Kupfer und Zink laut Hersteller im Prozentbereich

Probe	Cu [%]	Zn [%]	Cu/Zn	Zn/Cu
<i>Messing</i>				
TD-02 ^a	80,3	19,7	4,08	0,25
TD-03 ^a	70,2	29,8	2,36	0,42
TD-04 ^a	65,5	34,5	1,90	0,53
TD-06 ^a	60,6	39,4	1,54	0,65
TD-07 ^a	58,1	41,9	1,39	0,72
Naval brass 1107 ^c	61,2	37,3	1,64	0,61
<i>Aluminium</i>				
AZ-3 ^b	1,75	6,05	0,29	3,46
AW-3414 ^b	1,20	9,20	0,13	7,67
<i>Glas</i>				
Glas Nr. 1 ^b	—	—	0,09	10,82 ^A
Glas Nr. 2 ^b	—	—	0,10	9,61 ^A
Glas Nr. 3 ^b	—	—	0,13	7,70 ^A

Anhang C

Formelzeichen

Tabelle C.1: Formelzeichen

Formelzeichen	Name	Einheit	Wert
a	Hilfsvariable	—; b.E.	
a_{ZF}	Zentrifugalbeschleunigung	m/s^2	
A	Fläche	m^2	
\mathbf{b}	Hilfsvariable	—	
b	Realteil Brechungsindex	—	
B	Hilfsvariable	m^3/kg	
c	Lichtgeschwindigkeit (Vakuum)	m/s	$2,99792458 \cdot 10^8$
c_g	Schallgeschwindigkeit, Gas	m/s	
C	Wärmekapazität	$\text{J}/(\text{m}^3 \text{K})$	
C_S	Cunningham-Slipfaktor	—	
d	Durchmesser	m	
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s	
e	Elementarladung	C	$1,6022 \cdot 10^{-19}$
E	Energie	J	
f	Brennweite	m	
\mathcal{F}	Freie Energie	J	
F	Fluenz	J/m^2	
F_0	Mittenfluenz	J/m^2	
F_{SW}	Schwellfluenz	J/m^2	
g, \vec{g}	Erdbeschleunigung	m s^{-2}	9,81
G	Gitterstrichanzahl	—	
h	Höhe	m	
\hbar	Plancksches Wirkungsquantum	Js	$1,0546 \cdot 10^{-34}$
H	Hamaker-Konstante	J	

Formelzeichen	Name	Einheit	Wert
ΔH_v	Verdampfungsenthalpie	J	
i	imaginäre Einheit	—	$i^2 = -1$
I	Intensität	W/(m ²)	
\vec{j}_P	Partikelflussdichte	1/(m ² s)	
k	Wellenzahl	1/m	
k_B	Boltzmann-Konstante	J/K	$1,380658 \cdot 10^{-23}$
\vec{K}, K	Kraft	N	
ℓ	mittlere freie Weglänge	m	
ℓ_{ref}	mittlere freie Weglänge – Referenzwert	m	s. Tab. 2.2
l_e	Wärmeleitfähigkeit, Elektronen	W/(K m)	
l	Einlaufstrecke	m	
L	Schlauchlänge	m	
L_ν^H	spektrale Strahldichte, Planck	J/m ²	
m	Teilchenmasse	kg	
m_e	Elektronenmasse	kg	$9,1094 \cdot 10^{-31}$
m_g	Atom-/Molekülmasse	kg	
M	Masse (kollektiv)	kg	
\mathcal{M}	Menge	b.E.	
n	Teilchen(anzahl)dichte	m ⁻³	
\mathbf{n}	Beugungsordnung	—	
\mathcal{N}	Teilchenzahl	—	
$N + 1$	Schussanzahl	—	
p	Druck	Pa	
p_S	Druckparameter (Klausius-Clapeyron)	Pa	
q	elektrische Ladung	C	
r	Radius	m	
R	Radius	m	
\dot{R}	zeitliche Änderung des Radius	m/s	
R_0	Strahlradius	m	
\mathcal{R}	Reflektivität	—	
\mathcal{Re}	Reynoldszahl	—	
s	Signal	b.E.	
S	Entropie	J/K	
t	Zeit	s	
t_k	Zeitparameter	s	
T	Temperatur	K	
T_S	Sutherland-Konstante	K	s. Tab. 2.2

