

Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) als bildgebendes Verfahren zur orts aufgelösten topographischen Elementanalyse

Projekt "Low-Power-Fiber-LIBS"

von

Christian Beresko

aus Limburg a. d. Lahn

Angenommene Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
Fachbereich 3: Mathematik / Naturwissenschaften
Universität Koblenz-Landau

Gutachterinnen und Gutachter:

Prof. Dr. Silke Rathgeber

Prof. Dr. Georg Ankerhold

Prüfungskommission:

Prof. Dr. Silke Rathgeber

Prof. Dr. Georg Ankerhold

Prof. Dr. Wolfgang Imhof

Tag der mündlichen Prüfung: 18.03.2016

Limburg, den 1. Mai 2016

Abstract

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie ("Laser Induced Breakdown Spectroscopy", im Folgenden auch "LIBS" genannt) stellt eine schnelle und berührungslose Messmethode zur Elementanalyse von festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen unter normalen Umgebungsbedingungen ohne besondere Probenvorbereitung dar. Dazu wird ein gepulster Laser, dessen Intensität einen bestimmten Grenzwert überschreiten muss, auf eine Probe fokussiert. Das dort bestrahlte Material verdampft schlagartig und es bildet sich bei einer Temperatur von rund 10000 K ein Plasma aus. Die angeregten Atome und Ionen im Plasma strahlen bei der Rückkehr in energetisch niedrigere Zustände ein charakteristisches optisches Emissionsspektrum ab, welches über eine schnelle spektroskopische Analyse die Elementzusammensetzung des untersuchten Materials liefert. LIBS bietet in diesem Fall auch die Möglichkeit, ein unkompliziertes und bildgebendes Messverfahren aufzubauen, indem Elementverteilungen auf einer topographischen Oberfläche analysiert werden, um beispielsweise Materialübergänge, Einschlüsse oder Verschmutzungen sicher zu detektieren. Bei unebenen Oberflächen wird eine ständige Anpassung des Laserfokus an die Probenkontur benötigt, da die notwendige Intensität zur Erzeugung des Plasmas nur im Fokus aufgebracht werden kann. Als Grundlage dafür dient ein neu entwickelter Fokussieralgorithmus, der ohne jegliche Zusatzgeräte auskommt, und die Reproduzierbarkeit von LIBS-Messungen deutlich steigern kann, da die Messungen kontrolliert im Fokus stattfinden. Durch ihn ergeben sich neue Möglichkeiten des sogenannten „Element-Mappings“, dem Erzeugen von Elementlandkarten, welche die Elementverteilungen in Falschfarben grafisch darstellen. Dabei ist das System nun nicht mehr auf eine ebene Oberfläche angewiesen, sondern kann beliebige Strukturen, auch mit scharfen Kanten und Löchern, sicher vermessen. Als Ergebnis erhält man ein flächiges Höhenprofil, welches zusätzlich die Elementinformationen für jeden Messpunkt beinhaltet. Dies erleichtert es dem Benutzer, gezielt Punkte von Interesse schnell wiederzufinden und zu analysieren.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung eines bildgebenden Low-Power-LIBS-Systems mit niedriger Pulsenergie und hoher Pulsrate, welches sich mit dem dazugehörigen Fokussieralgorithmus automatisiert an unebene Probenoberflächen anpassen kann. Als Ergebnisse werden die Analysen von ausgewählten metallhaltigen, geologischen, organischen und archäologischen Proben bzw. Fundstücken gezeigt.

Abstract

Laser-induced Breakdown Spectroscopy (hereafter referred to „LIBS“) represents a fast and contactless measuring method for elemental analysis of solid, liquid and gaseous substances under normal ambient conditions with no special sample preparation. For this purpose a pulsed laser, whose intensity must exceed a certain limit, is focused on a sample. The irradiated material evaporates abruptly and a plasma at a temperature of about 10000 K is formed up. The excited atoms and ions in the plasma radiate a characteristic optical emission spectrum by return in lower energy states. This spectrum provides the elemental composition of the investigated material. There is often the question of knowledge of elemental distribution on a topographic surface to detect inclusions or contaminations. At uneven surfaces you need a constant adjustment of the laser focus to the surface contour to be able to apply the necessary intensity for plasma generation. In this case LIBS offers the possibility to build up a straightforward and imaging measuring method. Because of a new developed focusing algorithm, which needs no additional hardware, there are many new opportunities of the so called „element-mapping“, the creation of elemental maps. That is a representation of the area distribution of elemental concentrations, shown in pseudo colors. The system no longer depends on a flat surface, but is able to reliably measure any structures with sharp edges and holes. As a result one gets an areal height profile with additional elemental informations for every measuring point. This makes it easier for the user to find and analyze a special point of interest. This thesis describes the development of an imaging Low-Power-LIBS-system with low pulse energy and high pulse rate, including the focusing algorithm for automatic adjustment to an uneven surface. As results the analysis of selected metallic, geological, organic and archaeological samples and findings are presented.

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften und Beiträge zu internationalen Konferenzen

- "Schnelle berührungsfreie Materialanalyse mit Lasern – Ein laserspektroskopisches Verfahren im Kontext archäologischer Fragestellungen",
G. Ankerhold, P. Kohns, C. Beresko, *Blickpunkt Archäologie*, Deutscher Verband für Archäologie, ISSN 2364-4796, 72-77, Januar 2015.
- "Fast Material Analysis with Lasers - New Possibilities by 3D-LIBS and Raman Spectroscopy",
C. Beresko, T. Dietz, P. Kohns, G. Ankerhold, *tm - Technisches Messen*, De Gruyter, Nov. 2014 (DOI: 10.1515/teme-2014-1049).
- "Surface Element-Mapping of Three-Dimensional Structures by LIBS",
C. Beresko, P. Kohns, G. Ankerhold, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Elsevier, vol. 99, 20–27, Sept. 2014 (DOI: 10.1016/j.sab.2014.06.004).
- "3D-LIBS – Elemental Imaging of Complex-Shaped Surfaces",
G. Ankerhold, C. Beresko, P. Kohns,
8th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS 2014), Beijing, China, Sept. 2014.
- "Laserinduzierte Plasmaspektroskopie zur topographischen Elementanalyse dreidimensionaler Strukturen",
C. Beresko, P. Kohns, G. Ankerhold, *IEEE Instrumentation and Measurement*, Bd. 3, 28. März 2014,
ISBN 978-3-9814801-5-3.
- "Surface Element-Mapping of Three-Dimensional Structures by LIBS",
C. Beresko, P. Kohns, G. Ankerhold, *Proceedings 7th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced*

Breakdown Spectroscopy (EMSLIBS 2013), Bari, Italy, 16-20 September 2013.
Selected for the second prize of best poster award at the symposium.

- "Topographische Elementanalyse unebener Oberflächen mittels laserinduzierter Plasmaspektroskopie",
C. Beresko, C. Pötz, P. Kohns, G. Ankerhold, 77. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Jena, 25. Februar - 1. März 2013.
- "LIBS - A Versatile Tool for Spectroscopically Controlled Micro-Structuring of Thin Layers",
G. Ankerhold, P. Kohns, C. Beresko, 7th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS 2012), Luxor, Egypt, 29 September to 4 October 2012.
- "Berührungsfreie Elementanalyse mit Lasern - Ein laserspektroskopisches Verfahren mit einem breiten Anwendungsspektrum",
G. Ankerhold, P. Kohns, C. Beresko, GIT Labor-Fachzeitschrift, Wiley-VCH Verlag, 654-656, 8/2012.
- "Laserinduzierte Plasmaspektroskopie zur schnellen berührungsfreien Elementanalyse an Oberflächen",
G. Ankerhold, C. Beresko, IEEE Workshop für Industrielle Messtechnik, 20.04.2012, ISBN 978-3-98114801-1-5.
- "Spektroskopische Online-Prozesskontrolle bei der Mikrostrukturierung dünner ITO-Schichten",
C. Beresko, C. Silbernagel, P. Kohns, G. Ankerhold, IEEE Workshop für Industrielle Messtechnik, 20.04.2012, ISBN 978-3-98114801-1-5.
- "Strukturierung und Analyse dünner Schichten mittels laserinduzierter Plasmaspektroskopie",
C. Beresko, C. Silbernagel, P. Kohns, G. Ankerhold, 76. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Stuttgart 12.-16. März 2012.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Aufgabenstellung	1
2	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie - LIBS	9
3	Experimenteller Teil	25
3.1	Aufbau und Geräte	25
3.2	Methoden	30
3.2.1	Signalauswertung bei LIBS	30
3.2.2	Qualitative Messungen	33
3.2.3	Hauptkomponentenanalyse (Principal Components Analysis - PCA)	35
3.2.4	Fokussieralgorithmus für LIBS	41
4	Ergebnisse	47
4.1	Fokussierprozess, Reproduzierbarkeit und Auflösung	47
4.2	LIBS als bildgebendes Verfahren	50
4.2.1	Multielementanalyse durch PCA	51
4.2.2	Demonstration des Verfahrens an verschiedenen Proben	54
4.2.3	Archäologische Fundstücke	67
4.3	Low-Power-Fiber-LIBS	88
5	Diskussion	99
6	Zusammenfassung	105
	Literaturverzeichnis	107
	Anhang	117
	Abbildungsverzeichnis	127
	Tabellenverzeichnis	137

1 Motivation und Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit wurde an der Hochschule Koblenz am Standort RheinAhr-Campus in Remagen im Labor für Laserspektroskopie ¹ mit Betreuung durch Herrn Prof. Dr. Georg Ankerhold und Herrn Prof. Dr. Peter Kohns angefertigt.

Während der letzten Jahrzehnte ist die Nachfrage nach schnellen Analysetechnologien und Oberflächencharakterisierungen sehr stark angestiegen. Auch spektroskopische Technologien wie Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Auger-Elektronen-Spektroskopie oder Elektronen-Scanning-Mikroskopie werden immer häufiger verwendet. Allerdings besitzen diese Untersuchungsmethoden Nachteile wie beispielsweise die zwingend notwendige Probenpräparation oder Untersuchung im Vakuum.

Im Bereich der Oberflächencharakterisierung hat sich mittlerweile auch die laserinduzierte Plasmaspektroskopie oder „Laser Induced Breakdown Spectroscopy“ (LIBS) einen Namen gemacht. Sie ist ein Teilgebiet der optischen Atomemissionsspektroskopie (AES), wobei der Laser in diesem Fall die Aufgabe der Probenanregung übernimmt. Durch die für sehr kurze Zeit (üblicherweise im Nanosekunden-Bereich) sehr hohe eingebrachte Leistung (im Megawatt-Bereich) des Lasers wird die Probe verdampft und letztendlich atomisiert bzw. teil-ionisiert. Bei der Rückkehr in einen energetisch niedrigeren Zustand bzw. Grundzustand strahlen die im Plasma und somit auch in der Probe vorkommenden Elemente charakteristische Strahlung aus, welche spektral ausgewertet werden kann. Die Analyse dieses „spektralen Fingerabdrucks“ erlaubt es, Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung der Probe zu ziehen.[Nol12, CR06, CR13]

Die Anwendungsgebiete sind vielseitig und umfassen unter anderem die Analytik (z.B. Stahlindustrie) [BHNS06, CTTF04, HKT95, NBB⁺01], Industrietechnologie (Verbrennungsmotoren, Solarzellen etc.) [FPB03, RL00], Archäologie und Kunst (Reinigung von Gemälden, Böden) [Ang01, GMA07, MZK⁺97], Geologie (Untersuchung von Gestein) [SLM⁺06, SSM⁺07, CCP⁺02], Sicherheit und Gefahrenstoffe [GDLJMM09, LMPL⁺06, G⁺07], bis hin zu Raumfahrt und Astronomie (Mars-

¹<http://www.hs-koblenz.de/laser-spectroscopy>

1 Motivation und Aufgabenstellung

Rover) [KSCF00, SSM⁺07, WMB⁺05]. Im Rahmen von Kooperationen des Rhein-AhrCampus Remagen mit der Abteilung Physik des Fachbereiches 3 der Universität Koblenz-Landau² wurden mit LIBS unter anderem erfolgreiche Nachweise von Gold-Nanopartikeln in Cyanobakterien [RKF⁺14] (Teil 2 der Publikation ist in Vorbereitung) und von Ruthenium auf DLC-Schichten (Publikation ist in Vorbereitung) durchgeführt.

Durch eine flächige Elementanalyse nach einem definierten Punktraster ist man mit LIBS in der Lage, Landkarten der Elementverteilung einer Probenoberfläche zu erstellen (Element-Mapping) und damit bildgebend darzustellen. Die selbst durchgeführte qualitative Analyse des Elements Zink einer gewöhnlichen Euromünze ist als Beispiel in Abbildung 1.1 gezeigt. Die Farbgebung richtet sich dabei nach der Höhe der Emissionslinie von Zink. [AKB12, PMN13, NMS09, NŠK⁺14]

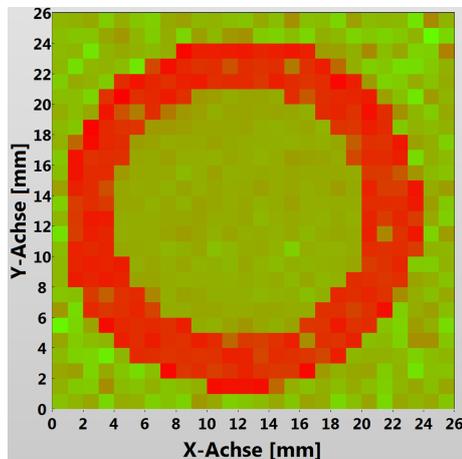


Abb. 1.1: Eigene Messung eines zweidimensionalen Element-Mappings einer Euromünze mit einer farblich markierten hohen Intensität einer Zink-Emissionslinie (rot) als Funktion des Ortes. Deutlich ist die Zweiteilung der Münze zu erkennen, die nur im Außenbereich Messing (Cu-Zn) enthält. Die Auflösung beträgt in beiden Achsen 1 mm. [AKB12]

Die Ortsauflösung von LIBS ist vor allem abhängig vom Durchmesser des Laserflecks auf der zu untersuchenden Probenoberfläche, welcher bei dem System in dieser Arbeit im Bereich zwischen 100-200 μm liegt und von der gewählten Optik abhängt. Diese Ortsauflösung reicht damit nicht an klassische Oberflächenanalysemethoden wie XPS ($> 5 \mu\text{m}$, Nachweisgrenze bei ca. 0,1 %) oder EDX (0,1-2 μm , Nachweisgrenze bei ca. 0,1-0,01 %) heran. Die Nachweisgrenze von LIBS liegt bei rund 0,02 %, ist aber mit relativen Standardabweichungen bis teilweise 10 % versehen. Diese Schwankungen sind besonders hoch, wenn durch eine mögliche Defokussierung nicht direkt im Laserfokus gemessen wird. Durch den selbst entwickelten Autofokus, welcher in einem späteren Abschnitt beschrieben wird, können diese Streuungen minimiert werden.

Bei einer typischen LIBS-Messung erzeugen mehrere Laserpulse bereits einen kleinen Krater durch Probenablation. Dadurch kann sich im Laufe der Messung der Abstand zwischen Laserfokuspunkt und untersuchtem Punkt auf der Probenoberfläche verändern. In Folge dessen können die Plasmatemperaturen schwanken und

²<https://www.uni-koblenz-landau.de/de/koblenz/fb3/ifin/physik>

damit die Emissionsspektren beeinflussen. Aus diesem Grund ist die Nachweisempfindlichkeit lange nicht so hoch wie beispielsweise mit Massenspektrometern oder EDX-Analysen. Auch quantitative Messungen sind mit LIBS bislang hauptsächlich nur durch Kalibrationsproben möglich. LIBS ermöglicht dafür aber eine mit deutlich weniger Messaufwand verbundene qualitative Analyse. Für die Messungen kann sowohl auf eine Probenvorbereitung als auch auf ein Vakuum verzichtet werden, was diese Messmethode zu einer interessanten und vor allem schnellen Alternative üblicher Verfahren macht. [Mül10, Nol12]

Viele Proben wie beispielsweise Bruchstücke aus Gestein, Metallfragmente und dergleichen weisen für LIBS die Problematik auf, dass sie ohne eine gezielte und arbeitsintensive Vorbereitung keine ebene Oberfläche besitzen. Damit ist eine Defokussierung inklusive der bereits genannten Probleme bei einer flächigen Analyse immer zwangsweise vorhanden. Oft sind Proben auch zu empfindlich oder wertvoll, sodass eine Vorbereitung von vornherein wegfällt. Dies ist oft bei archäologischen Fundstücken der Fall. Da erfolgreiche und reproduzierbare LIBS-Untersuchungen, wie bereits erwähnt, nur im Fokus der Laserstrahlung stattfinden, wo die notwendige hohe Intensität erreicht wird und die Streuungen am geringsten sind, müsste bei jedem Messpunkt der Fokus des optischen Systems manuell nachgestellt werden. Um auch bei strukturierten Proben keine der genannten Vorbearbeitungen, d.h. schneiden, bohren usw., durchführen zu müssen und gleichzeitig die Reproduzierbarkeit der Messungen zu erhöhen, soll ein Autofokus die Regelung des optimalen Abstands zwischen Fokussierlinse und Probenoberfläche übernehmen. Aus diesem Grund besteht die Aufgabenstellung dieser Arbeit darin, einen neuartigen und einfach aufgebauten „Autofokus“ für LIBS zu entwickeln, welcher ohne zusätzliche Abstandssensoren, auf deren Nachteile nachfolgend noch eingegangen wird, die Höheninformationen direkt aus den Emissionsspektren ermitteln kann.

[BKA14, BDKA14]

Ziel soll es sein, ohne Eingriffe des Benutzers den Konturen der Probenoberfläche zu folgen und damit einen optimalen Abstand zwischen Optik und Oberfläche

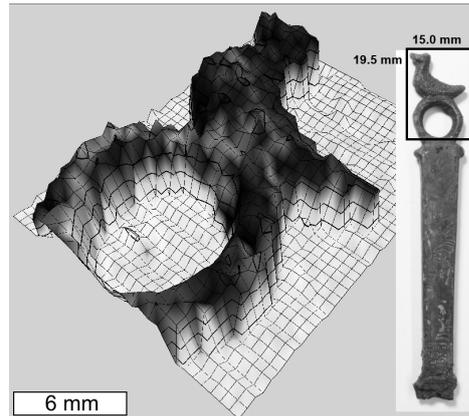


Abb. 1.2: Eigene Messung eines dreidimensionalen Element-Mappings der Kupferverteilung (schwarz = hoher Kupferanteil) eines archäologischen Fundstücks. Höhenlinien: 1,0 mm, XY-Auflösung: 0,5 mm. [BDKA14]

1 Motivation und Aufgabenstellung

aufrecht zu erhalten, um bestmögliche Emissionsspektren aufzunehmen und die Reproduzierbarkeit zu steigern. Damit würde auch eine ansonsten zwingend notwendige Vorbearbeitung zur Erzeugung von ebenen Oberflächen der Proben entfallen. Zu guter Letzt soll es mit dem genannten Autofokus möglich sein, LIBS zur Bildgebung von topographischen Oberflächen einzusetzen und damit die Grundlage für weiterführende Entwicklungen zu schaffen. Die Kupferverteilung eines römischen Fundstücks mit topographischer Oberfläche ist als veranschaulichendes Beispiel in Abbildung 1.2 gezeigt. Die Analysen dieses Fundstücks werden im Ergebnis-Teil noch im Detail erläutert. Für die Untersuchungen soll ein selbst entwickeltes Low-Power-LIBS-System zum Einsatz kommen, was mit einer niedrigen Pulsenergie von 3 mJ und einer hohen Pulsrate bis 80 Hz arbeitet. Damit unterscheidet es sich zu den sonst üblichen LIBS-Systemen, welche nur mit wenigen Pulsen pro Sekunde arbeiten, dafür aber sehr hohe Pulsenergien von rund 200 mJ aufweisen.

Eine wichtige Anwendung sollen die Messungen bei der Untersuchung von archäologischen Fundstücken finden. Zu diesem Zweck gibt es eine Kooperation mit dem Museum Roemervilla in Bad Neuenahr-Ahrweiler³, die dieses Projekt sowohl mit sehr interessanten Fundstücken als auch mit wichtigen Fragestellungen bereichern konnte. Bei dem Museum Roemervilla handelt es sich um eine Ausgrabungsstätte, die eine jahrhundertlange wechselnde Nutzung von der Mitte des ersten nachchristlichen Jahrhunderts bis ins frühe Mittelalter dokumentiert. Das Gesamtareal hat eine Fläche von rund 2500 m². [AKB15] Mit dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass auch LIBS die Möglichkeit bietet, eine flächige Elementanalyse von archäologischen Fundstücken mit beliebiger Topographie durchzuführen, um auf diesem Wege neue Erkenntnisse sammeln zu können und eine Basis für weiterführende Entwicklungen aufzubauen. So können beispielsweise auf den ersten Blick nicht sichtbare Naht- oder Lötstellen, angeschweißte Elemente und deren Übergang oder Materialeinschlüsse sicher erkannt und vor allem bildgebend dargestellt werden.

Durch den Einsatz von alternativen Auswertemethoden der multivariaten Datenanalyse wie der Hauptkomponentenanalyse (im Folgenden PCA- Principal Component Analysis genannt) soll gezeigt werden, wie die simultane Multielementauswertung von LIBS-Signalen schneller und anschaulicher gemacht werden kann. Dieses Verfahren reduziert die Spektren ohne nennenswerten Informationsverlust auf ein Minimum, was eine schnellere Auswertung ermöglichen kann. Die grafische Analyse durch die PCA soll außerdem die Ergebnisse der neuartigen Möglichkeit des topographischen Element-Mappings bestätigen bzw. erweitern.

³<http://www.museum-roemervilla.de>

Überblick Seit 1995 berichten mehrere Arbeitsgruppen von Ergebnissen im Bereich des Element-Mappings. Häkkänen und Korppi-Tommola [HKT95] begannen mit zweidimensionalen Elementverteilungen von beschichtetem Papier. Quantitative Elementverteilungskarten von polierten Gesteinsregionen wurden von Yoon et al. [YCLL97] durchgeführt. Romero und Laserna [RL00] analysierten die Diffusion von Aluminium und Silber in Solarzellen mit der Hilfe von chemischen Landkarten.

Dreidimensionale LIBS-Grafiken der räumlichen Verteilung von Platin, Palladium und Rhodium in Katalysatoren wurden von Lucena und Laserna [LL01] präsentiert. Über Hochgeschwindigkeits-Anwendungen mit hoher räumlicher Auflösung in der Stahlindustrie wurden von Noll et al. [NBB⁺01] berichtet. Cravetchi et al. [CTTF04] benutzten LIBS für eine spektrochemische Mikroanalyse von kommerziell erhältlichen Aluminiumlegierungen mit UV-Laserpulsen. Wilsch et al. [WEMW14] berichteten über den Ionentransport verschiedener Elemente in Beton zur Analyse von Bauschäden, wobei auch flächige Elementlandkarten zum Einsatz kamen. Der Großteil der publizierten Projekte benutzt allerdings Proben mit ebenen Oberflächen.

Bis heute wurden auch einige Autofokus-Methoden für LIBS-Analysen publiziert, welche aber erkennbare Nachteile aufweisen. Novotny et al. [NMKL09] benutzten eine CCD-Kamera, um die Probenoberfläche zu analysieren. Dazu wurde die Schärfe des CCD-Bildes benutzt, um die Probe im Laserfokus zu halten. Um korrekt arbeiten zu können, müssen die optischen Systeme, sowohl vom Lasersystem als auch der Kamera, auf einen gleichen Fokuspunkt justiert werden. Dabei kann es passieren, dass die Kamera durch die Laserpulse überstrahlt und die Repetitionsrate des Lasers damit begrenzt wird. Dies ist insbesondere der Fall, wenn eine Standard-Kamera mit 25 Bildern pro Sekunde verwendet wird. Dieses Problem kann nur behoben werden, wenn (1) die Zeiten der Laserpulse und die der Datenaufnahme der Kamera synchronisiert werden oder (2) die Sättigung der Kamera durch gestreutes Laserlicht von einem optischen Notchfilter verhindert wird. Balzer et al. [BHNS06] und Nicolas et al. [NMP07] benutzten einen separaten Lasertriangulationssensor um die korrekte Position des zu untersuchenden Punktes auf der Probenoberfläche zu bestimmen. Diese Lösung kann ebenfalls unter der Sättigung des Triangulationssensors durch den emittierenden Ablationslaser leiden. Zusätzlich kann das Verfahren der Lasertriangulation wegen der Vignettierung des Sensors nicht während der Erzeugung von Tiefenprofilen verwendet werden, was aus dem benötigten Winkel zwischen Lichtstrahl des Triangulationslasers und der Beobachtungsrichtung des Sensors folgt. Papazoglou et al. [PPA04] benutzten ein Weißlichtinterferometer um den Ablationslaser immer wie-

1 Motivation und Aufgabenstellung

der neu zu fokussieren. Variationen der Tiefen bis einige Mikrometer können damit sehr genau aufgelöst werden. Aber die Weißlichtinterferometrie findet ihre Grenzen, wenn die Oberfläche scharfe Kanten mit Höhenunterschieden von mehreren Millimetern aufweist oder wenn stark streuende Oberflächen untersucht werden, da diese zu wenig Licht zurück ins Interferometer schicken. Pinon et al. [PMN13] und Novotný et al. [NŠK⁺14] präsentierten eine Beurteilung von verschiedenen instrumentellen Anwendungen zur Erzeugung von chemischen Landkarten verschiedener Materialien. Alle publizierten Technologien benötigen zusätzliche materielle Ausstattung und die Übereinstimmung der Foki des LIBS-Lasers und des Beobachtungspunktes des Positionssensors.

Aus diesem Grund ist die Entwicklung eines Autofokus, der seine Daten nur aus den Emissionsspektren entnehmen kann, besonders wichtig, da er dann die genannten Nachteile nicht besitzt.

LIBS als bildgebendes Verfahren zur Elementanalyse von dreidimensionalen Strukturen wird bisher nur sehr wenig Beachtung geschenkt, da dies oft mit sehr viel Aufwand verbunden ist. [COG⁺14] Aber gerade eine bildgebende Elementverteilung auf einer unebenen Oberfläche, um Einschlüsse, Übergänge oder Inhomogenitäten gezielt in einer dreidimensionalen Darstellung erkennen zu können, ist von großem Interesse und bietet viele neue Möglichkeiten der Oberflächenanalyse. In den meisten Fällen wird sich aktuell dabei auf eine zweidimensionale Vermessung mit LIBS beschränkt. Um den enormen Vorteil von LIBS gegenüber anderen Verfahren, eine Multielementanalyse ohne Vorbearbeitung und Vakuumpflicht durchzuführen, ausnutzen zu können, müssen aber auch zwingend topographische Oberflächen dafür in Frage kommen können.

Im Bereich der Archäologie besteht die Problematik, dass viele Fundstücke einfach zu schwer, voluminös oder empfindlich sind, um sie in einem Analyselabor mit bestehenden Messmethoden untersuchen zu können. Eine schnelle Messung und Charakterisierung durch LIBS könnte den Archäologen viele Fragestellungen direkt am Fundort beantworten. Giakoumaki et al. [GMA07] berichteten allgemein über die Anwendbarkeit von LIBS in Bezug auf archäologische Fragestellungen bei einer sehr breiten Auswahl von Objekten im Vergleich zu alternativen Nachweismethoden. Eine schnelle LIBS-Analyse von farbigen Glasuren auf Keramiken, Schmuckstücken und Metallen aus Grabungsstätten in Griechenland wurden von Melessanaki et al. [MMF⁺02] gezeigt. Fortes et al. [FCS⁺05] führten quantitative LIBS-Analysen zur Katalogisierung von Metallobjekten aus der Bronze- und Eisenzeit mit Hilfe von Kalibrationskurven durch. Galiová et al. [GFK⁺13] zeigten chemische Landkarten von

fossilen Funden, welche mit LA-ICP-MS durchgeführt und durch LIBS-Messungen ergänzt wurden.

2 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie - LIBS

Das grundlegende Prinzip von LIBS beruht darauf, die zu untersuchende Probe mit einem kurzen Laserpuls zu beschießen und durch die Laserablation ein Plasma zu zünden. Dabei kann die Probe sowohl fest, flüssig als auch gasförmig sein. Wenn die Intensität im Fokus hoch genug ist, bildet sich ein Plasma aus energetisch angeregten Teilchen aus. Dieser Umstand hängt natürlich stark davon ab, aus welchem Material die Probe besteht. Vor allem der Absorptionskoeffizient eines Materials gibt an, wie viel Strahlungsenergie eingebracht werden und zur Plasmabildung beitragen kann. Der reziproke Wert des Absorptionskoeffizienten gibt die optische Eindringtiefe in Feststoffe für Strahlung an. Diese liegt bei Metallen meist im Bereich von 1-10 nm, wohingegen beispielsweise Glas eine optische Eindringtiefe von mehreren Metern erreicht. Um dennoch ein Plasma auf Glas zünden zu können, benötigt man sehr hohe Feldstärken auf der Oberfläche. Aus diesen Gründen gibt es für LIBS gut und weniger geeignete Probenmaterialien. Metalle aller Art eignen sich durch ihren hohen Absorptionskoeffizienten am besten zur Untersuchung. Dort reichen schon Intensitäten von ca. 1 MW/cm^2 , um ein Plasma zu zünden. Auch Gesteine zählen eher zu den gut messbaren Materialien, da dort oft Metallbestandteile enthalten sind. Bei Kunststoffen oder Keramiken benötigt man schon deutlich höhere Feldstärken und bei Gläsern lassen sich, wie bereits gesagt, nur mit sehr energiereichen LIBS-Systemen Plasmen zünden. Diese arbeiten oft mit Intensitäten von 10^{10} bis 10^{12} W/cm^2 , womit auch schon eine Plasmazündung in der Umgebungsluft möglich ist. In der anschließenden Abkühlphase des zerfallenden Plasmas nach dem Laserpuls kommt es zu Rückfällen in energetisch tiefere Zustände und Rekombinationen. Dadurch entsteht charakteristische Emission von Strahlung, welche mit optischen Geräten spektroskopisch ausgewertet werden kann. Das erhaltene charakteristische Spektrum lässt Rückschlüsse auf die atomare Zusammensetzung der Probe zu. Die Vor- und Nachteile von LIBS sind in Tabelle 2.1 kurz zusammengefasst. [CR06, Nol12, Boh07, Mol08]

Die allgemeine Atomemissionspektroskopie hat drei grundlegende Schritte, welche

<i>Vorteile</i>	<i>Nachteile</i>
Schnelle Messungen	Überlappung von Spektrallinien erschweren Auswertung
Keine Probenpräparation oder -entnahme und kein Vakuum notwendig	Quantitative Messungen ohne Kalibration kaum realisierbar
Probe: fest, flüssig oder gasförmig	Unempfindlicher gegenüber anderen Verfahren wie EDX, Massenspektrometrie etc.
Analyse mehrere Elemente gleichzeitig	Viele Stoffe benötigen hohe Pulsenergien des Lasers
Qualitative und teilweise quantitative Messungen	Sehr geringe, aber dennoch sichtbare Zerstörung
Geringe Probenzerstörung	Nicht alle Materialien gleich gut messbar

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der Vor- und Nachteile von LIBS.

natürlich auch für LIBS gelten:

1. Verdampfung des Probenmaterials, um freie Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle) zu erzeugen.
2. Anregung der Atome.
3. Analyse der emittierten Strahlung.

Die Verdampfung und Anregung der Teilchen erfolgt bei LIBS durch den energiereichen Laserpuls. Das entstehende Plasma ist oft als der vierte Aggregatzustand bekannt. Dieser Begriff beschreibt ein ionisiertes Gas aus vielen freien Ladungsträgern wie Elektronen oder Ionen und wurde 1929 von Langmuir und Tonks eingeführt [TL29b, TL29a]. Es wirkt nach außen hin elektrisch neutral (Quasineutralität), ist dennoch hoch leitfähig durch die hohe Ladungsträgerdichte. Es besteht aus neutralen Atomen, Elektronen, Ionen und Molekülen. Über 90 % unserer Universums befindet sich im Plasma-Zustand. [Fuß01, Boh07]

Ein Plasma wird dadurch definiert, dass seine Debye-Länge [m]

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{e^2 n_e}} \quad (2.1)$$

wesentlich kleiner sein muss als seine eigentliche geometrische Ausdehnung. Dabei sind ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante, k_B die Boltzmannkonstante, T die Plasmatempe-

ratur, e die Elementarladung und n_e die Elektronendichte. Freie Elektronen schirmen in einem Plasma die Ionen ab. In dem Abstand der Debye-Länge sinkt die Feldstärke einer abgeschirmten Ladung auf $1/\exp(1)$ seiner ursprünglichen Größe. Für eine typische LIBS-Plasmatemperatur von 10000 K und eine Elektronendichte von 10^{21} m^{-3} erhält man eine ungefähre Debye-Länge von 200 nm. Dies ist im Vergleich zur Plasmagröße, welche sich im Millimeterbereich bewegt, ausreichend klein.

In einem Plasma finden viele kontinuierliche Prozesse statt. An diesen können sowohl Elektronen (z.B. Ionisation und Anregung durch Stöße) als auch Photonen (z.B. Emission oder Photoabsorption) beteiligt sein. Unter der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichtes würden sich viele der Prozesse gegenseitig aufheben. Zusätzlich könnte man auch das Plasma komplett mit den Gesetzen der Thermodynamik und damit durch die Plasmatemperatur T und Elektronendichte n_e vollständig beschreiben. Bei einem laserinduzierten Plasma wird dieser Fall nicht eintreten, da die Zeit der Laseranregung viel zu kurz ist, um eine konstante Temperatur erreichen zu können. Man müsste von einer räumlichen Homogenität ausgehen, welche es in diesem Fall nicht gibt. Deshalb nähert man immer ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht (local thermodynamic equilibrium - LTE) für sehr kleine Raumgebiete des Plasmas an, wo man von einer konstanten Temperatur und Dichte ausgeht. Für dieses LTE gelten die Bedingungen der Boltzmann-Relation einer Temperatur T zur Besetzung der Energieniveaus der Atome und Ionen. Das Verhältnis der Besetzungsdichten n_k und n_i der Energieniveaus E_k und E_i entspricht einer Boltzmann-Verteilung der Form

$$\frac{n_k}{n_i} = \frac{g_k}{g_i} \exp\left(-\frac{E_k - E_i}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

mit den statistischen Gewichten g (Entartung der Energieniveaus) und der Boltzmannkonstanten k_B . Die Plasmatemperatur T kann über einen sogenannten Boltzmannplot direkt aus den gemessenen Spektren berechnet werden. Wichtige Voraussetzung ist dabei das Vorhandensein eines intensitätskalibrierten Spektrometers. Aus dem Intensitätsverhältnis zweier Atomlinien des gleichen Elementes unter der Bedingung eines LTE und eines optisch dünnen Plasmas, welche meist gegeben ist, kann durch Linearisierung mit dem Logarithmus der Form $y = mx$ folgende Formel erhalten werden:

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = \left(-\frac{1}{k_B T}\right) \cdot E_n \quad (2.3)$$

Diese Formel ist die Basis für die in der Literatur üblichen Boltzmann-Plots.[Nol12]

Nun kann man mit dem Wissen über Einsteinkoeffizient A , Entartungsfaktor g , Wellenlänge λ , Linienintensität I und Energie E des oberen Zustandes eines Elementes einen Plot erzeugen. Die dazu notwendigen Konstanten kann man z.B. aus der NIST-Datenbank [Nat15] erhalten. Mit Hilfe der Steigung der erzeugten Ausgleichsgeraden im Plot (Abb. 2.1) kann letztendlich die Temperatur bestimmt werden. Zur Veranschaulichung wurde dabei sowohl mit einem starken Laser mit 180 mJ Pulsenergie (Quantel Brilliant) als auch mit einem schwachen Laser mit rund 3 mJ Pulsenergie (CryLaS DSS1064-3000) auf eine Kupferoberfläche geschossen. In beiden Fällen diente ein Aryelle-Echelle-Spektrometer zur Datenerfassung. Durch die stärkere Anregungsenergie bildete sich bei dem Brilliant-System ein heißeres Plasma aus. Hier liegt die mittlere Temperatur des Plasmas bei $10177\text{ K} \pm 726\text{ K}$, bei dem Lasersystem mit niedriger Pulsenergie bei $7524\text{ K} \pm 86\text{ K}$. Allgemein gilt, dass bei einer höheren Plasmatemperatur auch mehr Emissionslinien im Spektrum enthalten sein können. Daher bieten sich die sehr energiereichen LIBS-Systeme an, um möglichst viele Elemente nachzuweisen. Unter anderem auch in Flüssigkeiten und in Gasen. Allerdings kommt es bei diesen Pulsenergien bei sehr empfindlichen Proben wie Beschichtungen, Legierungen usw. zu einem erhöhten Abtrag, was oft zu einem schlechten Ergebnis führt, da die Schicht bereits nach einem bis wenigen Pulsen vollständig entfernt wurde. Vor allem bei dünnen Schichten findet man diese Problematik. Hier bietet es sich an, ein System mit niedrigerer Pulsenergie zu verwenden, auch wenn dieses weniger Emissionslinien im Spektrum erzeugt. Die Temperaturbestimmung durch Boltzmannplots wird im Allgemeinen nur bei Spektrometern empfohlen, welche in ihrer Intensität sehr gut kalibriert sind. Ansonsten kann es durch falsche Verhältnisse von Linienintensitäten schnell zu großen Abweichungen von mehreren tausend Kelvin bei der Temperaturberechnung kommen. Weitere Details über die Kalibration eines Spektrometers werden im Methoden-Teil dieser Arbeit behandelt.

Der Ionisierungsgrad eines Plasmas ist eine weitere wichtige Charaktereigenschaft. Man unterteilt dabei in schwach (Verhältnis der Elektronendichte zu anderen Teilchendichten rund $1/10$) und stark ionisierte Plasmen (Verhältnis der Elektronendichte zu anderen Teilchendichten $\gg 1$), wobei die bei LIBS erzeugten Plasmen zu den schwach ionisierten zählen. Dort kommen meist nur neutrale und einfach ionisierte Atome vor.

Bei den optischen Eigenschaften eines Plasmas ist eine wichtige Größe die Plasmafrequenz. Obwohl eine Art Quasineutralität von außen betrachtet gilt, findet man lokale Abweichungen. Diese Feldstärke führt zu einer harmonischen Schwingung der Elektronen um die Ruhelage. Dabei ist die Bewegung durch ihre im Vergleich zu

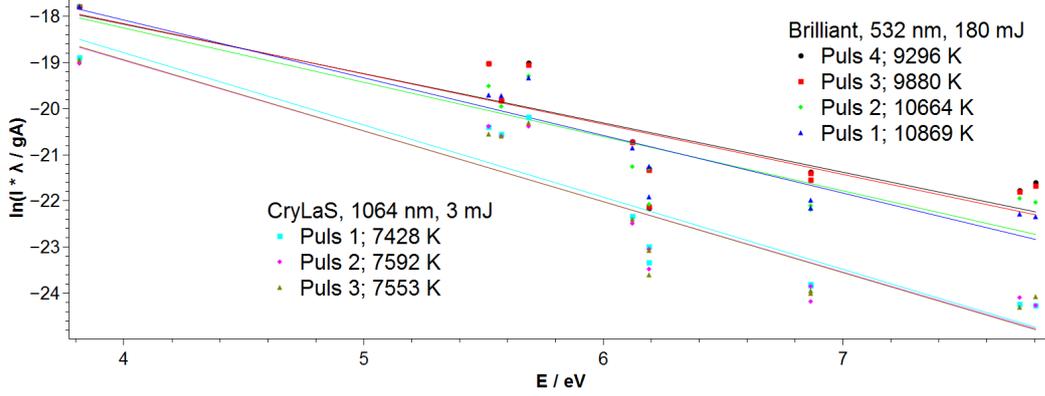


Abb. 2.1: Selbst erzeugte Boltzmann-Plots zur Bestimmung der Plasmatemperatur auf einer Kupferoberfläche. Diese kann aus der Steigung der Ausgleichsgeraden berechnet werden.

Atomen und Ionen kleinen Masse viel stärker. Die Kreisfrequenz dieser Schwingung definiert man als Plasmafrequenz [1/s]

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (2.4)$$

mit der Elektronendichte n_e , der Elementarladung e , der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 und der Elektronenmasse m_e . Diese Frequenz ist von großer Bedeutung für die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung. Jede Frequenz $\omega < \omega_P$ wird an der Plasmagrenzschicht totalreflektiert, d.h. das Plasma schirmt ab. Nur Frequenzen oberhalb der Plasmafrequenz können in die Plasmawolke eindringen (für eine Elektronendichte von $n_e \approx 10^{21} m^{-3}$ ergibt sich eine Plasmafrequenz von 1,784 THz bzw. eine Wellenlänge von $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} = 1,06 mm$).

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die optische Dichte des Plasmas. Die vom Plasma emittierte Intensität kann angegeben werden als

$$I(\lambda) = \frac{\epsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} \cdot [1 - \exp(-\alpha(\lambda)L)] \quad (2.5)$$

mit $\epsilon(\lambda)$ als Emissivität, $\alpha(\lambda)$ als Absorptionskoeffizient und L als Länge des Plasmas in Beobachtungsrichtung. [RC06] Für kleine α ist

$$I(\lambda) \approx \epsilon(\lambda)L$$

und damit proportional zur Emissivität und Dicke des Plasmas. Bei diesem Zusammenhang handelt es sich um ein optisch dünnes Plasma.

