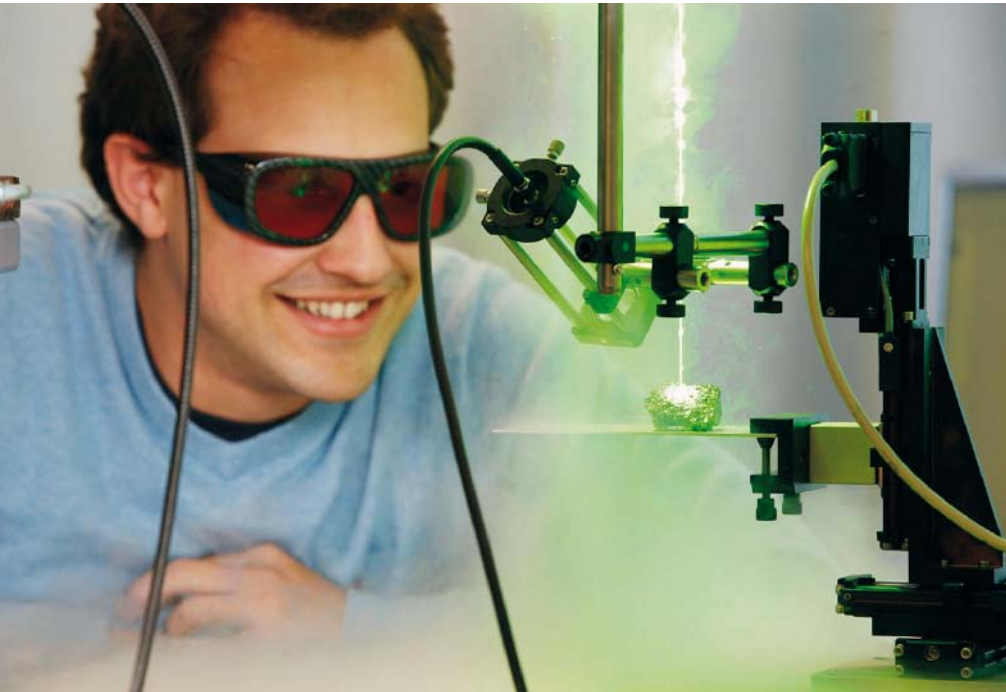


Berührungsfreie Elementanalyse mit Lasern

Ein Laserspektroskopisches Verfahren mit einem breiten Anwendungsspektrum



Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie oder „Laser-Induced Breakdown Spectroscopy“ (LIBS) stellt eine schnelle, berührungslose und minimal zerstörende laseroptische Messmethode zur Elementanalyse von festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen dar. Im Gegensatz zu anderen konkurrierenden Verfahren kann die Messung ohne eine besondere Probenvorbereitung unter normalem Umgebungsdruck innerhalb von Millisekunden erfolgen.

Hintergrund

Zur Messung wird gepulstes Laserlicht auf die Oberfläche einer Probe fokussiert (Abb. 1), wobei die Laserintensität über einem bestimmten Grenzwert liegen muss. Dadurch verdampft Material – typischerweise weit weniger als ein Millionstel Gramm. Durch die weitere Lichtabsorption des energiereichen Laserpulses erhitzt sich die Mikrowolke auf über 10 000 °C, und es entsteht in Folge an der Probenoberfläche ein „Plasma“,

ein gasförmiges Gemisch aus Ionen, Elektronen und angeregten neutralen Atomen. Die angeregten Atome und Ionen im Plasma strahlen ein charakteristisches optisches Spektrum („Fingerprint“-Emissionsspektrum) ab, das über eine schnelle spektroskopische Auswertung eine Analyse der Elementzusammensetzung des Probenmaterials erlaubt. Im Prinzip ist es also mit diesem Verfahren möglich, mit einem einzigen Laserschuss alle Elemente des Periodensystems nachzuweisen. Aufgrund von Multiphotonionisationseffekten sowie der hohen Plasma-Temperatur brechen sehr schnell alle chemischen Bindungen auf; somit sind nur Aussagen über spezifische Elementgehalte möglich.