Formelzeichen	Name	Einheit	Wert
\mathfrak{T}	Transporteffizienz	—	
\mathcal{T}	Turbulenzstärke, -grad	—	
u, \vec{u}	Geschwindigkeit	m/s	
u', \vec{u}'	Fluktuationsgeschwindigkeit	m/s	
v	spezifisches Volumen	m ³ /kg	
V	Volumen	m ³	
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /s	
w_0	Strahltaille vor der Linse	m	
w'_0	Strahltaille nach der Linse	m	
W	Reibungskoeffizient	kg/s	
x	Abstand bzw. Ortcoordinate	m	
x_0	Fokusposition	m	
Y	Rosin-Rammler-Massenanteil	—	
z	Ortscoordinate	m	
z_R	Rayleighlänge vor der Linse	m	
z'_R	Rayleighlänge nach der Linse	m	
Z	Ladungszahl	—	
ΔZ	mittlere Abweichung der Zusammensetzung	—	
α	Streu-/Absorptionskoeffizient	1/m	
$1/\beta$	Elektroneneindringtiefe	m	
γ	Elektron-Phonon-Kopplungskonstante	W/(m ³ K)	
γ_g	Adiabatexponent	—	
Γ	Hilfsvariable	1/s	
δ	Rosin-Rammler-Exponent	—	
ϵ_0	Dielektrizitätszahl (Vakuum)	C/(V m)	8,85419 · 10 ⁻¹²
ϵ	Hilfsvariable	—	
ϵ_ν	spektrale Emissivität	J/m ³	
ϵ_ν^{ff}	spektrale Emissivität, Bremsstrahlung	J/m ³	
ζ	Materialparameter	—	
η	dynamische Viskosität	Pa s	
θ_E	Proportionalitätsfaktor	Vm/C	
ϑ	Parameter	m ² /s	
κ	Imaginärteil Brechungsindex	—	
λ	Wellenlänge	m	
μ	chemisches Potential	J	
ν	Frequenz	Hz	

Formelzeichen	Name	Einheit	Wert
ν_p	Plasmafrequenz	Hz	
ξ	Hilfsvariable	—	
π	Kreiszahl	—	3,14159265
ρ	Dichte	kg/m ³	
σ	Stoßquerschnitt, Atome	m ²	
σ_T	Thomson-Wirkungsquerschnitt	m ²	$6,65 \cdot 10^{-29}$
σ_O	Oberflächenspannung	N/m	
τ	charakteristische Zeit	s	
ψ	Radiusparameter	—	
\emptyset	Durchmesser	m	
$\langle \dots \rangle$	Mittelwert von ..	wie ..	

Tabelle C.2: Indizes

Index	Bedeutung	Index	Bedeutung
1, 2, ...	Nummerierung	j	Laufindex
A	Anfang	k	Laufindex
Ar	Argon	$kond$	Kondensation
$Ar0$	Argon, Normalbedingungen	$krit$	kritisch
Cu	Kupfer	min	mindest
CuP	Kupfer, Partikel	P	Partikel
CuK	Kupfer, Kraterrand	p	Plasma
d	Dipol	q	Ladungen
$Diff$	Diffusion	ref	Referenz
e	Elektron	res	resultierend
eff	effektiv	R	Rayleigh
$ende$	Ende	s	Stopp
ext	extern	SW	Schwellwert
E	Elektrostatisch	t	transversal
fl	Flüssigkeit	T	Thomson
G	Gitter	vdW	van-der-Waals
g	Gas	Zn	Zink
$grav$	Gravitation	ZnK	Zink, Kraterrand
i	Ionen bzw. Laufindex	ϖ	Laufindex
inv	inverse Bremsstrahlung		