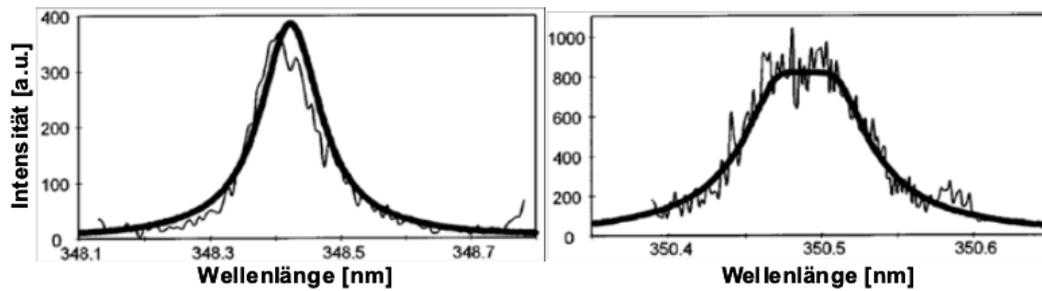


Abb. 2.2: Beispiel einer selbstabsorbierten Emissionslinie von Ti(II) bei 350.5 nm (rechts) verglichen zu der nicht selbstabsorbierten Ti(II)-Linie bei 348.4 nm (links). [HBLH98, Mül10]

Falls es sich um ein optisch dichtes Plasma handelt, kann es im Problemfall zur Selbstabsorption von Emissionslinien kommen. Durch eine hohe Teilchendichte steigt die Wahrscheinlichkeit dieses Effektes an, wobei emittierte Photonen wieder von Atomen absorbiert werden können. Die Photonen besitzen meist eine definierte Energie eines Übergangs. Atome, welche sich im unteren Niveau dieses Übergangs befinden, können diese Photonen wieder absorbieren, was man Selbstabsorption nennt. Bei einer sehr starken Ausprägung dieses Effektes sieht man im Linienzentrum ein Plateau bzw. eine Einwölbung. Man nennt diese Linien selbstinvertierend oder den Effekt „Selbstumkehr“. Wenn die Amplitude der Linie dadurch sehr stark absinkt und die Halbwertsbreite (FWHM) ansteigt, nennt man den Effekt „Linienverbreiterung durch Selbstabsorption“. Dieser ist in Abbildung 2.2 dargestellt. [Fuß01, GM10, Boh07, Mül10, UAK⁺10]

Laserinduzierte Plasmen Im Folgenden soll nun speziell auf laserinduzierte Plasmen eingegangen werden. Diese werden durch fokussierte Laserpulse mit Intensitäten von mehr als $1 \frac{GW}{cm^2}$ auf Oberflächen erzeugt. Grundsätzlich könnte man mit entsprechend höheren Intensitäten diese Plasmen auch in Flüssigkeiten und Gasen erzeugen, im Folgenden wird aber nur auf die für LIBS eher typischen Oberflächenplasmen von Feststoffen eingegangen, da nur diese in dieser Arbeit Verwendung finden. Vor allem die Pulsdauer hat einen erheblichen Einfluss auf die Art der Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und Materie. Im Bereich von Femtosekundenpulsen findet ein direkter dielektrischer Durchbruch statt, welcher praktisch ohne Wärmeleitung auskommt. Daher werden diese extrem kurzen Pulse auch sehr gerne für Mikromaterialbearbeitung verwendet. Man kann durch die kurzen Pulsdauern sehr hohe Intensitäten erzeugen, die Laser sind aber meist sehr voluminös und technisch aufwändig zu betreiben. Im Bereich von Nanosekundenpulsen, wie sie auch in diesem Projekt

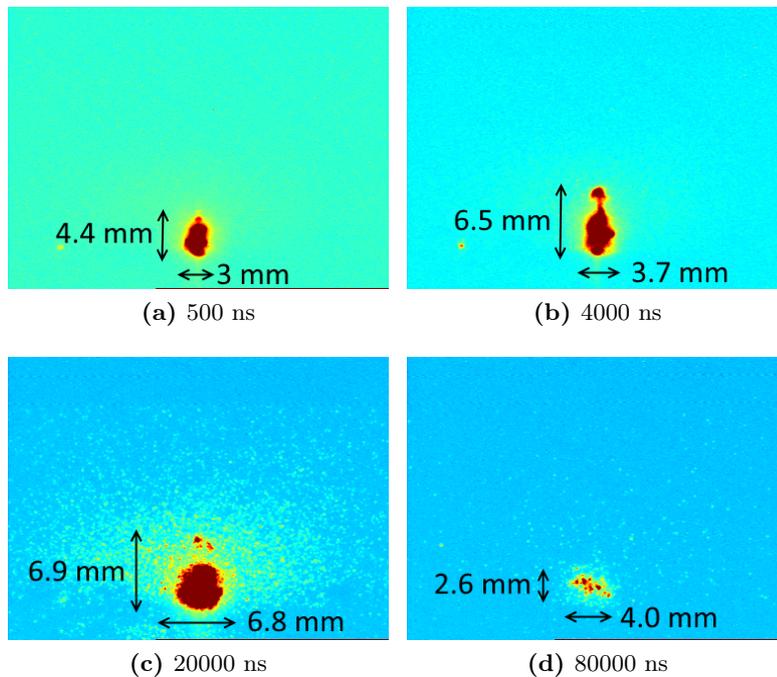


Abb. 2.3: Eigene Aufnahmen der Entwicklung eines laserinduzierten Plasmas auf einer Aluminiumoberfläche unter Atmosphärendruck mit verschiedenen Delay-Zeiten in Bezug auf den Beginn des Laserpulses in Falschfarben (Helligkeit der Aufnahme aufsteigend von blau nach rot). Aufgenommen mit einer StreakStar-Kamera von LaVision. Als Strahlungsquelle kam ein Nd:YAG-Pulslaser Brilliant des Herstellers Quantel zum Einsatz. Dieser besitzt eine Pulsenergie von 180 mJ und eine Pulsdauer von 4 ns. Gezeigt werden Aufbau und Zerfall der Plasmawolke.

verwendet werden, findet in der Regel kein dielektrischer Durchbruch, sondern Wärmeleitung, statt. Dafür sind diese System sehr einfach zu handhaben. Beispielhaft zeigt Abbildung 2.3 die zeitliche Entwicklung eines laserinduzierten Plasmas in Luft unter Atmosphärendruck. Diese wurde mit Hilfe einer StreakStar-Kamera des Herstellers LaVision aufgenommen und in Falschfarben dargestellt. Als Strahlungsquelle kam ein Nd:YAG Puls laser Brilliant des Herstellers Quantel zum Einsatz. Dieser besitzt eine Wellenlänge von 532 nm, eine Pulsenergie von 180 mJ und eine Pulsdauer von 4 ns. Die laserinduzierten Plasmen wurden in einer Probenkammer gezündet, welche mit verschiedenen Gasen und Drücken gefüllt werden kann.

Man kann erkennen, dass sich die Plasmaflamme in den ersten Mikrosekunden zunächst vergrößert, bis sie schließlich in sich zusammenfällt. Weitere Ergebnisse wurden im Rahmen einer Bachelorthesis von Herrn Vitali Asselborn im Labor für Laserspektroskopie am RheinAhrCampus erarbeitet. [Ass14] Die einzelnen Stationen der Plasmaabildung sind detailliert in Abbildung 2.4 grafisch dargestellt.

(1) In einem ersten Schritt trifft der Laserstrahl LB auf die Probenoberfläche S. (2) Die vom Laser bestrahlte Fläche H wird dabei erwärmt, da die Strahlungsenergie zum Teil absorbiert wird. (3) Da die Wärmeleitung im Vergleich zur Pulsdauer sehr lange dauert, erhitzt sich die Zone sehr stark und beginnt bei ausreichender Pulsenergie, das Material erst zu schmelzen und anschließend sogar zu verdampfen. Es bildet sich eine Dampfwolke über der Probenoberfläche (V). (4) Die Laserstrahlung wird weiter von der Dampfwolke absorbiert und diese erhitzt sich so weit, dass sich daraus eine Plasmawolke P bildet. Die Atome und Moleküle werden dabei angeregt und teilweise auch ionisiert. (5-7) Der Laserpuls ist nun beendet, wodurch die Abkühlphase mit der Emission von Strahlung des Plasmas beginnt. Hier wird zunächst ein kontinuierliches Spektrum der Bremsstrahlung aus-

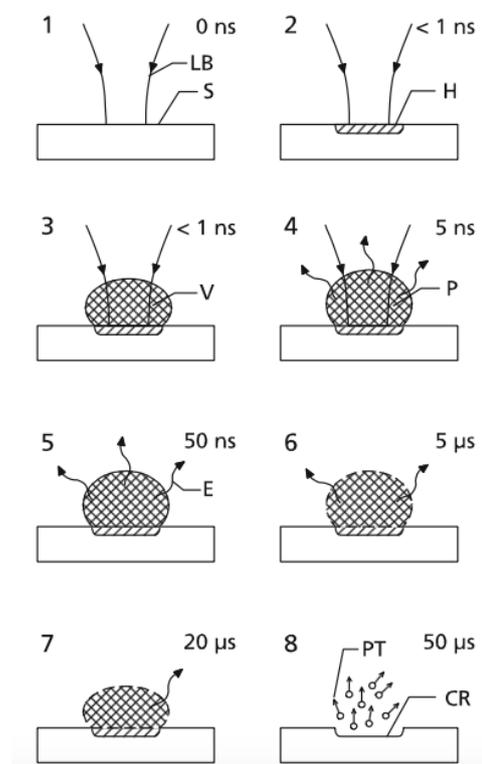


Abb. 2.4: Prinzipieller Ablauf einer Plasmaerzeugung durch einen Laserpuls, eingeteilt in acht Phasen. LB Laserstrahl, S Probe, H Zone der Energieeinwirkung, V Materialdampf, P Plasma, E Emission, CR Krater, PT Partikel. [Nol12, Abb. 2.1]

gesandt, erst anschließend wird das charakteristische Linienspektrum emittiert. (8) Sobald der gesamte Prozess beendet ist, kommt es bei Festkörpern zu einer kleinen Kraterbildung. [Nol12]

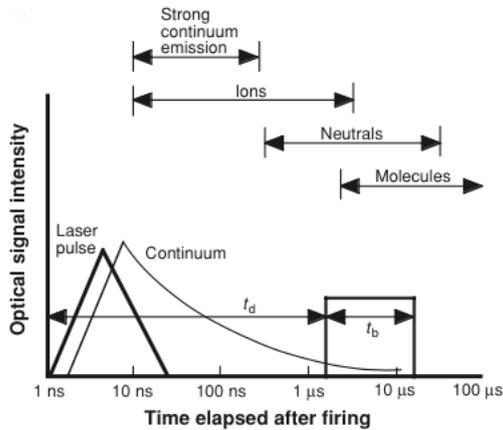


Abb. 2.5: Zeitliche Entwicklung des laserinduzierten Plasmas. Die Zeit t_d gibt die Verzögerung der Aufnahme nach dem Laserpuls (Delay), die Zeit t_b die Belichtungszeit des Spektrometers wieder (Gate width). [CR06, Abb. 1.4]

Die zeitliche Entwicklung des Plasmas mit den einzelnen Strahlungsemissionen ist in Abbildung 2.5 zu sehen. Mit der starken kontinuierlichen Strahlung erfolgt die Emission der Ionenlinien, erst anschließend die der neutralen Atome und zum Schluss die Emission der Moleküllinien.

In dem ersten Schritt eines jeden laserinduzierten Plasmas wird eine bestrahlte Fläche durch die Laserenergie erwärmt. Die eingebrachte Energie ist dabei stark von der Absorptionseigenschaft des Materials und der Wellenlänge der Laserstrahlung abhängig. Die optische Eindringtiefe ist ebenso eine wellenlängenabhängige Eigenschaft der Absorption eines Materials. Je größer der Absorptionskoeffizient α , desto geringer ist die optische Eindringtiefe δ und höher die absorbierte Energiedichte ω auf der bestrahlten Fläche. So hat beispielsweise Aluminium für eine Wellenlänge von 1064 nm einen Absorptionskoeffizienten von rund $\alpha = 1,2 \cdot 10^6\text{ cm}^{-1}$, BK7-Glas hingegen einen von rund $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$.

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{\delta_{\text{optisch}}(\lambda)} \quad \text{proportional zu } \omega \quad (2.6)$$

Die Unterschiede zeigen sich auch in der optischen Eindringtiefe. Diese liegt mit den oben genannten Absorptionskoeffizienten für Aluminium bei $\delta = 8 \cdot 10^{-9}\text{ m}$, für BK7-Glas dagegen bei $\delta = 7,7\text{ m}$.

Für den zweiten Schritt, die Verdampfung des Materials, ist neben der optischen auch die thermische Eindringtiefe von Bedeutung, da diese im direkten Zusammenhang zur Wärmeleitung des Materials steht.

$$\delta_{\text{thermisch}} = 2\sqrt{\kappa \cdot t_{\text{Puls}}} \quad (2.7)$$

mit dem Materialwärmeleitkoeffizienten κ und der Pulsdauer t_{Puls} . Ist diese thermi-

sche Eindringtiefe viel höher als die optische, spricht man von Oberflächenabsorption. Die eingestrahlte Energie und die ablatierte Masse verhalten sich hier linear. Dies kommt zum Beispiel bei Metallen durch Bestrahlung mit Nanosekundenpulsen vor. Andernfalls spricht man von Volumenabsorption, wobei hier die thermische Eindringtiefe viel niedriger als die optische ist und die ablatierte Masse logarithmisch von der eingestrahlten Energie abhängt. Dies ist meist bei Polymeren der Fall. Mit Hilfe von spezifischen Wärmekapazitäten c , Schmelzwärmen E_s und Verdampfungswärmen E_v kann vereinfacht die verdampfte Masse an Material angenähert werden.

$$\rho \cdot V = \frac{A \cdot W_{Laser}}{E_v + E_s + c \cdot \Delta T} \quad (2.8)$$

mit der Dichte ρ , dem Volumen V , dem Absorptionsgrad des Lichts A , der Bestrahlungsenergie W_{Laser} des Lasers und der Temperaturdifferenz δT zwischen Siedepunkt und Raumtemperatur. Die verdampfte Masse bewegt sich mit dieser Rechnung für Metalle wie Aluminium, Eisen und Kupfer bei $W_{Laser} = 3 \text{ mJ}$ im Bereich von mehreren Zehn bis Hundert Nanogramm pro Laserpuls. Beispielsweise besitzt eine glatte Kupferoberfläche bei einer Wellenlänge von 1064 nm einen Absorptionsgrad von ca. 3-4%. Mit den Werten $E_s = 209 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$, $E_v = 4,8 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$, $c = 385 \frac{\text{J}}{\text{kgK}}$ und $\Delta T = 2843 \text{ K}$ erhält man eine Masse von rund 12-15 ng. Nach den ersten Laserpulsen steigt der Absorptionsgrad an, da es zu Oxidation und Veränderung der Oberfläche kommt. Dadurch steigt auch die ablatierte Masse proportional zu diesem Wert an. Eine Vermessung des ablatierten Volumens mit einem Digitalmikroskop VHX-5000 von Keyence erbrachte einen gemittelten Wert von 17-18 ng pro Puls und stimmt damit gut mit der berechneten Näherung überein.

Im dritten Schritt kommt es zur Plasmabildung. Dabei werden nicht mehr nur die energetischen Grundzustände besetzt, sondern auch energetisch höher liegende. Dort sind sowohl rein thermische Anregungen durch inelastische Stöße bis zur Ionisierung, als auch direkte Ionisierungen durch hochenergetische Photonen möglich.

Anschließend wird das Plasma durch den Laserstrahl weiter erhitzt, hauptsächlich durch inverse Bremsstrahlung. Dazu kann die elektromagnetische Strahlung des Lasers freie Ladungsträger beschleunigen, in diesem Fall freie Elektronen. Bei der Streuung eines Elektrons im Coulomb-Feld eines Atomkerns mit Elektronen während der Einstrahlung einer elektromagnetischen Welle kann es zur Energieübertragung durch Absorption eines Photons kommen. Diese zusätzliche Energie der Elektronen kann nun durch Stöße an weitere Atome und Ionen abgegeben werden. Zusätzlich kann Photoionisation bereits angeregte Atome in höhere Ionisationsstufen anheben. Nach

Beendigung des Laserpulses beginnt die Abkühlphase des Plasmas, wobei elektromagnetische Strahlung emittiert wird. [Dem14, CR06, Fuß01, GM10, Nol12, RC06, Boh07]

Strahlungsemission In den ersten Augenblicken der Abkühlphase eines laserinduzierten Plasmas kommt es zur Emission der Bremsstrahlung mit einem kontinuierlichen Spektrum. Dieses ist in Abbildung 2.6 zu sehen. Hierbei handelt es sich um einen Übergang zwischen zwei energetisch ungebundenen Zuständen im (quasi)kontinuierlichen Energiebereich oberhalb der Ionisationsenergie. Im Plasma werden dabei die freien Elektronen durch das elektrische Feld von positiv geladenen Teilchen abgebremst und emittieren elektromagnetische Strahlung. Da die freien Elektronen eine kontinuierliche Geschwindigkeitsverteilung aufweisen, ist auch das entstehende Spektrum kontinuierlich. Es gibt eine Grenzfrequenz, bedingt durch die maximal vorhandene Geschwindigkeit der Elektronen. In Abbildung 2.6 ist noch eine weitere Emissionsart zu sehen. Zusätzlich zur Bremsstrahlung kommt es zu einem weiteren kontinuierlichen Spektrum, der Rekombinationsstrahlung.

Hier handelt es sich um einen freigegebenen-Übergang. Dabei rekombinieren freie Elektronen mit Ionen und gehen in einen gebundenen Zustand über. Die freigewordene Energie kann beispielsweise über die Emission eines Photons oder durch die Beschleunigung eines weiteren Elektrons abgegeben werden. Da auch hier die freien Elektronen eine kontinuierliche Geschwindigkeitsverteilung aufweisen, ist das entstehende Spektrum ebenso kontinuierlich. Die stufenartige Form erhält es durch die verschiedenen auftretenden Bindungsenergien.

Die für die Spektralanalyse wichtigste Strahlungsemission ist das charakteristische Linienspektrum. Es handelt sich hier um einen Übergang zwischen zwei gebundenen Zuständen. Ein Elektron in einem höheren energetischen Zustand E_k fällt dabei auf einen niedrigeren Zustand E_i und emittiert die Energiedifferenz

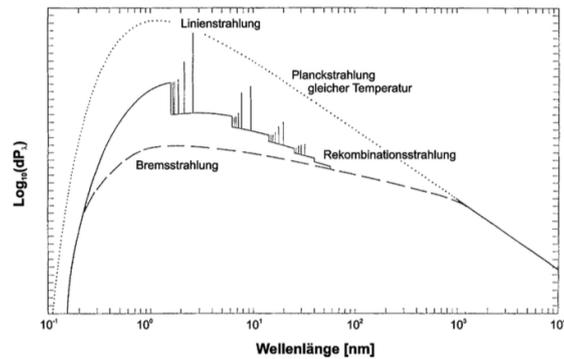


Abb. 2.6: Theoretisches Emissionsspektrum eines Stickstoffplasmas bei $T_e = 200 \text{ eV}$. Zum Vergleich ist das Spektrum eines Planck-Strahlers gleicher Temperatur gezeigt. [Vog02]

$$h\nu = E_k - E_i \quad (2.9)$$

als elektromagnetische Strahlung. Dies führt zu dem sogenannten Linienspektrum mit einzelnen Spektrallinien. Die Breite der Linien ist bedingt durch diverse Verbreiterungseffekte nicht unendlich schmal. Neben der natürlichen Linienbreite, bedingt durch die endliche Lebensdauer durch spontane Emission eines energetischen Zustandes in Bezug auf die Heisenbergsche Unschärferelation, kommt es auch durch Dopplerverbreiterung und Stoß- bzw. Druckverbreiterung zur Vergrößerung der Linienbreiten. Die natürliche Linienbreite ist bei LIBS im Vergleich zu den anderen Verbreiterungseffekten vernachlässigbar und erzeugt ein Lorentzprofil der Form

$$P_{\omega}(\omega) = P_0 \cdot \frac{\left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad (2.10)$$

mit der natürlichen Linienbreite γ (Abbildung 2.7). Man nennt sie „natürlich“, da sie rein durch die endliche Abstrahldauer entsteht.

Durch die hohen Plasmatemperaturen zwischen 8000 K und 11000 K herrschen starke thermische Bewegungen der angeregten Atome. Durch die Geschwindigkeit \vec{v} wird seine emittierende Mittenfrequenz ω_0 für einen ruhenden Beobachter durch den Dopplereffekt verschoben nach $\omega_e = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v}$. Dadurch wird auch die Absorptionsfrequenz der einfallenden Welle in $\omega_a = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v}$ geändert, um absorbiert werden zu können. Man kann bei den Atomen im Plasma von einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung ausgehen, was durch Berechnungen zu einem Gauß-Profil führt. Setzt man dort die wahrscheinlichste Geschwindigkeit (Erwartungswert der Teilchengeschwindigkeit in der Maxwell-Verteilung) $v_w = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ ein, erhält man als Dopplerbreite

$$\Delta\omega_d = \frac{\omega_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{8k_B T \cdot \ln(2)}{m}} \quad (2.11)$$

Die Dopplerverbreiterung übertrifft die natürliche Linienbreite im Sichtbaren um zwei Größenordnungen. Einen Vergleich zwischen Gauß- und Lorentzprofil kann man in Abbildung 2.7 sehen.

Bei der Stoßverbreiterung handelt es sich um einen Wechselwirkungsprozess von zwei sich nähernden Atomen, wodurch sich die Energieniveaus verschieben. Dabei ist der Abstand R zwischen Atom A und Atom B entscheidend für die Frequenz des emittierten Lichtes. Man nennt AB das Stoßpaar, wobei für die Bezeichnung Stoß keine Berührung im eigentlichen Sinne stattfinden muss, sondern nur eine merkliche Beeinflussung. Elastische Stöße finden statt, wenn das Niveau nur zu Wechselwirkungszeiten verschoben ist, sich danach aber wieder in seinen Ursprungszustand versetzt. Hier kommt es sowohl zur Verbreiterung als auch zur Verschiebung der

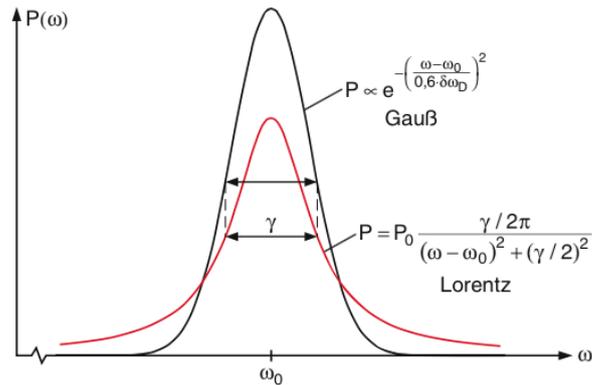


Abb. 2.7: Vergleich von Lorentz- und Gaußprofil mit gleicher Halbwertsbreite. [Dem05, Abb. 7.20]

Emissionslinie. Bei inelastischen Stößen, welche auch „auslöschende“ Stöße genannt werden, kann die Energie des Partners auch zum Teil in Anregungsenergie umgewandelt werden. Durch die Stöße kommt es zu einer verkürzten Lebensdauer und damit zu einer Linienverbreiterung. Die durch inelastische Stöße verursachten Linienverbreiterungen nennt man auch Druckverbreiterungen, da die Linienbreite proportional zu der Dichte zunimmt, d.h. mit dem Partialdruck des Partners. Sind A und B Atome gleicher Sorte, spricht man von Eigendruckverbreiterung, andernfalls von Fremddruckverbreiterung. Eine umfangreiche Rechnung führt ebenfalls wieder zu einer Lorentz-Kurve. Bei der Stoßverbreiterung in einem Plasma hängt der Effekt von der Art des Störteilchens ab. Die Resonanz- und van-der-Waals-Verbreiterung kommt nur bei neutralen Atomen als Störteilchen vor und treten daher vor allem in schwach ionisierten Plasmen auf. Wenn der Ionisierungsgrad höher wird, überwiegt der Stark-Effekt mit geladenen Teilchen als Störteilchen. Der lineare Stark-Effekt mit Linienverbreiterung tritt beim Wasserstoffatom oder ähnlichen Ionen und geladenen Teilchen auf, der quadratische Stark-Effekt mit Linienverbreiterung und -verschiebung bei wasserstoffähnlichen Atomen und geladenen Teilchen.

[Fuß01, Vog02, Nol12, Ber11, Dem05, HMS04, Dem00, Boh07, Bry04]

Zur Demonstration der Auswirkungen des quadratischen Stark-Effektes wird mit einem sehr energiereichen Laserpuls von ca. 180 mJ (Quantel Brilliant, 532 nm) auf eine Aluminiumoberfläche geschossen und das Spektrum mit ansteigenden Delay-Zeiten mit einem hochauflösenden Echelle-Spektrometer Aryelle 400 der Firma LTB¹ aufgenommen. Die Funktionsweise und den Aufbau des Spektrometers findet man im nachfolgenden Abschnitt.

¹<http://www.ltb-berlin.de>

2 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie - LIBS

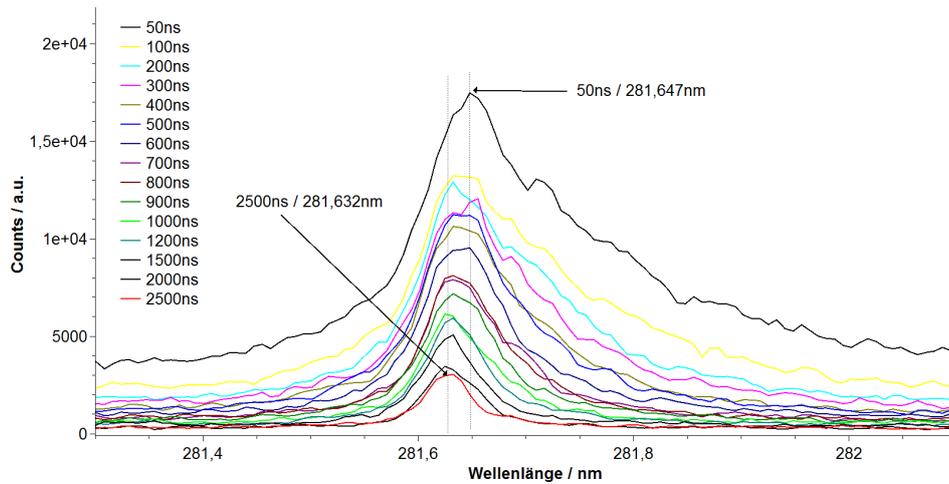


Abb. 2.8: Eigene Messung zur Linienverbreiterung und -verschiebung durch den quadratischen Stark-Effekt. Sie wurde mit einem sehr energiereichen Laser (ca. 180 mJ) Quantel Brilliant durchgeführt. Das Spektrum wurde mit einem hochauflösenden Echelle-Spektrometer aufgenommen. Die Verschiebung der Spektrallinie beträgt 15 pm. Es wurde die Delay-Zeit zwischen Laserpuls und Aufnahme variiert.

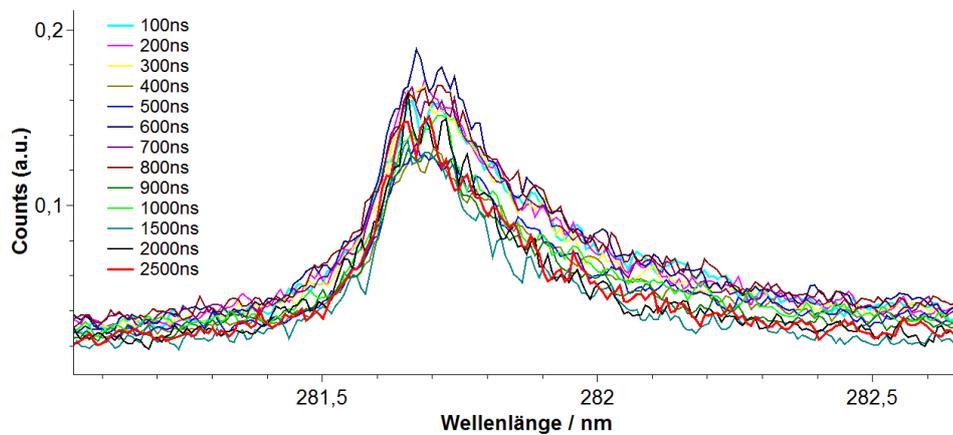


Abb. 2.9: Eigene Messung zur Linienverbreiterung und -verschiebung durch den quadratischen Stark-Effekt. Sie wurde mit dem in dieser Arbeit beschriebenen System durchgeführt (CryLaS DSS 1064-3000; 3,2 mJ; 1064 nm). Eine Linienverbreiterung und -verschiebung durch den quadratischen Stark-Effekt ist nicht erkennbar. Das Spektrum wurde mit einem hochauflösenden Echelle-Spektrometer aufgenommen. Es wurde die Delay-Zeit zwischen Laserpuls und Aufnahme variiert.

Durch den quadratischen Stark-Effekt kann man neben einer Verbreiterung auch eine Verschiebung der Spektrallinie in Abbildung 2.8 von 15 pm erkennen. In Abbildung 2.9 werden die Ergebnisse des gleichen Versuchs mit dem in diesem Projekt verwendeten energiearmen Laser (ca. 3,2 mJ beim freien Laserstrahl) gezeigt. Hier kann der genannte Effekt nicht nachgewiesen werden, sodass die Ergebnisse dieser Arbeit davon auch nicht beeinflusst werden sollten.

3 Experimenteller Teil

3.1 Aufbau und Geräte

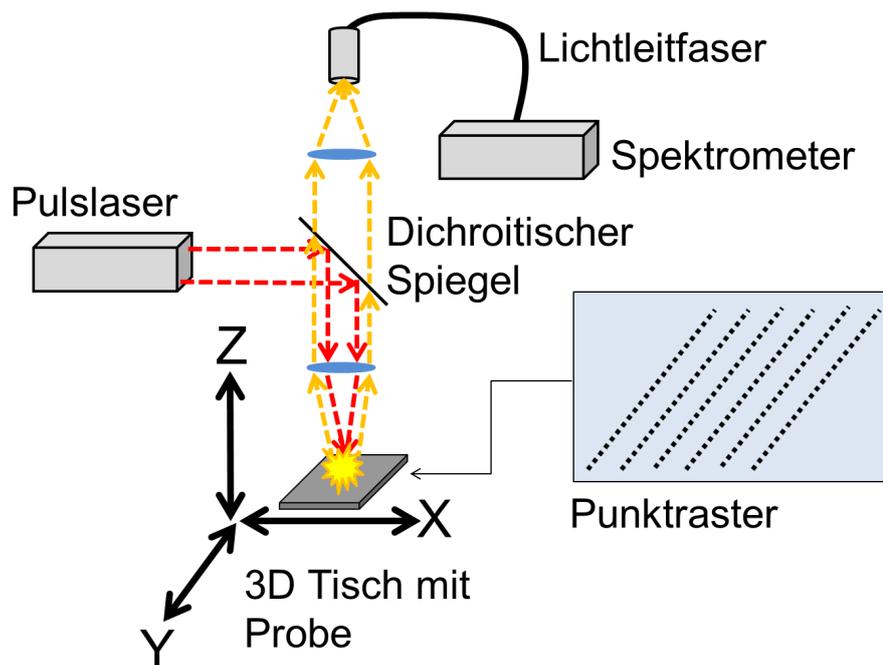


Abb. 3.1: Experimenteller Aufbau des LIBS-Systems. Das Punktraster kann durch die Software variiert werden.

Der experimentelle Aufbau besteht aus den Komponenten Pulslaser, optischer Strahlentrennung, Fokussieroptik, Spektrometer und 3D-Translationstisch, und ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

Mit Hilfe des dreiachsigen Translationstisches von LTB¹ wird die Probe in allen drei Raumachsen mit einer Auflösung von rund $10\ \mu\text{m}$ bewegt. Der Gesamtverfahrweg des verwendeten Tisches beträgt $40\ \text{mm}$ für jede Achse. Die Ansteuerung findet über eine serielle Schnittstelle durch ein selbst geschriebenes LabVIEW-Programm² statt.

¹<http://www.ltb-berlin.de>

²<http://www.ni.com>

3 Experimenteller Teil

Als Puls laser kommt ein Modell von CryLaS³ zum Einsatz, welche viel Erfahrung im Bereich der Entwicklung von Lasern für die laserinduzierte Plasmaspektroskopie aufweisen können. Das Modell DSS1064-3000 ist ein diodengepumpter, passiv gütegeschalteter Nd:YAG-Festkörperlaser mit sehr geringen Ausmaßen in Länge eines DIN-A4-Blattes. Er arbeitet bei einer Wellenlänge von 1064 nm, hat eine maximale Pulsenergie von 3,2 mJ (nachgemessen mit einem Pulsenergiemessgerät LabMax-TOP von Coherent⁴) und eine über x- und y-Achse gemittelte Beugungsmaßzahl zwischen 3 und 4. Diese wurde mit Hilfe der sogenannten Kantenmethode [EDE04] überprüft. Dabei weist er eine sehr hohe Stabilität der Laserpulsenergie im Bereich von <3% über einen Zeitraum von 6 Stunden auf, was bei LIBS-Experimenten zu ebenfalls stabileren Ergebnissen und höheren Wiederholungsgenauigkeiten führt. Sein Strahldurchmesser beträgt am Ort der Fokussierlinse 1,82 mm. Die im Vergleich zu sonstigen LIBS-Systemen geringe Pulsenergie ist Grundvoraussetzung für die nachfolgende Entwicklung des Fokussieralgorithmus, da dieser auf der Intensität/Helligkeit des Plasmas beruht. Bei den üblichen starken LIBS-Systemen ist die Plasmahelligkeit in der Regel über einen sehr langen Bereich in Ausbreitungsrichtung des Lasers sehr hoch, sodass dort nur schwer die optimale Fokusposition bestimmt werden kann.

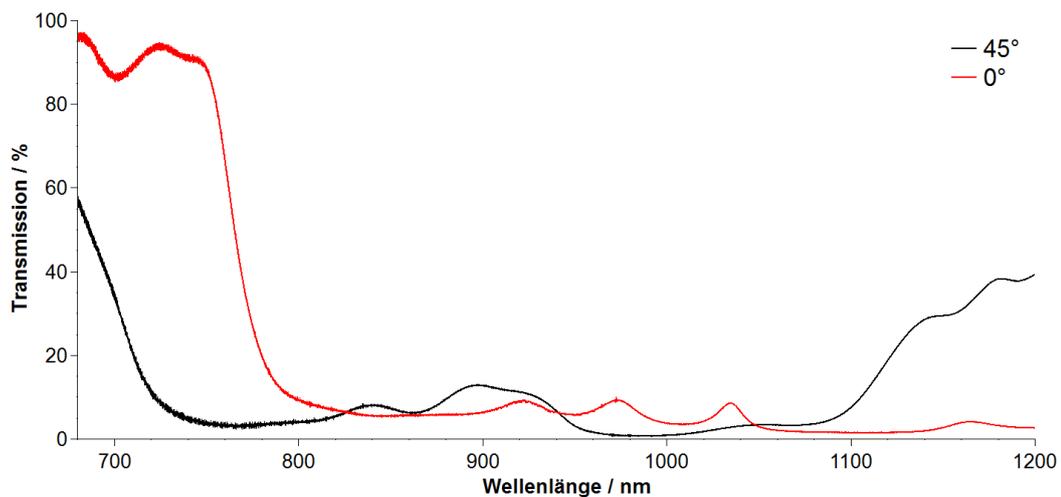


Abb. 3.2: Vermessung der Transmission des dichroitischen Spiegels mit einem NIR-Spektrometer von Perkin Elmer. Die rote Kurve zeigt die Transmission bei 0°-Einfall, die schwarze dagegen bei einem 45°-Einfall. Die Grenzwellenlänge von 700 nm kann bestätigt werden.

³<http://www.crylas.de>

⁴<http://www.coherent.com>

Zur Trennung von Laser- und Plasmastrahlung wird in diesem Fall ein dichroitischer Spiegel verwendet, der laut Hersteller Edmund Optics⁵ bei 45°-Einfall eine Grenzwellenlänge von 700 nm besitzt. Alle Wellenlängen, die größer als diese Grenzwellenlänge sind, werden an dem Spiegel reflektiert, alle kleineren bis 350 nm transmittiert. Um die Grenzwellenlänge zu bestätigen, wird der Spiegel in einem Nahinfrarot-Spektrometer (FTNIR) „Spectrum One NTS“ von Perkin Elmer vermessen. Dieses Spektrometer kann Wellenlängen von 680 nm bis 4800 nm durchstimmen und dabei die Transmission einer Probe messen. Die Messung in Abbildung 3.2 kann bei einem 45°-Einfall die Grenzwellenlänge von 700 nm bestätigen. Ebenso zeigt die aufgenommene Transmissionskurve bei einer Wellenlänge um 1064 nm einen Wert von nur rund 3 %, welcher eine hohe Reflektivität für die verwendete Laserwellenlänge sicherstellt. Als Fokussierlinsen kommen in diesem Fall Brennweiten von 10 mm und 20 mm zum Einsatz. Sofern bei den hier gezeigten Ergebnissen keine speziellen Angaben gemacht sind, wird die 20 mm Linse eingesetzt. Der Laser besitzt in der x-Achse eine Beugungsmaßzahl M^2 von 2,7 und einen Strahldurchmesser von 1,82 mm bei der Position der Fokussierlinse. Damit resultieren die beiden Brennweiten 10 mm und 20 mm in Rayleigh-Längen von $110 \mu\text{m}$ und $440 \mu\text{m}$. Eine topographische Vermessung, wie sie in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben wird, kann Auflösungen der Höheninformationen in der Ordnung einer Rayleigh-Länge erreichen. Diese gibt an, welche Strecke der fokussierte Laserstrahl braucht, um seine Querschnittsfläche, ausgehend von der Strahltaile, zu verdoppeln. Innerhalb eines Bereiches der doppelten Rayleigh-Länge sollte es zu einer Plasmazündung kommen. Zur Berechnung wird eine leichte Umwandlung der sonst üblichen Formel benutzt:

$$z_r = M^2 \cdot \frac{\lambda}{\pi} \cdot \frac{f^2}{w(z)^2} \quad (3.1)$$

mit der Beugungsmaßzahl M^2 , der Wellenlänge λ , der Linsenbrennweite f und dem Radius w des Strahls an der Position der Fokussierlinse. [Eic13]

Die Plasmastrahlung auf der Probenoberfläche wird von einer Quarzlinse kollimiert (entspricht der Fokussierlinse der Laserstrahlung), durch den dichroitischen Spiegel transmittiert und zuletzt mit einer zweiten Quarzlinse (Brennweite $f = 25 \text{ mm}$) in eine Lichtleitfaser mit einem Kerndurchmesser von $900 \mu\text{m}$ eingekoppelt, welche die Strahlung zur Auswertung in die Spektrometer transportiert.

Durch diesen optischen Aufbau sind die Achse des Laserstrahls auf der Probe und die Beobachtungsrichtung der Auswertung immer kollinear. Zur Signalauswertung

⁵<http://www.edmundoptics.de/>

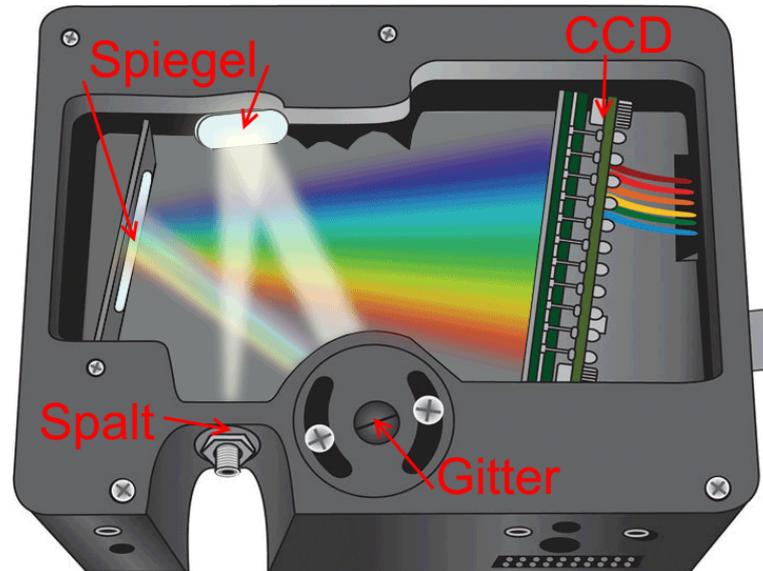


Abb. 3.3: Aufbau und Strahlengang für ein USB-2000 Spektrometer von Ocean Optics. [Oce]

können sowohl Spektrometer mit einem Gitter als auch spezielle Echelle-Spektrometer verwendet werden. In Abbildung 3.3 sieht man den Aufbau und Strahlengang eines USB-2000 Spektrometers des Herstellers Ocean Optics⁶, welches unter anderem auch in dieser Arbeit verwendet wird. Das Gitterspektrometer basiert auf einem Czerny-Turner-Aufbau. Es kommt ebenso ein Maya2000 Pro Spektrometer des gleichen Herstellers zum Einsatz, welches sich im Aufbau dem USB2000 sehr stark ähnelt. Die Daten der beiden Spektrometer sind im Anhang in Tabelle 1 zusammengetragen.

Die Spektrometer dienen dazu, die eintreffende Strahlung dispersiv nach ihren Wellenlängen zu zerlegen, sodass man für ein Spektrum die Intensität/Counts der Strahlung gegen die Wellenlänge auftragen kann. Über eine Lichtleitfaser wird die zu vermessende Strahlung in das Gehäuse geführt. Sie trifft am Gehäuserand auf einen Eintrittsspalt, welcher meist eine Breite im Mikrometerbereich hat und die spektrale Auflösung und Lichtintensität beeinflusst. Hätte man eine unendlich schmale Spektrallinie, würde sie dennoch in der Breite der spektralen Auflösung (FWHM) gemessen werden, womit dieser Wert die tatsächliche Auflösung des Spektrometers angibt. Das verbaute Reflexionsgitter zerlegt die Strahlung in ihre Wellenlängen, welche über einen Spiegel auf die Detektorfläche gelenkt wird. Der Detektor besteht bei beiden Spektrometern aus einem Silizium-CCD-Array (USB2000: Sony ILX511B,

⁶<http://www.oceanoptics.com>

Maya2000Pro: Hamamatsu back-thinned S10420).

Um das Maya2000 Pro auch für Wellenlängen im UV empfindlich zu machen, wird das CCD-Array rückseitig bestrahlt. Normalerweise trifft das Licht auf die Frontseite und muss die Gates des Parallelregisters durchdringen, welche aus Polysilizium sind. Dieses ist für längere Wellenlängen transparent, hat aber eine starke Absorption für Wellenlängen unter 400 nm und damit nur Eindringtiefen im Nanometerbereich. Aus diesem Grund beleuchtet man das CCD-Array rückseitig und macht die eigentliche Siliziumschicht nur rund 10 Mikrometer dünn. Dadurch kann man den Dynamikbereich erhöhen und auch sehr schwache Signale gut auswerten. [Nol12, Oce09, Pho15]

Im Gegensatz zum Gitterspektrometer mit Czerny-Turner-Aufbau steht ein Echelle-Spektrometer. Dieses Spektrometer kann sehr hohe Auflösungen von <10 pm bei einem sehr großen Spektralbereich von mehreren hundert nm liefern. Der Aufbau wird in den Abbildungen 3.4 dargestellt.