Unsere Arbeitsgruppe hat dazu ein mobiles, vollständig glasfasergestütztes LIBS-System entwickelt, das direkt vor Ort eingesetzt werden kann. Das System basiert auf einem passiv güteschalteten Nd:YAG-Laser (Wellenlänge 1064 nm, Pulsenergie 2 mJ, Pulswiederholfrequenz bis 60 Hz), der ein Gehäusevolumen von unter einem Liter aufweist. Damit umgehen wir den Hauptnachteil derzeitiger Systeme, die auf voluminösen, stationär betriebenen Lasern basieren.

Auswerteverfahren

Mit einer einzigen oder besser über mehrere Laserpulse gemittelten Messung hat man zunächst nur ein Lichtspektrum der Plasmaemission erfasst. Das darin enthaltene charakteristische Linienspektrum erlaubt sofort eine Zuordnung der



► Prof. Dr. Georg Ankerhold, Leitung des Labors für Laserspektroskopie am RheinAhrCampus Remagen der Hochschule Koblenz



► Prof. Dr. Peter Kohns, RheinAhrCampus Remagen der Hochschule Koblenz



► Christian Beresko (M.Sc.), RheinAhrCampus Remagen der Hochschule Koblenz

einzelnen Elemente, sofern das elementcharakteristische Emissionsspektrum bekannt ist. Die gemessenen Linienspektren sind dabei annähernd proportional zum Elementgehalt der Probe, wobei sich mit zuvor durchgeführten Kalibrierungsmessungen für eine quantitative Analyse sogar die absolute Elementkonzentration bestimmen lässt. Diese Auswertung wurde bei den ersten der im Folgenden beschriebenen Anwendungen durchgeführt. Probleme können allerdings auftreten, wenn Linienspektren einzelner Elemente überlappen oder sich gar unter dem

Keywords:

LIBS, Laserspektroskopie, Elementanalyse



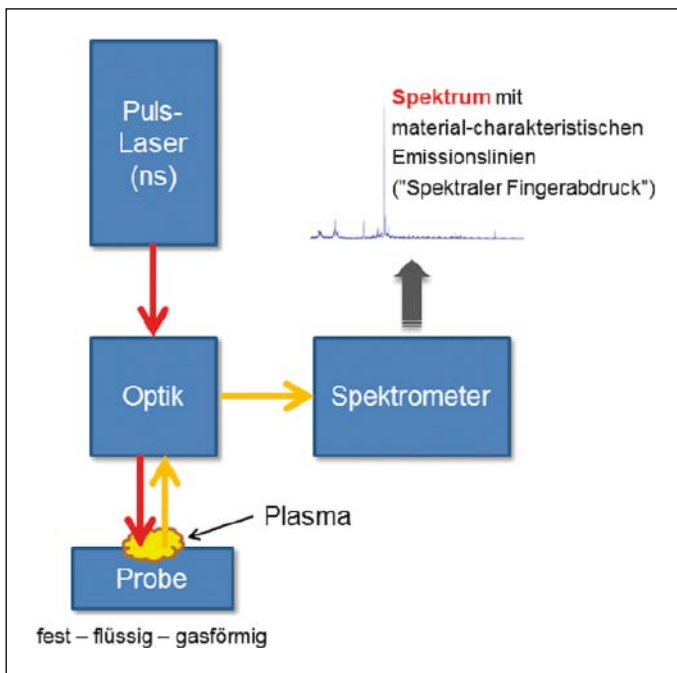


Abb. 1: Typischer Aufbau zur laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS).

Einfluss der auftretenden elektrischen Felder im Plasma verändern [1], wie es zum Beispiel bei Untersuchungen von Eisenlegierungen der Fall ist. In diesem Fall ist es sinnvoller, eine so genannte Hauptkomponentenanalyse („Principal Component Analysis“ oder PCA) durchzuführen. Mit diesem aus der Chemometrie gut bekannten Verfahren wird statt einer einzelnen Emissionslinie das gesamte Linienspektrum zugrunde gelegt und durch eine statistische Datenreduktion der relevante Informationsgehalt abgetrennt. Auch hier benötigt man Vergleichsmessungen mit Proben bekannter Konzentration, der Informationsgehalt einer Messung ist aber ungleich höher. In einer zweidimensionalen graphischen Darstellung des Hauptkomponentenraums können einzelne Stoffe wie zum Beispiel Kupfer, Aluminium, Chrom und auch Legierungen eindeutig anhand von zwei Zahlenwerten klassifiziert werden. Eine Anwendung der PCA zeigen wir im letzten Anwendungsbeispiel.