Abbildungsverzeichnis

2.1	Cunningham-Slipfaktor für Partikeldurchmesser bis 1 μm für Helium und Argon, Gl. 2.89, Tab. 2.2	24
2.2	Theoretische Transporteffizienz für einen Schlauch mit Durchmesser 4 mm und der Länge 1 m bei einem Volumenstrom von 1 L/min	27
2.3	Kontaktgeometrie zwischen Partikel und ebener Wand. x stellt den Abstand zwischen Partikel- und Wandoberfläche dar.	29
3.1	Aufbau zur Messung der Partikelverteilungen beim Abtrag von Glasproben	34
3.2	Partikelverteilungen für das Glas NIST 1412 für verschiedene Fluenzen . .	35
3.3	Zusammensetzungsverteilungen für das Glas NIST 1412 für 9,5 J/cm ² . . .	36
3.4	Mittlere Abweichung der Gesamtzusammensetzung der Partikel von der Probenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Fluenz	37
3.5	Verschiedene Abtragskammern im gleichen Maßstab, A) zylindrisch, B) rotationssymmetrisch, C) mit Probenahmerohr	39
3.6	A) Impaktorstufe im Gasfluss, B) Ablagerungen von Partikeln auf der Rückseite der Düsenplatte	40
3.7	Aufbau für die Messung von fs-LA-ICP-MS Signalen	42
3.8	Relative Transporteffizienz in Helium	43
3.9	Relative Transporteffizienz in Argon	43
3.10	⁶⁵ Cu-ICP-MS Signal gegen die Fokusposition für a) Helium bei 70 μJ , b) Helium bei 350 μJ , c) Argon bei 70 μJ und d) Argon bei 350 μJ	45
3.11	⁶⁷ Zn-Signal bei 1 Hz Repetitionsrate für zylindrische Abtragskammer mit Düse am Einlass, grau: gemessenes Signal; schwarz: gerechnete Kurve . . .	47
3.12	⁶⁷ Zn-Signale bei 1 Hz Repetitionsrate für verschiedene Abtragskammern für Abtrag in Helium	49
3.13	Signale von Einzelschüssen für die verschiedenen Kammerkonfigurationen. Die grauen Kurven sind 200-fache Vergrößerungen des abfallenden Teils der Signale.	50
3.14	ICP-OES-Kalibrationskurven für Messing und Aluminium für verschiedene Fluenzen – die Symbole zeigen die Datenpunkte, die Linien sind lineare Anpassungen	52

3.15	ICP-OES-Kalibrationskurven für Messing, Aluminium und Gläser für höhere Fluenzen	53
4.1	Aufbau zur Sammlung von Partikeln bei Abtrag mit orthogonalem Doppelpuls	56
4.2	Massenverteilung für Abtrag ohne Vorpuls	58
4.3	Massenverteilung bzgl. des Partikeldurchmessers für verschiedene Vorpulsenergien	59
4.4	Insgesamt gesammelte Masse aufgetragen gegen die Vorpulsenergie	60
4.5	Zusammensetzungsverteilungen für verschiedene Vorpulsenergien	61
4.6	Gesamtzusammensetzung der Partikel für verschiedene Vorpulsenergien; Probenzusammensetzung: Cu/Zn=1,54	62
4.7	Massenverteilungen unter Variation des Pulsabstandes der Laser – Pulsabstände: 2, 5, 10, 20 und 60 μ s. Vorpulsenergie: 91 mJ, Abtragsenergie: 10 mJ	63
4.8	Aufbau zur Aufnahme von transienten Signalen beim orthogonalen Doppelpulsabtrag	66
4.9	Transiente Signale für einen Schuss in orthogonaler Doppelpulskonfiguration	67
4.10	Signal mehrerer Schüsse bei 1 Hz Repetitionsrate	69
4.11	Signalflächen (Integration über je 1 s) aufgetragen gegen die Schussnummer	70
4.12	Signal mehrerer Schüsse bei 0,05 Hz Repetitionsrate	71
4.13	Qualitativer Verlauf der Strömung innerhalb der Kammer, verifiziert durch die Beobachtung von Rauch	72
4.14	Transmissionsmessung (oben) und gleichzeitige ICP-OES-Messung (unten); links bei einer Repetitionsrate von 0,6 Hz, rechts bei einer Repetitionsrate von 5 Hz	74
4.15	Auftreten der Transmission in Intervallen von 0,18 % für die Transmissionsmessung bei 5 Hz	75
5.1	Simulierte Transportstrecke: a) in Aufsicht, b) in Seitenansicht	78
5.2	Partikelmassenverteilung für eine Fluenz von 1,7 J/cm ² , aus [Lind04]	79
5.3	Stromlinien in der Abtragskammer	80
5.4	a) Stromlinien und b) Turbulenzstärke im Bereich des Y-Stücks und des Injektors	81
5.5	Gemessene und simulierte Signale für He/Ar und Ar/Ar	83
A.1	Eine Impaktorstufe: Düse und Prallplatte	VII
A.2	Fackel eines induktiv gekoppelten Plasmas	VIII