Dabei wird das eintretende Licht kollimiert auf ein Prisma geschickt. Die gebrochenen Strahlen treffen in einem flachen Winkel auf ein sogenanntes Echelle-Gitter, welches mit rund 80 Linien/mm eine deutlich geringere Liniendichte aufweist als die normalen Beugungsgitter, aber durch seinen Aufbau als spezielles Blaze-Gitter eine sehr hohe Effizienz in höheren Beugungsordnungen besitzt. Dies wird durch eine Sägezahnstruktur realisiert, wobei der Neigungswinkel der Stufen auf optimale Effizienz der höheren Beugungsordnungen ausgelegt ist. Das an diesem Gitter gebeugte Licht trifft wieder auf das Prisma und wird über einen Kameraspiegel auf ein Detektor-Array abgebildet. Da die Beugungsrichtungen von Prisma und Echelle-Gitter senkrecht zueinander sind, können die höheren Beugungsordnungen (n : 30-120) auf dem Detektor-Array getrennt werden. Die Dispersion am Prisma sorgt für eine Aufspaltung der Wellenlängen, die Dispersion am Gitter eine Aufspaltung der Beugungsordnungen. Durch eine Software werden diese Beugungsordnungen anschließend überlagert und ergeben ein hochaufgelöstes Spektrum.

Die CCD-Detektoren der Spektrometer und die Ausgabe der Laserpulse werden von einer USB-Box NI-USB6211 von National Instruments getriggert. Das Plasma wird über seine komplette Lebensdauer aufgenommen, inklusive der kontinuierlichen Strahlung zu Beginn seines Zerfalls. Zur Steuerung der Hardware und der Signalverarbeitung wird ein selbst entwickeltes LabVIEW-Programm geschrieben. Seine Aufgaben umfassen unter anderem die Regelung des Triggers, den Start der spektroskopischen Messungen, die Steuerung des 3D-Tisches, die Verarbeitung der gewonnenen Daten und die Speicherung der Datensätze.

3 Experimenteller Teil

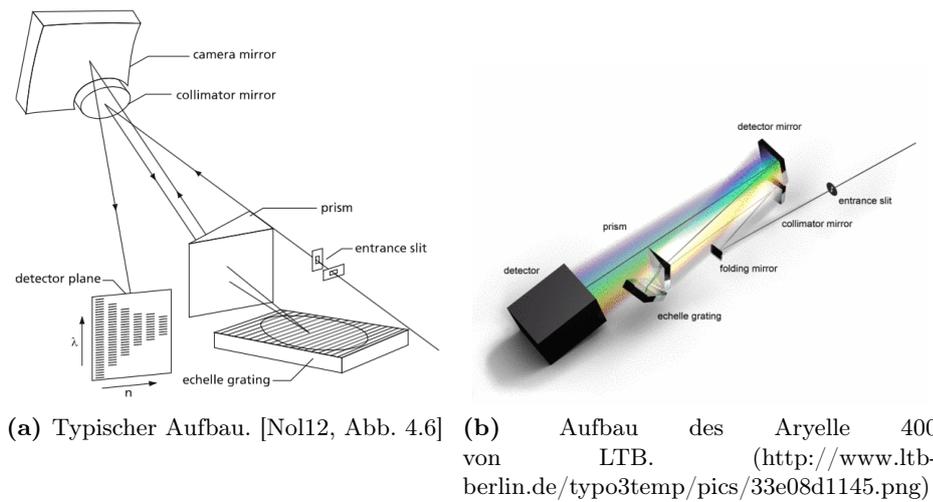


Abb. 3.4: Aufbau und Funktionsweise eines Echelle-Spektrometers.

3.2 Methoden

3.2.1 Signalauswertung bei LIBS

Die Spektrometer, welche in dieser Arbeit eingesetzt werden, liefern die Spektren in Form von Intensität/Counts aufgetragen gegen die Wellenlänge. Wenn man die Spektren ohne Vorverarbeitung zur Auswertung verwendet, kann es zu Fehlern kommen, da viele Faktoren die Form des Spektrums negativ beeinflussen.

Um das elektrische Rauschen des CCD-Sensors aus den Spektren zu entfernen, besitzen die in diesem Projekt verwendeten Spektrometer sogenannte Dunkelpixel, auf welche kein Licht fällt. Das Rauschen zeigt sich in den Spektren in Form eines Offsets. Durch die Intensitätsmessung an den genannten Dunkelpixeln kann dieser Wert vom gesamten Spektrum subtrahiert werden, sodass ein dunkles Spektrum eine nahezu konstante Linie bei Intensität 0 zeigt. Diese Prozedur wird hardwareseitig vom Spektrometer durchgeführt und kann auf Wunsch ein- und ausgeschaltet werden. Bei Spektrometern, welche keine automatische Korrektur besitzen, kann auch ein sog. Dunkelspektrum manuell aufgenommen und dann von den weiteren Messungen subtrahiert werden. Ein Dunkelspektrum entspricht dabei einem Spektrum, bei dem so wenig Licht wie möglich in das Spektrometer geführt wird.

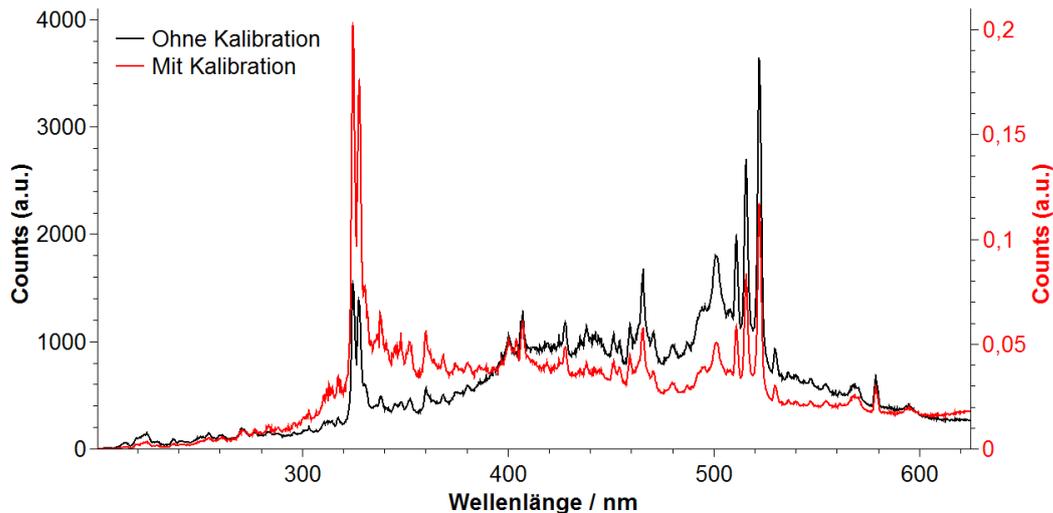


Abb. 3.5: Unterschied zwischen einem typischen Kupfer-Spektrum mit (rote Kurve) und ohne (schwarze Kurve) Intensitäts-Kalibration. Aufgenommen mit einem Breitbandspektrometer USB2000 von Ocean Optics im Spektralbereich von 192 nm bis 810 nm.

Die in den Spektrometern verbauten CCD-Detektoren haben eine von der Wellenlänge abhängige relative spektrale Empfindlichkeit über ihren gesamten Messbereich. Die Wahrscheinlichkeit, einen Photostrom aus detektierten Photonen zu erzeugen, sinkt an den Rändern des Bereiches ab. Dies kann man in Abbildung 3.6 sehr anschaulich an einigen CCD-Beispieltypen sehen.

Dies führt dazu, dass sich dieser Effekt auch auf die Intensitäten der Spektrallinien auswirkt. Vor allem bei einem Breitbandspektrometer mit mehreren hundert Nanometern Mess-

bereich ist dies sehr auffällig. Um den Fehler zu korrigieren, muss das Spektrometer mit Hilfe einer speziellen Strahlungsquelle mit bekannten Emissionsspektren in seiner Intensität kalibriert werden. In Abbildung 3.5 sieht man den Vergleich zwischen

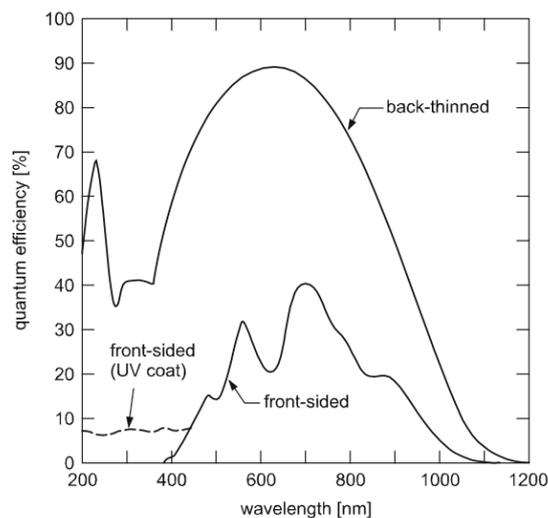


Abb. 3.6: Die Quantenausbeute oder Quanteneffizienz für verschiedene CCD-Typen gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Photon zu detektieren. [Nol12, Abb. 4.13]

3 Experimenteller Teil

einem Kupferspektrum mit und ohne Intensitätskalibration. Diese Kalibration ist allerdings in den meisten Fällen nur dann notwendig, wenn quantitative Messungen vorgenommen oder Plasmatemperaturen bestimmt werden sollen.

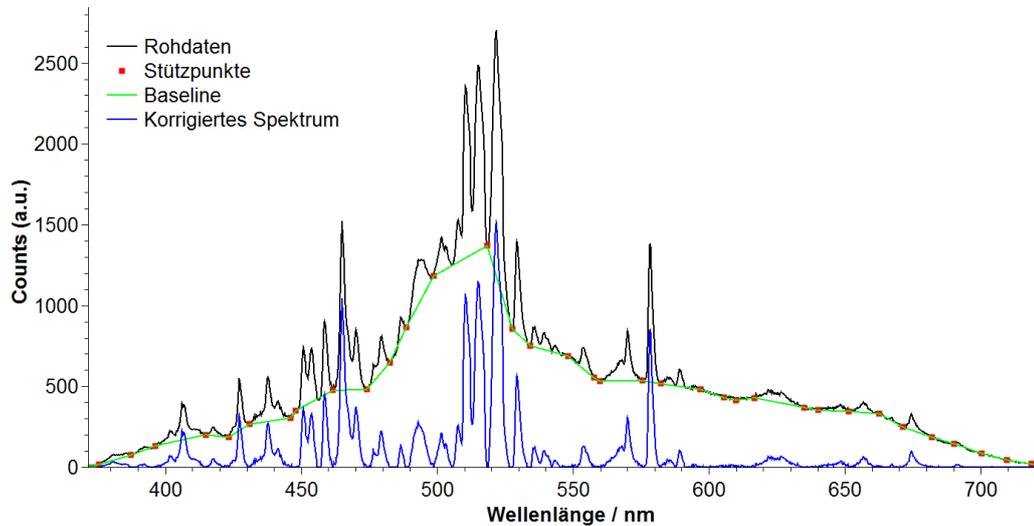


Abb. 3.7: Vorgehensweise des selbst entwickelten Baseline-Algorithmus. Gezeigt sind das Originalspektrum (schwarz), die Stützpunkte (rot), die erzeugte Baseline (grün) und das korrigierte Spektrum (blau).

Sofern das Spektrometer die komplette Plasmaphase inklusive dessen Bildung und Zerfall aufnimmt, sieht man meistens auch die bereits erwähnten kontinuierlichen Strahlungsarten wie Bremsstrahlung u.a. im Spektrum. Dies äußert sich dann durch einen Untergrund, wie in Abbildung 3.7 bei der schwarzen Kurve zu sehen ist. Bei solchen Abweichungen der Spektren von der Basislinie kann man auch mit guter Näherung versuchen, dies mathematisch durch eine Basislinienkorrektur über Stützpunkte zu entfernen. Der selbst entwickelte „Baseline-Algorithmus“ setzt sich dabei folgendermaßen zusammen:

- Spektrum in Pixelbereiche von beispielsweise 30 Pixeln aufteilen (Zahlenwert hat sich bei Spektren von 2048 Pixeln als sehr erfolgreich gezeigt).
- In jedem dieser Bereiche das Minimum suchen und als Stützpunkt festlegen (Rote Punkte in Abbildung 3.7).
- Geraden zwischen den Stützpunkten ziehen und diese zu einer Baseline zusammensetzen (Grüne Kurve in Abbildung 3.7).

- Zusammengesetzte Baseline vom Originalspektrum subtrahieren (Blaue Kurve in Abbildung 3.7).

Mit diesem Algorithmus lässt sich zumindest der störende Untergrund eines Spektrums sicher entfernen, was für einige Auswertungen von Vorteil ist, da man sich bei den relativen Linienhöhen dann auf den Untergrund 0 beziehen kann. [Kes07]

Bei mit LIBS aufgenommenen Spektren kommt es häufig zu Streueffekten der Spektren. Dies beruht darauf, dass das Plasma „lebt“. Durch jeden Laserpuls und den damit verbundenen Abtrag verändern sich die Gegebenheiten auf der Probenoberfläche. Ebenso gibt es kleine Schwankungen in den Laserpulsenergien. All diese und weitere Effekte bewirken, dass die Spektren streuen. Durch eine SNV (Standard Normal Variate Transformation) kann dieser Streueffekt minimiert werden, wie in Abbildung 3.8b gezeigt wird. Dazu werden der Mittelwert und die Standardabweichung der Intensitäten eines Spektrums mit i Werten benötigt.

$$x_{i,SNV} = \frac{x_i - \bar{x}}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2}{p-1}}} \quad (3.2)$$

mit \bar{x} als Mittelwert des Spektrums. Im Nenner steht die Standardabweichung des Spektrums. Jeder Intensitätswert des Spektrums wird um den Spektrumsmittelwert subtrahiert und durch die Spektrumsstandardabweichung dividiert. [Kes07]

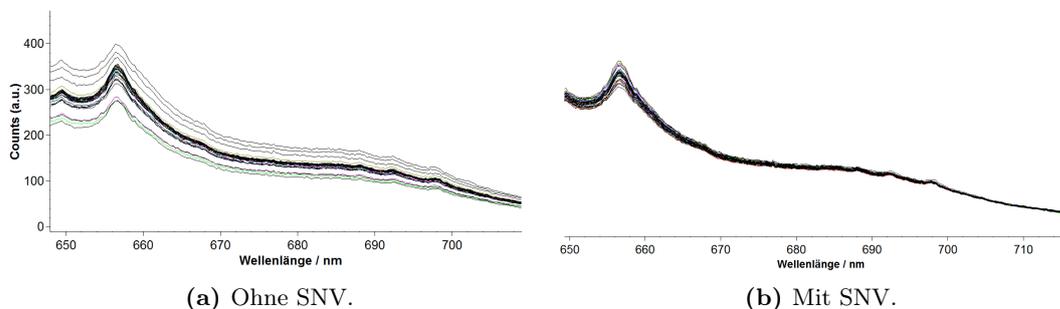


Abb. 3.8: Darstellung der Arbeitsweise der SNV. Mehrere Spektren einer Probe (a) ohne SNV-Korrektur (b) mit SNV-Korrektur. Man sieht deutlich, wie die Streuung der Spektren minimiert werden kann.

3.2.2 Qualitative Messungen

Das Standardverfahren bei LIBS beruht in der Regel auf der Messung von relativen Intensitäten vieler Spektrallinien in Bezug auf ihren Untergrund. Oft wird auch

3 Experimenteller Teil

das Integral unter der Kurve einer Spektrallinie ausgewertet. Beide Möglichkeiten bieten innerhalb kürzester Zeit brauchbare Ergebnisse zur qualitativen Aussage der Probenzusammensetzung einer Messung. Da bei LIBS die Spektrallinienhöhen annähernd proportional zu der in der Probe enthaltenen Elementkonzentration ansteigen, können damit schon viele aussagekräftige Schlüsse gezogen werden. Dabei muss beachtet werden, dass mit dem in diesem Projekt verwendeten System mit niedriger Pulsenergie nur Proben mit Konzentrationen von jeweils $\approx 1\%$ und mehr sicher erkannt werden können. Diese Erkenntnis wurde durch spezielle Kalibrationsproben der Bundesanstalt für Materialwissenschaften BAM erhalten. Das LIBS-Verfahren an sich kann auch noch deutlich empfindlicher messen, benötigt dann aber stärkere Anregungsquellen und alternative Aufbauten. Die bei diesem Projekt untersuchten Proben zeigten aber in den allermeisten Fällen deutlich höhere Elementgehalte, sodass der Fokus nicht auf eine besonders niedrige Nachweisgrenze gelegt wurde. Durch die Vermessung von Referenzproben und den Vergleich mit Datenbanken können die wichtigsten charakteristischen Linien vieler Elemente extrahiert werden. Im Anhang in Tabelle 2 sind die wichtigsten verwendeten Positionen von Spektrallinien als Tabelle eingetragen. Anhand dieser kann man relativ schnell im Spektrum erkennen, ob das jeweilige Element vorhanden ist. Dies lässt jedoch noch keine Aussage zu, wie hoch die Konzentration des Elementes in der Probe ist. Man kann lediglich durch Vergleiche der Elemente zueinander abschätzen, ob viel oder wenig enthalten ist. Die in der Tabelle ausgewählten Werte sind die für das jeweilige Element dominierenden Linien mit den höchsten Intensitäten. Außerdem wurde darauf geachtet, dass sie von keiner anderen Linie überdeckt werden. Gerade bei Elementen wie Eisen gibt es im Sichtbaren mehrere tausend Linien, sodass es dabei schwierig ist, sich auf wenige Linien zu beschränken. Alle Werte wurden mit dem hier beschriebenen System erhalten und mit der NIST-Datenbank verglichen. [Nat15] Wenn man sich nun nicht mehr einzelne Spektrallinien ansehen möchte, sondern das Spektrum als Ganzes, gibt es die Möglichkeit der mathematischen Mustererkennung durch eine Hauptkomponentenanalyse (im Folgenden PCA genannt: Principal Component Analysis). Man schaut man sich zu diesem Zweck an, ob das Spektrum einem bekannten Muster ähnelt. So ist es möglich, anhand von Referenzproben immer wiederkehrende Materialien anzulernen und sich bei neuen Messungen darauf zu beziehen.

3.2.3 Hauptkomponentenanalyse (Principal Components Analysis - PCA)

Die PCA gehört zur Gruppe der multivariaten Datenanalyse von mehrdimensionalen Datensätzen. Ihr geht es darum, wichtige Informationen aus einer großen Masse herauszufiltern und signifikante Merkmale und deren Zusammenhang zu untersuchen. Die Ergebnisse sollen möglichst grafisch und zweidimensional für uns Menschen verständlich dargestellt werden.

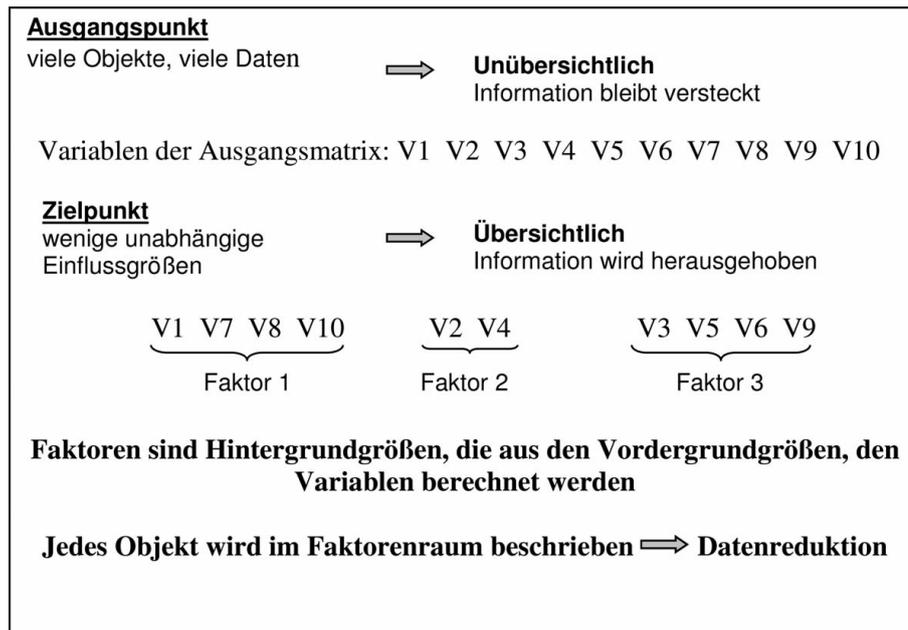


Abb. 3.9: Idee und Prinzip der Hauptkomponentenanalyse. Objekte entsprechen in diesem Fall den Spektren und Variablen den Intensitätswerten pro Spektrum. [Kes07]

Der wichtigste Grund für solche Verfahren ist offensichtlich: es gibt zu viele Daten. In der Industrie, vor allem in der Prozessanalytik, wird die Spektroskopie immer beliebter. Das heißt aber auch, dass viele gemessene Spektren schnell sehr große Datenmengen erzeugen. Dabei werden von N Objekten (Spektren) jeweils M Eigenschaften (Pixel) ausgewertet. Man stelle sich nun vor, dass bei solch einer analytischen Aufgabe nur alle 50 ms ein Spektrum aufgenommen wird. Jedes davon besitzt beispielsweise 2048 Pixel. Nach 10 Sekunden hat man schon über 400000 Werte, die idealerweise natürlich auch archiviert werden müssen. Das Problem dabei ist, dass die meisten Werte keine wichtigen Informationen enthalten und nur Speicherplatz und Rechenleistung kosten. An diesem Punkt kommt die multivariate Datenanalyse zum Einsatz. Hier ist es das vorrangige Ziel, die Flut an Daten zu reduzieren und

3 Experimenteller Teil

sich auf die wichtigsten Informationen zu beschränken. Die ursprünglichen Variablen werden dann durch wenige neue Faktoren beschrieben (siehe Abbildung 3.9). Zusätzlich sollen Objekte mit gleichen Eigenschaften in Gruppen eingeteilt und am Ende klassifiziert werden können.

Die multivariate Datenanalyse bietet die Möglichkeit der Vereinfachung durch Datenreduktion. Als gutes Beispiel kann man wieder die Spektren nennen. Hier ist es möglich, ein Spektrum mit oft mehreren tausend Messpunkten auf wenige Hauptkomponenten zu reduzieren. Zusätzlich bekommt man die Möglichkeit, wichtige Informationen vom Rauschen ohne Informationsgehalt zu trennen. Ebenso können Ausreißer in den Daten sicher erkannt werden.

Ein wichtiges Verfahren zur Klassifizierung ist die Hauptkomponentenanalyse oder PCA, welche zuerst 1901 von Karl Pearson formuliert und veröffentlicht wurde. [Pea01] Im Laufe der Weiterentwicklung hat sie dabei viele Namen bekommen, die aber eigentlich das gleiche Prinzip verfolgen: Hauptkomponentenanalyse, Faktorenanalyse, Eigenwertproblem, Singulärwertzerlegung oder Hauptachsentransformation.

Das Prinzip der PCA beruht darauf, die Hauptkomponenten (auch latente Faktoren genannt) aus den gemessenen Ausgangsdaten zu berechnen. Dazu gibt es mehrere Varianten, unter anderem die SVD (Singular Value Decomposition, Singulärwertzerlegung) oder den NIPALS-Algorithmus (Nonlinear Iterative Partial Least Square). Der NIPALS-Algorithmus besitzt eine sequentielle Basis und kann daher nach jeder Hauptkomponente abgebrochen werden. Dies macht ihn sehr effektiv, wenn nur eine kleine Anzahl an Hauptkomponenten berechnet werden soll. Da man für eine anschauliche Anzeige der PCA-Ergebnisse maximal drei Hauptkomponenten verwenden kann, ist er daher auch in der Literatur das am meisten verwendete Verfahren. Wenn eine größere Anzahl oder sogar alle Hauptkomponenten bestimmt werden sollen, bietet sich eher die SVD an. Sie ist ein nicht-sequentielles Verfahren und daher nur für diesen Fall am effektivsten. Für einen Vergleich wurde eine PCA von 3000 Spektren mit beiden Verfahren durchgerechnet und die Rechenzeit dokumentiert (Abbildung 3.10). Dabei wurde die Anzahl an zu berechnenden Hauptkomponenten schrittweise erhöht. Die SVD blieb konstant, da sie immer alle Hauptkomponenten berechnet. Der NIPALS-Algorithmus zeigt einen exponentiellen Anstieg, führt aber bis zu einer Anzahl von rund 25 Hauptkomponenten schneller zu Ergebnissen als die SVD.

Die erhaltenen Eigenvektoren und deren Eigenwerte bilden die Faktoren (Loadings). Der Eigenwert bestimmt dabei, wie viel Anteil dieser Faktor an der Gesamtvarianz der Ursprungsdaten hat. Je höher er ist, desto besser kann der Faktor die Daten beschreiben. Dies erlaubt die Datenreduktion, indem man die Faktoren ohne

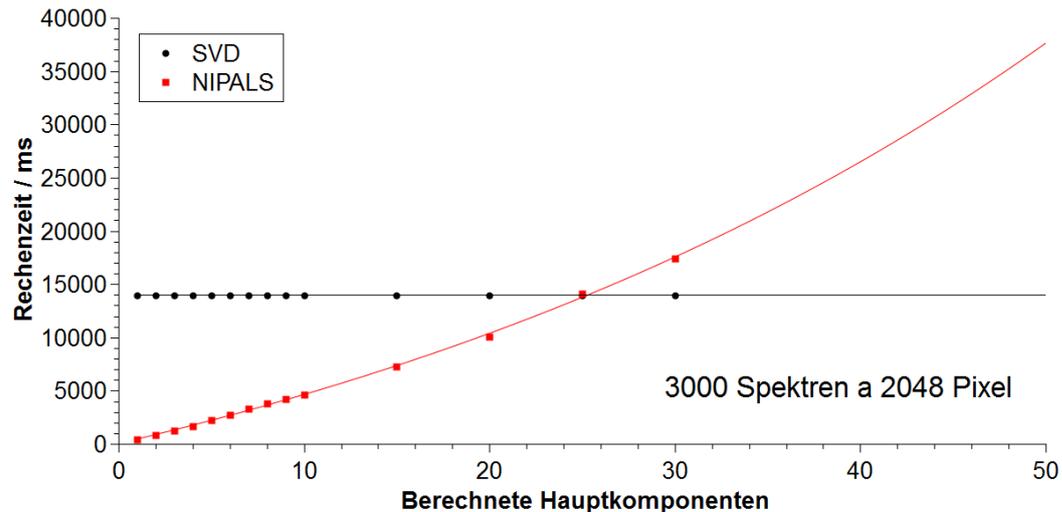


Abb. 3.10: Vergleich der Rechenzeit einer PCA mit dem NIPALS-Algorithmus (rot) und der SVD (schwarz). Datengrundlage sind 3000 Spektren mit jeweils 2048 Pixeln.

nennenswerten Informationsgehalt abtrennt und sich nur einen Unterraum der Originaldaten ansieht. Jedes ursprüngliche Objekt wird anschließend in den Faktorenraum transformiert, wobei die Koordinaten im Faktorenraum die sogenannten Scores (Faktorenwerte) bilden. Sie beschreiben die Projektionen der Datenpunkte auf die neuen Koordinatenachsen. [Kes07, WMDJ97]

Das mathematische Modell beschreibt dabei die Lösung eines Eigenwertproblems aus Abbildung 3.11. Man beginnt mit der Datenmatrix \mathbf{X} , die pro N Zeilen ein Objekt (Spektrum) mit M Variablen (Pixel) in den Spalten beinhaltet. Diese Matrix wird in zwei neue Matrizen \mathbf{T} und \mathbf{P} zerlegt, aus denen man die Ursprungsmatrix reproduzieren kann. In den Spalten der Hauptkomponentenmatrix \mathbf{P} findet man die Hauptkomponenten (Faktoren), wobei es maximal M Hauptkomponenten geben kann. Wenn alle M Faktoren berechnet werden, bleibt die Residuenmatrix \mathbf{E} null. Da aber in der Regel eine Datenreduktion stattfindet ($A < M$), befindet sich die Differenz zwischen der Originalmatrix \mathbf{X} und der aus \mathbf{T} und \mathbf{P} berechneten Matrix \mathbf{X} in der Residuenmatrix \mathbf{E} . In den Ausmaßen der Zeilen und Spalten ist sie der Originalmatrix gleich. Aus ihr kann die Restvarianz (Summe aller Quadrate der Elemente geteilt durch die Anzahl an Elementen) berechnet werden. Jede Spalte in \mathbf{P} besteht aus den Loadings der Hauptkomponenten, die „Wegbeschreibung“ vom alten in das neue Koordinatensystem. Die Matrix \mathbf{T} enthält die Scores. Für jedes Objekt aus \mathbf{X} und für jede Hauptkomponente A findet man hier den Koordinatenwert bezüglich A .

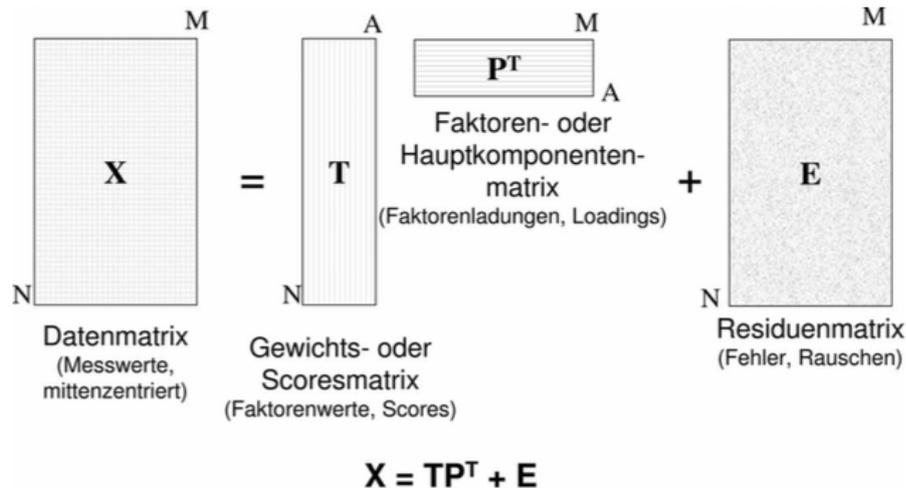


Abb. 3.11: Mathematisches Modell der PCA. [Kes07, Abb. 2.12]

Damit ist die allgemeine Form des Modells

$$X = TP^T + E \tag{3.3}$$

[Kes07]

Um das Eigenwertproblem zu lösen, gibt es, wie bereits erwähnt, neben der bekannten SVD-Methode auch den NIPALS-Algorithmus, welcher ein Näherungsverfahren zum Auffinden der ersten Eigenwerte einer Kovarianzmatrix darstellt. Bezieht man die PCA auf Spektren, kann man sehr schnell erkennen, wie stark die genannte Datenreduktion arbeiten kann. Ohne den Verlust von relevanten Informationen kann man ein Spektrum nun als einen Punkt in einem mehrdimensionalen Raum darstellen. Meistens reichen die ersten zwei oder drei Dimensionen/Hauptkomponenten aus, um über 99 Prozent der Daten zu erhalten. Dies macht die Datenverarbeitung und -sicherung deutlich effizienter. Die Anwendung wird in den Ergebnissen gezeigt.

Nach der abschließenden Berechnung kann man zwei beliebige Hauptkomponenten gegeneinander auftragen, was in Abbildung 3.12 geschehen ist. Sie zeigt die Scores der PCA und verdeutlicht, dass man jedes vermessene Metall (Zink, Aluminium, Kupfer und Stahl/Eisen) sichtbar voneinander trennen kann. Bereits mit drei Hauptkomponenten können 100% der in den Spektren enthaltenen relevanten Informationen abgedeckt werden (Hauptkomponente 0: 64,52%, Hauptkomponente 1: 21,64% und Hauptkomponente 2: 13,84%). Würde man statt nur einem Spektrum mehrere Spektren der gleichen Sorte auswerten, würden im Scoreplot sichtbare Punktwolken entstehen. Diese werden unter anderem in den Ergebnissen dieser Arbeit zur Auswer-

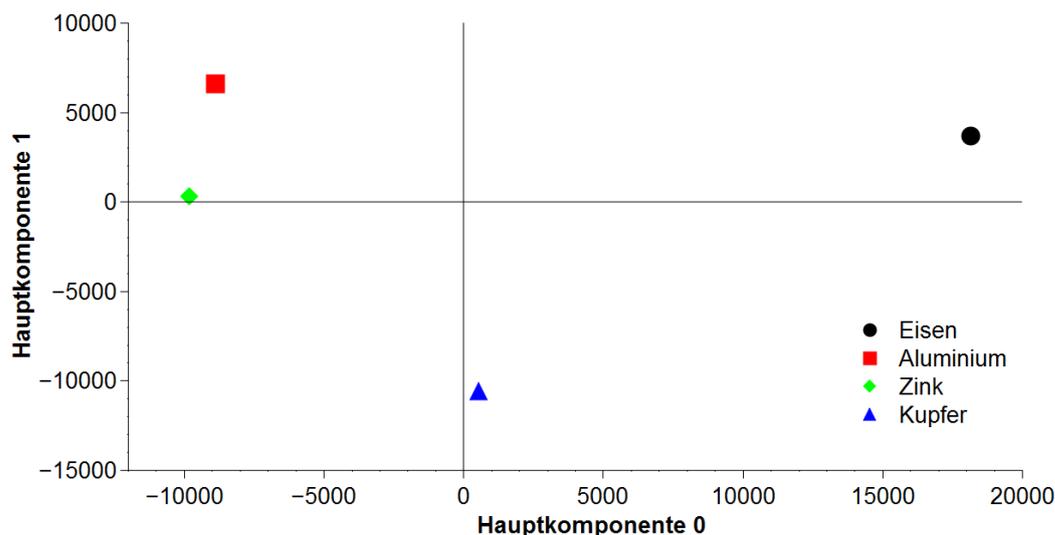


Abb. 3.12: PCA-Scores der Emissionsspektren von vier verschiedenen Metallen (grün: Zink, rot: Aluminium, blau: Kupfer, schwarz: Stahl/Eisen).

tung verwendet, da auf diese Weise die Informationen von verschiedenen Materialien gezielt voneinander getrennt werden können. Ein Beispiel wird im Ergebnis-Kapitel „Multielementanalyse durch PCA“ gezeigt.

Die Loadings in Abbildung 3.13 zeigen dagegen, welche charakteristischen Wellenlängen dafür gesorgt haben, dass die Scores an ihrem Ort landen. Aluminium zeigt vom Nullpunkt aus gesehen nach links oben, wofür der Wellenlängenbereich 394 nm - 396 nm verantwortlich ist. Dies ist auch der Bereich, wo Aluminium seine beiden stärksten Spektrallinien hat. Für den nach unten zeigenden Score von Kupfer sind vor allem die Wellenlängen 510,5 nm und 515,3 nm und zum Teil 521,8 nm verantwortlich. Diese drei Wellenlängen sind charakteristisch für Kupfer. Der Loadings-Punkt für 521 nm zeigt nicht exakt nach unten, sondern auch stark nach rechts. Dies liegt daran, dass die Spektren von Kupfer und Stahl/Eisen bei dieser Wellenlänge Übereinstimmungen haben. So hat z.B. auch das im Stahl vorhandene Chrom dort eine sehr starke Spektrallinie. Für die beiden restlichen Proben geschieht die Zuordnung auf die gleiche Weise. Anhand dieses Beispiels konnte gezeigt werden, wie stark diese Datenreduktion arbeiten kann. Mit nur noch drei Messwerten pro Spektrum ist die Datenverarbeitung und -sicherung deutlich effizienter geworden, obwohl man keine relevanten Informationen verloren hat.

Die in Abbildung 3.14 gezeigten Loadingsgraphen zeigen, auf welche Daten die einzelnen Hauptkomponenten zurückgreifen. Dabei sind die Vorzeichen im Loadings-

3 Experimenteller Teil

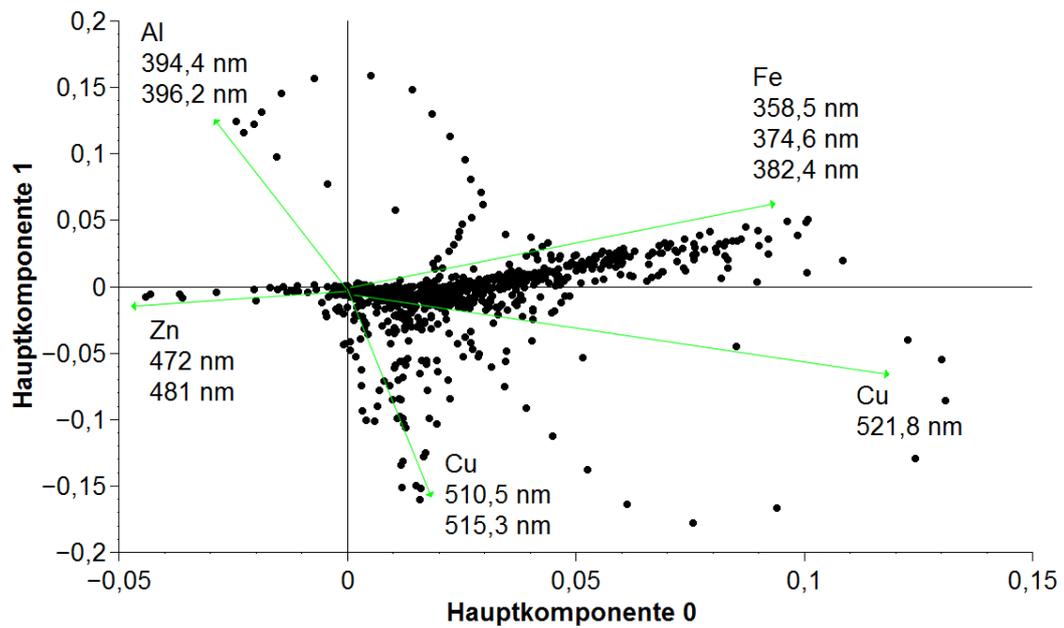


Abb. 3.13: Die Loadings der PCA am Beispiel von Emissionsspektren vier verschiedener Metalle. Die farbigen Pfeile zeigen die Richtungen an, in welche die Scores im Scoreplot wandern, und die dafür verantwortlichen Emissionslinien.

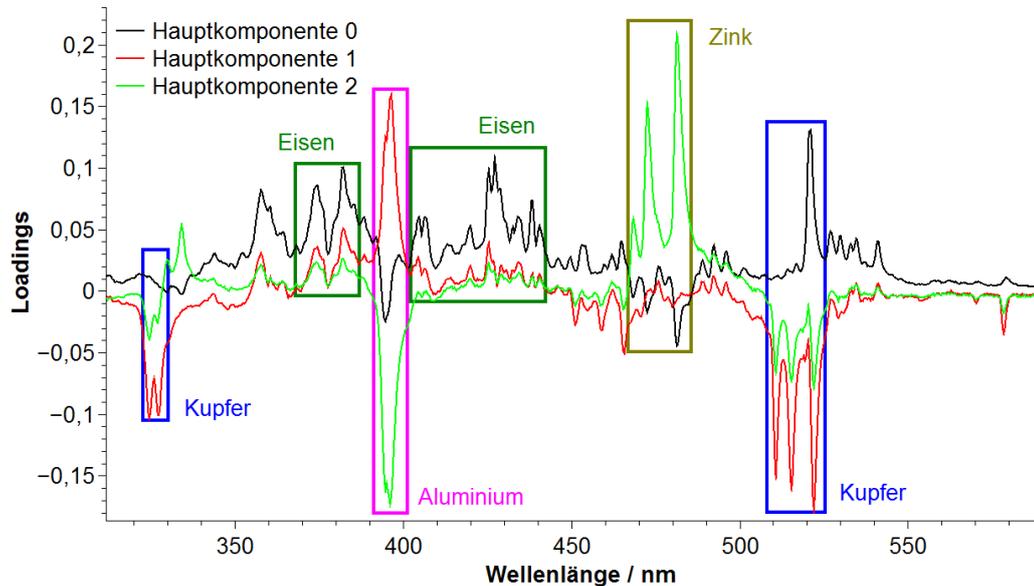


Abb. 3.14: PCA-Loadingsgraph der ersten drei Hauptkomponenten von vier verschiedenen Metall-Emissionsspektren. Er zeigt, welche Datengrundlage die einzelnen Hauptkomponenten und welches Vorzeichen die Loadings besitzen. Dieses Vorzeichen spiegelt sich in den Score- und Loadingsplots wieder.

graphen und die im Scoreplot die gleichen. So kann man erkennen, dass Hauptkomponente 0 hauptsächlich das Eisen/Stahl-Spektrum (z.B. 382 nm, 404 nm und 521 nm) als Grundlage im positiven Wertebereich verwendet. Daher wandert der Punkt von Eisen im PCA-Scoreplot in Abbildung 3.12 auf der Achse der Hauptkomponente 0 sehr weit nach außen ins Positive. Teile von Aluminium (394 nm und 396 nm) und Zink (481 nm) zeigen eher in den negativen Bereich, was sich auf den Scoreplot überträgt. Die erste Hauptkomponente enthält kaum Kupferanteile (324 nm, 327 nm, 510 nm, 515 nm und 521 nm), sodass dieser Punkt sich an der 0 orientiert. Die PCA trennt in ihrer ersten Komponente zunächst einmal alles eisenhaltige von Aluminium und Zink. Der Loadingsgraph der Hauptkomponente 1 dagegen ähnelt im negativen Wertebereich sehr stark dem Kupferspektrum, im positiven Bereich sind Anteile von Aluminium und Eisen enthalten. Das Zinkspektrum wird hier so gut wie nicht beteiligt, weshalb der Punkt im Scoreplot auch eher bei der 0 landet. Wie dort zu erkennen ist, trennt die Hauptkomponente 1 vor allem die kupferhaltigen Spektren vom Rest. Daher wandert der Kupferpunkt auch auf dieser Achse sehr weit ins Negative. Diese Trennung kann man für die weiteren auftretenden Hauptkomponenten auch noch fortsetzen. Bei Betrachtung der Hauptkomponente 2 im Loadingsgraphen kann man sehen, dass diese im positiven Bereich das Zinkspektrum als Grundlage nimmt und dieses daher vom Rest trennen wird.

(Für weitere Details und Berechnungen vgl. [Kes07]). Ein Matlab-Beispielcode zur Berechnung von Hauptkomponenten mit dem NIPALS-Algorithmus und eine mathematische Erläuterung sind im Anhang zu finden (Quellcode 1).