LIBS zur Strukturierung und Analyse dünner Schichten

Dünne, elektrisch leitfähige Schichten aus Indium-Zinnoxid (ITO) werden als transparente Elektroden in Flüssigkristallanzeigen, organischen Solarzellen und organischen Leuchtdioden eingesetzt. Für viele Anwendungen ist die Strukturierung der ITO-Schicht erforderlich ohne dabei

das Substrat oberflächlich zu zerstören. Mit unserem fasergeführten LIBS-Aufbau konnte sowohl die Strukturierung durchgeführt als auch zeitgleich überwacht werden [2].

Zur spektroskopischen Kontrolle diente eine isolierte charakteristische spektrale Emissionslinie von Indium bei der Wellenlänge 451,13 nm. Diese verschwindet, sobald die ITO-Schicht im Laserfokus komplett vom Substrat abgetragen worden ist. Die nun schnell ansteigende charakteristische Natrium-Doppellinie bei 589 nm weist darauf hin, dass der Abtragungsprozess durch den Laser gestoppt werden muss, um Schäden an dem Trägersubstrat zu vermeiden (Abb. 2a und b). Der Ablationsprozess wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) visualisiert (Abb. 2c); die Elementzusammensetzung der ITO-Schicht konnte dabei durch eine parallel durchgeführte energiedispersive Elementanalyse (EDX) bestätigt werden (Abb. 2d).

Element-Mapping mit LIBS

Mittels eines computergesteuerten xyz-Tisches können wir durch Rasterung die Element-Zusammensetzung an der Oberfläche einer Probe ortsaufgelöst bestimmen. Zur Kompensation von Unebenheiten der Probenoberfläche haben wir eine automatische Nachfokussierung entwickelt, die als Regelparameter die Stärke des leicht hörbaren Überschallknalls bei der Expansion des Mikroplasmas auswertet. Somit ist es möglich, den Laserfokus

stets auf der Probenoberfläche zu halten. Bei jedem Laserpuls wird die entstehende Linienstrahlung spektral sofort ausgewertet. Die gemessenen Intensitäten sind dabei proportional zu der lokalen Elementverteilung. Mit diesem Verfahren ist es möglich, so genannte Element-Landkarten („Element-Mapping“) der untersuchten Probe zu erstellen [3]. Zur Demonstration haben wir mit unserem fasergestützten System eine Euromünze untersucht. Abbildung 3 stellt die Höhe einer Zink-Emissionslinie von Messing (Cu-Zn) als Funktion des Ortes dar. Sehr deutlich ist die Zweiteilung der Euromünze zu erkennen, die nur im Außenbereich Messing enthält. Die örtliche Auflösung wird durch die Größe der Verschiebeschrittweite von 1 mm begrenzt. Im Prinzip ist aber auch eine räumliche Auflösung in der Größenordnung des Laserfokus von weniger als 100 Mikrometer möglich.

3D-LIBS zur Tiefenprofilmessung

Die automatische Nachfokussierung des Laserfokus erlaubt auch die Er-

stellung dreidimensionaler Tiefenprofile der Elementverteilung an der Oberfläche von Proben und dünnen Schichtsystemen. Dabei wird die leicht materialabtragende Wirkung des eingestrahnten Laserpulses mit der zeitgleich durchgeführten spektroskopischen Elementanalyse vorteilhaft kombiniert, um die Element-Landkarte der Probe um eine Tiefenkoordinate zu erweitern. Es ist damit prinzipiell sogar möglich, dünne Schichtsysteme zu vermessen und gezielt dreidimensionale Strukturierungen einzubringen.