Tabellenverzeichnis

2.1	Werte für Stoppradius und Stoppzeit nach Gl. 2.52 und 2.53 bei $p_g=10^5$ Pa	17
2.2	Sutherland-Konstanten und mittlere freie Weglängen für Helium, Argon und Luft	25
3.1	Absolute Transporteffizienz für die Abtragskammern aus Abb. 3.5	41
4.1	Massenanteile für verschiedene Größenbereiche beim orthogonalen Doppelpulsabtrag	58
5.1	Transporteffizienz aus Simulationsdaten	82
A.1	Verwendete Geräte	I
B.1	Zusammensetzung der Probe NIST 1412 in Massenprozent	XI
B.2	Kupfer- und Zinkzusammensetzung verschiedener Proben	XII
C.1	Formelzeichen	XIII
C.2	Indizes	XVI

Literaturverzeichnis

- [Albe03] Albert, Roger, Glinec, Loulerque, Etchpare, Boulmer-Leborgne, Perrière, Milon, „Time-resolved spectroscopy measurements of a titanium plasma induced by nanosecond and femtosecond lasers“, Appl. Phys. A 76, S. 319, 2003
- [Arno99] Arnold, Gruber, Heitz, „Spherical expansion of the vapor plume into the ambient gas: an analytical model“, Appl. Phys. A 69[Suppl.], S. S87, 1999
- [Arro87] Arrowsmith, „Laser ablation of solids for elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry“, Anal. Chem. 59, S. 1437, 1987
- [Arro88] Arrowsmith, Hughes, „Entrainment and transport of laser ablated plumes for subsequent elemental analysis“, Appl. Spec. 42 (7), S. 1231, 1988
- [Baer04] Baerns, Hofmann, Renken, „Chemische Reaktionstechnik“, 3. Auflage, Wiley-VCH, 2004
- [Bald70] Baldwin, „Q-switched laser sampling of copper-zinc alloys“, Appl. Spec. Vol. 24, Nr. 4, S. 429, 1970
- [Baro01] Baron, Willeke, „Aerosol measurement“, 2. Auflage, John Wiley and Sons, 2001
- [Baue00] Bäuerle, „Laser processing and chemistry“, 3. Auflage, Springer, 2000
- [Berg3] Bergmann, Schäfer, „Lehrbuch der Experimentalphysik Band 3: Optik“, de Gruyter, 8. Auflage, 1987
- [Berg5] Bergmann, Schäfer, „Lehrbuch der Experimentalphysik Band 5: Vielteilchenphysik“, de Gruyter, 1992
- [Bian05a] Bian, „Solid Sample Analysis by ICP Spectrometry with Femtosecond Laser Ablation and Online Flow Digestion“, Dissertation, Universität Dortmund, 2005
- [Bian06] Bian, Garcia, Koch, Niemax, „Non-matrix matched calibration of major and minor concentrations of Zn and Cu in brass, aluminium and silicate glass using NIR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry“, J. Anal. At. Spectrom. 21, S. 187, 2006

- [Blei06] Bleiner, Bogaerts, „Computer simulations of laser ablation sample introduction for plasma-source elemental microanalysis“, J. Anal. At. Spectrom. 21, S. 1161, 2006
- [Brai95] Brailovski, Gaponov, Luchin, „Mechanisms of melt droplets and solid-particle ejection from a target surface by pulsed laser action“, Appl. Phys. A 61, S. 81, 1995
- [Brau71] Brauer, „Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen“, Sauerländer, 1971
- [Brow95] Brown, Wohletz, „Derivation of the Weibull distribution based on physical principles and its connection to the Rosin-Rammler and lognormal distributions“, J. Appl. Phys. 78 (4), S. 2758, 1995
- [Bulg04] Bulgakova, Stoian, Rosenfeld, Campbell, Hertel, „Model description of surface charging during ultra-fast pulsed laser ablation of materials“, Appl. Phys. A 79, S. 1153, 2004
- [Bulg05] Bulgakova, Stoian, Rosenfeld, Hertel, Marine, Campbell, „A general continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: The problem of Coulomb explosion“, Appl. Phys. A 81, S. 345, 2005
- [Carr82] Carr, Horlick, „Laser vaporization of solid metal samples into an inductively coupled plasma“, Spectrochim. Acta B 37, Nr. 1, S. 1, 1982
- [Chen00] Chen, Lewis, Parigger, „Probability distribution of laser-induced breakdown and ignition of ammonia“, J. quant. spectrosc. radiat. transfer 66, S. 41, 2000
- [Chen00a] Chen, Lewis, Parigger, „Spatial and temporal profiles of pulsed laser-induced air plasma emissions“, J. quant. spectrosc. radiat. transfer 67, S. 91, 2000
- [Chen05] Chen, Bogaerts, „Laser ablation of Cu and plume expansion into 1 atm ambient gas“, J. Appl. Phys. 97, 063305, 2005
- [Chen06] Chen, Bleiner, Bogaerts, „Effect of ambient pressure on laser ablation and plume expansion dynamics: a numerical simulation“, J. Appl. Phys. 99, 063304, 2006
- [Chic96] Chichkov, Momma, Nolte, von Alverleben, Tünnermann, „Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids“, Appl. Phys. A 63, S. 109, 1996
- [Cork88] Corkum, Brunel, Sherman, „Thermal response of metals to ultrashort-pulse laser excitation“, Phys. Rev. Lett. 61 (25), S. 2886, 1988