3.2.4 Fokussieralgorithmus für LIBS

Im folgenden Abschnitt wird eine neuartige Technologie zur automatischen Fokussierung der Laserstrahlung für LIBS-Experimente beschrieben. Ihr enormer Vorteil ist, dass sie keine zusätzlichen Sensoren zur Abstandsmessung benötigt und man diese daher auch nicht ausrichten oder kalibrieren muss. Sie wertet dagegen die sowieso vorhandenen Emissionsspektren aus und kann daraus eine Fokuskorrektur bestimmen. Die Technologie und erste Ergebnisse wurden auf der internationalen Tagung EMSLIBS im Jahr 2013 vorgestellt und dort mit dem 2. Platz des TSI-Poster Awards ausgezeichnet. Um den optimalen Abstand zwischen Fokussierlinse und Probenoberfläche zu finden, wird eine Regelschleife eingesetzt. Die Regelgröße ist in diesem Fall die Helligkeit des Plasmaleuchtens, welche durch Integration des gesamten LIBS-Spektrums erhalten wird. Dazu werden die Intensitätswerte aller Pixel aufsummiert. Die Stellgröße ist die Position der Achse in Ausbreitungsrichtung des Lasers, wel-

3 Experimenteller Teil

che durch einen Translationstisch angefahren wird. Die beste Fokusposition ist immer dann erreicht, wenn die Plasmahelligkeit ihr Maximum erreicht. Eine wichtige Voraussetzung dieses Regelkeises ist eine möglichst kurze Rayleigh-Länge der Laserstrahlung. Diese gibt die Strecke an, in der ein Laserstrahl seine Querschnittsfläche, von der Strahltaile ausgehend, verdoppelt. Beeinflusst wird sie vor allem von der Brennweite der Fokussierlinse.

Erst dieser Prozess ermöglicht es, ein chemisches Abrastern von unebenen Probenoberflächen erfolgreich durchzuführen. Der Algorithmus ist zusätzlich in Abbildung 3.16 als Flussdiagramm dargestellt. Er setzt sich aus den folgenden Schritten zusammen:

Zunächst wird ein virtuelles Punktraster mit einer minimalen lateralen Auflösung in x,y-Richtung von $200\ \mu\text{m}$ definiert. Dieses Limit beruht auf dem Fokusedurchmesser des LIBS-Lasers auf der Probenoberfläche, welcher aufgrund der Wahl der Linse zwischen $100\ \mu\text{m}$ und $200\ \mu\text{m}$ variieren kann. In den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten werden drei verschiedene laterale Auflösungen verwendet ($250\ \mu\text{m}$, $500\ \mu\text{m}$ und $1000\ \mu\text{m}$). Der Benutzer kann für beide Achsen die Messbereiche auswählen (x-Achse: a bis b; y-Achse: c bis d). Der erste Punkt des gewählten Punktgitters wird mit Hilfe eines 3D-Tisches in den Laserstrahl bewegt. Die beste Fokusposition in Laserausbreitungsrichtung z kann gefunden werden, indem der 3D-Tisch schrittweise in z-Richtung mit einer Auflösung von $10\ \mu\text{m}$ bewegt wird, während simultan Laserschüsse auf die Probenoberfläche abgegeben werden. Die lateralen x-y-Koordinaten bleiben bei diesem Vorgang konstant. Bei jeder angefahrenen z-Position wird über mehrere Plasmaspektren gemittelt und die Plasmaintensität dadurch ermittelt. Dies geschieht, wie bereits erwähnt, durch eine Aufsummierung der Count-Zahlen von allen Wellenlängen, wobei in diesem Fall keine Intensitäts-Kalibration des Spektrometers zum Einsatz gekommen ist. Als Ergebnis erhält man die Plasmaintensität als Funktion der z-Position.

Die analysierten Signale eines einzelnen z-Scans von einem festen Punkt auf einer Aluminiumplatte sind in Abbildung 3.15 dargestellt. Der Scan wurde einige Millimeter unter der besten Fokusposition gestartet. Im gezeigten Beispiel in Abbildung 3.15 wurde der Scan von $10,6\ \text{mm}$ bis $16,0\ \text{mm}$ durchgeführt mit einer optimalen Fokusposition bei $12,5\ \text{mm}$. Um die nicht vermeidbaren Signalschwankungen des Plasmas zu reduzieren, werden die Rohdaten mit einer Lorentzkurve angefitet (Abbildung 3.15, durchgezogene rote Linie). Die Schwankungen beruhen darauf, dass das Plasma zeitlich gesehen ständig in Bewegung ist und sich bei jedem neuen Laserpuls leicht unterschiedlich entwickeln kann. Im gezeigten Beispiel kann ein R^2 der Ausgleichs-

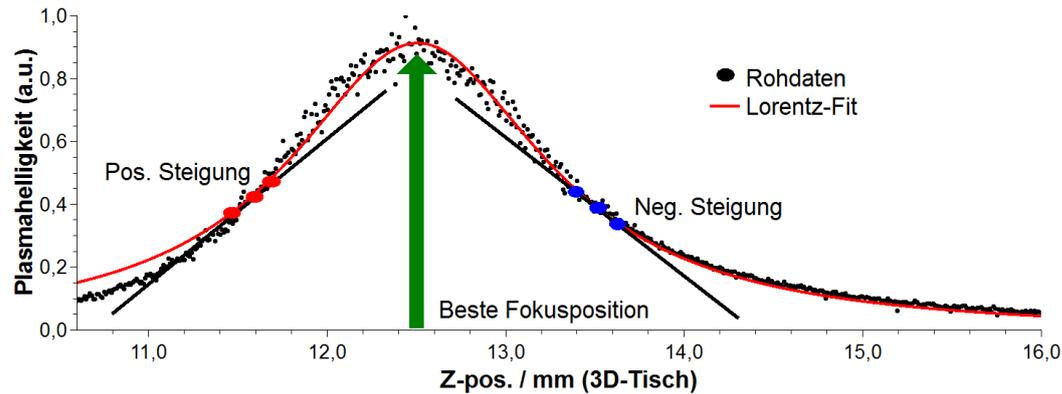


Abb. 3.15: Helligkeiten des Plasmaleuchtens (schwarze Punkte) bei verschiedenen z -Positionen auf einer festen Stelle auf einer Aluminiumplatte zeigen die beste Fokusposition im Maximum einer Lorentzfit-Kurve (rote Linie). Zwei mögliche gemessene Steigungen des Algorithmus sind als lineare Ausgleichsgraden dargestellt.

kurve von 0,988 erreicht werden. Eine Gaußkurve führt zu einem ähnlichen Ergebnis. Die beste Fokusposition kann nun im Maximum der gefitteten Kurve gefunden werden. In der Abbildung sieht man als Ergebnis eine z -Position von $12,510 \pm 0,004$ mm. In einem letzten Schritt wird das Plasmaspektrum dieser z -Position inklusive seiner drei Raumkoordinaten abgespeichert. Nachdem das System zum nächsten Punkt im vordefinierten Punktraaster gefahren ist, werden wieder mehrere Plasmaspektren aufgenommen. Dies geschieht zunächst in der ermittelten z -Position des vorigen Punktes. Nun können folgende drei mögliche Szenarien eintreten:

1. Wenn sich die Gesamtintensität des Plasmaspektrums an diesem neuen Punkt um weniger als 10 % von der des vorigen Punktes unterscheidet, wird die z -Position nicht verändert und das gemittelte Plasmaspektrum abgespeichert.
2. Sofern ein Plasma detektiert werden kann und dessen Gesamtintensität sich um mehr als 10 % verändert hat, kommt eine einfachere Variante der zuvor beschriebenen Fokussiermethode zum Einsatz. Weitere Plasmaspektren werden bei z -Positionen $50 \mu\text{m}$ über und $50 \mu\text{m}$ unter der letzten optimalen z -Position aufgenommen. Die integrierten Spektren dieser drei Punkte werden linear gefittet (Abbildung 3.15). Das Vorzeichen der Steigung dieser Geraden zeigt die z -Richtung, wo die neue beste Fokusposition gefunden werden kann. Erhält man also eine positive Steigung, findet man das neue Maximum durch Erhöhung der z -Koordinate, bei einer negativen Steigung durch Verringerung. Das System kann sich nun schrittweise dem neuen Plasmaintensitätsmaximum

3 Experimenteller Teil

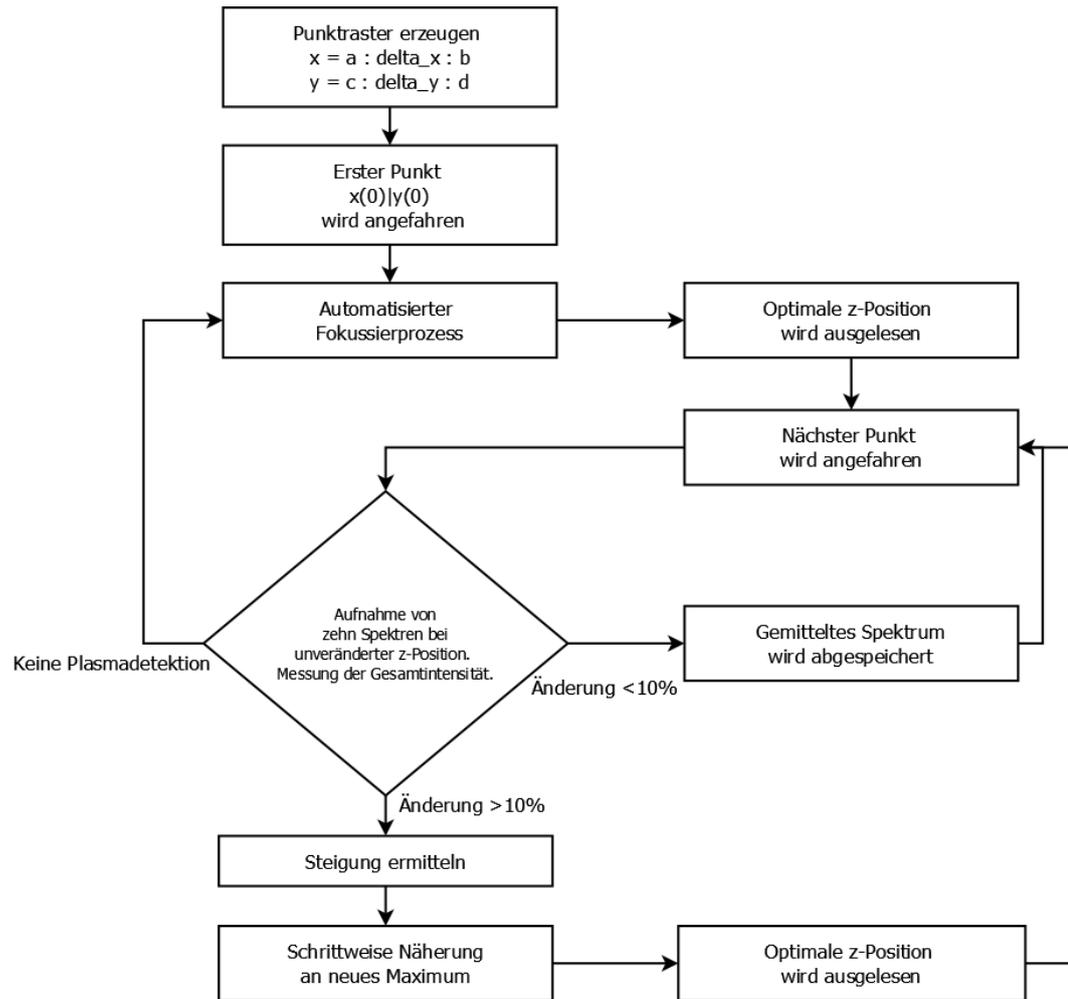


Abb. 3.16: Flussdiagramm des Fokussieralgorithmus.

nähern. In diesem Fall ist der Suchbereich für die neue beste Fokusposition deutlich geringer, was den Suchvorgang beschleunigt.

3. Wenn kein Plasma detektiert werden kann, beispielsweise an einer scharfen Kante im Oberflächenprofil, wird eine erneute komplette Suche gestartet, wie sie im vorigen Text bereits beschrieben wurde.

Mit Hilfe des neuen Fokussieralgorithmus kann für jeden lateralen Punkt der Probenoberfläche eine optimale z-Position automatisch gefunden werden. Zum Schluss erhält man einen Datensatz, welcher für jeden Messpunkt im xy-Bereich die Höheninformation z mit den spektralen Informationen gekoppelt hat. Durch diese Daten kann sowohl die Topographie als auch eine chemische Elementlandkarte der Proben-

berfläche simultan dargestellt werden. [BKA14]

4 Ergebnisse

4.1 Fokussierprozess, Reproduzierbarkeit und Auflösung

Der auf dem zuvor beschriebenen automatisierten Fokussieralgorithmus basierende Fokussierprozess mit einer Serie von Laserpulsen führt zwangsläufig zu einer Ablation des zu untersuchenden Materials. Die Tiefe der erzeugten Krater hängt vom Probenmaterial ab und kann durch wiederholte Fokussierprozesse ermittelt werden.

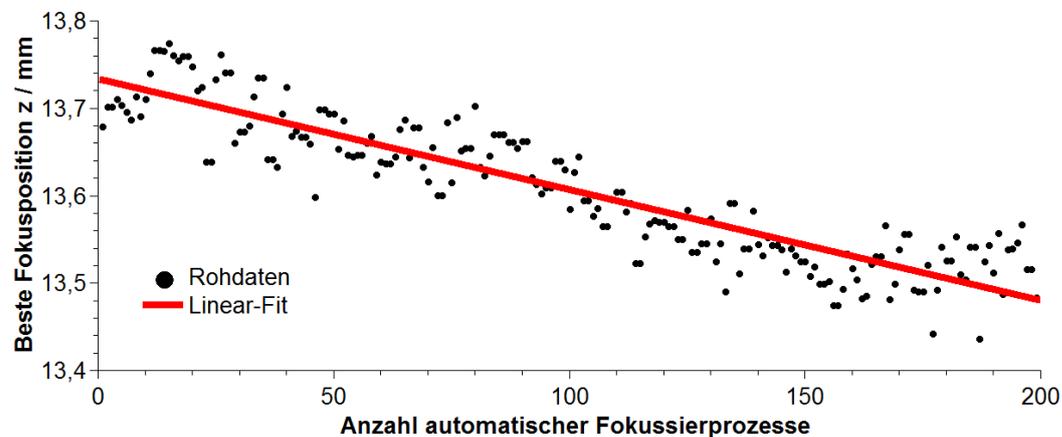


Abb. 4.1: Veränderung der besten Fokusposition z während einer Serie von 200 Fokussierprozessen auf einer festen Stelle einer Kupferplatte. Die Fokussierlinse hat eine Brennweite von 20 mm. Es zeigt sich eine Veränderung der besten Fokusposition z um ca. $250 \mu\text{m}$. [BKA14]

Als Beispiel zeigt Abbildung 4.1 die Ergebnisse von 200 kompletten Fokussierprozessen mit jeweils ca. 50 Laserpulsen, die an einer festen xy -Position auf der Oberfläche einer ebenen Kupferplatte durchgeführt werden. Nach jedem dieser Prozesse wird die vom System ermittelte optimale Fokusposition z gespeichert. Während dieser 200 Vorgänge hat sich die z -Position mit der hellsten Plasmaemission um ca. $250 \mu\text{m}$ verändert. So kann in diesem Fall eine gemittelte Ablationsrate für Kupfer von $1,25 \mu\text{m}$ pro komplettem Fokussierprozess berechnet werden. Die gemittelten Abweichungen der Messpunkte von der linearen Ausgleichsgeraden (rote Kurve) liegen

4 Ergebnisse

im Bereich von $\pm 60 \mu\text{m}$, wie in Abbildung 4.1 gezeigt ist. Die Ablationsrate ist weit unter der Rayleighlänge von $440 \mu\text{m}$. Für andere Materialien werden sich aufgrund der unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten und Materialeigenschaften verschiedene Werte für die Ablationsrate ergeben. Es wurden rund 50 Pulse auf die Probe abgegeben, durch die Höhenvariation besitzen aber nur Pulse im Bereich um den besten Fokus eine hohe eingebrachte Energie. Die abgetragene Masse und die Tiefe der Einschusskrater haben daher auch einen nahezu gaußförmigen Verlauf über den gesamten Fokussierprozess. Die Tiefe eines Abtrags pro Puls bei dem beschriebenen Fokussierprozess kann somit im Mittel über alle Pulse auf 25-30 nm festgelegt werden, wobei im besten Fokus der Wert auf rund 200 nm ansteigen kann. Geht man von einem Fleckdurchmesser von $200 \mu\text{m}$ und einem idealen Kegel als abgetragenes Volumen aus, kann man über die Dichte von Kupfer die maximal abgetragene Masse im Fokus pro Puls zu ungefähr 20 ng bestimmen. Dies entspricht der Größenordnung des theoretisch bestimmten Wertes.

Es werden weitere Experimente mit dem Material Messing durchgeführt, um die mögliche laterale Auflösung, die Genauigkeit der Tiefeninformationen und die Reproduzierbarkeit der LIBS-Analyse zu zeigen. Dazu werden zwei sehr starke Emissionslinien bei 481,1 nm (Zink) und 521,8 nm (Kupfer) ausgewählt. Abbildung 4.2 zeigt ein typisches Messingspektrum, in dem die ausgewählten Spektrallinien farblich markiert sind.

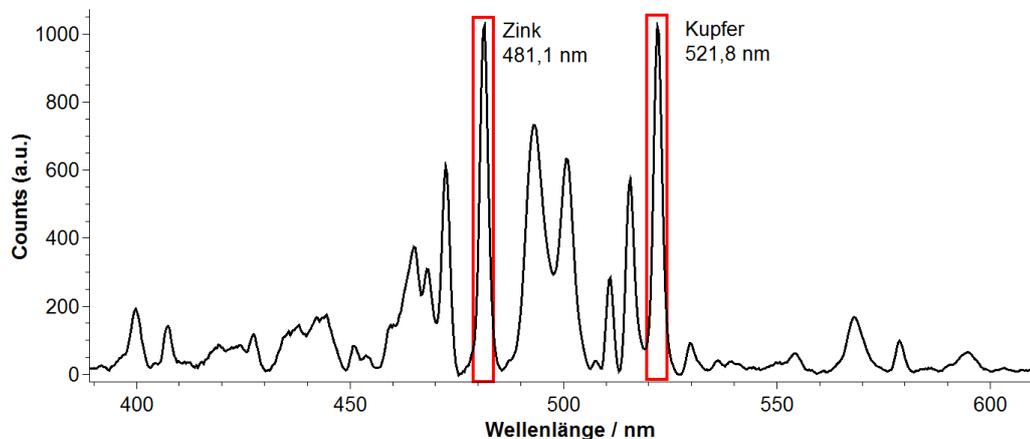


Abb. 4.2: Typisches LIBS-Spektrum von Messing. In den Messungen werden die farblich markierten Emissionslinien von Zink bei 481,1 nm und von Kupfer bei 521,8 nm ausgewertet. [BKA14]

Zur Bestimmung der lateralen Auflösung werden mehrere Pulse auf eine ebene

4.1 Fokussierprozess, Reproduzierbarkeit und Auflösung

Probenoberfläche abgegeben und mit einem Mikroskop aufgenommen. Abbildung 4.3 zeigt drei Reihen (a, b, c) von Ablationskratern, welche mit Serien von Einzelpulsen (1, 10, 100 Pulse) erzeugt wurden, außerdem ein typischer Einzelfokussierprozess mit 70 Hz Pulsfrequenz und 0,35 mm/s Verfahrensgeschwindigkeit der z-Achse. Die Kraterbreite durch den Fokussierprozess liegt je nach Wahl der Linse im Bereich von 100 bis 200 μm . Um eine mögliche Überlappung der Krater zu vermeiden, wird bei allen Experimenten eine Schrittweite von 250 μm gewählt.

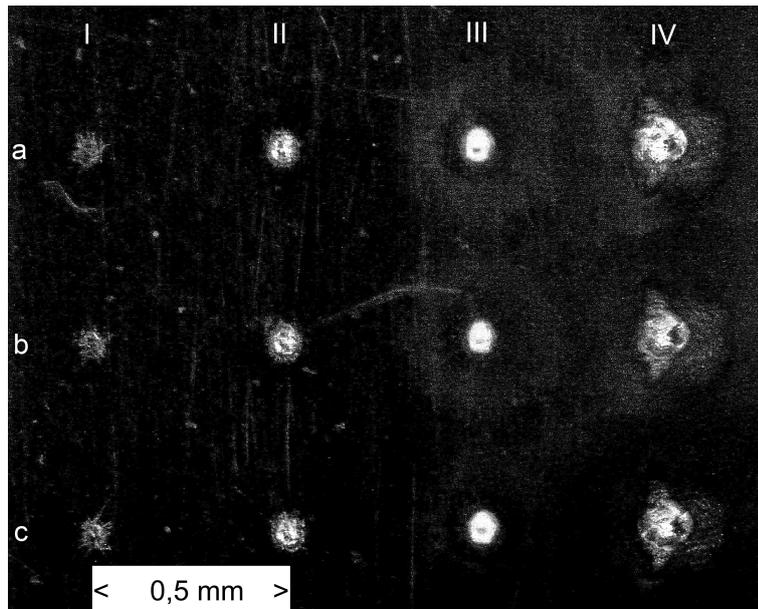


Abb. 4.3: Drei Reihen (a, b, c) mit Ablationskratern, welche mit Serien von Einzelpulsen (I: 1 Puls, II: 10 Pulse, III: 100 Pulse) und mit einer typischen Einzelfokussierung (IV) mit 70 Hz Pulsfrequenz und einem langsamen Vorschub von 0,35 mm/s erzeugt wurden. Der Reihenabstand beträgt 0,5 mm. Als Material kommt eine ebene Messingplatte zum Einsatz. Die Brennweite der Linse beträgt 10 mm. [BKA14]

Um die Präzision des Autofokus-Algorithmus zu ermitteln, wird ein um 21° verkipptes flaches Stück Messing mehrfach in einer Linie abgerastert. Abbildung 4.4 zeigt die Höhenprofile der schiefen Ebene, welche mit dem Autofokus-Algorithmus aufgenommen wurden. Zum einen mit einer Brennweite von 20 mm (Rayleigh-Länge von 440 μm , Abbildung 4.4(a)) und zum anderen mit 10 mm (Rayleigh-Länge von 110 μm , Abbildung 4.4(b)). In beiden Fällen wurden drei Wiederholungen durchgeführt und die Höhenprofile anschließend mit einer linearen Geraden angefitet. Die Abweichungen der gemessenen Höhenwerte von der Ausgleichsgeraden betragen im Mittel $\pm 144 \mu\text{m}$ (Abbildung 4.4(a)) und $\pm 48 \mu\text{m}$ (4.4(b)). Diese Abweichungen liegen innerhalb des Bereiches der Rayleigh-Länge des fokussierten Laserstrahls.

4 Ergebnisse

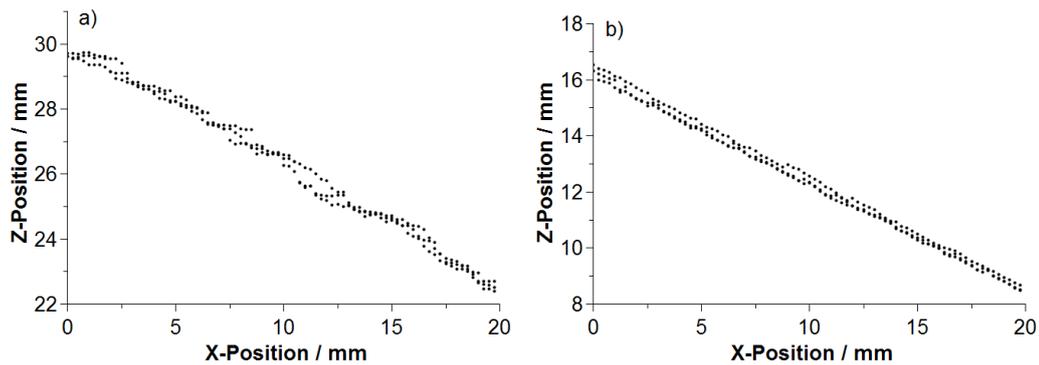


Abb. 4.4: (a) Ergebnisse von drei Messungen des topographischen Profils eines um 21° gekippten flachen Stücks Messing mit einer Brennweite der Linse von 20 mm. (b) Die gleichen Ergebnisse mit 10 mm Brennweite der Linse. [BKA14]

Mit dem gleichen flachen Stück Messing werden Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Elementanalyse gemacht. Dazu wird das Intensitätsverhältnis der Emissionslinien von Kupfer bei 521,8 nm und Zink bei 481,1 nm als Funktion der x-Position abgebildet (Abbildung 4.5). Der Autofokus-Algorithmus erhöht die Reproduzierbarkeit der Messungen: Die Standardabweichung des Intensitätsverhältnisses Cu/Zn kann von 0,105 ohne Autofokus auf 0,055 mit Autofokus bei einer Rayleigh-Länge von $440 \mu\text{m}$ verbessert werden. Bei einer Rayleigh-Länge von $110 \mu\text{m}$ reduziert der Autofokus die Standardabweichung von 0,75 ohne Autofokus auf 0,021 mit Autofokus. Diese Verbesserung mit einem Faktor 35 zeigt sehr deutlich, dass eine gute Fokussierung, speziell bei LIBS-Messungen mit kurzen Brennweiten und daher kurzer Rayleigh-Länge, unausweichlich scheint. [BKA14]

4.2 LIBS als bildgebendes Verfahren

Um das Potential von LIBS für dreidimensionales Element-Mapping zu zeigen, werden mehrere verschiedene Experimente durchgeführt. Zur Demonstration der Möglichkeiten wird zunächst mit einfachen Proben verschiedener Bereiche begonnen. Zuletzt wird das System auf archäologische Fundstücke angewendet. Die einfachen Versuchsexemplare zeigen eine Auswahl aus metallhaltigen, geologischen und organischen Proben. Die nachfolgenden Ergebnisse der topographischen Oberflächencharakterisierungen enthalten hauptsächlich Einzelelementanalysen, welche durch Vermessung der relativen Intensität von Spektrallinien in Bezug auf den Untergrund erhalten wurden. Deren Intensität wird dabei farblich kodiert und beispielsweise in

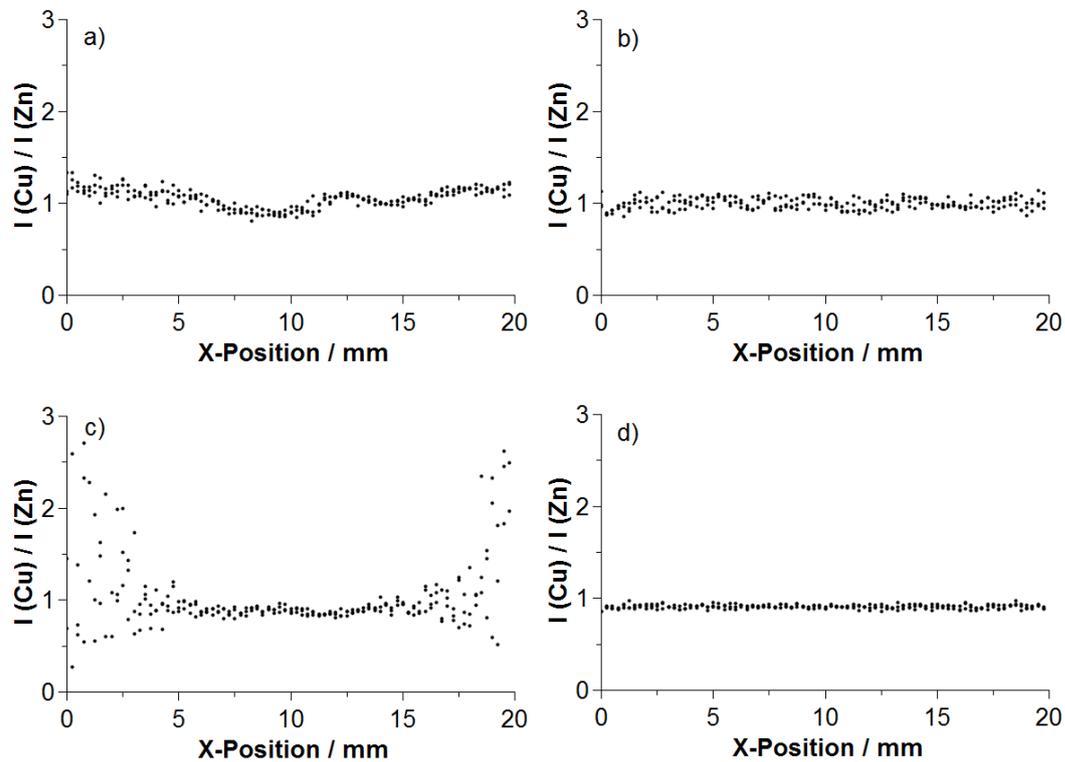


Abb. 4.5: Intensitätsverhältnis der Kupfer- (521,8 nm) und Zink- (481,1 nm) Emissionslinie nach einem Scan entlang einer schiefen Ebene von Messing. Jeder Teil (a-d) zeigt drei gleichwertige Messungen ohne Autofokus ((a) und (c)) und mit Autofokus ((b) und (d)). Die Rayleigh-Länge beträgt $440\ \mu\text{m}$ ((a) und (b)) und $110\ \mu\text{m}$ ((c) und (d)). [BKA14]

einem Farbverlauf von grün nach rot bei ansteigender Elementkonzentration dargestellt. Es werden auch Multielementanalysen gezeigt, um beispielsweise Materialübergänge bildgebend darstellen zu können.

4.2.1 Multielementanalyse durch PCA

Die neuartige Vorgehensweise der Kombination von dreidimensionalem Element-Mapping und PCA wird zunächst anhand von verschiedenen metallhaltigen Proben dargestellt. Um die spektralen Informationen für eine Multielementanalyse zu erhalten, wird die beschriebene Fokussiertechnik mit einer ebenfalls zuvor beschriebenen PCA softwareseitig verbunden. [Jol02, Koc13, Kes07]

Die PCA teilt dazu den erhaltenen Datensatz in Gruppen auf und der Benutzer kann innerhalb der selbst entwickelten Software manuell jeder Gruppe eine Farbe zuweisen, indem er Ellipsen um die Punktwolken zieht. Eine Gruppe steht dabei für

4 Ergebnisse

eine ganz spezifische Materialzusammensetzung, welche sich anhand ihrer Emissionsspektren vom Rest unterscheidet. Je größer die Differenz der Spektren ist, desto besser lassen sie sich in der PCA voneinander unterscheiden. Zur Demonstration werden verschiedene metallische Proben von Indium, Aluminium, Kupfer, Silber und eine Büroklammer auf einer ebenen Kupferplatte angeordnet (Abbildung 4.6(a)). Es wird ein linearer x-Scan über die Proben durchgeführt, um sowohl die topographischen Informationen als auch die Materialzusammensetzungen zu erhalten. Die Brennweite der Linse beträgt 10 mm. Abbildung 4.6a zeigt die Gruppenbildung durch PCA und die vom Benutzer gezogenen Ellipsen zur Farbgebung. In Abbildung 4.6b sind sowohl das Höhenprofil als auch die Materialzusammensetzung der einzelnen Proben in verschiedenen Farben dargestellt. Kupfer wird sowohl in der Grundplatte als auch in einer Probe detektiert, aber mit der gleichen Farbe kodiert, da die Materialzusammensetzung beider Proben übereinstimmt. Scharfe Kanten können noch zu Missinterpretationen führen, da man an diesen Positionen nur sehr schwierig ein Plasma erzeugen kann. [BDKA14, BKA14] Um den ganzen Prozess zu automatisieren, könnte man auch ein Neuronales Netzwerk zur Auswertung der PCA-Daten verwenden. Dies erfordert allerdings einen Anlernprozess des Netzwerkes, welcher teilweise sehr umfangreich werden kann. Es muss lernen, welche Spektren mit welchen Materialien verknüpft sind und kann anhand dieser Informationen die Ergebnisse auswerten. [Lop08, LBCO08, PK05] Die hier gezeigte Variante verzichtet auf solch ein Neuronales Netzwerk und überlässt dem Benutzer die Gruppenzuordnung. Dies erfordert natürlich eine gewisse Erfahrung auf dem Gebiet, dafür entfällt der erwähnte Anlernprozess, was vor allem bei unbekanntem Proben einen zeitlichen Vorteil bietet.

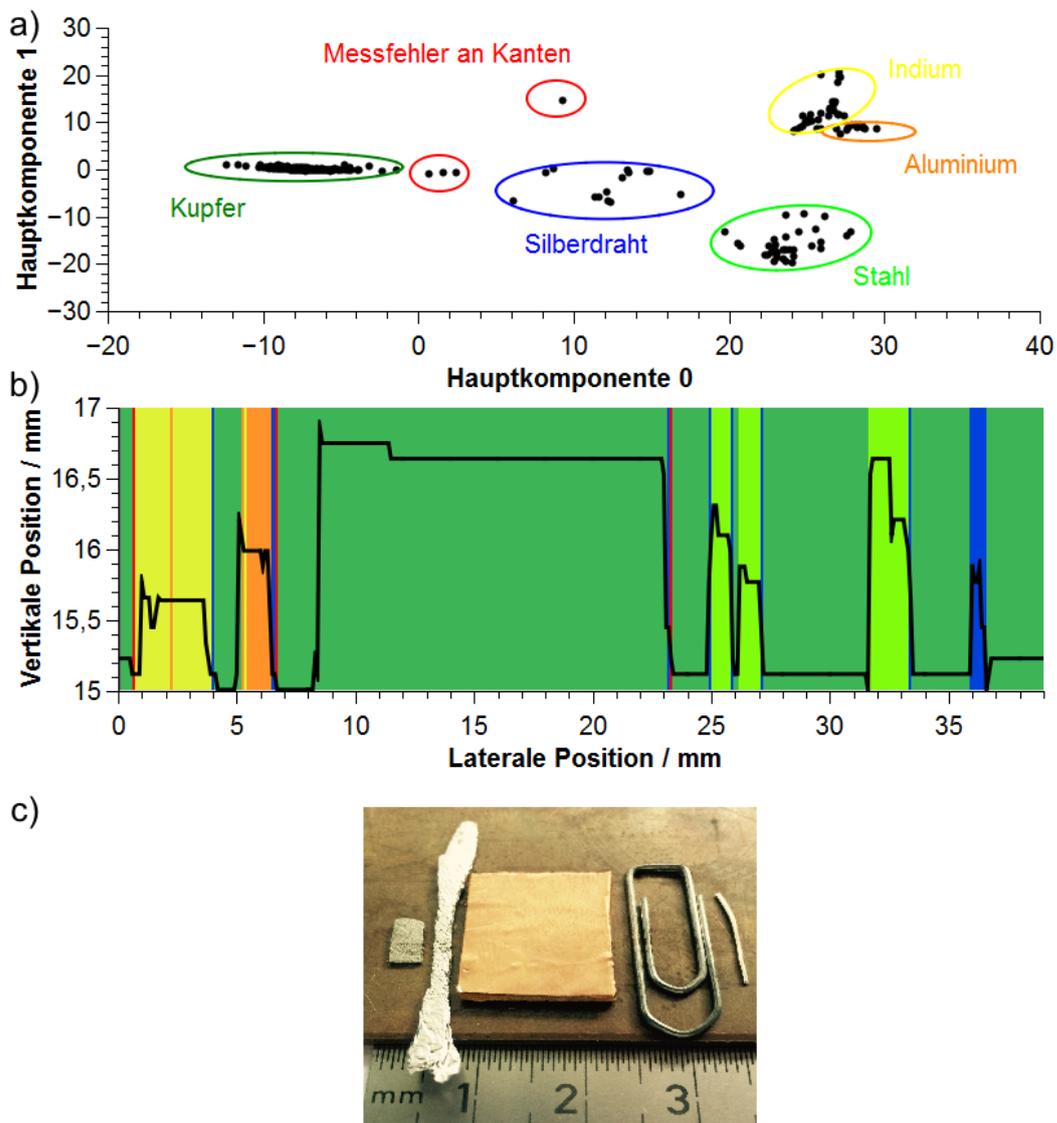


Abb. 4.6: Verschiedene metallhaltige Proben auf einer Kupferplatte. (a) PCA zur Multielementanalyse. Der Benutzer kann innerhalb der Software die von der PCA erzeugten Gruppen durch Ellipsen farbig markieren (b) Neuartige Kombination aus Höhenprofil und Farbgebung durch PCA-Multielementanalyse (gelb: Indium, orange: Aluminium, hellgrün: Stahl, blau: Silber, dunkelgrün: Kupfer) (c) Foto der Probenzusammenstellung. [BKA14]

4.2.2 Demonstration des Verfahrens an verschiedenen Proben

Metallhaltige Proben

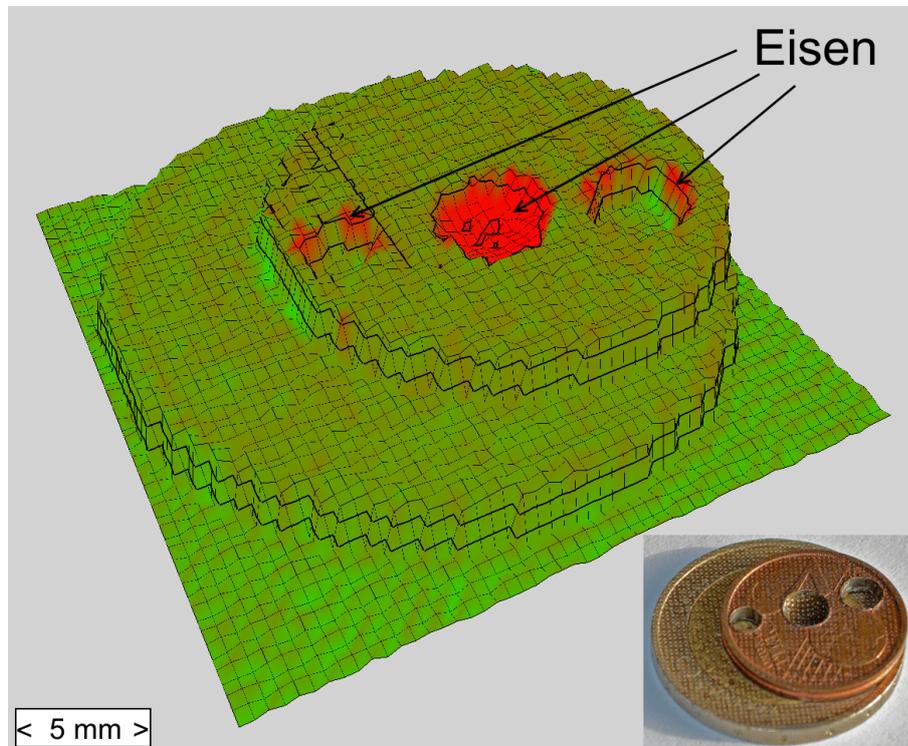


Abb. 4.7: (Klein) 2-Cent Münze auf einer 2-Euro Münze nach erfolgreicher Durchführung einer LIBS-Analyse. Das Punktraster ist sichtbar als ein Gitter von einzelnen Kratern. (Groß) Topographisches Profil der zwei Münzen mit einer Elementanalyse von Eisen bei 404,6 nm als rot markierte Flächen, welche im Kern der Münzen detektiert werden. Die Gesamtfläche der Analyse beträgt 26 mm x 27 mm.

Münzturm 1 Münzen sind im Vergleich günstige Proben und in ihrer Zusammensetzung sehr gut bekannt. Abbildung 4.7(klein) zeigt eine 2-Cent Münze auf einer 2-Euro Münze liegend. Um den Stahlkern der 2-Cent Münze analysieren zu können, werden drei Bohrlöcher mit Durchmesser von 4 mm, 4 mm und 3 mm angefertigt. Das mittlere Bohrloch ist nur eine Halbbohrung, sodass lediglich der innere Stahlkern erreicht wird. Die beiden anderen Bohrlöcher sind Durchbohrungen, wodurch die unten liegende Münze sichtbar wird.

In Abbildung 4.7(klein) kann man gut das Punktraster nach dem Mapping-Prozess erkennen. Der Laser hat eine Fläche von 26 mm x 27 mm mit einer Auflösung von 0,5 mm abgerastert. So konnten insgesamt 2915 Messpunkte ausgewertet werden. Der gesamte Vorgang wurde automatisch und ohne Eingriffe durch den Benutzer

durchgeführt und dauerte rund 8400 s. Abbildung 4.7(groß) zeigt die topographische Struktur der untersuchten Oberfläche. Bereiche, welche eine hohe Intensität von Eisen bei 404,6 nm zeigen, sind farblich hervorgehoben.

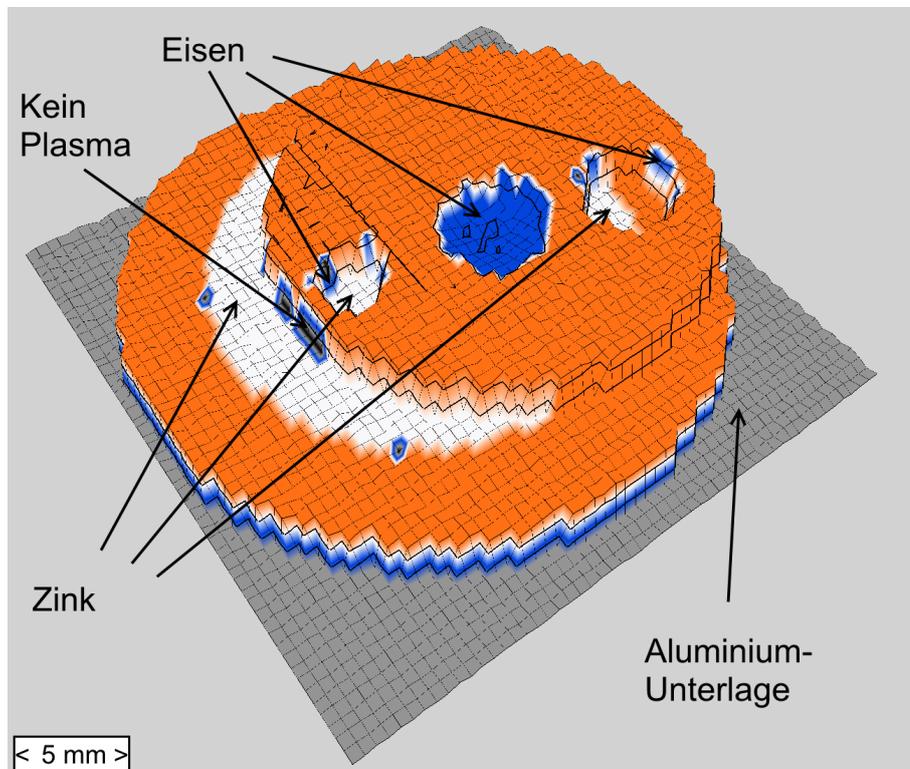


Abb. 4.8: Topographisches Profil der zwei Münzen mit einer Multielementanalyse als farbig markierte Flächen. Die Aluminium-Unterlage wird grau eingefärbt, Eisen blau, das Element Zink weiß und alles Restliche orange. Die sichtbare Vermischung der Farben an den scharfen Kanten beruht auf der softwareseitigen Interpolation der Farbtabelle. Die Gesamtfläche der Analyse beträgt 26 mm x 27 mm.