LIBS im Metallrecycling

In der Stahlverarbeitung und im Recyclingbereich fallen metallhaltige Schlacken an, deren Wiedereinbringung in den Produktionsprozess sowohl aus wirtschaftlichen als auch ökologischen Gründen erwünscht ist. Hierzu ist die schnelle Ermittlung der Schlackenzusammensetzung erforderlich. Da bisher kein brauchbares analytisches Messverfahren zur Verfügung steht, lagern auf der Halde eines Stahlwerkes bis zu 1 Mio. Tonnen Schlacke. Allein der Wert der zunehmend teurer werdenden Le-

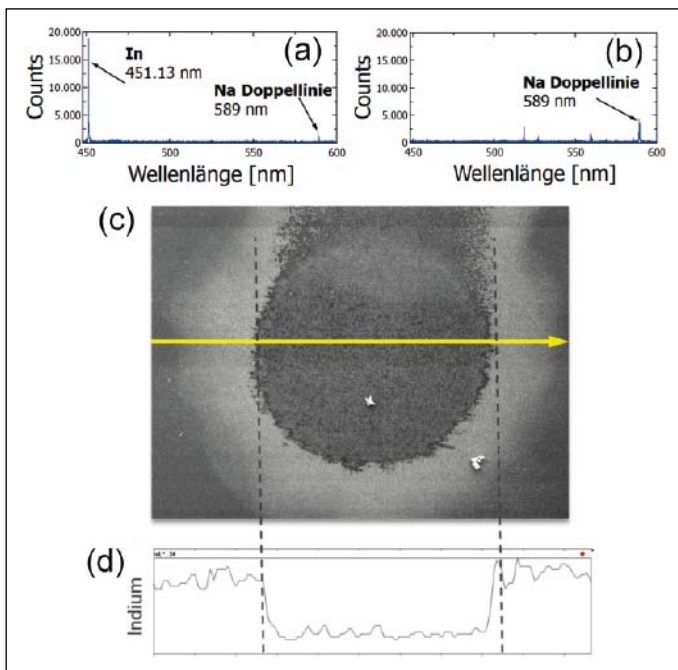


Abb. 2: Beispiel zur Strukturierung einer 200 nm dicken Schicht aus Indium-Zinnoxid (ITO) auf einem Glassubstrat nach Einstrahlen von 100 Laserpulsen. Die zugehörigen LIBS-Spektren (a und b) zeigen mit zunehmender Zahl von Laserpulsen eine deutliche Abnahme der Indium-Linie bei 451,13 nm bei gleichzeitiger Zunahme der Intensität der Natrium-Doppellinienstruktur bei 589 nm durch das Substrat. REM-Aufnahmen (c) verbunden mit einer EDX-Elementanalyse (d) bestätigen das Ergebnis.

gierungsmetalle wie Chrom, Molybdän und Nickel beläuft sich auf einige 100 Mio. € pro Deponie. Zur Einsparung von Ressourcen ist die Weiterverwendung dieser Schlacken erwünscht, indem sie in Stahlbäder mit denselben Legierungselementen in ähnlicher Konzentration gegeben werden. Das setzt aller-

dings die genaue Kenntnis der Inhaltsstoffe der Schlacken voraus. Da das Emissionsspektrum von Eisen eine sehr große Zahl sich überlappender Linien aufweist, ist eine Datenreduktion unserer Messungen mittels einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) unumgänglich. Beispielfhaft zeigt Abbildung 4 ein Er-

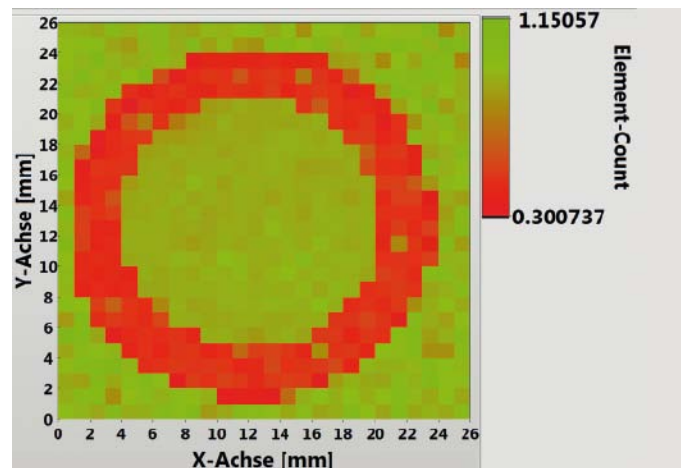


Abb. 3: Element-Mapping einer Euromünze mit der farblich markierten großen Intensität einer Zink-Emissionslinie (rot) als Funktion des Ortes. Deutlich ist die Zweiteilung der Münze zu erkennen, die nur im Außenbereich Messing (Cu-Zn) enthält.