- [CRC95] Lide, „CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1995-1996“, 76. Ausgabe, CRC-Press Inc., 1995
- [Dem00] Demtröder, „Laserspektroskopie“, 4. Auflage, Springer, 2000
- [Flg3] Flügge, „Lehrbuch der theoretischen Physik, Dritter Band“, Springer, 1961
- [Frie77] Friedlander, „Smoke, dust and haze“, Wiley & Sons, 1977
- [Furu99] Furusawa, Takahashi, Kumagai, Midorikawa, Obara, „Ablation characteristics of Au, Ag, and Cu metals using a femtosecond Ti:sapphire laser“, Appl. Phys. A 69[Suppl.], S. S359, 1999
- [Garr99] Garrelie, Champeaux, Caterinot, „Expansion dynamics of the plasma plume created by laser ablation in a background gas“, Appl. Phys. A 69[Suppl.], S. S55, 1999
- [Gaut04] Gautier, Fichet, Menut, Lacour, L’Hermite, Dubessy, „Study of the double-pulse setup with an orthogonal beam geometry for laser-induced breakdown spectroscopy“, Spectrochim. Acta B 59, S. 975, 2004
- [Gaut05] Gautier, Fichet, Menut, Lacour, L’Hermite, Dubessy, „Quantification of the intensity enhancements for the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the orthogonal beam geometry“, Spectrochim. Acta B 60, S. 265, 2005
- [Gert97] Vogel, „Gerthsen Physik“, 19. Auflage, Springer, 1997
- [Gray85] Gray, „Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry“, Analyst 110, S. 551, 1985
- [Herg06] Hergenröder, „Laser-generated aerosols in laser ablation for inductively coupled plasma spectrometry“, Spectrochim. Acta B 61, S. 284, 2006
- [Herg06a] Hergenröder, „A model of non-congruent laser ablation as a source of fractionation effects in LA-ICP-MS“, J. Anal. At. Spectrom. 21, S. 505, 2006
- [Herg06b] Hergenröder, „Hydrodynamic sputtering as a possible source for fractionation in LA-ICP-MS“, J. Anal. At. Spectrom. 21, S. 517, 2006
- [Hind99] Hinds, „Aerosol technology“, 2. Auflage, Wiley & Sons, 1999
- [Hoff02] Hoffmann, Weyrauch, Kubier, „Zur Berechnung von Haftkräften an rauigkeits-behafteten Oberflächen“, Chem. Ing. Tech. 74 (12), S. 1722, 2002
- [Huan93] Huang, Shibata, Morita, „Micro laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. 1. Instrumentation and performance of micro laser ablation system“, Anal. Chem. 65, S. 2999, 1993