Ergebnisse und Diskussion Aus den erhobenen Daten können folgende Rückschlüsse gezogen werden:

- Eisen kann nur im Boden des mittleren Bohrlochs und an den Ecken der Durchbohrungen gefunden werden. Auf der Oberfläche der beiden Münzen kann kein Eisen nachgewiesen werden. Dies deckt sich mit den Erwartungen aufgrund der veröffentlichten Materialzusammensetzung der Bundesbank.
- Durch den Fokussierprozess kann die Dicke der 2-Cent Münze softwareseitig auf $1,7 \pm 0,053$ mm festgelegt werden. Der dokumentierte Wert liegt bei 1,67 mm.

Zusätzlich wird in Abbildung 4.8 eine Multielementanalyse durch eine Kombination von topographischem Element-Mapping und PCA durchgeführt. Dies ermöglicht es, mehrere Materialien/Elemente simultan bildgebend darzustellen. In diesem Fall können Aluminium (grau), Zink (weiß) und Eisen (blau) deutlich voneinander unterschieden werden. Die meisten bunten Artefakte, welche man an den Randbereichen sieht, beruhen nicht auf Messfehlern, sondern sind rein softwareseitiger Natur. Sie entstehen durch eine Interpolation der Farbtabelle, was eine Eigenart der verwendeten Software LabVIEW darstellt. So werden die Farben nicht strikt getrennt, sondern immer ineinander vermischt, was zu diesen Artefakten führt. Natürlich kann es auch passieren, dass es gerade bei scharfen Kanten dazu kommt, dass kein Plasma gezündet werden kann. Die gemessenen Spektren beinhalten dann keine Informationen außer Rauschen und werden innerhalb des PCA-Plots auch keiner Gruppe zugeordnet. Dadurch können falsche Farbgebungen die Folge sein. Bei zukünftigen Weiterentwicklungen der Software sollte daher auch dieser Fall untersucht und entsprechend abgefangen werden.

Diese Ergebnisse wurden mit der Publikation „Surface Element-Mapping Of Three-Dimensional Structures By LIBS“ in Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy des Elsevier-Verlags veröffentlicht. [BKA14]

Münzturm 2 Ein ähnliches Experiment wird in Abbildung 4.9(a) gezeigt. Dort sind zwei Durchbohrungen mit Durchmessern von 1,5 mm in eine 1-Cent Münze gesetzt worden. Diese wird auf eine 2-Euro Münze gelegt, welche zwei verschiedene metallische Bereiche besitzt. Dabei enthält nur der innere Sektor das Element Zink. Um diesen elementaren Unterschied aufzuzeigen, wird eines der Bohrlöcher exakt über die Grenzfläche von innerem und äußerem Sektor platziert, wohingegen das andere Loch nur über dem inneren Münzsektor platziert wird. Es wird eine automatische Mapping-Messung innerhalb einer Fläche von 6,75 mm x 6,0 mm mit einer Auflösung von 250 μm durchgeführt, wie sie in Abbildung 4.9(a) mit einem Rechteck markiert ist. Dieser Bereich umfasst 700 Messpunkte mit einer Gesamtmesszeit von rund 1350 s.

Ergebnisse und Diskussion Eine starke Zink-Linie bei 481,1 nm kann im gesamten Boden des Bohrloches, welches den inneren Sektor der 2-Euro Münze bedeckt, gefunden werden. In dem anderen Bohrloch über der Grenzfläche kann Zink nur im inneren Sektor der 2-Euro Münze nachgewiesen werden. In der anderen Hälfte des Bohrloches, also dem äußeren Sektor der 2-Euro Münze, ist kein Zink vorhan-

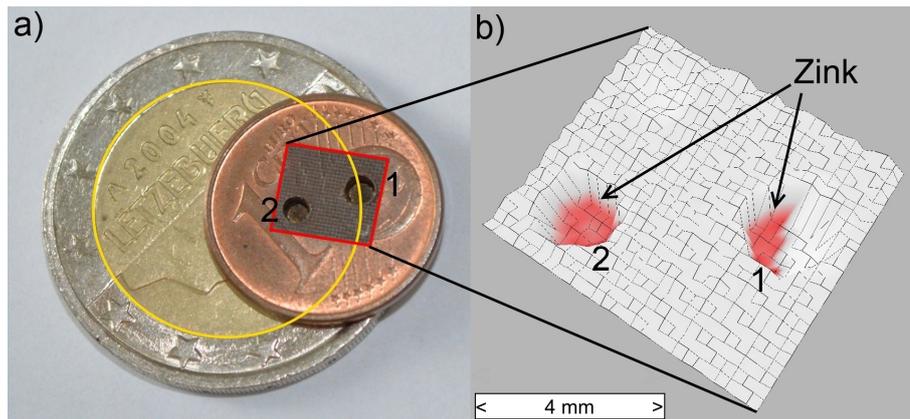


Abb. 4.9: (a) 1-Cent Münze auf einer 2-Euro Münze nach erfolgreicher LIBS-Analyse. Die Münze wird derart auf der 2-Euro Münze platziert, dass die Durchbohrung (1) exakt über der Grenzfläche des inneren goldfarbenen und äußeren silberfarbenen Teils liegt. Die zweite Durchbohrung (2) wird über dem inneren goldfarbenen Teil platziert. (b) Nachweis von Zink bei 481,1 nm mit einem Punktraster von 6,75 mm x 6 mm. Zink wird in der Hälfte am Boden der Durchbohrung (1) und komplett am Boden der Durchbohrung (2) erkannt. [BKA14]

den. Diese Ergebnisse zeigen deutlich die Fähigkeit des Systems, auch innerhalb von Bohrlöchern mit kleinen Durchmessern erfolgreich arbeiten zu können.

Diese Ergebnisse wurden mit der Publikation „Surface Element-Mapping Of Three-Dimensional Structures By LIBS“ in Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy des Elsevier-Verlags veröffentlicht. [BKA14]

Geologische Proben

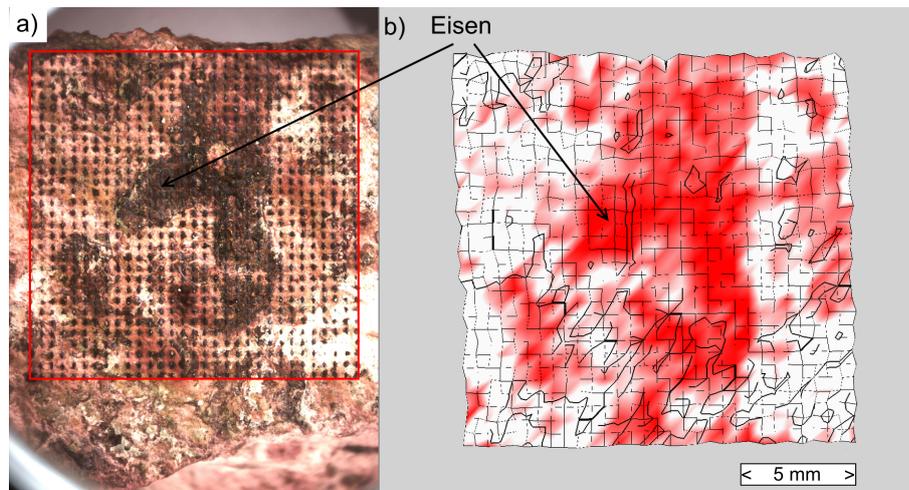


Abb. 4.10: (a) Gesteinsprobe mit Einschlüssen nach der LIBS-Analyse (b) Nachweis von Eisen bei 381,8 nm mit einem Punktraster von 15 mm x 15 mm. Die Höhenlinien haben einen Abstand von 1 mm.

Gesteinsprobe mit Einschlüssen Ein erstes Experiment an geologischen Proben in Abbildung 4.10 zeigt die automatische Mapping-Messung auf einer Gesteinsprobe mit vermuteten eingeschlossenen Granatsplittern aus Metall (Fundort: Normandie, Frankreich). Die Vermutung beruht sowohl auf optischen Anzeichen (Verfärbungen) als auch auf dem im Verhältnis hohen Gewicht der Gesteinsprobe. Zum Nachweis von möglichen Einschlüssen im Gestein wird eine Fläche von 15 mm x 15 mm mit einer Auflösung von 0,5 mm abgerastert. In Abbildung 4.10a ist sie farblich markiert. Man sieht die für LIBS typischen Krater des Laserbeschusses. Der Messbereich enthält insgesamt 961 Punkte mit einer für gebrochenes Gestein typisch starken topographischen Struktur, sodass bei fast jedem Punkt neu fokussiert werden musste. Dies führte zu einer Gesamtmesszeit von rund 4100 s.

Ergebnisse und Diskussion In den Abbildungen 4.10b und 4.11 zeigt die Analyse, dass sich im Gestein starke Eisenkonzentrationen nachweisen lassen. Da viele Emissionslinien von Calcium Bereiche von Eisen überdecken, bezieht sich die Auswertung auf eine Eisenlinie bei 381,8 nm, welche sowohl durch Referenzproben als auch Einträge aus der NIST-Datenbank [Nat15] bestätigt werden konnte. Nach dem Laserbeschuss zeigen sich die Stellen mit hohem Eisenanteil auch anhand von dunklen Verfärbungen im Gestein. Diese entstehen durch eine Rußbildung im Laufe der Plas-

maßbildung. Diese Ergebnisse können die ursprüngliche Vermutung von metallischen Einschlüssen bestätigen.

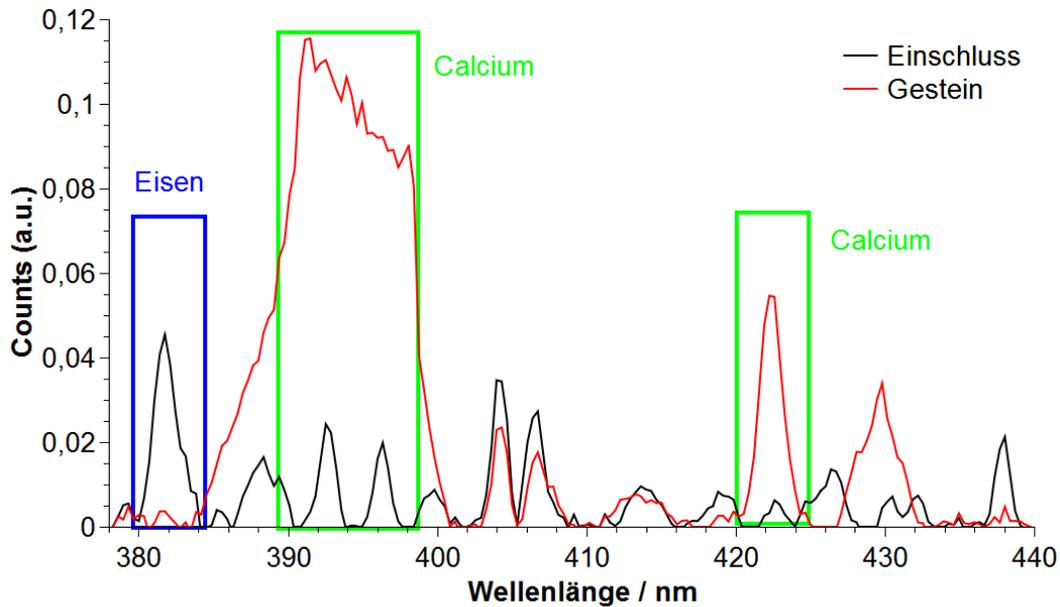


Abb. 4.11: Spektren der Gesteinsprobe mit Einschlüssen. Die Spektrallinie von Eisen bei 381,8 nm zeigt sich im Spektrum der Einschlüsse, wohingegen das reine Gesteinsspektrum starke Ausschläge bei den Spektrallinien von Calcium zeigt.

Granitbruchstück Es wird noch eine weitere geologische Probe vermessen. In Abbildung 4.14 werden die Ergebnisse eines Mappings von einem unebenen Stück Granit gezeigt. Diese Gesteinsart zeichnet sich vor allem aufgrund seiner Mineraleinschlüsse mit einer interessanten Farbgebung aus. Granit besteht aus Feldspat, Quarz und Glimmer. Etwa 20-40% seiner Masse besteht aus Biotit, welchen man auch Dunkelglimmer oder Magnesiumeisenglimmer nennt. Dieser verleiht dem Granit seine Bereiche mit dunklem Kontrast. [Fuc97, Lab09, MMTI96] Daher ist es interessant, zu analysieren, wie sich das Erdalkalimetall Magnesium im Gestein verteilt. Es sollte sich dabei nur im Glimmeranteil befinden und aus diesem Grund sehr inhomogen verteilt sein. Ein Bereich von 15 mm x 15 mm mit einer Auflösung von 0,5 mm (961 Punkte) wurde abgerastert. Die sehr stark topographische Struktur erforderte nahezu bei jedem Punkt eine Neufokussierung, was zu einer Gesamtmesszeit von rund 5100 s führte.

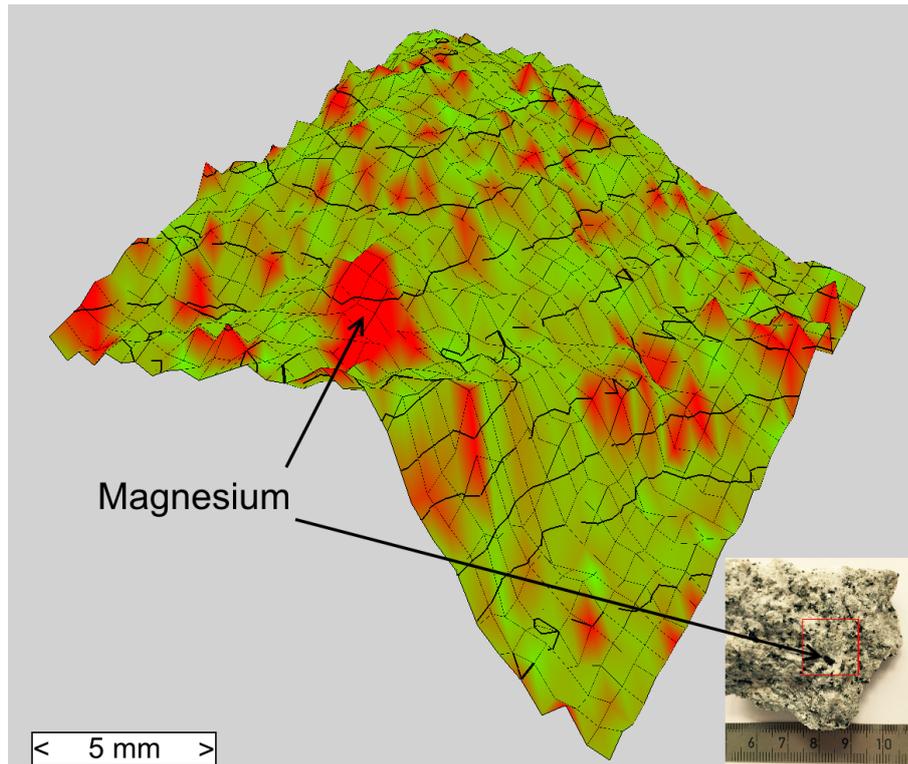


Abb. 4.12: Topographisches Profil des Granitbruchstücks mit einer Elementanalyse von Magnesium bei 382,9 nm als rot markierte Flächen. Die Gesamtfläche der Analyse beträgt 15 mm x 15 mm. Der vertikale Abstand zwischen zwei Höhenlinien beträgt 1 mm.

Ergebnisse und Diskussion In Abbildung 4.12 sieht man sowohl die Topographie der Oberfläche, als auch die Punkte mit hoher Konzentration von Magnesium (emittiert bei 382,9 nm). Offensichtlich konnte die inhomogene Verteilung des Erdalkalimetalls bestätigt werden. In Abbildung 4.13 ist die entsprechende Emissionslinie von Magnesium dargestellt. Auch hier zeigt sich diese innerhalb des Granitgesteins nur in den Bereichen des Dunkelglimmers.

Zusätzlich wird in Abbildung 4.14 eine Überlagerung der Ergebnisse mit einem Foto der Probe durchgeführt. Dadurch kann man sehen, dass die roten Bereiche mit hohen Magnesiumkonzentrationen mit den schwarzen Bereichen des Dunkelglimmers übereinstimmen. Damit kann bestätigt werden, dass sich die hohen Magnesiumkonzentrationen nur im Glimmeranteil des Granits finden lassen.

Teile dieser Ergebnisse wurden in ähnlicher Form mit der Publikation „Surface Element-Mapping Of Three-Dimensional Structures By LIBS“ in Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy des Elsevier-Verlags veröffentlicht. [BKA14]

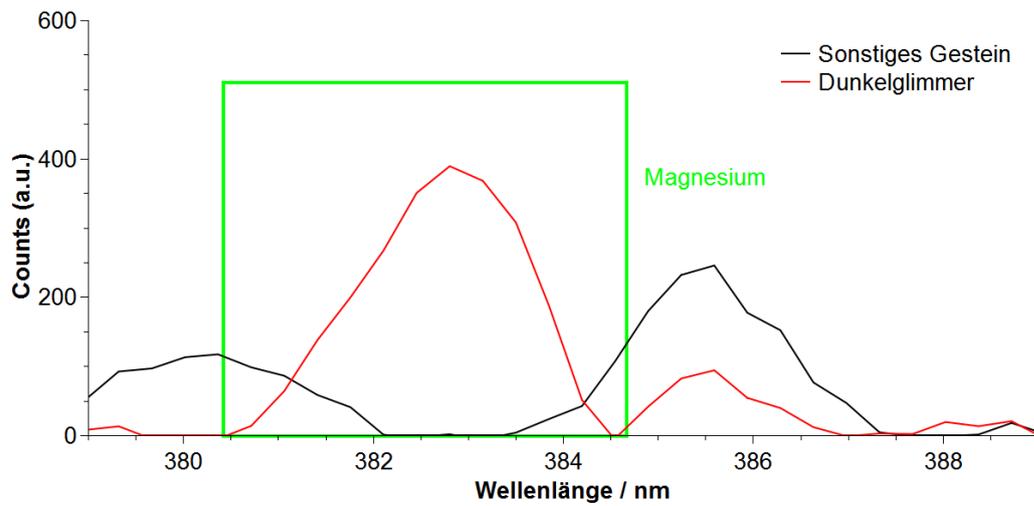


Abb. 4.13: Spektren verschiedener Bereiche des Granitbruchstücks im Vergleich. Die Spektrallinie von Magnesium bei 382,9 nm zeigt sich nur im Spektrum des Dunkelglimmers deutlich.

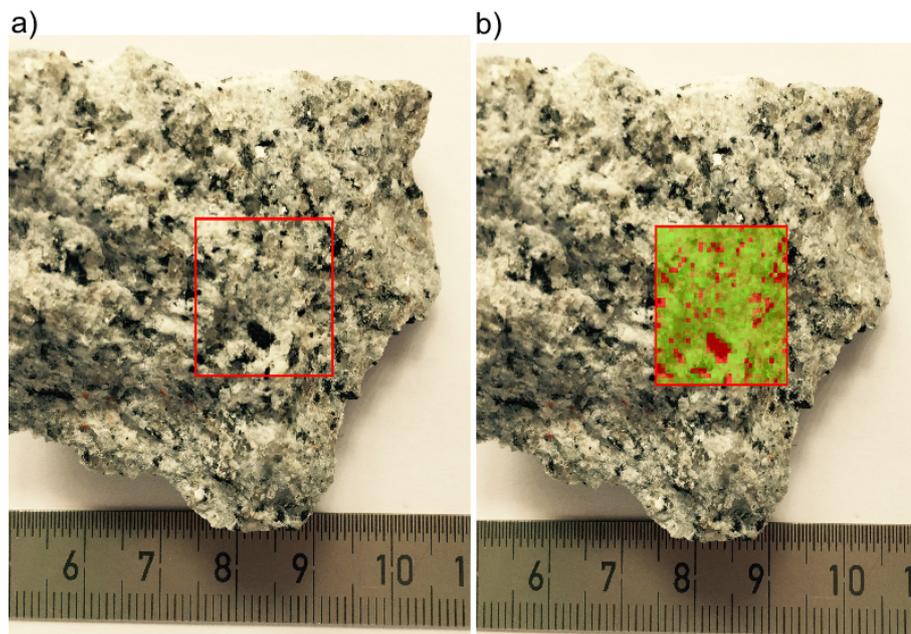


Abb. 4.14: Topographisches Profil eines Granitbruchstücks (a) ohne und (b) mit einer teiltransparenten Überlagerung der Elementverteilung von Magnesium bei 382,9 nm. Eine rote Färbung steht dabei für eine hohe Intensität der Spektrallinie. Man erkennt die Übereinstimmung mit den schwarzen Dunkelglimmerbereichen. Das Punktraster beträgt 15 mm x 15 mm.

Analyse von Bauschäden in Beton

Die Art der topographischen LIBS-Analyse bietet sich beispielsweise auch zur Untersuchung von Bauschäden an Betonproben an. [BDKA14, TWSW04]

Auch andere Arbeitsgruppen untersuchen schon längere Zeit die Auswirkungen von Umwelteinflüssen wie Salzeinlagerungen in Baumaterialien mit Hilfe von LIBS. Wilsch et al. [WWSW05, WEMW14] schauten sich beispielsweise die Verteilung von Chlor und den Ionentransport verschiedener Element in Beton an, um damit Rückschlüsse auf eine mögliche Schädigung finden zu können. Beton besteht aus einem Gemisch aus Bindemitteln und Gesteinskörnungen. Zur Stabilisation wird auch oft Stahl mit eingearbeitet. Durch äußere Einflüsse kann sich Salz in den Beton einlagern und den Stahl korrodieren, was besonders im Bindemittel Schäden hervorruft. Die Verteilung von Natrium darin kann ein wichtiger Hinweis auf diese mögliche Korrosion sein.

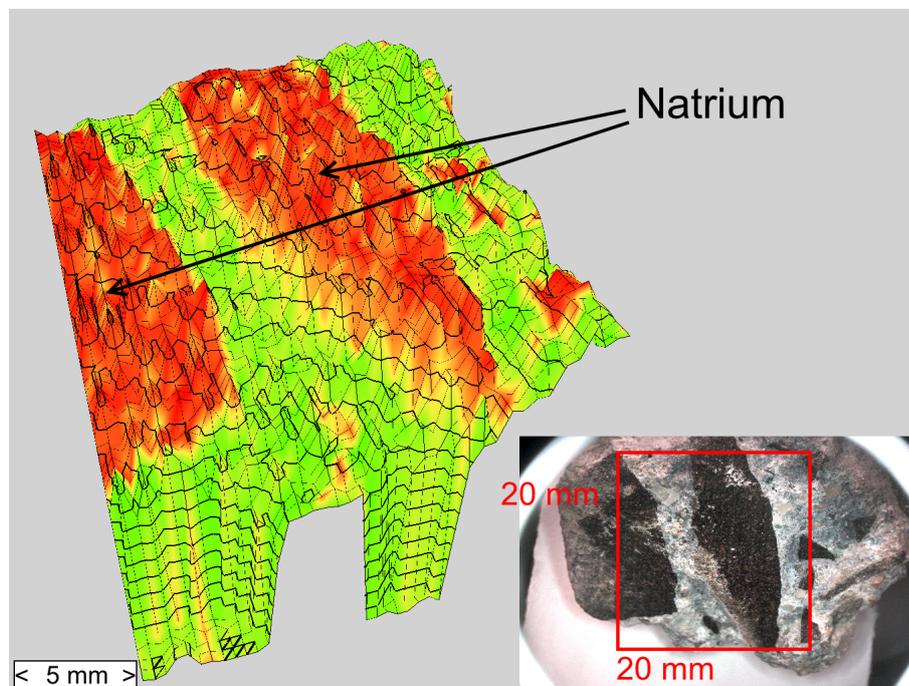


Abb. 4.15: Topographisches Profil eines Betonbruchstücks mit der Elementverteilung von Natrium bei 589 nm. Das Punktraster beträgt 20 mm x 20 mm. Der vertikale Abstand zwischen zwei Höhenlinien beträgt 1 mm. [BDKA14]

Aus diesem Grund wird als Beispiel in Abbildung 4.15 die topographische Analyse des Natriumgehaltes eines Betonbruchstücks gezeigt. Der abgerasterte Bereich hat eine Größe von 20 mm x 20 mm mit einer Auflösung von 0,5 mm (1681 Punkte). Durch

die starke topographische Struktur muss bei nahezu jedem Punkt nachfokussiert werden, was zu einer Gesamtmesszeit von rund 7000 s führt.

Ergebnisse und Diskussion Anhand der Natriumverteilung in Abbildung 4.15 kann man erkennen, dass sich nur in den Gesteinskörnungen (dunkle Bereiche im Foto) hohe Natriumgehalte finden lassen. Im Bindemittel dazwischen lässt sich nahezu kein Natrium nachweisen, sodass diese Probe frei von Korrosionsschäden sein sollte. In Abbildung 4.16 sieht man jeweils ein Spektrum für die beiden Bereiche. Auch hier ist ein deutlicher Unterschied im Natriumgehalt erkennbar, wohingegen die Calciumbereiche in ihren Intensitäten nahezu gleich sind.

Diese Ergebnisse wurden mit der Publikation „Fast Material Analysis with Lasers - New Possibilities by 3D-LIBS and Raman Spectroscopy“ in *tm - Technisches Messen* des De Gruyter Verlags veröffentlicht. [BDKA14]

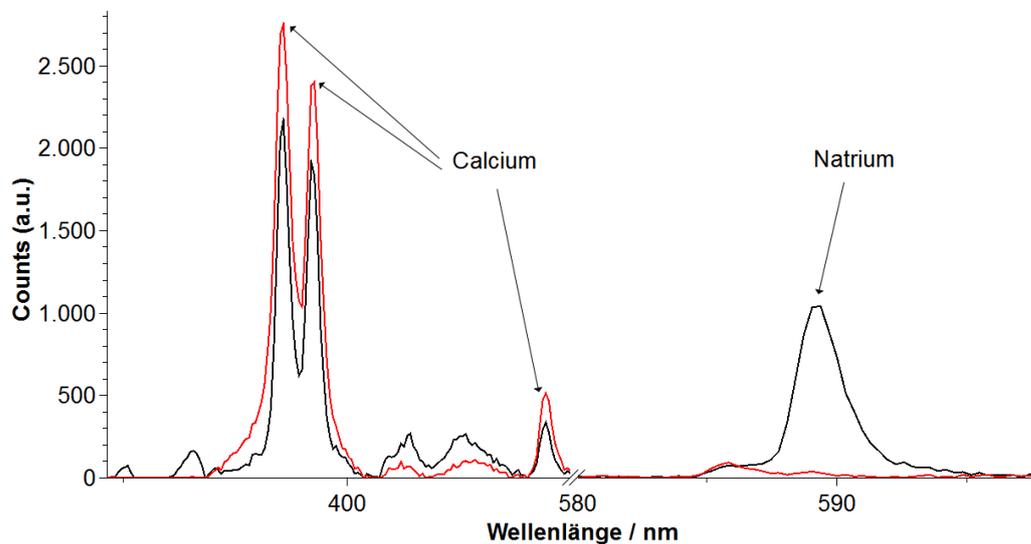


Abb. 4.16: Spektren des Betonbruchstücks. Die Spektrallinie von Natrium bei 589 nm zeigt sich nur im Spektrum der Gesteinskörnung, wohingegen das Bindemittel dort nur einen minimalen Peak zeigt.

Organische Proben

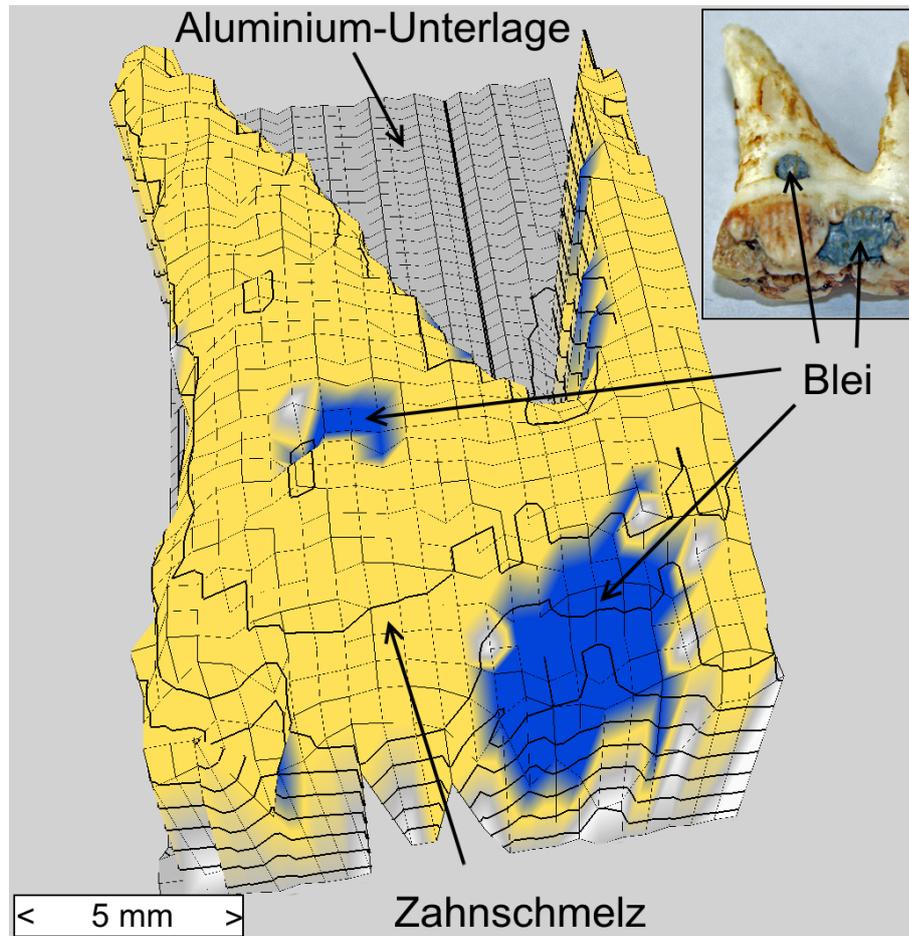


Abb. 4.17: Topographisches Profil des Schweinezahns mit Einlagerungen mit einer Multielementanalyse als farbig markierte Flächen. Die Aluminium-Unterlage wird grau eingefärbt, der Zahnschmelz gelb und das Element Blei blau. Die Gesamtfläche der Analyse beträgt 12,5 mm x 25 mm. Der vertikale Abstand zwischen zwei Höhenlinien beträgt 1 mm. [BKA14]

Schweinezahn mit Einlagerungen Um zu belegen, dass das verwendete System auch organische Proben untersuchen kann, wird ein Schweinezahn abgerastert (Abbildung 4.17). Als Alternative zu Zähnen mit Amalgamfüllungen werden in diesem Fall künstliche Plomben aus Blei eingesetzt. Durch den Beschuss mit dem Laser kann es bei Amalgam zur Freisetzung von Quecksilber in die Atemluft kommen, was aus gesundheitlichen Bedenken unterlassen wird. Diese Untersuchungen müssten auf jeden Fall mit einem Luftabzugssystem gemacht werden. Für die Demonstration und Darstellung der topographischen Analyse macht es keinen Unterschied, welche Ein-

schlüsse in der organischen Zahnprobe zu finden sind. In den vorhandenen Schweine-
zahn werden zwei kleinen Stücken Blei eingearbeitet. Anschließend wird ein Bereich
von 12,5 mm x 25,0 mm mit einer Auflösung von 0,5 mm (1326 Punkte) in einer
Gesamtmesszeit von 6900 s abgerastert. Bei dieser Probe mussten sehr ausgeprägte
Höhenunterschiede von mehreren Millimetern abgedeckt werden, was die Messzeit
anstiegen ließ.

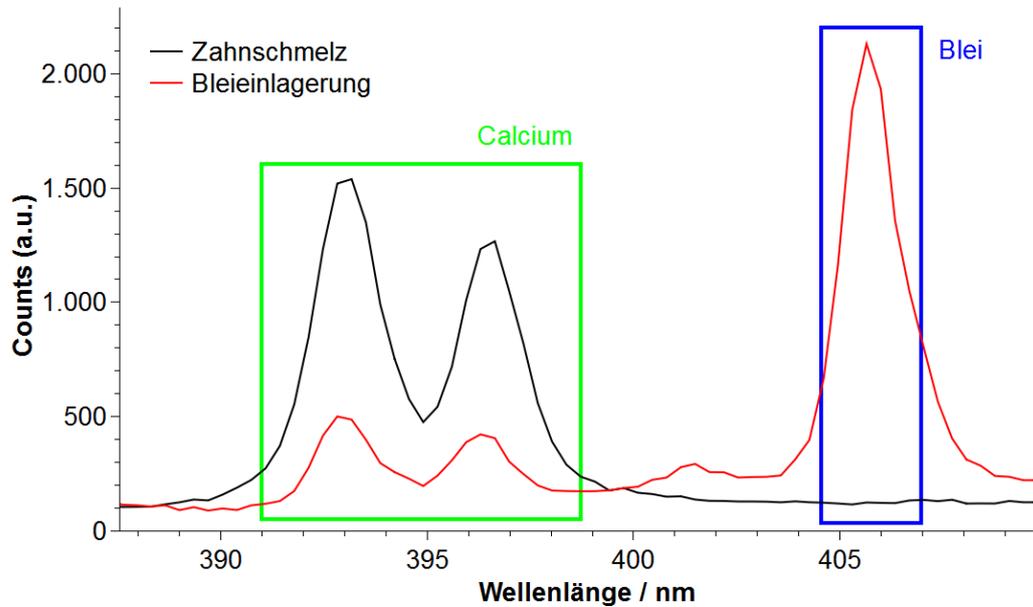


Abb. 4.18: Spektren des Zahnschmelz und der Einlagerungen. Die Spektrallinie von Blei bei 405,8 nm zeigt sich nur im Spektrum der Einlagerung, wohingegen der Zahnschmelz hohe Ausschläge von Calcium bei 393,2 nm und 396,7 nm zeigt.

Ergebnisse und Diskussion Die Intensität der Emissionslinie von Blei bei 405,8 nm in Abbildung 4.18 zeigt unverkennbar die künstlichen Inlays aus Blei. In der dreidimensionalen Elementlandkarte in Abbildung 4.17 zeigen sich die Einschlüsse als farbige Markierungen (blau) und können sicher detektiert werden. Die Abbildung zeigt eine Multielementanalyse durch eine Kombination von topographischem Element-Mapping und PCA. In diesem Fall können die Aluminium-Unterlage (grau), der Zahnschmelz (gelb) und die Bleieinlagerungen (blau) durch farbliche Bildgebung deutlich voneinander unterschieden werden. Durch die bereits erwähnte Interpolation der Farbtabelle kommt es auch hier teilweise zu einer Vermischung der Farben. So kann man bei genauer Betrachtung beispielsweise farbige Artefakte im Bereich der inneren Zahnwurzel erkennen. Dort konnte nur schwer ein Plasma gezündet wer-

4 Ergebnisse

den, sodass diese Spektren auch bei der Gruppeneinteilung der PCA keiner Gruppe zugeordnet werden, da sie keine nennenswerten spektralen Informationen enthalten.

Die Ergebnisse zeigen, dass auch organische Proben erfolgreich mit dem System untersucht werden können. So ist beispielsweise eine Analyse von archäologischen Zahn- oder Knochenfunden denkbar, um Spuren und Einschlüsse innerhalb dieser Fundstücke sicher detektieren zu können.

Diese Ergebnisse wurden mit der Publikation „Surface Element-Mapping Of Three-Dimensional Structures By LIBS“ in *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* des Elsevier-Verlags veröffentlicht. [BKA14]

4.2.3 Archäologische Fundstücke

Für die Archäologen wäre eine schnelle orts aufgelöste Materialanalyse durch die laserinduzierte Plasmaspektroskopie von Vorteil, da sie bereits während der Ausgrabung von Fundstücken wichtige Erkenntnisse zum Fundzusammenhang liefern könnte. [Hau08, Wag07]

Bisher können Archäologen erst sehr viel später nach der Ausgrabung auf diese Analysen zugreifen. Dabei zeigen sich auch oft Probleme aufgrund eines nicht durchführbaren sicheren Transports oder der zu großen Volumen der Fundstücke. Viele der Stücke sind sehr empfindlich und brechen sehr schnell auseinander. Andere dagegen sind so voluminös (z.B. Statuen), dass man sie ohne große Umstände kaum in ein Messlabor transportieren kann. Viele Analysemethoden sind meist mit Beschädigungen und Probenentnahmen am Objekt verbunden.

Die Möglichkeit eines LIBS-Systems bietet den Archäologen völlig neue Perspektiven. Die Oberflächenbeschädigung kann man bei der niedrigen Pulsenergie als minimal ansehen, da sich der Materialabtrag pro Puls nur im Mikro- bzw. Nanogrammbebereich bewegt. Kleine Krater wären natürlich zunächst sichtbar, könnten sich aber auf einen sehr kleinen Bereich beschränken oder bei der anschließenden Restaurierung wieder entfernt werden. Gerade für die Restaurierung und längerfristige Konservierung ist es wichtig zu wissen, aus welchem Material das gefundene Stück besteht. Dafür kann bei LIBS auf eine umfangreiche Probenentnahme bzw. Probenvorbereitung verzichtet werden. Dies ist insbesondere bei sehr wertvollen Fundstücken ein enormer Vorteil. Hier könnten bereits erste Erkenntnisse schon vor der eigentlichen Bergung des Fundstücks offene Fragen beantworten.

Im Zuge einer Zusammenarbeit mit dem Museum Roemervilla in Bad Neuenahr-Ahrweiler [Rit13] werden nachfolgend vier Arten von Fundstücken beschrieben und analysiert. Diese Objekte wurden bereits eingelagert, über die Materialzusammensetzung gab es aber bisher nur Vermutungen oder Einschätzungen durch reine optische Betrachtungen.

Fundstück 1 (Römisches Stabfragment)



(a) Die zwei Messbereiche sind rot markiert. (b) Mikroskopaufnahme des ersten Messbereiches an der mit einer Ente verzierten Seite. Man sieht das Punktraster des Element-Mappings mit einer Auflösung von 0,5 mm.

Abb. 4.19: Fotos des römischen Stabfragments.

Als erste Probe wird ein ca. 8 cm langes römisches Stabfragment (2./3. Jahrhundert n. Chr.) vermessen, welches aufgrund seiner sehr flachen Form nicht als Messergriff geeignet sein kann. Der genaue Verwendungszweck ist wie bei vielen anderen Fundstücken bis heute noch unbekannt.

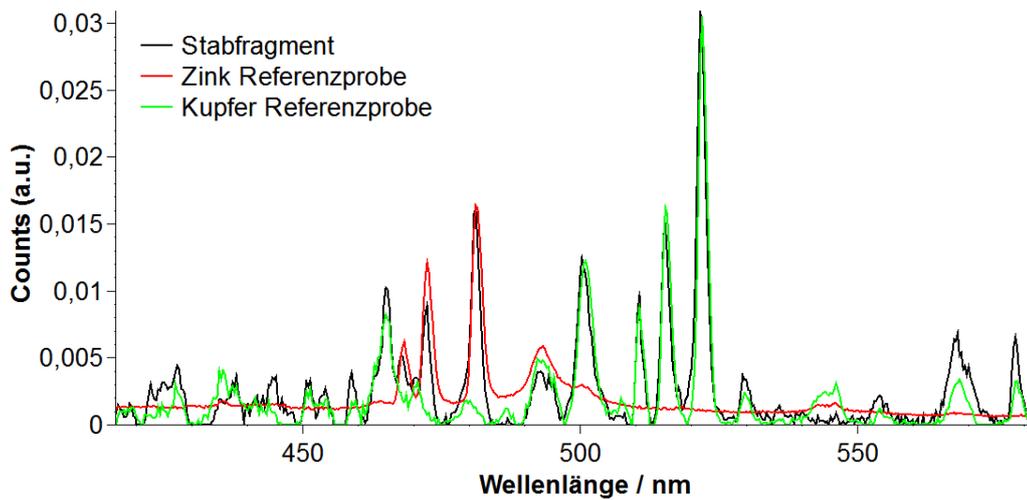


Abb. 4.20: LIBS-Spektren des Stabfragments (Messbereich Ente) im Vergleich mit Referenzproben von Zink und Kupfer. Es zeigen sich bei beiden Elemente Übereinstimmungen.

An dem gegenüberliegenden Ende befinden sich teilweise Beschädigungen und man kann erkennen, dass es sich dort um ein anderes Material handeln muss. Zur Analyse des Grundmaterials werden zum einen Einzelspektren aufgenommen, zum anderen auch jeweils ein Element-Mapping beider Endstücke. Am beschädigten Ende soll vor allem das angeschweißte/angelagerte Material identifiziert werden. Abbildung 4.21 zeigt das topographische Oberflächenprofil der Entenverzierung in einem Bereich von 19,5 mm x 15,0 mm mit einer xy-Auflösung von 0,5 mm. Es wurden 1170 Messpunkte in einer Gesamtmesszeit von rund 5400 s vermessen. Eine rote Färbung zeigt den hohen Anteil an Kupfer (Emissionslinie bei 521,8 nm). Für das Mapping des beschädigten Endes aus Abbildung 4.22 wurde ein Bereich von 14 mm x 12 mm mit einer xy-Auflösung von 0,5 mm vermessen. Es wurden dabei 672 Messpunkte in einer Gesamtmesszeit von rund 2700 s vermessen. Zusätzlich soll eine Tiefenprofilmessung klären, ob an dem beschädigten Ende ein anderes Material angebracht wurde.