gebnis, welches wir aus Messungen chromhaltiger Schlacken mit unserem Messsystem erhalten haben. Die untersuchten Proben weisen einen Chromgehalt von 0 % bis 20 % auf. Proben mit unterschiedlichem Chromgehalt können damit deutlich unterschieden werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie stellt ein modernes und mittlerweile auch industrietaugliches Element-Analyseverfahren dar, das den Charme einer schnellen ortsauflösenden Messung unter normalen

Umgebungsbedingungen ohne besondere Probenvorbereitung mit der Möglichkeit verbindet, viele Elemente gleichzeitig erfassen zu können. Damit eröffnet sich ein breites Anwendungsspektrum in verschiedenen industriellen Bereichen. Aktuell untersuchen wir die Möglichkeiten unseres Systems zum ortsauflösenden 3D-Element-Mapping.

Danksagung

Die Autoren danken der Stiftung Rheinland-Pfalz für Innovation für die finanzielle Unterstützung des Projektes „Low-Power Fiber-LIBS“ (Förderkennzeichen 961-386261 / 949).

Literatur

- [1] Hübert W. und Ankerhold G: Analytical and Bioanalytical Chemistry, Springer, Vol. 400, 3273–3278 (July 2011)
- [2] Ankerhold G. et al.: Proceedings 6th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Izmir, Turkey (September 2011)
- [3] Noll R. und Sturm V.: J. Makowe, stahl und eisen, Vol. 129, Nr. 7 (2009)

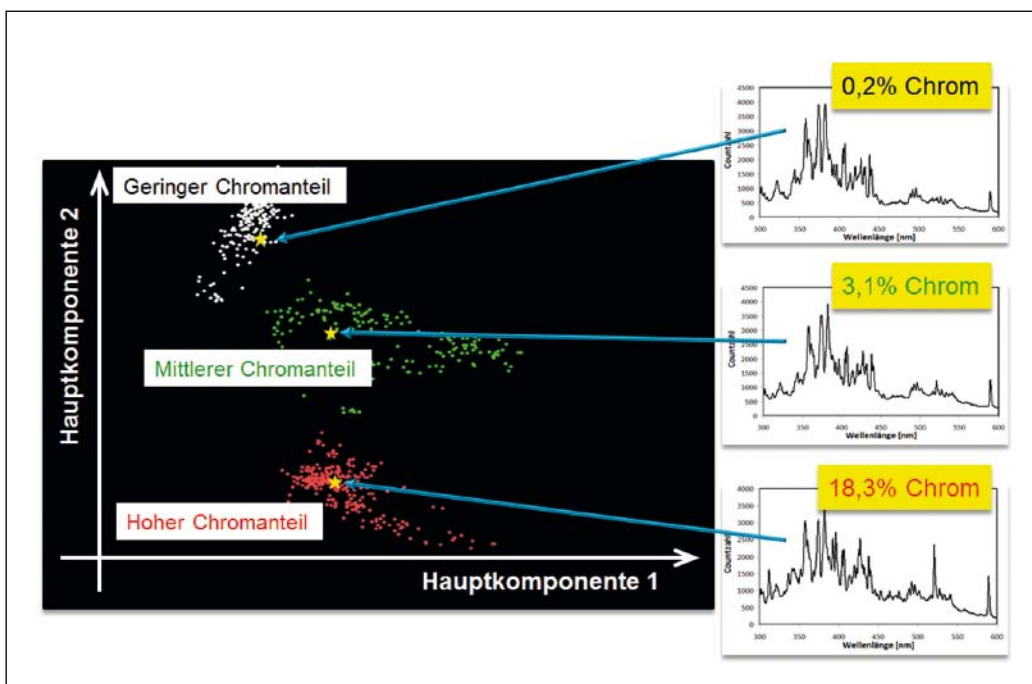


Abb. 4: Ergebnis einer Hauptkomponentenanalyse, die aus Messungen chromhaltiger Schlacken berechnet wurde.

KONTAKT

Prof. Dr. Georg Ankerhold
RheinAhrCampus Remagen
Hochschule Koblenz
Tel.: 02642/932-346
ankerhold@hs-koblenz.de
www.hs-koblenz.de/
laser-spectroscopy