- [Jawo02] Jaworski, Hoffmann, Stephanowitz, „Collection and separation of particles by size from laser ablated material“, *Int. J. Mass Spec.* 219, S. 373, 2002
- [Kloc91] Klockenkämper, „Analytiker Taschenbuch“, Bd. 10 (Hrsg.: Günzler et al.), Abschnitt „Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse“, S.111, Springer, 1991
- [Kloc92] Klockenkämper, Knoth, Prange, Schwenke, „Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy“, *Anal. Chem.*, Vol. 64, No. 23 (1992)
- [Koch02] Koch, Feldmann, Jakubowski, Niemax, „Elemental composition of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP“, *Spectrochim. Acta B* 57, S. 975, 2002
- [Koch04] Koch, von Bohlen, Hergenröder, Niemax, „Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass“, *J. Anal. At. Spectrom.* 19, S. 267, 2004
- [Koch06] Koch, Wälle, Pisonero, Günther, „Performance of ultra-violet femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry at ~ 265 and ~ 200 nm“, *J. Anal. At. Spectrom.* 21, S. 932, 2006
- [Koch07] Koch, Schlamp, Rösigen, Fliegel, Günther, „Visualization of particles generated by near infrared nano- and femtosecond laser ablation“, *Spectrochim. Acta B* 62, S. 20, 2007
- [Kocha02] Kochan, „Charakterisierung von Plasmen, erzeugt durch Fokussierung von 100 ps Laserpulsen auf Festkörperoberflächen“, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, 2002
- [Leac02] Leach, Hieftje, „Factors Affecting the production of fast transient signals in single shot laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry“, *Appl. Spec.* 56 (1), S. 62, 2002
- [Leis78] Leis, Laqua, „Emissionsspektralanalyse mit Anregung des durch Laserstrahlung erzeugten Dampfes fester Proben in einer Mikrowellenentladung-I. Grundlagen der Methode und experimentelle Verwirklichung“, *Spectrochim. Acta B* 33, S. 727, 1978
- [Leis79] Leis, Laqua, „Emissionsspektralanalyse mit Anregung des durch Laserstrahlung erzeugten Dampfes fester Proben in einer Mikrowellenentladung-II. Analytische Anwendungen“, *Spectrochim. Acta B* 34, S. 307, 1979
- [Leis89] Leis, Sdorra, Ko, Niemax, „Basic investigations for laser microanalysis: I. Optical emission spectrometry of laser-produced sample plumes“, *Mikrochim. Acta II*, S. 185, 1989

- [Lind04] Lindner, „Untersuchungen zur Partikelverteilung und -zusammensetzung beim Laserabtrag“, Diplomarbeit, Universität Dortmund, 2004
- [Lin50] Lindsay, Bromley, „Thermal conductivity of gas mixtures“, *Ind. & Eng. Chem.* 42 (8), S. 1508, 1950
- [Liu94] Liu, Horlick, „In situ laser ablation sampling for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“, *Spectrochim. Acta B* Vol. 50, Nr. 4-7, S. 537, 1994
- [Luk'98] Luk'yanchuk, Marine, Anisimov, „Condensation of vapor and nanoclusters formation within the vapor plume, produced by ns-laser ablation of Si“, *Laser Physics* 8 (1), S. 291, 1998
- [Marg03] Margetic, Ban, Leis, Niemax, Hergenröder, „Hydrodynamic expansion of a femtosecond laser produced plasma“, *Spectrochim. Acta B* 58, S. 415, 2003
- [Mari98] Marine, Luk'yanchuk, Sentis, „Silicon nanocluster synthesis by conventional laser ablation“, *Le Vide* 288 (2/4), S. 440, 1998
- [Mari04] Marine, Bulgakova, Patrone, Ozerov, „Electronic mechanism of ion expulsion under UV nanosecond laser excitation of silicon: Experiment and modeling“, *Appl. Phys. A* 79, S. 771, 2004
- [Moen70] Moenke, Moenke-Blankenburg, Mohr, Quillfeldt, „Die Reproduzierbarkeit der Spektrallinienintensitäten bei der Laser-Mikro-Spektralanalyse“, *Mikrochim. Acta* 58 (6), S. 1154, 1970
- [Momm97] Momma, Nolte, Chichkov, von Alversleben, Tünnermann, „Präzise Mikro-Bearbeitung mit Femtosekunden-Laserpulsen“, *Laser u. Optoelektr.* 29 (3), S. 82, 1997
- [Mont98] Montaser, „Inductively coupled plasma mass spectrometry“, Wiley-VCH, 1998
- [Niem01] Niemax, „Laser ablation - reflections on a very complex technique for solid sampling“, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370, S. 332, 2001
- [Noll04] Noll, Sattmann, Sturm, Winkelmann, „Space- and time-resolved dynamics of plasmas generated by laser double pulses interacting with metallic samples“, *J. Anal. At. Spectrom.* 19, S. 419, 2004
- [Nolt97] Nolte, Momma, Jacobs, Tünnermann, „Ablation of metals by ultrashort laser pulses“, *J. Opt. Soc. Am.* 14 (10), S. 2716, 1997