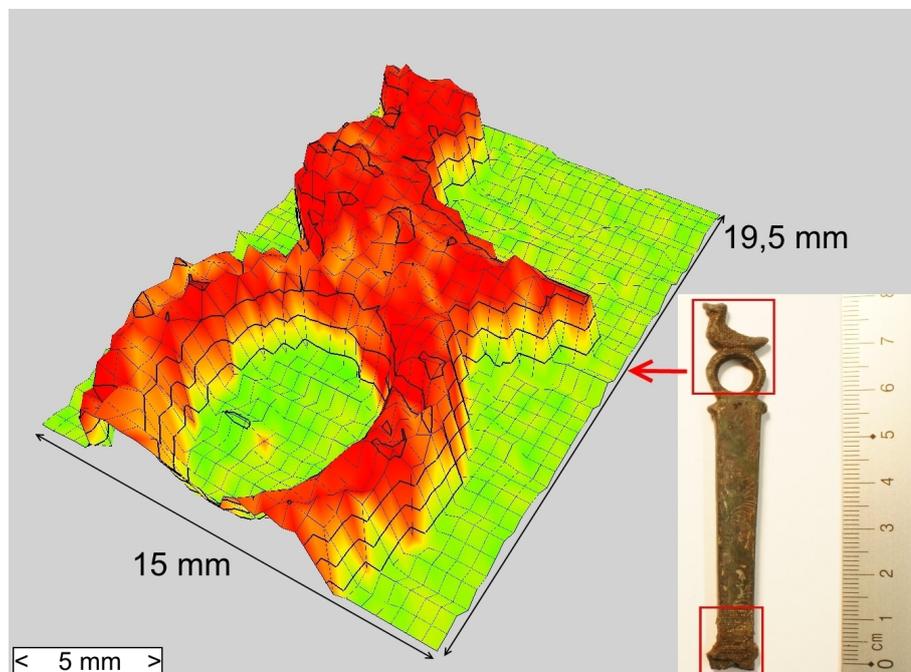


Abb. 4.21: Elementverteilung von Kupfer bei 521,8 nm an dem mit einer Ente verzierten Ende eines römischen Stabfragments. Die rote Färbung steht für einen hohen Kupferanteil, das Punktraster hat die Ausmaße 19,5 mm x 15,0 mm. Der Abstand zwischen zwei Höhenlinien beträgt 1 mm. [AKB15]

Ergebnisse und Diskussion In den LIBS-Spektren des mit einer Ente verzierten Bereiches in Abbildung 4.20 können Kupfer (emittiert u.a. bei 521,8 nm) und Zink

4 Ergebnisse

(emittiert u.a. bei 481,1 nm) zweifelsfrei nachgewiesen werden. Dazu werden die LIBS-Spektren des Stabfragments mit Referenzproben von Kupfer und Zink verglichen. Da sich nur bei Kupfer und Zink Übereinstimmungen gezeigt haben, handelt sich in diesem Fall um eine Art von Messing. Durch den fehlenden Anteil von Zinn und die Anwesenheit von Zink kann Bronze als Grundmaterial somit ausgeschlossen werden. Das auf der gegenüberliegenden Seite befindliche beschädigte Ende des römischen Stabfragments zeigt dagegen einen sehr hohen Elementanteil von Eisen, was u.a. bei 404,6 nm emittiert, und zusätzlich Calcium und Natrium. Die Mineralien sind vermutlich Überreste aus der langen Lagerung innerhalb des Erdreiches. Abbildung 4.22 zeigt im topographischen Oberflächenprofil in Kombination mit einer Multielementanalyse sehr deutlich den Übergang vom Grundmaterial Messing (rot) zu Eisen (grün) und Abbildung 4.23 das Spektrum des Eisenbereiches.

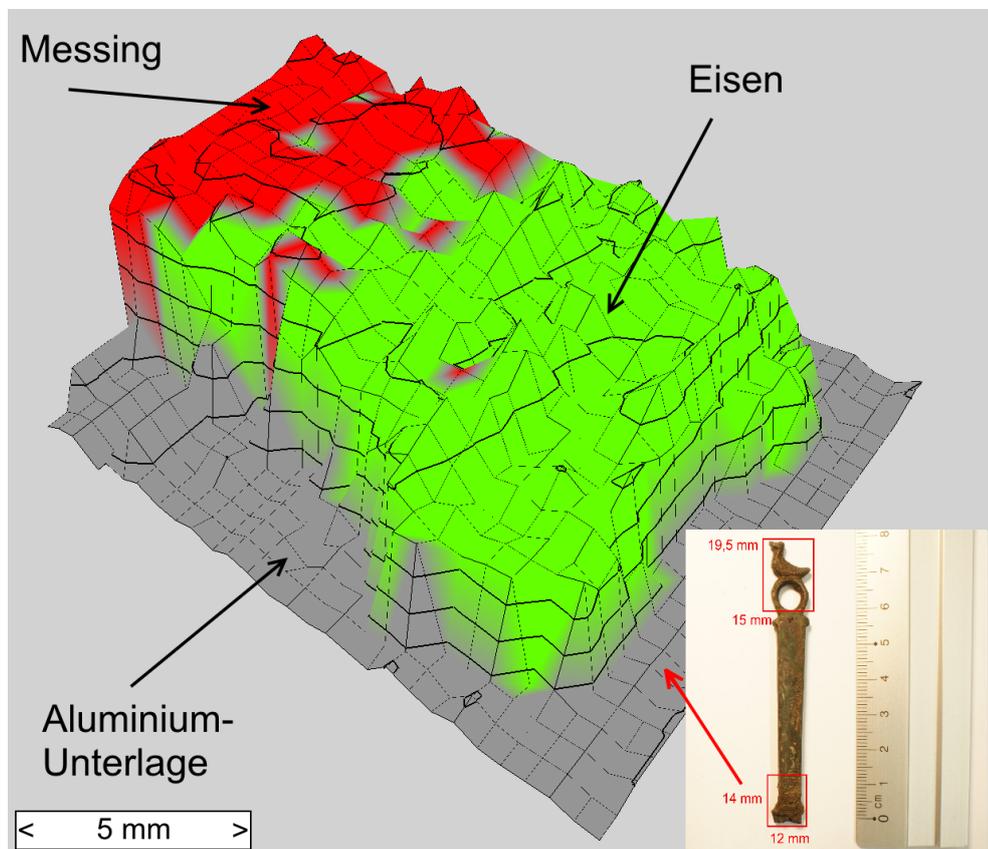


Abb. 4.22: Topographisches Profil des beschädigten Endes eines römischen Stabfragments mit einer Multielementanalyse als farbig markierte Flächen. Die Aluminium-Unterlage wird grau eingefärbt, Eisen grün und Messing rot. Die Gesamtfläche der Analyse beträgt 14 mm x 12 mm. Der vertikale Abstand zwischen zwei Höhenlinien beträgt 1 mm. [AKB15]

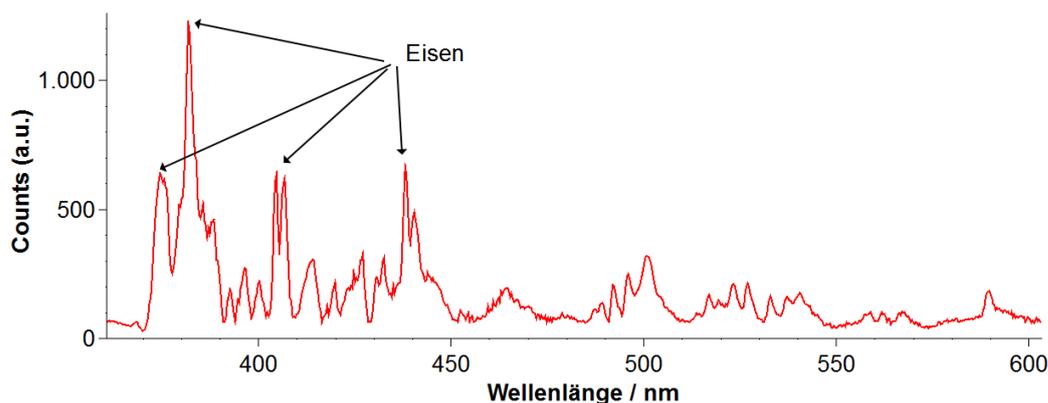


Abb. 4.23: LIBS-Spektren des Stabfragments (Messbereich am beschädigten Ende). Es zeigen sich viele bekannte Linien von Eisen.

Es handelt sich hierbei um einen fließenden Übergang, was die Vermutung zulässt, dass es sich hier lediglich um angeschweißtes Material handeln könnte. Um diese Vermutung zu bestätigen, wird ein Tiefenprofil im Übergangsbereich der beiden Materialien durchgeführt. Dazu werden 2500 Laserpulse auf die gleiche Stelle geschossen. Durch die Ablation des Materials bohrt sich der Laser pulsweise immer tiefer in das Fundstück hinein. Es wird bewusst eine sehr dünne Stelle der Eisenbeschichtung gewählt, um nicht zu tief bohren zu müssen und damit das Material nicht zu sehr zu beschädigen. In Abbildung 4.24 sind die Intensitäten der relevanten Spektrallinien innerhalb des LIBS-Signals aufgetragen und mit Polynomfits angenähert. Die Ergebnisse zeigen einen Anstieg von Kupfer (emittiert bei 521,8 nm) und Zink (emittiert bei 481,1 nm), wohingegen Eisen (emittiert bei 404,6 nm und 381,8 nm) und die Mineralien Calcium (emittiert bei 393,2 nm, 396,7 nm und 422,6 nm) und Natrium (emittiert bei 589 nm) deutlich abnehmen. Diese Ergebnisse können bestätigen, dass die Eisen-schicht nur oberflächlich mit dem Grundmaterial Messing verbunden ist. Um eine genau Angabe der Schichtdicke machen zu können, bräuchte man definierte Kalibrationsproben. An der vermessenen Stelle kann man grob gemittelt schätzen, dass pro Laserpuls ca. 30 nm abgetragen und das Grundmaterial nach 500 Pulsen erreicht wurde, was einer Dicke von 15 μm entsprechen würde. Die Abbildungen 4.25a bis 4.25c zeigen die Auswertung durch eine PCA. Man kann im Scoreplot sehen, dass sich die Spektren in fünf Gruppen einteilen. Zum einen in die zwei Gruppen der Aluminium-Unterlage und zum anderen in die drei des Probenmaterials. Die Abbildungen 4.25b und 4.25c zeigen, welche Wellenlängen für die Gruppenbildung verantwortlich sind. Die Emissionslinien von Aluminium (394,4 nm und 396,2 nm) zeigen in den positiven

4 Ergebnisse

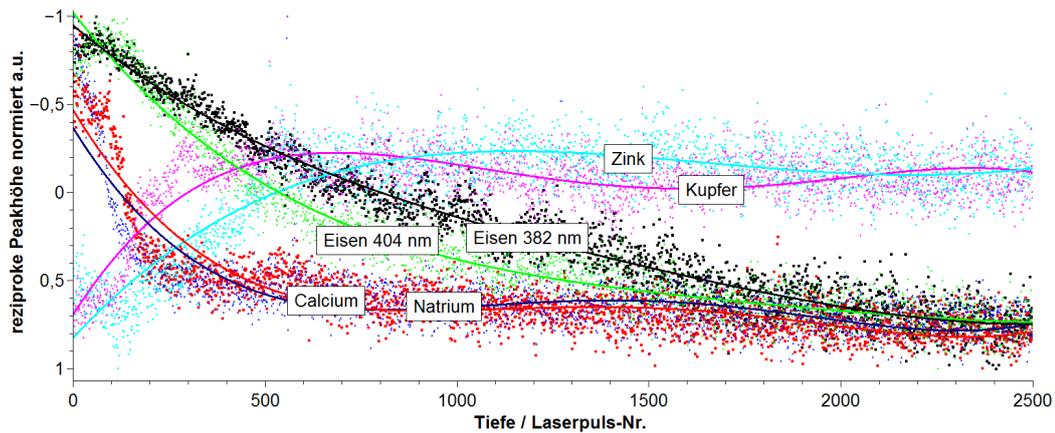


Abb. 4.24: Tiefenprofilmessung durch LIBS mit 2500 Laserpulsen auf eine Stelle an dem beschädigten Ende eines römischen Stabfragments. Abnahme von Eisen (381,8 nm und 404,6 nm), Calcium (422,6 nm) und Natrium (589 nm). Zunahme von Kupfer (521,8 nm) und Zink (481,1 nm).

Bereich der nullten Hauptkomponente, die Linien von Kupfer (510,5 nm, 515,3 nm und 521,8 nm) in den negativen Bereich. In der ersten Hauptkomponente zeigen die Eisenlinien (381,8 nm und 404,6 nm) ins Negative und Kupfer und Aluminium ins Positive. Die nullte Hauptkomponente trennt also zunächst die Aluminiumunterlagen von den Grundmaterialien. Die erste Hauptkomponente trennt anschließend die eisenhaltigen Spektren von denen mit Kupfer und Aluminium. Dies kann man auch sehr anschaulich im Loadingsgraph anhand der farbigen Markierungen sehen. Mit den gezeigten Ergebnisse konnte bestätigt werden, dass es sich um ein homogen verteiltes Grundmaterial Messing handelt. Am beschädigten Ende konnte nachgewiesen werden, dass etwas eisenhaltiges dort befestigt wurde, möglicherweise durch einen Schweißprozess. Bezugnehmend auf die vorgestellten Ergebnisse und die Einschätzung der Archäologen des Museums Roemervilla handelt es sich bei diesem Objekt wahrscheinlich um einen Spiegelhalter. Vermutlich war das angeschweißte Objekt eine polierte Metallplatte, welche als spiegelnde Oberfläche verwendet wurde.

Diese Ergebnisse wurden mit der Publikation „Schnelle berührungslose Materialanalyse mit Lasern - Ein laserspektroskopisches Verfahren im Kontext archäologischer Fragestellungen“ in Blickpunkt Archäologie des Dr. Friedrich Pfeil Verlags veröffentlicht. [AKB15]

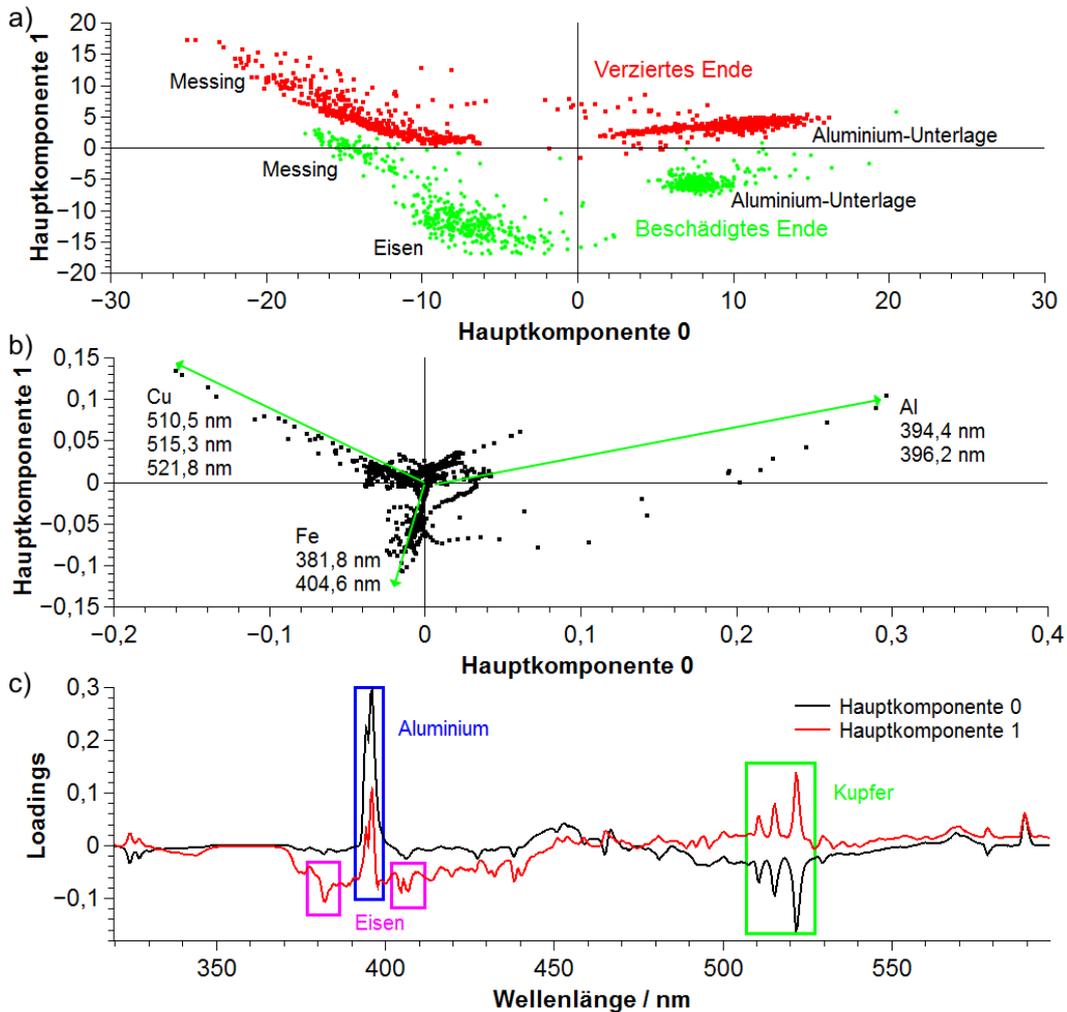


Abb. 4.25: Messergebnisse der PCA vom römischen Stabfragment. In den PCA-Datensatz wurden beide Messbereiche integriert. (a) Scoreplot. Die Gruppenbildung zeigt den Unterschied zwischen den beiden Enden, da das beschädigte Ende Eisen enthält. (b) Loadingsplot. Darstellung der verantwortlichen Wellenlängen. (c) Loadingsgraph. Die Bereiche von Aluminium (blau), Eisen (magenta) und Kupfer (grün) sind farblich hervorgehoben.

Fundstück 2 (Römischer Schlüssel)

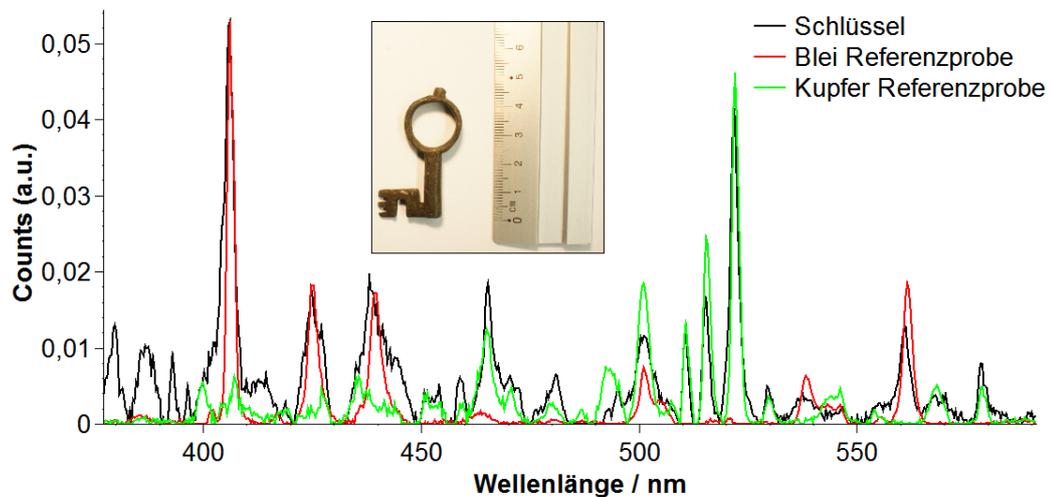


Abb. 4.26: LIBS-Spektren eines römischen Schlüssels im Vergleich mit Referenzproben von Blei und Kupfer. Es zeigen sich sowohl bei Kupfer als auch bei Blei Übereinstimmungen. Zusätzlich ein Foto der Probe.

Eine zweite Probe ist ein römischer Schlüssel (2./3. Jahrhundert n. Chr.) aus der gleichen Fundstelle wie das zuvor beschriebene Stabfragment. Er hat eine Länge von ungefähr 5 cm. Man kann sowohl fühlen als auch sehen, dass es sich um eine sehr glatte Oberfläche handelt. Um dieses Phänomen erklären zu können, besteht die Aufgabe darin, das Grundmaterial durch LIBS zu identifizieren und auf eine homogene Verteilung zu überprüfen. Dazu werden sowohl Einzelmessungen an zufälligen Punkten als auch ein dreidimensionales Mapping durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion In den LIBS-Spektren in Abbildung 4.26 werden Kupfer, was bei 521,8 nm emittiert, und Blei, was bei 405,8 nm emittiert, zweifelsfrei nachgewiesen. Dies geschieht zum einen durch den Vergleich mit Referenzproben von Blei und Kupfer, zum anderen durch eine EDX-Analyse. Auch hier werden beide Elemente bestätigt. Zusätzlich kann in Abbildung 4.27 Zinn durch Emissionslinien bei 284 nm, 303,4 nm, 317,5 nm und 380,1 nm nachgewiesen werden. Diese Aufnahmen wurden mit Hilfe eines Maya2000Pro-UV-Spektrometers von Ocean Optics durchgeführt. Da es sich in diesem Fall um eine Mischung aus Kupfer und Zinn mit Beimischungen von Blei handelt, spricht man in der Metallurgie von einer sogenannten Bleibronze. Schon zur damaligen Zeit war also den Menschen bekannt, dass man durch Beimischungen von Blei die Gleitfähigkeit von Metallen erhöhen konnte. Vor allem bei Schlüsseln

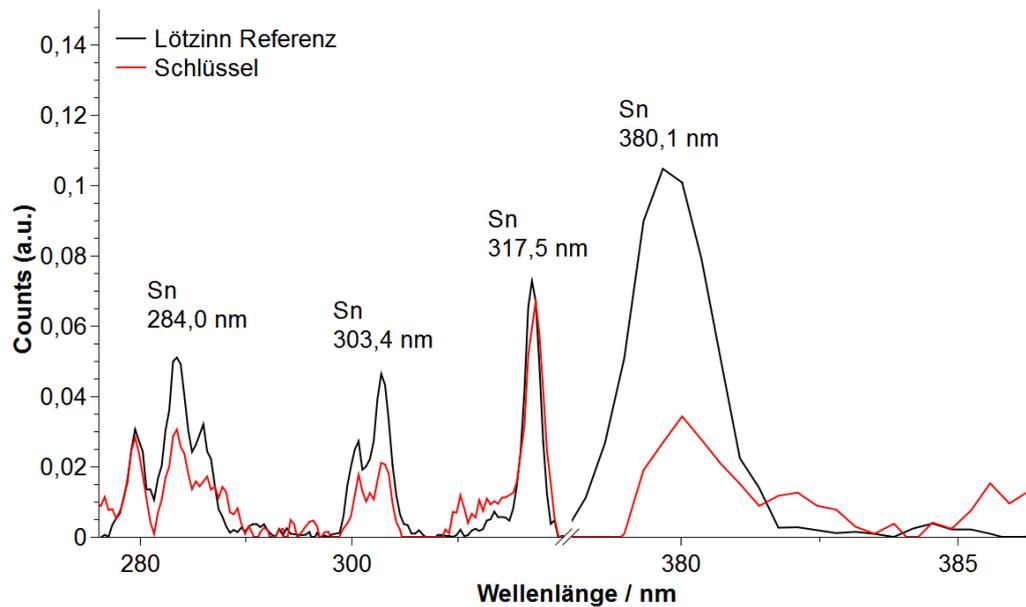


Abb. 4.27: LIBS-Spektren eines römischen Schlüssels im UV-Bereich (schwarz) im Vergleich mit einer Referenzprobe von Lötzinn (rot). Es zeigen sich Übereinstimmungen bei mehreren Emissionslinien von Zinn.

war dies natürlich eine sehr wichtige Eigenschaft. Ähnliche Beimischungen von Blei konnten beispielsweise auch in gefundenen Rüstungsschnallen nachgewiesen werden.

Abbildung 4.28 zeigt das topographische Oberflächenprofil in einem Bereich von 16,5 mm x 15,0 mm mit einer xy-Auflösung von 0,5 mm. Es wurden 990 Messpunkte mit einer Gesamtmesszeit von rund 4500 s vermessen. Die Abbildung zeigt den Elementanteil von Blei (emittiert bei 405,8 nm) im LIBS-Spektrum. Die rote Färbung steht für einen hohen Bleianteil. Es ist erkennbar, dass die Bleiverteilung innerhalb des Grundmaterials homogen zu sein scheint.

Die Abbildungen 4.29a bis 4.29c zeigen die Auswertung durch eine PCA. Man kann im Scoreplot sehen, dass sich die Spektren in zwei Gruppen einteilen. Zum einen in die Gruppe der Aluminium-Unterlage und zum anderen in die des Probengrundmaterials. Die Abbildungen 4.29b und 4.29c zeigen, welche Wellenlängen für die Gruppenbildung verantwortlich sind. Die Emissionslinien von Aluminium (394,4 nm und 396,2 nm) zeigen in den positiven Bereich der nullten Hauptkomponente, die Linien von Kupfer (510,5 nm, 515,3 nm und 521,8 nm) und Blei (405,8 nm) in den negativen Bereich. Dies kann man auch sehr anschaulich im Loadingsgraph anhand der farbigen Markierungen sehen. Durch diese Analyse kann durch die Emissionsspektren zusätzlich bestätigt werden, dass es sich um ein homogen verteiltes Grundmaterial

4 Ergebnisse

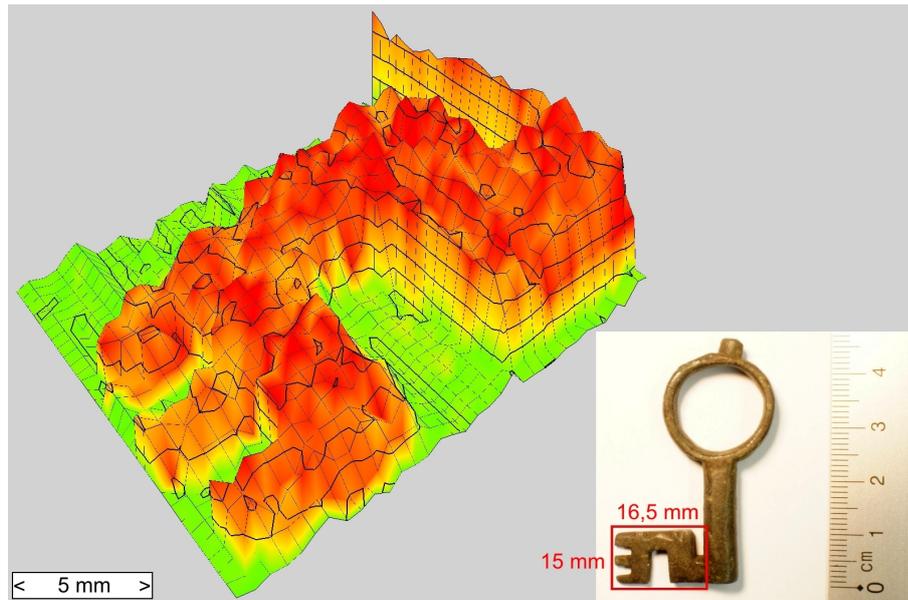


Abb. 4.28: Nachweis von Blei bei 405,8 nm in einem römischen Schlüssel. Die rote Färbung steht für einen hohen Bleianteil. Das Punktraster hat die Ausmaße 16,5 mm x 15,0 mm. Der Abstand zwischen zwei Höhenlinien beträgt 0,5 mm. [AKB15]

der Bleibronze handelt und keine Abweichungen oder Ausreißer zu finden sind.

Diese Ergebnisse wurden mit der Publikation „Schnelle berührungslose Materialanalyse mit Lasern - Ein laserspektroskopisches Verfahren im Kontext archäologischer Fragestellungen“ in Blickpunkt Archäologie des Dr. Friedrich Pfeil Verlags veröffentlicht. [AKB15]

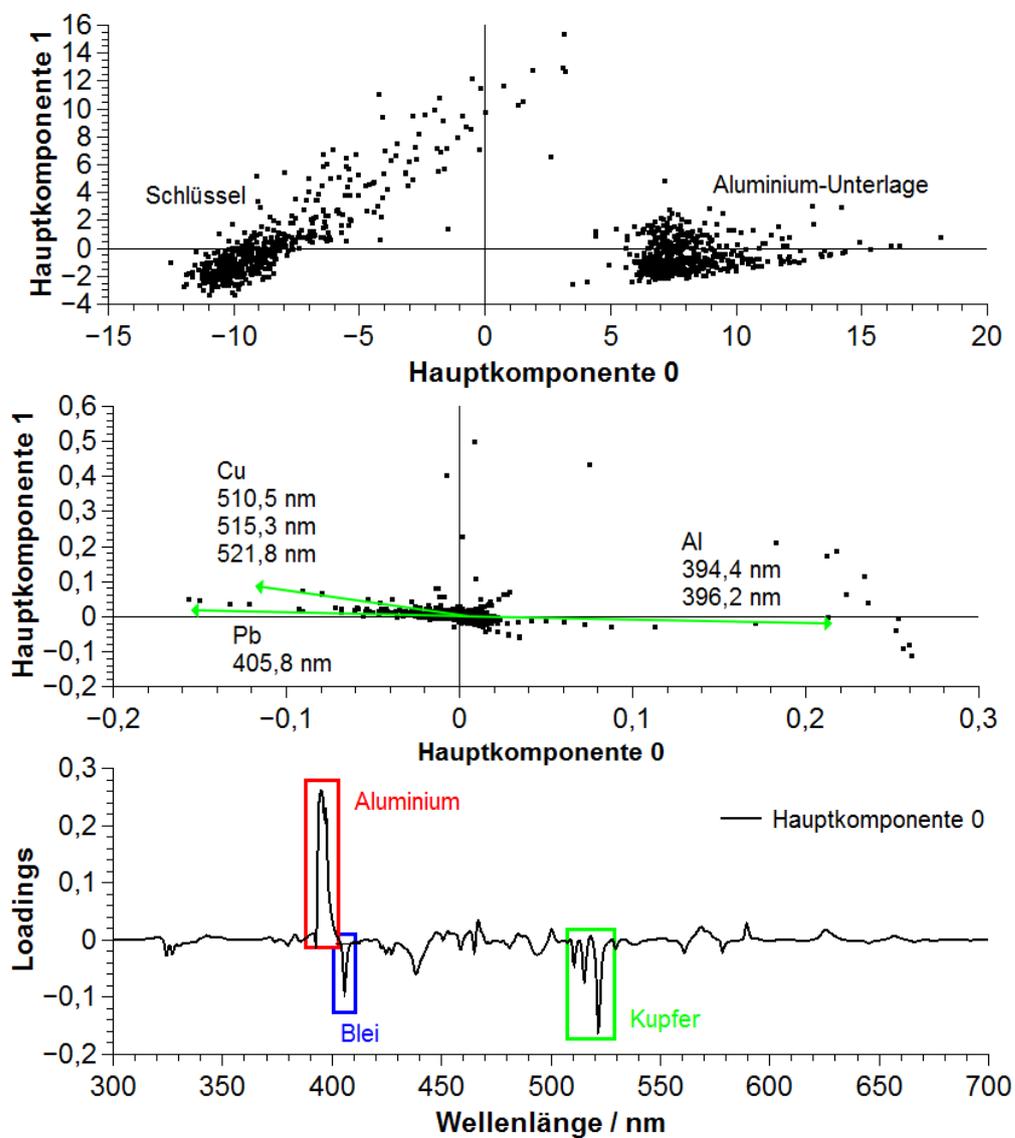


Abb. 4.29: Messergebnisse der PCA vom römischen Schlüssel. (a) Scoreplot. Die Gruppenbildung zeigt den Unterschied zwischen dem Grundmaterial und der Aluminium-Unterlage (b) Loadingsplot. Darstellung der verantwortlichen Wellenlängen. (c) Loadingsgraph. Die Bereiche von Aluminium (rot), Blei (blau) und Kupfer (grün) sind farblich hervorgehoben.

Fundstück 3 (Bruchstück eines Tongefäßes mit Glasur)

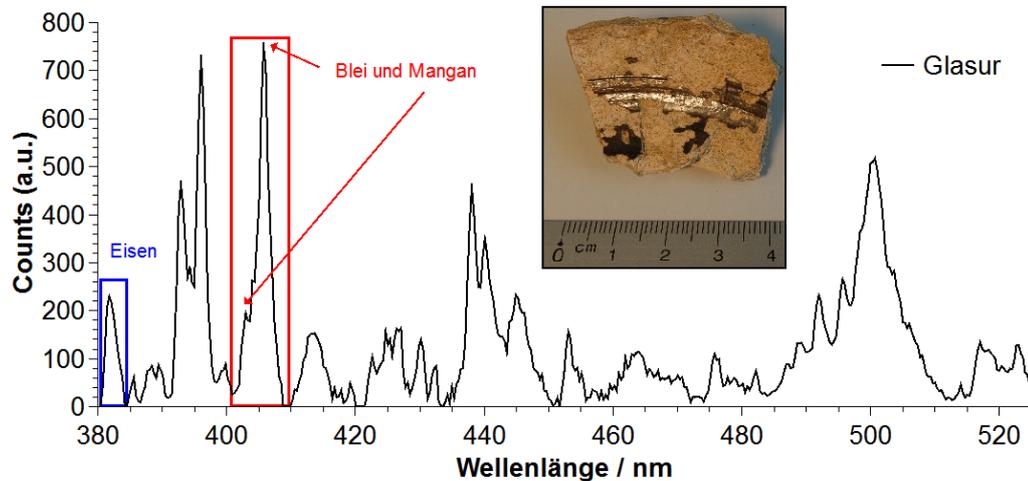


Abb. 4.30: Spektrum der Glasur auf einer Scherbe eines glasierten Tongefäßes. Wichtige Bereiche der Emissionslinien von Eisen, Blei und Mangan sind farbig markiert. Zusätzlich ein Foto der Probe

Die dritte Probe ist eine Scherbe eines glasierten Tongefäßes mit unbekanntem Alter und Herkunft. Sie hat die Ausmaße von ungefähr 4 cm x 4 cm und enthält noch Reste der ursprünglich aufgetragenen Glasur. Die Glasur besitzt eine dunkelbraune Färbung und einen hohen Glanz, was darauf schließen lässt, dass es sich zur damaligen Zeit um ein höherwertiges Gefäß gehandelt haben muss. Die Aufgabe für das System besteht darin, diese Glasur zu untersuchen und ihre Bestandteile zu identifizieren, um die Farbe und den Glanz erklären zu können. Außerdem soll die elementare Zusammensetzung den Archäologen bei der chronologischen Einteilung helfen. Aufgrund der topographischen Struktur wird ein dreidimensionales Mapping eines kleinen Bereiches durchgeführt, um die Glasurreste nicht zu sehr zu beschädigen.

Ergebnisse und Diskussion In den LIBS-Spektren aus Abbildungen 4.30 kann in der Glasur ein sehr hoher Anteil von Blei, was bei 405,8 nm emittiert, und ein Anteil von Mangan, was bei 403,1 nm emittiert, nachgewiesen werden. Außerdem lassen sich Anteile von Eisen, was u.a. bei 381,8 nm emittiert, erkennen. Abbildung 4.31 zeigt das topographische Oberflächenprofil in einem Bereich von 20 mm x 5 mm mit einer xy-Auflösung von 0,5 mm. Es wurden 400 Messpunkte mit einer Gesamtmesszeit von rund 1500 s vermessen. Durch die starke topographische Struktur musste bei fast allen

Punkten nachfokussiert werden. Zur Auswertung wurde die Manganlinie bei 403,1 nm gewählt und deren Intensität zur Farbgebung benutzt. Eine weitere topographische Auswertung ist in Abbildung 4.32 durchgeführt worden. In diesem Fall wurde die Bleilinie bei 405,8 nm ausgewertet und deren Intensität zur Farbgebung verwendet.

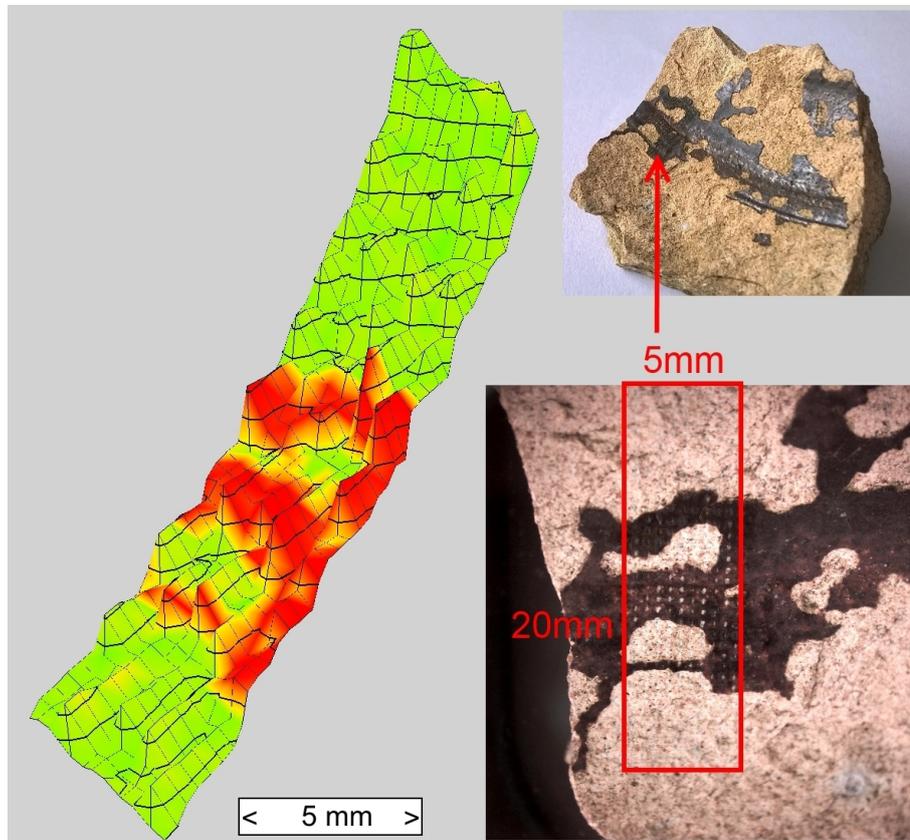


Abb. 4.31: Elementverteilung von Mangan (emittiert bei 403,1 nm) auf einer Scherbe eines glasierten Tongefäßes. Eine rote Färbung steht für einen hohen Mangananteil. Das Punktraster hat die Ausmaße 5 mm x 20 mm. [AKB15]

Durch die Ergebnisse konnten sowohl die dunkle Färbung als auch der Glanz nachvollziehbar erklärt werden. Man kann in der Literatur [NK25, Loh99] finden, dass Mangan und Eisen in diesem Fall für eine Braunfärbung benutzt wurden. Mangan ist schon zu sehr frühen Zeiten als Farbe eingesetzt worden, auch in Höhlenmalereien konnte man es nachweisen. Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich hier um eine Art von Ocker handelt. Ocker ist ein Erdpigment mit einer sehr großen Variation von Farbgebungen, je nach Mischung. Ocker mit hohem Eisen- und Mangananteil erzeugt beispielsweise eine braune Färbung. Mit den Bleibeimischungen konnte die Oberfläche veredelt werden, sodass die Farben besonders kräftig zur Geltung kamen.

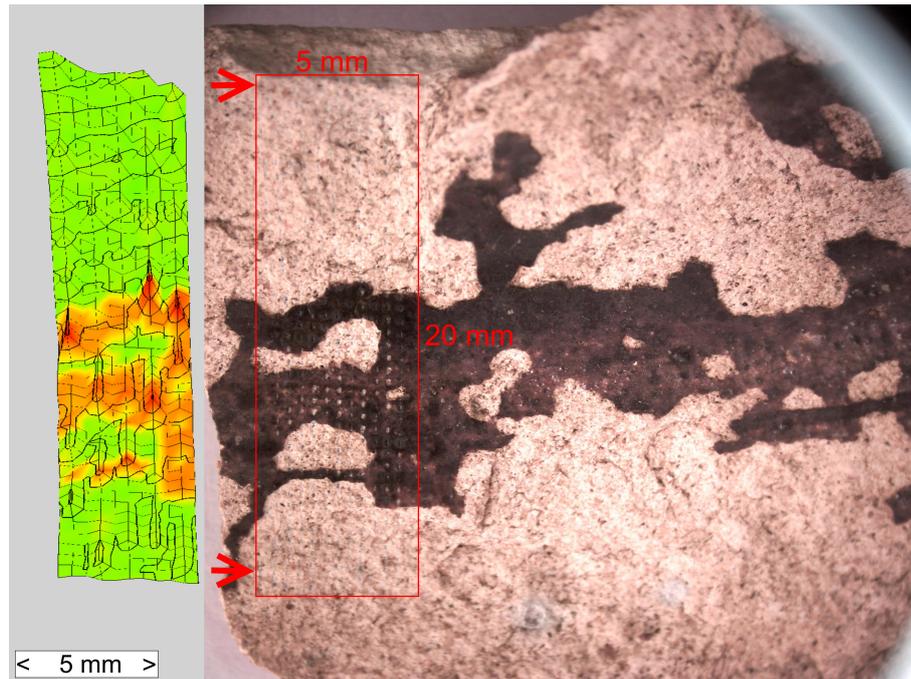


Abb. 4.32: Elementverteilung von Blei (emittiert bei 405,8 nm) auf einer Scherbe eines glasierten Tongefäßes (16./17. Jahrhundert n. Chr.). Eine rote Färbung steht für einen hohen Bleianteil. Das Punktraster hat die Ausmaße 5 mm x 20 mm.

Dies lässt den Rückschluss zu, dass es sich hier um ein eher höherwertiges Gefäß gehandelt haben muss. Aufgrund der Zusammensetzung kann nach Aussage der Archäologen das Fundstück nicht römischen Ursprungs sein, sondern ist vorwiegend dem 16. / 17. Jahrhundert n. Chr. zuzuordnen.

Die Abbildungen 4.33a bis 4.33c zeigen die Auswertung durch eine PCA zur Verdeutlichung der Messergebnisse. Man kann im Scoreplot sehen, dass sich die Spektren in zwei Gruppen einteilen. Zum einen in die Gruppe der Glasur und zum anderen in die des Probengrundmaterials, welches hauptsächlich aus Mineralien besteht. Die Abbildungen 4.33b und 4.33c zeigen, welche Wellenlängen für die Gruppenbildung verantwortlich sind. Die Emissionslinien von Eisen (381,8 nm), Blei (405,8 nm) und Mangan (403,1 nm) zeigen in den positiven Bereich der nullten Hauptkomponente, die Linien von Calcium (393,2 nm und 396,7 nm), Natrium (589 nm) und anderen Mineralien in den negativen Bereich. Dies kann man auch sehr anschaulich an den farbigen Markierungen im Loadingsgraph sehen. Auch diese Auswertungen können die Identifizierung der Glasur, bestehend aus Eisen, Blei und Mangan, bestätigen.

Diese Ergebnisse wurden mit der Publikation „Schnelle berührungslose Materi-

4.2 LIBS als bildgebendes Verfahren

alanalyse mit Lasern - Ein laserspektroskopisches Verfahren im Kontext archäologischer Fragestellungen“ in Blickpunkt Archäologie des Dr. Friedrich Pfeil Verlags veröffentlicht. [AKB15]

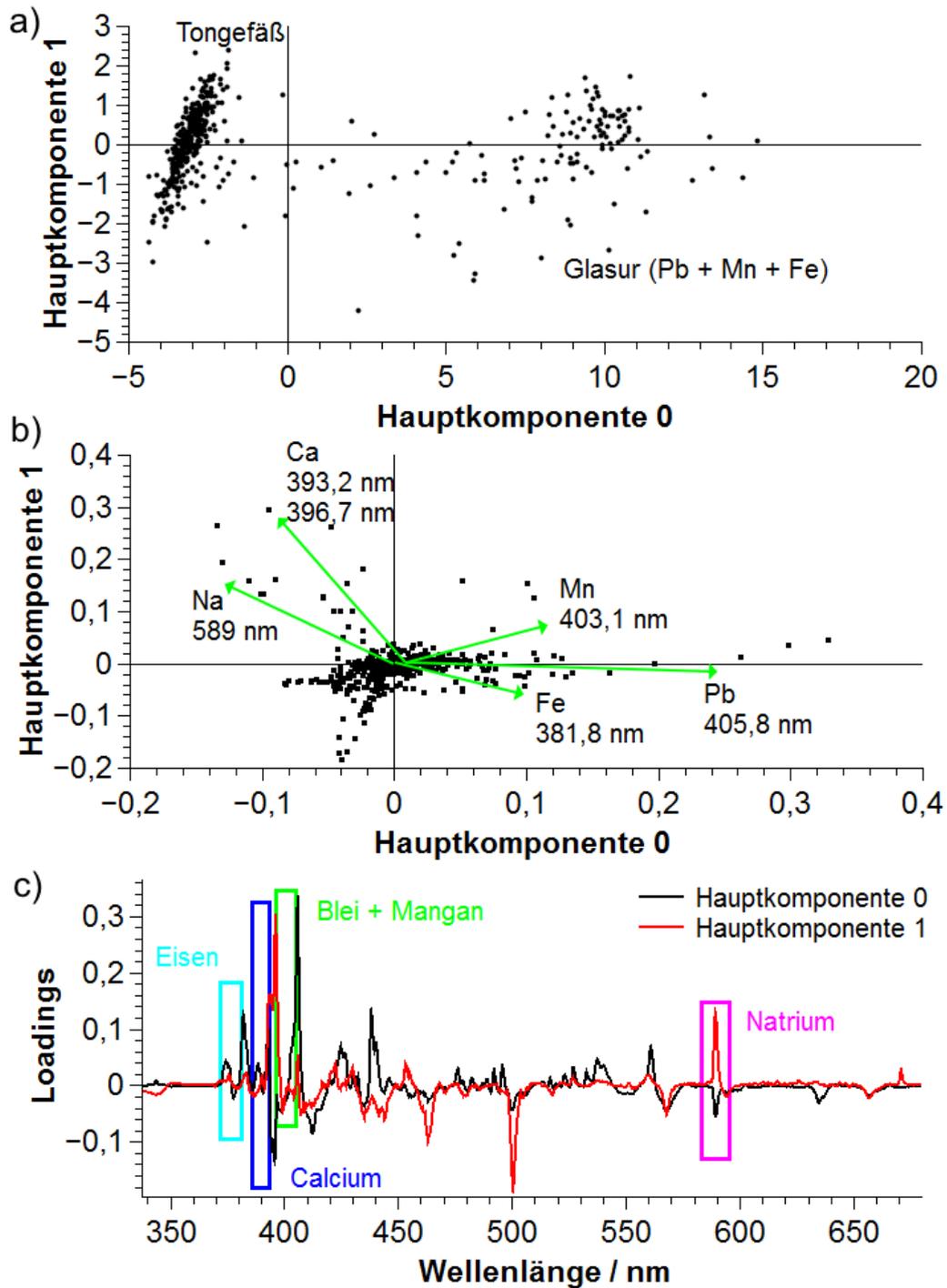


Abb. 4.33: Messergebnisse der PCA vom Bruchstück mit Glasur. (a) Scoreplot. Die Gruppenbildung zeigt den Unterschied zwischen dem Grundmaterial und der Glasur. (b) Loadingsplot. Darstellung der verantwortlichen Wellenlängen. (c) Loadingsgraph. Die Bereiche von Eisen (cyan), Calcium (blau), Blei (grün), Mangan (grün) und Natrium (magenta) sind farbig markiert.

Fundstück 4 (Teller mit Lötstelle)



Abb. 4.34: Foto von „Fund 68“. Die Lötchicht auf der Unterseite zeigt sich in Form eines Kreises. Das gesamte Objekt ist tellerförmig aufgebaut.

Die letzte Probe trägt den internen Fundnamen „Fund 68“ und ähnelt in ihrem Äußeren einem polierten Teller. Er besitzt einen ungefähren Durchmesser von 18 cm. Auf der Unterseite des Tellers erkennt man in Abbildung 4.34 mittig eine helle kreisförmige Stelle, an der etwas befestigt gewesen sein muss. Möglicherweise eine Art Ständer. Zunächst muss also die Frage geklärt werden, aus welchem Grundmaterial das Objekt aufgebaut ist. Dazu werden Einzelmessungen durchgeführt. Anschließend soll erarbeitet werden, mit welchen Mitteln ein möglicher Ständer mit dem Teller verbunden waren. Aus diesem Grund wird neben Einzelmessungen zusätzlich eine flächige Elementanalyse an einer Stelle der sichtbaren Verbindungsschicht durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion In Abbildung 4.35 sieht man ein Emissionsspektrum des Grundmaterials, was die Elemente Kupfer, Zink und ein wenig Zinn nachweisen kann. Leichte Ablagerungen von Calcium sind ebenfalls zu finden und beruhen sehr wahrscheinlich auf der langen Lagerung im Erdreich. Durch die Anwesenheit von Zink handelt es sich in diesem Fall um einer Art Messing mit Zinn-Zusätzen. Von Bronze würde man nur sprechen, wenn kein Zink vorhanden wäre.

Das Emissionsspektrum in Abbildung 4.36 (rote Kurve) zeigt die Hauptbestandteile der Verbindungsschicht. Neben Kupfer kamen auch die Elemente Blei und Zinn vor. Ein Vergleich mit heute üblichem bleihaltigem Lötzinn zeigt, dass sie sich in

4 Ergebnisse

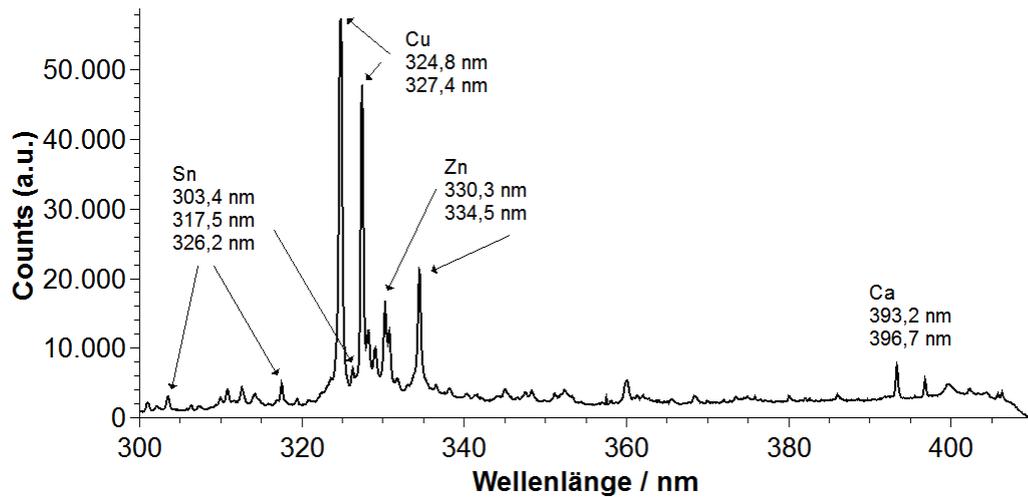


Abb. 4.35: Emissionsspektrum des Grundmaterials von „Fund 68“.

ihrer Zusammensetzung sehr stark ähneln. Dies lässt die Vermutung zu, dass auch die Römer schon über Löttechniken Kenntnisse hatten, welche sich bis heute kaum verändert haben.

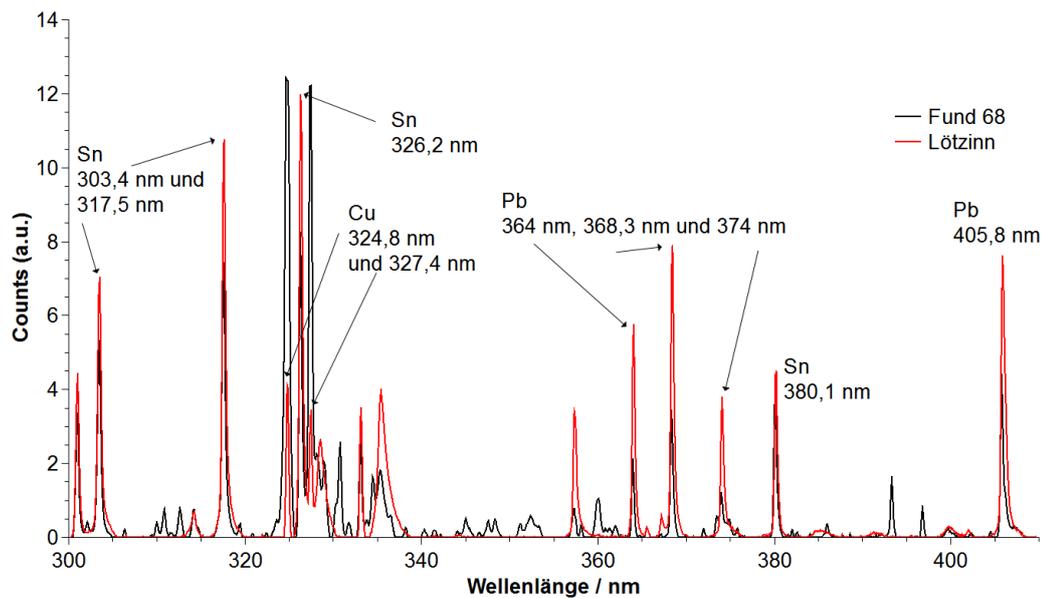


Abb. 4.36: Vergleich der Emissionsspektren von „Lötstelle Fund 68“ und heute üblichem Lötzinn. Es zeigen sich sehr starke Ähnlichkeiten bei den Elementen Blei und Zinn.

Es wurde zusätzlich auch ein Mapping durchgeführt, um die Verteilung innerhalb

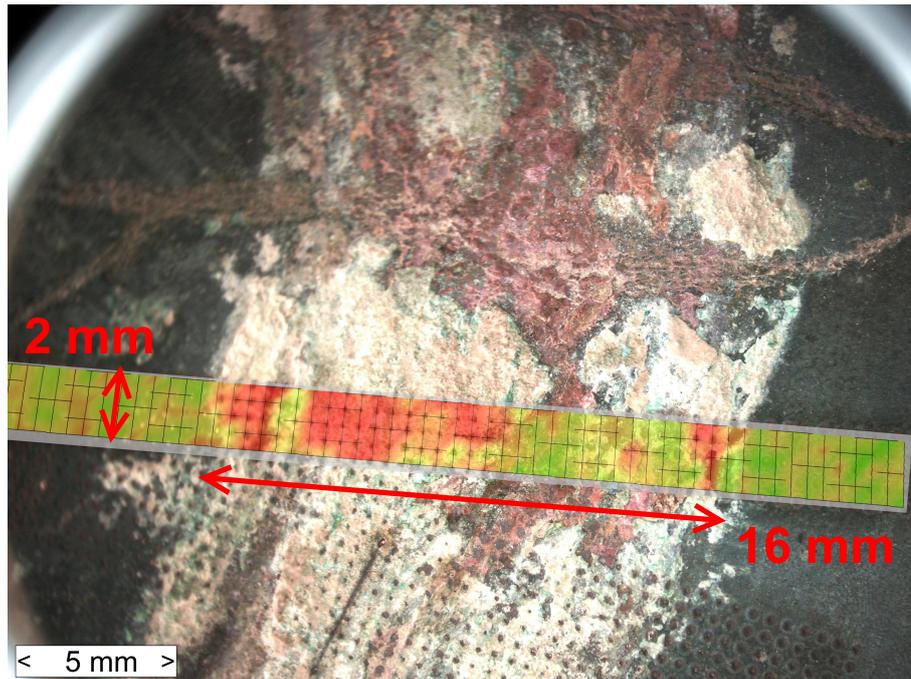


Abb. 4.37: Foto der Lötsticht auf „Fund 68“ mit teiltransparenter Überlagerung eines Mappings, welches das Elementverhältnis der Emissionslinien von Kupfer (521,8 nm) zu Blei (405,8 nm) in Falschfarben (rot = hoher Bleianteil) anzeigt.

des „Lötkreises“ bildgebend darzustellen. Dazu wurden 295 Messpunkte auf einer Fläche von 29 mm x 2 mm mit einer Auflösung von 0,5 mm mit einer Messdauer von rund 6 Minuten aufgenommen. Die kurze Messdauer beruht vor allem darauf, dass es sich um eine sehr ebene Stelle gehandelt hat. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.37 und 4.38 als Überlagerungen dargestellt. Dabei werden Elementverhältnisse in Falschfarben gezeigt, indem die Peakhöhen der Elemente ins Verhältnis zueinander gesetzt werden. In dem einen Fall Kupfer zu Blei und in dem anderen Fall Kupfer zu Zinn. Je höher die Emissionslinie von Blei bzw. Zinn wird, desto mehr wechselt die Farbe von grün zu rot. Mit den flächigen Mapping-Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass sich der hohe Anteil von Blei und Zinn nur auf die Lötstelle beschränkt.

Die nachfolgenden Abbildungen 4.39a bis 4.39c zeigen die Auswertung des Mappings durch eine PCA. Man kann im Scoreplot sehen, dass sich die Spektren ebenfalls wieder in zwei Gruppen einteilen. Zum einen in die Gruppe der Lötstelle und zum anderen in die des Probengrundmaterials, welches aus Kupfer, Zink und Zinn besteht. Die Abbildungen 4.39b und 4.39c zeigen, welche Wellenlängen für die Gruppenbildung verantwortlich sind. Die Emissionslinien von Blei (368,3 nm und 405,8 nm) und

4 Ergebnisse

Zinn (303,4 nm, 317,5 nm, 326,2 nm und 380,1 nm) zeigen in den positiven Bereich der ersten Hauptkomponente, die Linien von Kupfer (324,8 nm und 327,4 nm) und Zink (330,3 nm und 334,5 nm) in den negativen Bereich. Die Linien von Kupfer und Zink zeigen zusätzlich noch in den positiven Bereich der nullten Hauptkomponente. Dies kann man auch sehr anschaulich an den farbigen Markierungen im Loadings-graph sehen. Die Analysen können die Zusammensetzung der Lötstelle aus Blei und Zinn bestätigen.

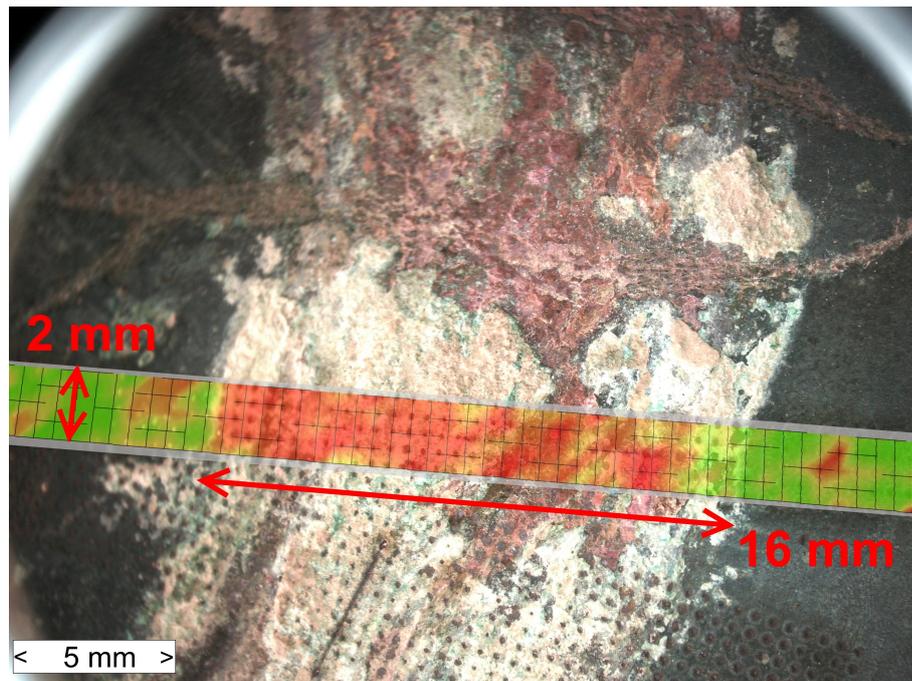


Abb. 4.38: Foto der Löttschicht auf „Fund 68“ mit teiltransparenter Überlagerung eines Mappings, welches das Elementverhältnis der Emissionslinien von Kupfer (521,8 nm) zu Zinn (317,5 nm) in Falschfarben (rot = hoher Zinnanteil) anzeigt.

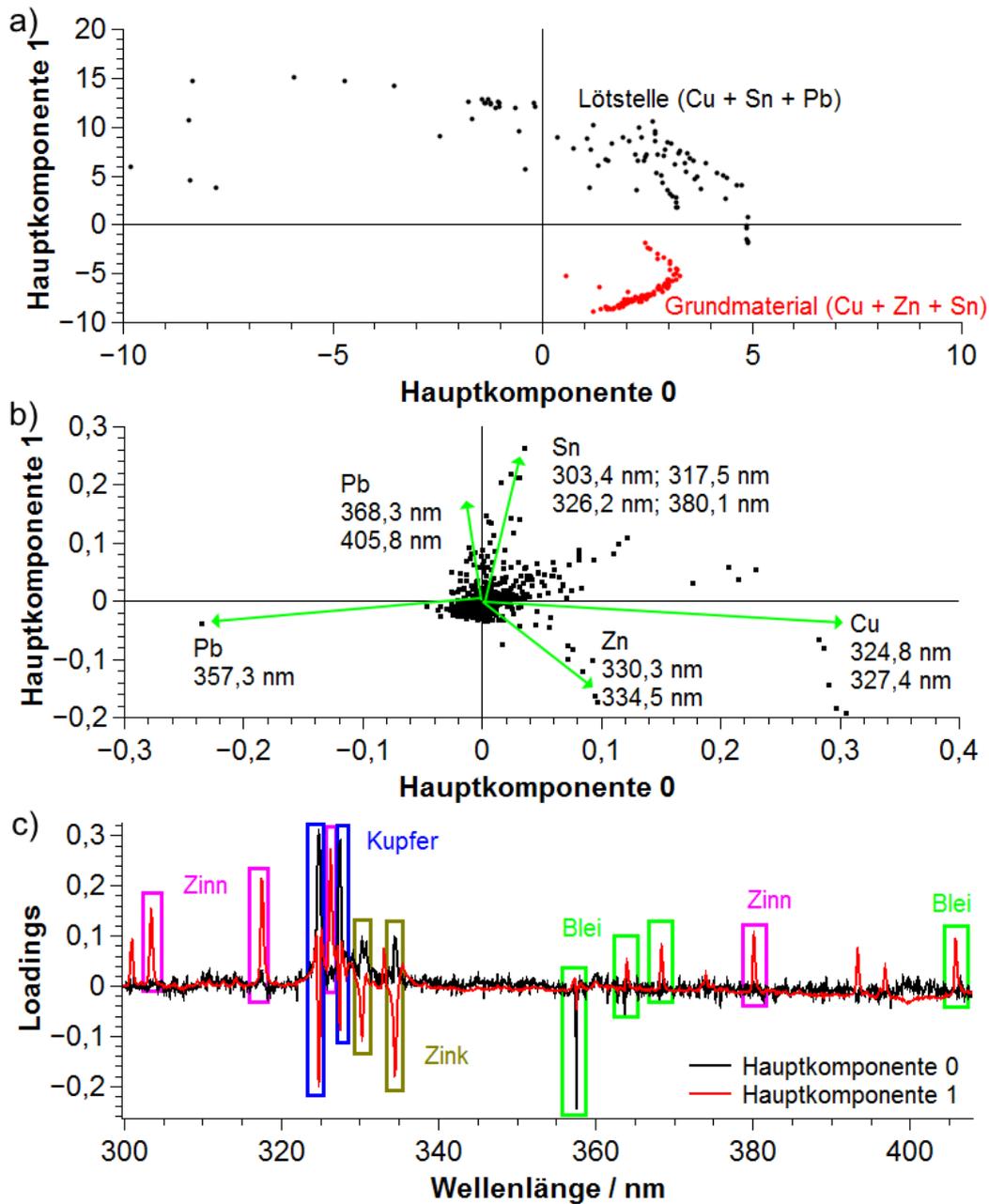


Abb. 4.39: Messergebnisse der PCA von „Fund 68“. (a) Scoreplot. Die Gruppenbildung zeigt den Unterschied zwischen dem Grundmaterial und der Lötstelle. (b) Loadingsplot. Darstellung der verantwortlichen Wellenlängen. (c) Loadingsgraph. Die Bereiche von Kupfer (blau), Blei (grün), Zinn (magenta) und Zink (dunkelgelb) sind farbig markiert.

4.3 Low-Power-Fiber-LIBS

Das verwendete System hat, wie bereits beschrieben, als Strahlungsquelle einen Laser mit einer für LIBS untypischen niedrigen Pulsenergie von weniger als 3 mJ und hoher Pulsrate bis zu 80 Hz. Diese Veränderung zu den bisher üblichen Parametern bietet einige Vor- und Nachteile, auf die im nachfolgenden Abschnitt eingegangen werden soll.

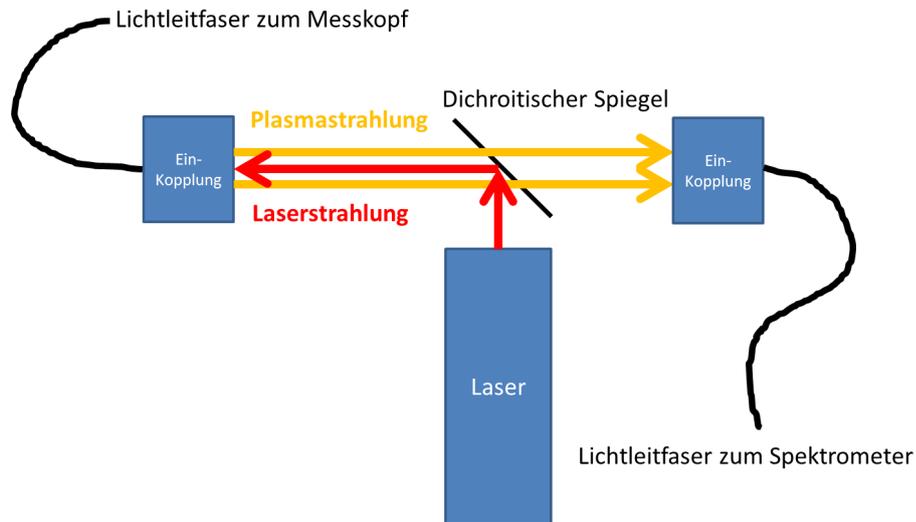


Abb. 4.40: Schematische Darstellung des optischen Systems nach dem Umbau auf Low-Power-Fiber-LIBS.

Zunächst einmal kann der Laser auf eine Wasserkühlung verzichten, was sein Gesamtvolumen stark schrumpfen lässt. Auch Wartungsarbeiten am Kühlsystem sind nicht mehr notwendig. Diese Gewichts- und Volumenreduzierung ermöglicht es, ihn auf leichtem Wege transportieren zu können. Dieser Aspekt ist auch eine wichtige Grundlage zum Aufbau eines mobilen LIBS-Systems. Ein weiterer Vorteil der niedrigen Pulsenergie ist, dass man das ganze System komplett lichtleitfasergestützt aufbauen kann. Dies ist vor allem dann wichtig, wenn man das System transportieren und außerhalb eines Labors Messungen durchführen möchte. Zum einen erhöht sich die Lasersicherheit, da man mit keinem freien Strahl mehr arbeiten muss. Zum anderen steigen aber durch die Einkopplung und den Strahlungstransport innerhalb der Lichtleitfaser auch die Verluste an, was die Intensität der Strahlung auf der Probenoberfläche verringert und damit die Auswahl geeigneter Proben einschränkt. Lichtleitfasern besitzen auf ihren Endflächen Zerstörschwellen von rund 1 GW/cm^2 , die in diesem Fall nicht überschritten werden dürfen. Dafür erlaubt eine Strahlfüh-

rung mit Lichtleitfasern einen sehr flexiblen Einsatz einer Handmesssonde.

Der in dieser Arbeit beschriebene experimentelle Aufbau konnte in ein mobiles und komplett lichtleitfasergestütztes System umgebaut werden. Dazu wurde die Laserstrahlung zunächst in eine Lichtleitfaser mit $400\ \mu\text{m}$ Kerndurchmesser (Laut des Laserherstellers CryLaS die geringstmögliche Größe für den Kerndurchmesser) eingekoppelt. Eine schematische Darstellung des gesamten Aufbaus ist in Abbildung 4.40 zu sehen.

Für eine $400\ \mu\text{m}$ -Lichtleitfaser bietet sich, basierend auf vorher durchgeführten Optiksimulationen, am besten eine Fokussierung mit einer Plankonvexlinse mit 100 mm Brennweite an. Der Faserkern wird damit fast vollständig ausgefüllt. Wichtig ist, dass der Durchmesser der Strahltaile den des Faserkerns nicht überschreitet, da es sonst zur Beschädigung der Faser kommen kann. Der Laser zündet in diesem Fall durch die hohe Intensität ein kleines Plasma auf dem Fasermantel, welcher meist nur aus Kunststoff gefertigt ist. Die Strahlung kann mit minimalem Verlust eingekoppelt werden, wobei trotz der hohen Intensität von über $1\ \text{GW}/\text{cm}^2$ ($E_{Puls} = 3\ \text{mJ}$, $t_{Puls} = 2,4\ \text{ns}$, $w_0 = 186\ \mu\text{m}$) keine Beschädigung der Faserendfläche beobachtet werden kann. Letztendlich muss unbedingt darauf geachtet werden, dass sich möglichst kein Staub auf der Faserendfläche festsetzt. Dieser würde durch die intensive Laserstrahlung und hohe Temperatur verbrannt werden und sich in das Fasermaterial festsetzen, wodurch die Einkopplungsverluste extrem ansteigen.

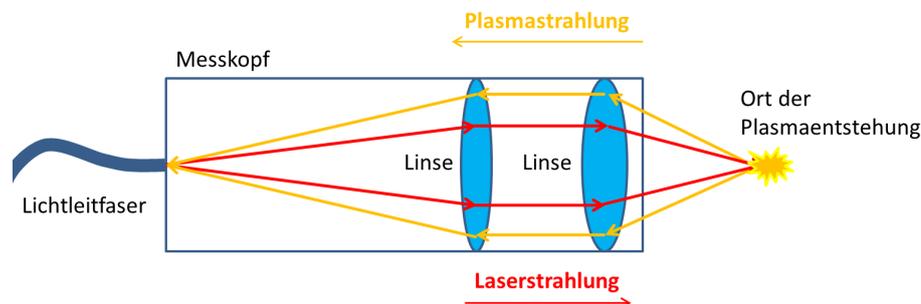


Abb. 4.41: *Prinzipkizze der Handmesssonde des Low-Power-Fiber-LIBS. Sie dient sowohl zur Plasmaerzeugung als auch zur -detektion.*

Auf der anderen Seite der Lichtleitfaser wurde eine Handmesssonde konstruiert, welche die Laserstrahlung auf eine Probenoberfläche fokussiert und die Emissionsspektren der Plasmaflamme aufnehmen soll. Durch die Verwendung von nur zwei optischen Komponenten kann der Aufbau sehr verlustarm und kompakt konzipiert werden. Es werden zwei Linsen eingesetzt, wobei die erste zur Kollimation der aus

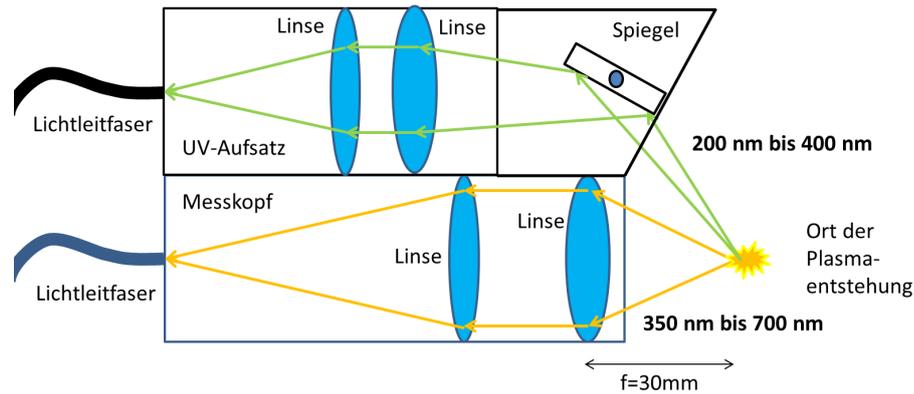


Abb. 4.42: *Prinzipische Skizze des optionalen UV-Aufsatzes der Handmesssonde des Low-Power-Fiber-LIBS. Dieser erlaubt die Vermessung von UV-Wellenlängen bis hinab zu 200 nm.*

der Lichtleitfaser austretenden Laserstrahlung und die zweite zur Fokussierung auf die Probe verwendet wird. Eine Prinzipische Skizze ist in Abbildung 4.41 zu sehen.

Da nach wie vor der dichroitische Spiegel zum Einsatz kommt und aufgrund seiner nicht UV-durchlässigen Beschichtung nur Wellenlängen bis hinunter zu 350 nm transmittieren kann, wurde ein optionaler UV-Aufsatz konzipiert. Dieser kann den Wellenlängenbereich von 200 nm bis 400 nm sicher detektieren und besteht wie der ursprüngliche Ansatz nur aus zwei Quarzlinsen, welche das Plasmaleuchten auffangen und in eine Lichtleitfaser fokussieren. Zusätzlich wird noch ein Spiegel eingesetzt, um das Plasmaleuchten an die korrekte Position zu führen. Die verwendete Lichtleitfaser wird nun direkt an ein zusätzliches UV-Spektrometer Maya2000 Pro von Ocean Optics angeschlossen. Da auf diesem Wege alle verwendeten Komponenten in der Lage sind, Wellenlängen bis ca. 200 nm zu verarbeiten, kann nun auch der zusätzlich gewünschte Wellenlängenbereich sicher detektiert werden. Zur Darstellung der Funktionsweise ist in Abbildung 4.42 eine weitere Prinzipische Skizze zu sehen.

Eine interessante archäologische Anwendung fand das mobile System bei den Untersuchungen von Fundstücken direkt an der Fundstelle. Abbildung 4.43 zeigt ein Foto eines mobilen Messeinsatzes innerhalb der Ausgrabungsstätte des Museums Roemervilla in Bad Neuenahr-Ahrweiler. Die LIBS-Untersuchung ermöglichte eine Charakterisierung des Grundmaterials der Fundstücke innerhalb von wenigen Sekunden und Laserpulsen. Die Ergebnisse einer Untersuchung von gefundenen Münzen sind nachfolgend beschrieben. Auch Bodenproben und Ablagerungen konnten gezielt untersucht werden.



Abb. 4.43: *Privates Foto des mobilen Messeinsatzes innerhalb des Museums Roemervilla in Bad Neuenahr-Ahrweiler. Man kann das Low-Power-Fiber-LIBS-System, das Notebook zur Auswertung/Steuerung und die Handmesssonde erkennen.*

Charakterisierung von Münzen an der Fundstelle

Während der Ausgrabungen der Roemervilla wurden nur wenige, teilweise sehr stark abgenutzte und daher schwer bestimmbar Münzen, entdeckt. Aus archäologischer Sicht ist man vor allem sehr daran interessiert, diese Münzen chronologisch einzuordnen und deren Zusammensetzungen im Laufe der Zeit zu beobachten. Eine schnelle LIBS-Analyse vor Ort kann bereits aufgrund der erhaltenen Elementzusammensetzungen einen Anhaltspunkt zur Bestimmung liefern.

Abbildung 4.44 zeigt fünf von diesen Münzen aus einer Fundstelle in der Nähe des Museums Roemervilla. Es sind sowohl recht gut erhaltene als auch „unleserliche“ Münzen dabei. Zunächst wird sich mit Hilfe einer PCA angeschaut, wie sich die fünf Münzen voneinander unterscheiden. Die Abbildungen 4.45a bis 4.45c zeigen die Auswertung von mehreren Einzelschüssen auf allen Münzen. Die Laserpulse wurden alle mit der Handmesssonde seitlich auf den Münzrand abgegeben, um die wertvollen Prägungen nicht zu verändern oder zu beschädigen.

Ergebnisse und Diskussion Man kann im Scoreplot sehen, dass sich die Spektren in drei Hauptgruppen einteilen. Eine der Hauptgruppen zeigt dabei eine Unterteilung in drei Untergruppen. Für die Bildung der Hauptgruppen ist vor allem das Grundma-

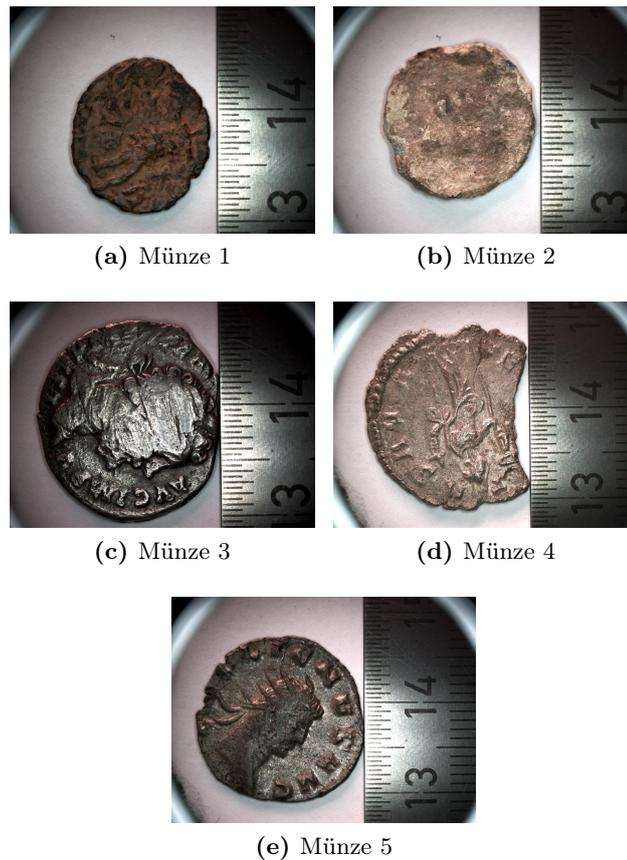


Abb. 4.44: Fotos von verschiedenen Münzen des Museums Roemervilla, welche mit LIBS untersucht werden sollten.

terial verantwortlich. Die Abbildungen 4.45b und 4.45c zeigen, welche Wellenlängen beteiligt sind. Die Emissionslinien von Silber (328,1 nm und 338,3 nm) und Kupfer (324,8 nm und 327,4 nm) zeigen in den negativen Bereich der nullten Hauptkomponente, die stärkste Linie von Blei (405,8 nm) in den positiven Bereich. Die nullte Hauptkomponente trennt also zunächst einmal alles bleihaltige von dem Rest. Bei der ersten Hauptkomponente spielt vor allem das Verhältnis von Kupfer zu Silber eine große Rolle. Dies kann man auch sehr anschaulich an den farbigen Markierungen im Loadingsgraph sehen. Im Scoreplot zeigt die blaue Gruppe also eine Münze aus reinem Blei, wohingegen die anderen Gruppen Münzen auf Kupferbasis darstellen. Die cyan-farbige Münze ist weit im Negativen aufgrund des Verhältnisses von Kupfer zu Silber (kein Silber enthalten), wandert aber aufgrund des enthaltenen Bleis leicht nach rechts ins Positive. Die rote, grüne und schwarze Gruppe zeigen das gleiche

Grundmaterial aus Kupfer und Silber, was typisch für das antike Münznominal „Denar“ war, weisen aber dennoch messbare Unterschiede auf. Auf die Merkmale dieser unterschiedlichen Gruppenbildungen der drei Denare soll daher nachfolgend noch einmal speziell eingegangen werden.

Aufgrund der Prägungen und Materialzusammensetzungen konnten die Archäologen ziemlich genau bestimmen, in welchen chronologischen Rahmen die drei Denare fallen müssen. Der erste Denar besitzt eine Prägung von Septimius Severus (203 n. Chr.), der zweite eine Prägung des gallischen Sonderkaisers Postumus (260 - 261 n. Chr.) und der dritte eine Prägung von Gallienus (ca. 262 - 264 n. Chr.). In Abbildung 4.46 sieht man die Spektren der drei Denare (In Abbildung 4.44 entsprechend Münzen 3, 4 und 5). Wie bereits durch die Hauptkomponentenanalyse vermutet, weisen auch die Spektren Unterschiede auf. Man kann erkennen, dass sich das Mischungsverhältnis von Silber zu Kupfer innerhalb dieser 60 Jahre stark verändert hat. Die älteste Münze aus dem Jahr 203 n. Chr. weist einen sehr hohen Silberanteil auf, während die anderen beiden einen eher niedrigen Anteil besitzen. Im betreffenden Zeitraum fanden viele kostspielige Kriege statt. Die Vermutung liegt nahe, dass sich dadurch der einst aus reinem Silber bestehende Denar zu einer versilberten Kupfermünze wandelte. Dies deutet auch darauf hin, dass die Abnahme des Silbergehaltes ein Zeichen einer steigenden Geldentwertung für diesem Zeitraum war. Auch an der Farbe der Münzen lässt sich bereits erkennen, dass die älteste Münze durch ihren hohen Glanz deutlich wertvoller aussieht wie die anderen beiden.

Zusätzlich wurde noch einmal eine PCA nur an den drei Denaren durchgeführt, welche dieses Ergebnis detaillierter zeigen soll. Die nachfolgenden Abbildungen 4.47a bis 4.47c zeigen die Auswertung von Einzelschüssen auf den Denaren. Man kann im Scoreplot sehen, dass sich die Spektren wie vermutet in drei Gruppen einteilen. Dabei hat vor allem das Verhältnis von Silber zu Kupfer Einfluss darauf. Die Abbildungen 4.47b und 4.47c zeigen, welche Wellenlängen für die Gruppenbildung verantwortlich sind. Die Emissionslinien von Silber (328,1 nm, 338,3 nm und 546,6 nm) zeigen in den positiven Bereich der nullten Hauptkomponente, die Linien von Kupfer (510,5 nm und 515,3 nm) eher in den negativen Bereich. Bei der ersten Hauptkomponente hat nur neben den Kupfer-Linien auch eine Silber-Linie bei 521 nm einen positiven Einfluss. Dies kann man auch sehr anschaulich an den farbigen Markierungen im Loadingsgraph sehen. D.h. im Scoreplot zeigt die schwarze Gruppe eine Münze mit mehr Silber als Kupfer, die grüne Gruppe dagegen eine Münze mit mehr Kupfer als Silber. Die rote Gruppe bildet dabei einen mittleren Wert zwischen den anderen beiden.

Die beiden Spektren in den Abbildungen 4.48 und 4.49 zeigen sowohl die Elemen-

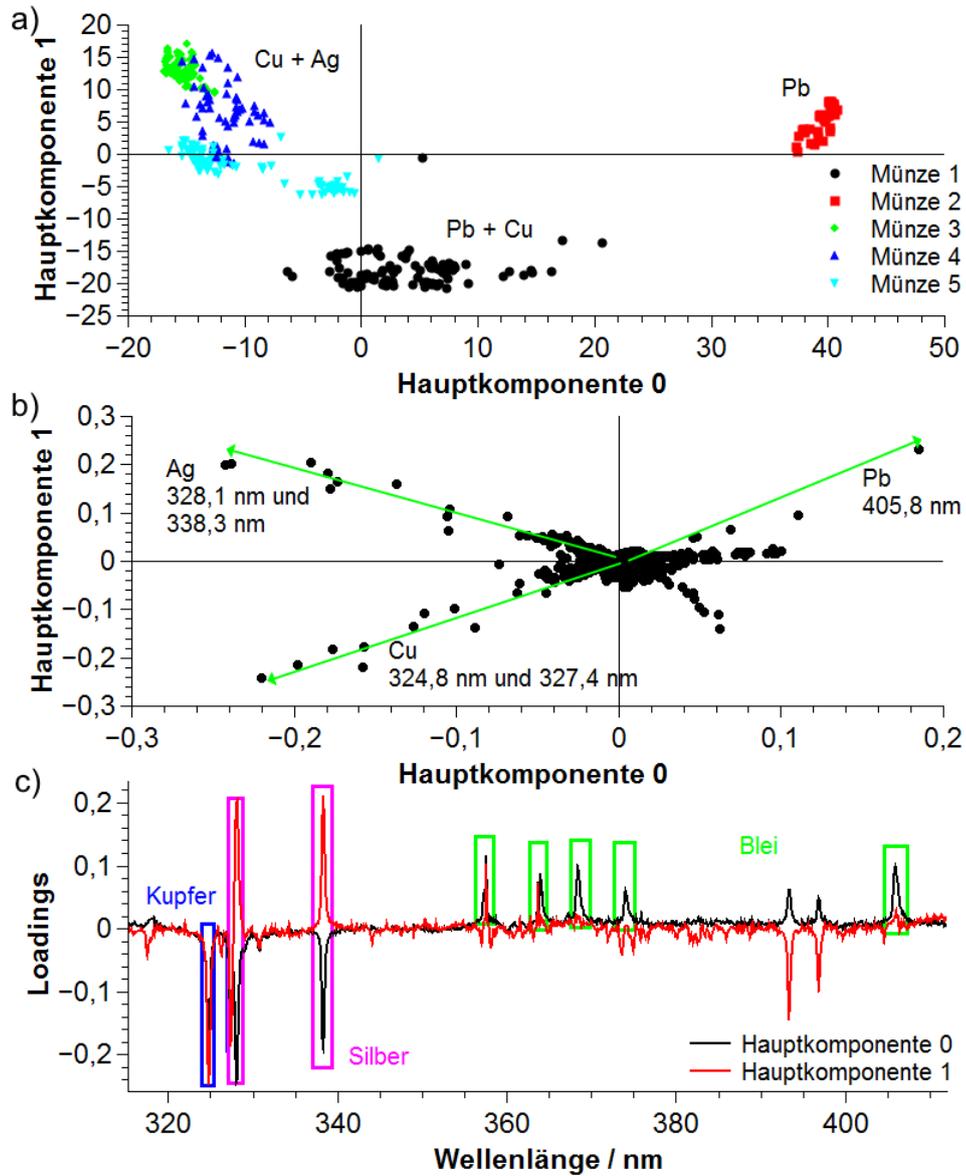


Abb. 4.45: Messergebnisse der PCA von fünf untersuchten römischen Münzen. (a) Scoreplot. Die Gruppenbildung zeigt eine reine Bleimünze (blau), eine Kupfermünze mit Bleibeimischungen (cyan) und drei Münzen mit einer Kupfer-Silber-Mischung (rot, grün und schwarz). (b) Loadingsplot. Darstellung der verantwortlichen Wellenlängen. (c) Loadingsgraph. Die Bereiche von Kupfer (blau), Blei (grün) und Silber (magenta) sind farbig markiert.