- [Pedr96] F. Pedrotti, L. Pedrotti, Bausch, Schmidt, „Optik - Eine Einführung“, Prentice Hall, 1996 (ISBN 3-8272-9510-6)
- [Scad06] Scadaffi, Angel, Cremers, „Emission Enhancement Mechanisms in Dual-Pulse LIBS“, *Anal. Chem.* 78, S. 25, 2006
- [Scha03] Schaber, „Thermodynamik disperser Systeme“, Universität Karlsruhe, Skript, Sommersemester 2003
- [Schm01] Schmidt, „Transport und Abscheidung submikroner Partikel“, Habilitation, Universität Duisburg, 2001
- [Schr00] Schröder, „Fluidmechanik (Aachener Beiträge zur Strömungsmechanik, Band 3)“, Wissenschaftsverlag Mainz in Aachen, 2000
- [Sdor89] Sdorra, Quentmeier, Niemax, „Basic investigations for laser microanalysis: II. Laser induced fluorescence in laser-produced sample plumes“, *Mikrochim. Acta* II, S. 201, 1989
- [Sdor92a] Sdorra, Niemax, „Basic investigations for laser microanalysis: III. Application of different buffer gases – for laser produced sample plumes“, *Mikrochim. Acta* 107, S. 319, 1992
- [Sdor92b] Sdorra, Brust, Niemax, „Basic investigations for laser microanalysis: IV. The dependence on the laser wavelength in laser ablation“, *Mikrochim. Acta* 108, S. 1, 1992
- [Stra00] Stratis, Eland, Angel, „Dual-pulse LIBS using a pre-ablation spark for enhanced ablation and emission“, *Appl. Spec.* 54 (9), S. 1270, 2000
- [Uebb91] Uebbing, Brust, Sdorra, Leis, Niemax, „Reheating of a laser-produced plasma by a second pulse laser“, *Appl. Spec.* 45, S. 1419, 1991
- [vAll86] von Allmen, „Laser-beam interactions with materials“, Springer, 1986
- [Voge98] Vogel, Kochan, „Interferometric diagnostic of picosecond laser ablation in air“, *Appl. Surf. Sci.* 127-129, S. 928, 1998
- [Wedl97] Wedler, „Lehrbuch der physikalischen Chemie“, Wiley-VCH, 4. Auflage, 1997
- [Weis89] Weiss, „On the gas flow in the Grimm lamp“, *Czech. J. Phys.* 39, S. 1321, 1989
- [Zhao92] Zhao, Shen, Lu, Niemax, „Spatial Distributions of Electron Density in Microplasmas Produced by Laser Ablation of Solids“, *Appl. Phys. B* 55, S. 327, 1992

Veröffentlichungen, die im Rahmen der Promotionsarbeit entstanden sind:

1. Koch, Lindner, von Bohlen, Hergenröder, Niemax, „Elemental fractionation of dielectric aerosols produced by near-infrared femtosecond laser ablation of silicate glasses“, *J. Anal. At. Spectrom.* 20, S. 901, 2005
2. Bian, Koch, Lindner, Berndt, Hergenröder, Niemax, „Non-matrix matched calibration using near-IR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry“, *J. Anal. At. Spectrom.* 20, S. 736, 2005
3. Lindner, Koch, Niemax, „Production of Ultrafine Particles by Nanosecond Laser Sampling Using Orthogonal Prepulse Laser Breakdown“, *Anal. Chem.* 77, No. 23, S. 7528, 2005
4. Miclea, Garcia, Exius, Lindner, Niemax, „Emission spectroscopic monitoring of particle composition, size and transport in laser ablation inductively coupled plasma spectrometry“, *Spectrochim. Acta B* 61, S. 361, 2006
5. Garcia, Lindner, Niemax, „Transport efficiency in femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry applying ablation cells with short and long washout times“, *Spectrochim. Acta B* 62, S. 13, 2007
6. Garcia, Wälle, Lindner, Koch, Niemax, Günther, „Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Transport efficiencies of aerosols released under argon atmosphere and the importance of the focus position“, *Spectrochim. Acta B*, angenommen
7. Autrique, Bogaerts, Lindner, Garcia, Niemax, „Design analysis of a laser ablation cell for inductively coupled plasma mass spectrometry by numerical simulation“, *Spectrochim. Acta B*, angenommen