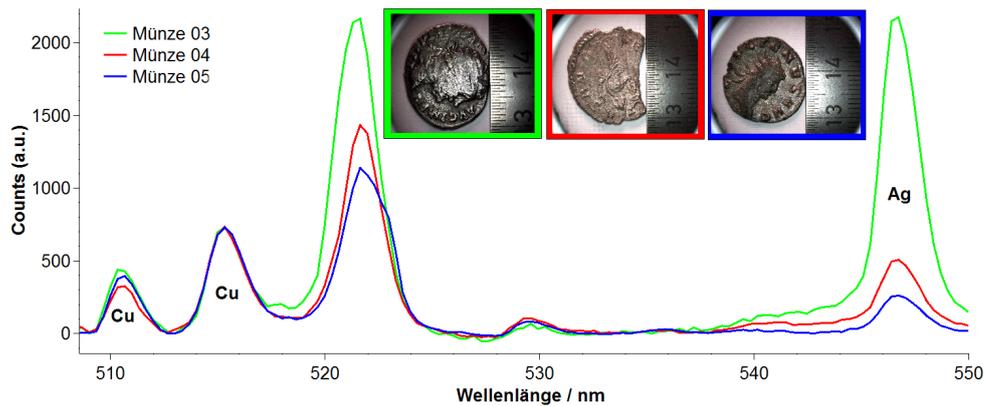


Abb. 4.46: Vergleich von drei Denaren mit gleichem Nennwert. Das Verhältnis von Kupfer und Silber (Materialwert) hat sich aber im Laufe der Zeit verändert. Grün: Denar von Septimius Severus (203 n. Chr.) mit einem hohen Silberanteil. Rot: Denar von Postumus (260-261 n. Chr.). Blau: Denar von Gallienus (262-264 n. Chr.) mit einem im Vergleich niedrigen Silberanteil. [AKB15]

tanalyse von Münze 1 als die von Münze 2. Bei Münze 1 handelt es sich wie bereits erwähnt um eine Kupfermünze, welche mit leichten Spuren von Zinn und Blei versehen ist, da deren Spektrallinien eine sehr niedrige Intensität im Vergleich zu Kupfer haben. Auch die rötliche Farbe deutet auf einen hohen Kupferanteil hin. Auf der Oberfläche konnten Ablagerungen von Mineralien wie Calcium nachgewiesen werden. Diese haben ihren Ursprung in der langen Lagerung innerhalb des Erdreiches. Münze 2 dagegen besteht aus reinem Blei und hat dementsprechend auch ein merkliches Gewicht im Vergleich zu den anderen Münzen, wobei auch die Farbgebung mit weißen Flecken typisch für Blei ist. Auch auf dieser Münze lassen sich Ablagerungen von Calcium nachweisen.

Diese Ergebnisse wurden teilweise mit der Publikation „Schnelle berührungslose Materialanalyse mit Lasern - Ein laserspektroskopisches Verfahren im Kontext archäologischer Fragestellungen“ in Blickpunkt Archäologie des Dr. Friedrich Pfeil Verlags veröffentlicht. [AKB15]

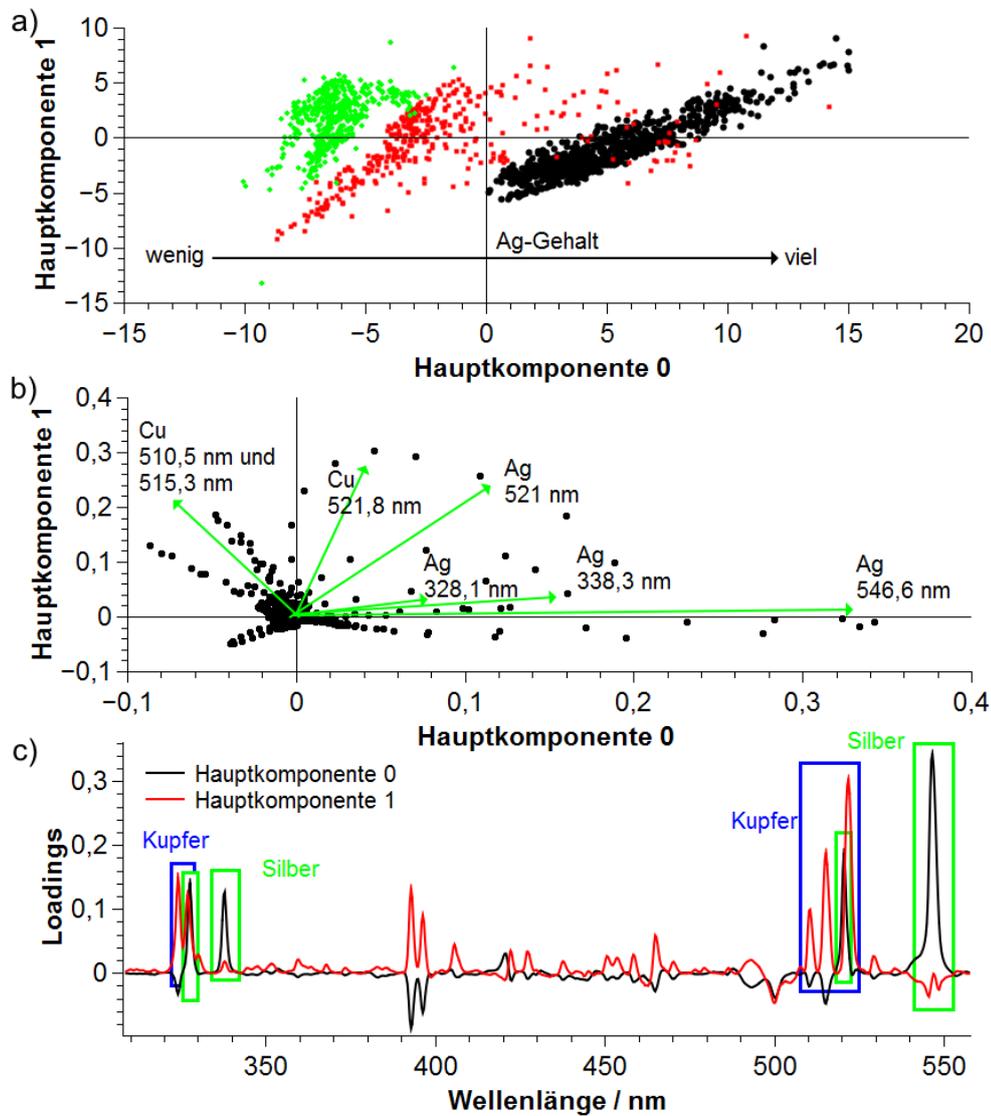


Abb. 4.47: Messergebnisse der PCA von drei Denaren (Münze 3 bis 5). (a) Scores. Die Gruppenbildung zeigt sich hier durch eine Variation des Silbergehaltes. (b) Loadings. Darstellung der verantwortlichen Wellenlängen. (c) Loadingsgraph. Die Bereiche von Kupfer (blau) und Silber (grün) sind farbig markiert.

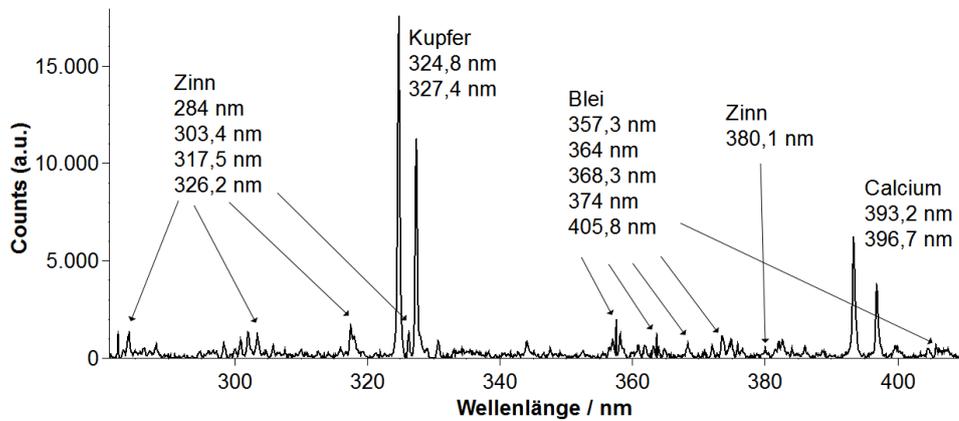


Abb. 4.48: LIBS-Spektrum von Münze 1 aus Abbildung 4.44. Es handelt sich um eine Kupfermünze mit leichten Spuren von Zinn und Blei und Ablagerungen aus Calcium.

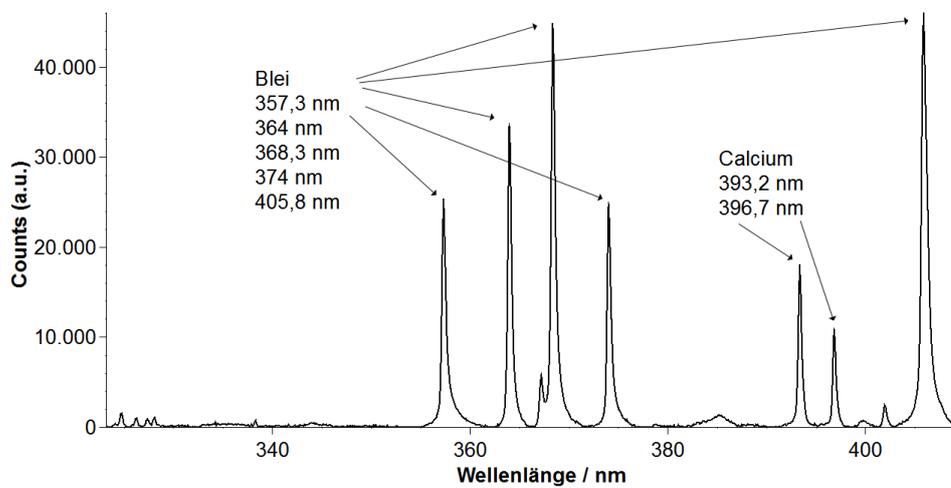


Abb. 4.49: LIBS-Spektrum von Münze 2 aus Abbildung 4.44. Es handelt sich um eine Bleimünze mit Ablagerungen aus Calcium.

5 Diskussion

Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS) ein bildgebendes Verfahren zur topographischen Oberflächencharakterisierung aufzubauen und erste erfolgreiche Messungen durchzuführen. Dabei kommt ein neuartiges Autofokussystem zum Einsatz, welches ohne zusätzliche Hardware zur Abstandsmessung arbeitet. Es wertet stattdessen die Gesamtintensität der Plasmastrahlung direkt aus den gemessenen Emissionsspektren aus und findet dadurch den optimalen Fokusabstand.

Schaut man sich alternative Oberflächenanalyseverfahren wie EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie), XRF (Röntgenfluoreszenzanalyse) und LA-ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) an, so bietet jedes für sich sowohl Vor- als auch Nachteile. EDX eignet sich gut zur Erstellung von chemischen Landkarten. Es muss aber in den meisten Fällen eine Probenentnahme stattfinden, die Analyse findet im Vakuum statt und die Probe muss leitfähig sein bzw. durch Bedampfen leitfähig gemacht werden. XRF ist im Bezug auf Multielementanalyse LIBS sehr ähnlich, hat aber Probleme beim Nachweis von Elementen, die leichter als Natrium sind. LA-ICP-MS ist hochsensitiv, benötigt aber viel technischen Aufwand und dringend eine Laborumgebung. Im Hinblick auf diese Aspekte bietet es sich an, LIBS ebenfalls als bildgebendes Verfahren zu etablieren und die Entwicklungen in diesem Bereich voran zu treiben. [GMA07]

Grundlage des sogenannten Element-Mappings bildet dabei die gezeigte neuartige Fokussiermethode, welche ausschließlich auf der Plasmaintensitätsmessung beruht. Es werden keine zusätzlichen Abstandssensoren oder Anbauteile mehr benötigt, sondern lediglich ein Translationstisch zur Bewegung der Probe und die bei LIBS sowieso vorhandenen Emissionsspektren. Durch Softwarealgorithmen kann das System den optimalen Abstand zwischen Probenoberfläche und Fokussierlinse innerhalb von wenigen Sekunden finden.

Die erzeugten Element-Mappings erlauben es dem Benutzer, an einem dreidimensionalen Abbild der Probenstruktur am Computer gezielt Punkte von Interesse auf seine Elementzusammensetzung zu untersuchen. Vor allem bei Materialübergängen,

Einschlüssen, Verschmutzungen und dergleichen bietet diese Art der bildgebenden Darstellung einen enormen Vorteil gegenüber der regulären Auswertung von Emissionsspektren. Diese Vorteile beziehen sich vor allem auf die Geschwindigkeit als auch auf die Ergebnisinterpretation. Denn eine grafische Aufarbeitung von Elementkonzentrationen und -verteilungen bieten in der Regel einen deutlichen Mehrwert gegenüber rohen Messdaten. Auch im Bereich der Mikroskopie geht der Trend hin zu dreidimensionalen Oberflächenvermessungen, speziell bei Laser-Scanning-Mikroskopen. Das vorgestellte LIBS-System bietet zwar nicht die hohen Auflösungen wie ein Laser-Scanning-Mikroskop, kann aber prinzipiell solch eine Oberflächenvermessung mit Informationen der Elementzusammensetzung verbinden und bietet dadurch einen Mehrwert, wenn es nicht nur auf die rein optische Betrachtung einer Oberfläche ankommt. Durch den Einsatz von multivariaten Auswertemethoden, wie beispielsweise die PCA, kann man das Element-Mapping nicht nur auf die Konzentration eines Elements beschränken, sondern sich simultan die Verteilung mehrerer Elemente/Materialien anzeigen lassen.

Durch die vorgestellte neuartige Fokussiermethode, welche vollautomatisch arbeitet und keine Benutzereingriffe erfordert, konnte auch die Reproduzierbarkeit von LIBS-Experimenten deutlich verbessert werden. Vor allem bei der Beobachtung von Intensitätsverhältnissen zweier Emissionslinien konnte im Vergleich zu herkömmlichen Messungen durch den Einsatz des neuen Autofokus die Standardabweichung um einen Faktor 35 verringert werden. Dabei profitiert das System von der Kolinearität der Ausbreitungsrichtung des Lasers und der Beobachtungsrichtung des Plasmas zur Erkennung der Fokusposition. Durch die direkte Berechnung der optimalen Position aus den Emissionsspektren kann es nicht zu einem Ausrichtungsfehler oder zu Vignettierung führen, wie es bei vielen Abstandssensoren der Fall gewesen wäre. Daher sind auch Messungen innerhalb von Vertiefungen oder an Proben mit scharfen Kanten von mehreren Millimetern Höhe möglich. Streuende oder absorbierende Oberflächen können den Fokussierprozess selbst ebenfalls nicht negativ beeinflussen, da dieser die Informationen nur aus der Plasmaflamme erhält. Einzige Voraussetzung für die Fokussierung ist die erfolgreiche Zündung eines Plasmas und die Aufnahme von Emissionsspektren. Die Methode eignet sich am besten, wenn neben einem im Infrarot emittierenden Pulslaser mit niedriger Pulsenergie und hoher Pulsfrequenz eine kurze Rayleigh-Länge verwendet wird. Diese kann durch eine kurze Brennweite der Fokussierlinse erreicht werden, was dann auch eine höhere Intensität auf der Probenoberfläche zur Folge hat. Die Rayleigh-Länge beeinflusst neben der Auflösung des Translationstisches zum größten Teil die mögliche minimale Auflösung der

Höheninformationen.

Grundsätzlich könnte diese Methode auch in konventionelle LIBS-Systeme integriert werden, welche mit höherer Pulsenergie und niedrigeren Pulsraten arbeiten. Allerdings wird zum einen die Messdauer ansteigen, da die benötigte Zeit für das Aussenden von genügend Pulsen deutlich höher ist. Zum anderen wird die Auflösung der Höheninformationen sinken, da über einen größeren Bereich in Laserausbreitungsrichtung Plasmen auf der Probe gezündet werden können und dadurch die Identifizierung eines Intensitätsmaximums erschwert wird. Daher müsste die Rayleigh-Länge entsprechend stark verringert werden, um weiterhin gleichbleibend gute Ergebnisse zu erhalten. Ähnliche Maßnahmen müssten auch ergriffen werden, wenn man Laser im Sichtbaren oder Ultravioletten verwendet. Durch die Reduzierung der Wellenlänge bei sonst gleichen Parametern steigt die Rayleigh-Länge nämlich ebenfalls an. Aus diesen Gründen wird für eine optimale Vermessung ein Infrarotlaser mit niedriger Pulsenergie und hoher Pulsrate empfohlen. [BKA14]

Als Strahlungsquelle wurde in dieser Arbeit ein kompakter passiv gütegeschalteter Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm der Firma CryLaS mit 3,2 mJ maximaler Pulsenergie, einer Pulsdauer von 2,4 ns und Pulsfrequenzen bis 80 Hz gewählt. Der beschriebene Strahlengang kann aufgrund der Beschichtung des dichroitischen Spiegels nur Wellenlängen bis hinunter zu 350 nm analysieren, da diese Beschichtung nicht UV-durchlässig ist. Zukünftige weiterführende Arbeiten könnten sich beispielsweise damit beschäftigen, diesem Umstand durch mögliche neue Beschichtungen zu erweitern. Zum Zeitpunkt der Verfassung dieser Arbeit konnte noch von keinem angefragten Hersteller eine passende Beschichtung (Reflektiert bei 1064 nm und transmittiert <700 nm bis ins UV) durchgeführt werden.

In den in dieser Arbeit gezeigten Experimenten resultierte ein typischer Fokussierprozess auf einer Metalloberfläche in einer Ablationstiefe von wenigen Mikrometern. Daher ist er nicht für Materialdicken unterhalb dieser Region geeignet. So kann mit dieser Methode beispielsweise nicht auf Schichten mit Dicken im Nanometerbereich fokussiert werden, da diese nahezu sofort vollständig abgetragen würden. Eine reine Analyse ohne Nachfokussierung, sowohl punktuell als auch flächig, ist dennoch mit LIBS möglich. Dazu wird zunächst auf eine Testprobe fokussiert und die eigentliche Probe anschließend mit der gefundenen Fokushöhe vermessen. Bei nicht-homogenen Proben mit komplizierter Matrix können diese Probleme ebenfalls auftreten. Wenn es speziell um Tiefenprofile von Schichtsystemen geht, sollten sich diese mindestens im Mikrometerbereich bewegen. Dann kann der Autofokus entsprechende Profile erzeugen.

Die Auflösung des Fokussierprozesses richtet sich hauptsächlich nach der Rayleigh-Länge der Laserstrahlung nach der Fokussierlinse. Je kleiner diese wird, desto höher wird die Auflösung der Fokussierung. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Fokussierlinsen mit 10 und 20 mm Brennweite liegen die Rayleigh-Längen bei 110 bzw. 440 μm . Experimente an einer schiefen Ebene resultierten in Abweichungen von der Ideallinie von $\pm 48 \mu\text{m}$ bzw. $\pm 144 \mu\text{m}$ und liegen damit innerhalb der genannten Rayleigh-Längen. Eine Verkleinerung der Rayleigh-Länge wäre durch die Auswahl anderer Komponenten denkbar, erfordert aber deutlich mehr Aufwand im Bereich des optischen Aufbaus. In dem hier beschriebene Szenario besteht bei kleineren Brennweiten als der verwendeten Linse mit 10 mm die Gefahr, die Linse durch Berührungen mit der Oberfläche oder durch Ablagerungen der verdampften Materialien zu beschädigen.

Die laterale Auflösung von rund 100-200 μm wird hauptsächlich vom Durchmesser des Laserspots auf der Probenoberfläche und den damit erzeugten Ablationskraterdurchmessern beeinflusst. Denn diese sollten sich für eine erfolgreiche Messung nicht überlagern. Im Vergleich zu regulären LIBS-Messungen mit wenigen Pulsen kann es bei dieser Methode insgesamt zu größeren Kraterdurchmessern kommen, da eine große Anzahl an Laserpulsen auf die Probenoberfläche geschickt werden. Durch Mikroskopaufnahmen konnte ein typischer Durchmesser von ungefähr 200 μm nachgewiesen werden. Da der Strahl ein Gaußprofil und damit die höchste Intensität in der Mitte hat, ähnelt der Abtrag auch eher einem Kegel als einem Zylinder. Dafür wäre ein Flat-Top-Profil notwendig, welches im Bereich der Mikromaterialbearbeitung gern eingesetzt wird. Eine Verkleinerung des Laserspots zur Vergrößerung der Ortsauflösung bei sonst unveränderten Parametern ist mit größerem optischen Aufwand technisch möglich, würde aber auch das abzutragende Volumen und die Größe des Plasmas verringern und damit die Strahlungsemission des Plasmas weniger intensiv machen. Dies kann dazu führen, dass die Spektrometer nicht mehr genügend Strahlung zur Auswertung erhalten, was das Signal-Rausch-Verhältnis erhöhen wird. Ein Wechsel auf kostspieligere empfindlichere Detektoren scheint dann unvermeidlich.

Für die Näherungen bei der Berechnung des Abtrags wird, wie bereits erwähnt, von einem kegelförmigen Volumen ausgegangen. Er liegt pro Fokussiervorgang auf einer Kupferoberfläche aufgrund der gezeigten Messungen gemittelt bei 1,25 μm . Es wurden bei diesem Experiment pro Vorgang ungefähr 50 Pulse abgegeben. Sowohl die abgetragene Masse als auch die Tiefe der abgetragenen kegelförmigen Volumina verhalten sich nahezu gaußförmig. Dies resultiert in einer über alle Pulse gemittelten Tiefe von 25-30 nm. Im idealen Fokus kann die Tiefe des abgetragenen Kegelvolumens

auf 200 nm ansteigen. Zurückgerechnet ergibt das bei einem Fleckdurchmesser von $200\ \mu\text{m}$ einen angenäherten Masseabtrag im idealen Fokus von maximal 20 ng und liegt damit im erwarteten Bereich (siehe Kapitel über LIBS).

Die Messdauer ist bei den gezeigten Experimenten noch recht hoch und kann bei größeren Messbereichen durchaus auch 90 Minuten und mehr betragen. Dies liegt vor allem daran, dass die Kommunikation mit dem Translationstisch seriell abläuft und dadurch eine sehr niedrige Bandbreite besitzt. Es kann nicht gleichzeitig eine Soll-Position vorgegeben und die aktuelle Ist-Position ausgelesen werden, sodass ein Fokussiervorgang recht lange dauert. Ebenso müssen alle drei Achsen nacheinander abgefragt werden. Unter der Voraussetzung eines schnelleren Translationstisches könnte auch das gezeigte Verfahren davon profitieren. Hinzu kommt, dass bei sehr stark strukturierten Proben häufiger nachfokussiert werden muss, was ebenso die Messdauer ansteigen lässt. Bei Schritten im Höhenprofil von mehreren Millimetern dauert die Neufokussierung natürlich auch länger, als wenn es sich nur um wenige hundert Mikrometer handelt. Im Durchschnitt aller gemessenen und hier gezeigten Proben gesehen, lassen sich pro Minute 16 Messpunkte abdecken.

Im Bereich der archäologischen Fundstücke konnten viele Fragestellungen durch das bildgebende LIBS-Verfahren beantwortet werden. Neben der Analyse des Grundmaterials konnten in den gezeigten Ergebnissen auch Übergänge, Glasuren und Löt-schichten erfolgreich erkannt und bestimmt werden. Auch eine schnelle Untersuchung der Materialzusammensetzung von Münzfunden konnte durchgeführt werden. Als Ausblick wird angestrebt, eine Art Datenbank mit LIBS-Messdaten von Münzen aufzubauen, und am Fundort direkt darauf zugreifen zu können. Zum Aufbau der Datenbank sollen vor allem gut erhaltene und aufgrund ihrer Prägung chronologisch bestimmte Münzen verwendet werden. Dies sollte es dann anschließend erlauben, Messungen von schlecht erhaltenen Münzen ohne Prägung mit den bereits bekannten zu vergleichen und eine schnelle Zuordnung stattfinden zu lassen.

Insgesamt gesehen erfreuten sich die gewonnenen Erkenntnisse bei den Archäologen großer Beachtung und dienten unter anderem dazu, die Fundstücke chronologisch besser einordnen und auf eine mögliche Konservierung vorbereiten zu können, deren Erfolg maßgeblich von den enthaltenen Elementen abhängig ist.

Weiter wurde ein Low-Power-Fiber-LIBS-Aufbau entwickelt, bei dem sowohl die Laser- als auch die Plasmastrahlung vollständig über Lichtleitfasern transportiert werden konnte. Dies erhöht zum einen die Lasersicherheit, da es keinen freien Strahl mehr gibt, und zum anderen ermöglicht dies die Verwendung einer kompakten Handmesssonde für Vermessungen außerhalb des Labors. Durch die Einkopplung und den

Transport der Laserstrahlung in eine Lichtleitfaser kommt es zwangsläufig zu Verlusten. Zusätzlich ist die maximale Pulsenergie des Lasers aufgrund von Zerstörschwellen der Faserendflächen eingeschränkt. Dies resultiert in geringeren Intensitäten auf den Probenoberflächen und einer Einschränkung der geeigneten Auswahl von Proben auf Metalle und Gesteine. Gläser, Kunststoffe u.a. Proben konnten mit dem mobilen System nicht untersucht werden. Erfolgreiche Feldmessungen konnten innerhalb einer archäologischen Fundstelle durchgeführt werden. Dabei wurden Bodenproben, Ablagerungen und Fundstücke untersucht. Die Ergebnisse von Münzcharakterisierungen sind ebenfalls in dieser Arbeit beschrieben.

Ein zusätzlicher UV-Detektions-Aufsatz, welcher an der Handmesssonde befestigt wird, konnte den UV-Anteil des Plasmaleuchtens zwischen 200 nm und 350 nm über eine Optik und eine Lichtleitfaser ohne Umwege direkt zu einem UV-Spektrometer leiten, wo dann die spektrale Elementauswertung erfolgte. Erste Versuche an einer Handmesssonde zeigten positive Ergebnisse.

In zukünftigen Arbeiten könnte man das vorgestellte bildgebende LIBS-Verfahren mit weiteren spektroskopischen Oberflächenanalysemethoden kombinieren. Beispielsweise könnte die Kombination von laserinduzierter Plasma- und Raman-Spektroskopie sich gegenseitig gut ergänzen. Die Idee der Kombination von beiden Messmethoden wurde von Hoehse et. al vorgestellt. [HMF⁺09] Raman könnte dabei Analysen von organischen Stoffen übernehmen, welche mit LIBS nicht sehr aussagekräftig sind. So könnte man mit einer Vermessung simultan sowohl LIBS- als auch Raman-Signale bildgebend dokumentieren und an topographischen Modellen am Computer analysieren und darstellen.

Zusätzlich sollte die Kooperation im Bereich der Archäologie noch weiter ausgebaut und weitere Proben vermessen werden. Auch ist es denkbar, das System auf weitere Fragestellungen im Bereich LIBS auszuweiten, beispielsweise zur Untersuchung von Moleküllinien.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine neuartige Fokussiermethode vorgestellt, welche als Grundlage für ein bildgebendes Verfahren zur Elementanalyse von topographischen Oberflächen mit laserinduzierter Plasmaspektroskopie (LIBS) dient.

LIBS hat gegenüber alternativen Oberflächenanalyseverfahren wie EDX, XRF oder Massenspektrometrie den Vorteil, dass man sehr viele Proben in kurzer Zeit vermessen kann, weil weder eine Probenvorbereitung noch ein Vakuum notwendig sind. Ebenso ist es bei bekannten Emissionsspektren möglich, alle Elemente des Periodensystems nachzuweisen. Dafür sind sowohl die Empfindlichkeit als auch die Ortsauflösung geringer als beispielsweise bei EDX, XPS oder Massenspektrometrie. Durch den dynamischen Plasmaprozess und mögliche Defokussierungen kommt es bei LIBS-Messungen zu unerwünschten relativen Standardabweichungen der Messergebnisse bis zu 10 %, welche die Reproduzierbarkeit negativ beeinflussen. Um diese vorhandene Streuung bei den Messungen zu reduzieren, muss eine Messung im optimalen Fokusabstand gewährleistet werden, was eine Art Autofokussierung voraussetzt. Der in dieser Arbeit entwickelte Fokussierprozess konnte die Standardabweichung bis zu einem Faktor 35 verbessern.

Das neuartige Autofokussystem kommt ohne zusätzliche Hardware zur Abstandsmessung aus und wertet stattdessen die Gesamtintensität der Plasmastrahlung direkt aus den gemessenen Emissionsspektren vollautomatisiert aus. Im Intensitätsmaximum der Messwerte lässt sich der optimale Fokusabstand finden. Eine Regelschleife sorgt für die Anpassung des Abstands zwischen Fokussierlinse und Probenoberfläche. Dabei zeigt der entwickelte Autofokus nicht die negativen Eigenschaften, welche mit herkömmlichen Fokussiermethoden wie Lasertriangulation, Interferometrie oder Kamerasystem auftreten können, wie beispielsweise Sättigung oder Vignettierung.

Dieser Autofokus bildet die Grundlage zur Erzeugung von chemischen Elementlandkarten (Element-Mapping) topographischer Strukturen und kann durch die erhaltenen Höheninformationen und die zugehörigen Emissionsspektren ein dreidimensionales Abbild der Probenstruktur inklusive der Elementzusammensetzung erzeugen. Dies erlaubt die gezielte bildgebende Analyse von Materialübergängen, Ein-

schließen, Inhomogenitäten und Verschmutzungen auf Probenoberflächen. Durch die intuitive dreidimensionale Darstellung erlaubt es schnellere Analysen als bei herkömmlichen LIBS-Messungen.

Die Auflösung der Fokussierung liegt im Bereich der vorhandenen Rayleigh-Länge nach der Fokussierlinse. In dieser Arbeit kamen Linsen zum Einsatz, welche in Rayleigh-Längen von 110 und 440 μm resultierten. Die Ortsauflösung ist abhängig von der Größe des Laserflecks auf der Probenoberfläche und liegt im Bereich um die 200 μm . Der Abtrag pro Puls liegt zwischen 10 und 100 ng pro Laserpuls und einer Messtiefe von rund 30-50 nm. Ein kompletter Fokussiervorgang mit 50 Pulsen trägt ungefähr 1 μm der Probenoberfläche ab. Eine Nachfokussierung entsprechend weniger. Die Messdauer richtet sich nach der Geschwindigkeit des Translationstisches, der Größe des Messbereichs und der Topographie der Probenoberfläche. Die hier gezeigten Ergebnisse weisen im Mittel eine Messgeschwindigkeit von 16 Punkten pro Minute auf.

Die Auswertung der Messergebnisse kann durch den Einsatz von multivariaten Auswertemethoden beschleunigt werden. Durch die beschriebene Hauptkomponentenanalyse kann sowohl eine Datenreduzierung ohne nennenswerten Informationsverlust als auch eine Multielementanalyse stattfinden. Durch sie ist man in der Lage, sich im erzeugten dreidimensionalen Probenabbild mehrere Elemente bzw. Materialien simultan bildgebend anzeigen lassen, was einen schnelleren Überblick der Messergebnisse zur Folge hat.

Das Messverfahren konnte metallhaltige, geologische und organische Proben sicher vermessen. Dabei stellten auch kleine Bohrungen, stark ausgeprägte Oberflächenstrukturen und Einschlüsse keine Probleme dar. Die Anwendung des Verfahrens auf archäologische Fundstücke konnte viele Fragestellungen beantworten und brachte interessante Erkenntnisse zu Tage. Es wurden Grundmaterialien, Materialübergänge, Glasuren und Lötsschichten gezielt analysiert und charakterisiert. Die gewonnenen Erkenntnisse flossen sowohl in den Prozess zur chronologischen Einteilung als auch in den der Konservierung mit ein. Ein optional möglicher Umbau des verwendeten System in ein Low-Power-Fiber-LIBS-System mit hohen Pulsraten bis 80 Hz und niedrigen Pulsenergien unter 3 mJ ermöglichte schnelle und erfolgreiche LIBS-Messungen an Metall- und Gesteinsproben außerhalb des Labors. Es wurde ein mobiles und vollständig lichtleitfasergeführtes System mit einer Handmesssonde gezeigt. Dieses konnte im Rahmen von Tests an Bodenproben, Ablagerungen und Fundstücken an einer archäologischen Fundstelle hilfreiche Ergebnisse innerhalb kürzester Zeit liefern und damit wichtige Fragen zur Probencharakterisierung vor Ort beantworten.

Literaturverzeichnis

- [AKB12] ANKERHOLD, Georg ; KOHNS, Peter ; BERESKO, Christian: Berührungsfreie Elementanalyse mit Lasern - Ein laserspektroskopisches Verfahren mit einem breiten Anwendungsspektrum. In: *Wiley-VCH Verlag, GIT Labor-Fachzeitschrift* 8 (2012), S. 654–656
- [AKB15] ANKERHOLD, Georg ; KOHNS, Peter ; BERESKO, Christian: Schnelle berührungsfreie Materialanalyse mit Lasern – Ein laserspektroskopisches Verfahren im Kontext archäologischer Fragestellungen. In: *Blickpunkt Archäologie, Deutscher Verband für Archäologie, Verlag Dr. Friedrich Pfeil* 01 (2015), S. 72–77
- [Ang01] ANGLOS, Demetrios: Laser-induced break-down spectroscopy in art and archaeology. In: *Analysis* 25 (2001), S. 26
- [Ass14] ASSELBORN, Vitali: *Einfluss des Umgebungsdrucks auf atomare Parameter und die Bildung von Molekülen in der laserinduzierten Plasmaspektroskopie*, HS Koblenz - RheinAhrCampus Remagen, Bachelorthesis, 2014
- [BDKA14] BERESKO, C. ; DIETZ, T. ; KOHNS, P. ; ANKERHOLD, G.: Fast Material Analysis with Lasers - New Possibilities by 3D-LIBS and Raman Spectroscopy. In: *tm - Technisches Messen, De Gruyter* DOI: 10.1515/teme-2014-1049 (2014), 11
- [Ber11] BERESKO, Christian: *Entwicklung eines LabVIEW-basierten und mikrocontrollergestützten Spektroskopiesystems zur Online-Prozesskontrolle*, HS Koblenz - RheinAhrCampus Remagen, Masterthesis, 2011
- [BHNS06] BALZER, H. ; HOEHNE, M. ; NOLL, R. ; STURM, V.: New Approach To Online Monitoring Of The Al Depth Profile Of The Hot-Dip Galvanised Sheet Steel Using LIBS. In: *Anal. Bioanal. Chem.* 385 (2006), S. 225–233

- [BKA14] BERESKO, C. ; KOHNS, P. ; ANKERHOLD, G.: Surface Element-Mapping of Three-Dimensional Structures by LIBS. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Elsevier 99 (2014), 09, S. 20–27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.06.004>. – DOI 10.1016/j.sab.2014.06.004
- [Boh07] BOHLING, Christian: *Hochleistungs-Faserverstärker und deren Anwendung in der Laserspektroskopie*, Technische Universität Clausthal, Diss., 2007
- [Bry04] BRYSCH, Adriane T.: *Laser-Emissionsspektrometrie für die Partikelanalyse von Prozessgasen bei der Roheisenerzeugung*, Bibliothek der RWTH Aachen, Diss., 2004
- [CCP⁺02] CAPITELLI, F ; COLAO, F ; PROVENZANO, MR ; FANTONI, R ; BRUNETTI, G ; SENESI, N: Determination of heavy metals in soils by laser induced breakdown spectroscopy. In: *Geoderma* 106 (2002), Nr. 1, S. 45–62
- [COG⁺14] CHIRINOS, Jose R. ; OROPEZA, Dayana D. ; GONZALEZ, Jhanis J. ; HOU, Huaming ; MOREY, Mark ; ZORBA, Vassilia ; RUSSO, Richard E.: Simultaneous 3-dimensional elemental imaging with LIBS and LA-ICP-MS. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 29 (2014), 1292-1298. <http://dx.doi.org/10.1039/C4JA00066H>. – DOI 10.1039/C4JA00066H
- [CR06] CREMERS, David A. ; RADZIEMSKI, Leon J.: History and fundamentals of LIBS. In: *Laser-induced breakdown spectroscopy, fundamentals and applications*. Cambridge University Press, Cambridge (2006), S. 1–39
- [CR13] CREMERS, David A. ; RADZIEMSKI, Leon J.: *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd, 2013. <http://dx.doi.org/10.1002/9781118567371>. <http://dx.doi.org/10.1002/9781118567371>. – ISBN 9781118567371
- [CTTF04] CRAVETCHI, V. ; TASCHUK, M. ; TSUI, Y. ; FEDOSEJEVS, R.: Scanning Microanalysis Of Al Alloys By Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. In: *Spectrochim. Acta, Part B* 59 (2004), S. 1439–1450

- [Dem00] DEMTRÖDER, Prof. Dr. W.: *Laserspektroskopie*. Bd. 4. Springer, 2000
- [Dem05] DEMTRÖDER, Prof. Dr. W. ; DEMTRÖDER, Prof. Dr. W. (Hrsg.):
Experimentalphysik 3
Atome, Moleküle und Festkörper. Bd. 3. Springer, 2005
- [Dem14] DEMTRÖDER, Prof. Dr. W.: *Experimentalphysik 4*
Kern-, Teilchen-und Astrophysik. Bd. 4. Springer, 2014
- [EDE04] EICHLER, J. ; DÜNKEL, L. ; EPPICH, B.: Die Strahlqualität von Lasern – Wie bestimmt man Beugungsmaßzahl und Strahldurchmesser in der Praxis? In: *LTJ, Wiley* 1 (2004), 10, Nr. 2, S. 63–66. <http://dx.doi.org/10.1002/latj.200790019>. – DOI 10.1002/latj.200790019
- [Eic13] EICHHORN, Marc: *Laserphysik*. Springer Spektrum, 2013. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-32648-6>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-32648-6>
- [FCS⁺05] FORTES, F.J. ; CORTÉS, M. ; SIMÓN, M.D. ; CABALÍN, L.M. ; LASERNA, J.J.: Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry. In: *Analytica Chimica Acta* 554 (2005), Nr. 1-2, 136 - 143. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2005.08.081>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2005.08.081>. – ISSN 0003–2670
- [FPB03] FERIOLI, Francesco ; PUZINAUSKAS, Paulius V. ; BUCKLEY, Steven G.: Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line engine equivalence ratio measurements. In: *Applied spectroscopy* 57 (2003), Nr. 9, S. 1183–1189
- [Fuc97] FUCHS, Karlfried: *Natursteine aus aller Welt*. Callwey-Verlag, München, 1997. <http://dx.doi.org/ISBN3-7667-1267-5>. <http://dx.doi.org/ISBN3-7667-1267-5>
- [Fuß01] FUSSMANN, Gerd: *Einführung in die Plasmaphysik*. Vorlesung an der Humboldt Universität zu Berlin, 2001
- [G⁺07] GOTTFRIED, Jennifer L. u. a.: Double-pulse standoff laser-induced breakdown spectroscopy for versatile hazardous materials detection.

- In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007), Nr. 12, S. 1405–1411
- [GDLJMM09] GOTTFRIED, Jennifer L. ; DE LUCIA JR, Frank C. ; MUNSON, Chase A. ; MIZIOLEK, Andrzej W.: Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: a review of recent advances, challenges, and future prospects. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 395 (2009), Nr. 2, S. 283–300
- [GFK⁺13] GALIOVÁ, M. V. ; FIŠÁKOVÁ, M. N. ; KYNICKÝ, J. ; PROKEŠ, L. ; NEFF, H. ; MASON, A.Z. ; GADAS, P. ; KOŠLER, J. ; KANICKÝ, V.: Elemental mapping in fossil tooth root section of *Ursus arctos* by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). In: *Talanta* 105 (2013), 235 - 243. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.12.037>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.12.037>. – ISSN 0039–9140
- [GM10] GERTHSEN, Christian ; MESCHEDE, Dieter: *Gerthsen Physik*. Bd. 24. Springer DE, 2010
- [GMA07] GIAKOUMAKI, Anastasia ; MELESSANAKI, Kristalia ; ANGLOS, Demetrios: Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science - applications and prospects. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 387 (2007), Nr. 3, S. 749–760
- [Hau08] HAUPTMANN, Andreas: *Archäometrie: Methoden und Anwendungsbeispiele naturwissenschaftlicher Verfahren in der Archäologie*. Schweizerbart, 2008
- [HBLH98] HERMANN, J ; BOULMER-LEBORGNE, C ; HONG, D: Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption. In: *Journal of applied physics* 83 (1998), S. 691–696
- [HKT95] HÄKKÄNEN, H.J. ; KORPPI-TOMMOLA, J.E.I.: UV-Laser Plasma Study Of Elemental Distributions Of Paper Coatings. In: *Appl. Spectrosc.* 49 (1995), S. 1721–1728
- [HMF⁺09] HOEHSE, Marek ; MORY, David ; FLOREK, Stefan ; WERITZ, Friederike ; GORNUSHKIN, Igor ; PANNE, Ulrich: A combined laser-induced

- breakdown and Raman spectroscopy Echelle system for elemental and molecular microanalysis. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009), Nr. 11, S. 1219–1227
- [HMS04] HERING ; MARTIN ; STOHRER ; HERING (Hrsg.) ; MARTIN (Hrsg.) ; STOHRER (Hrsg.): *Physik für Ingenieure (9.Auflage)*. Bd. 9. Springer, 2004
- [Jol02] JOLLIFFE, I.T.: *Principal Component Analysis*. Springer, 2002. <http://dx.doi.org/SBN978-0-387-22440-4>. <http://dx.doi.org/SBN978-0-387-22440-4>
- [Kes07] KESSLER, Waltraud: *Multivariate Datenanalyse: für die Pharma, Bio-und Prozessanalytik*. John Wiley & Sons, 2007
- [Koc13] KOCH, I.: Analysis Of Multivariate And High-Dimensional Data. In: *Cambridge University Series in Statistical and Probabilistic Mathematics* 32 (2013). <http://dx.doi.org/ISBN:978-0521887939>. – DOI ISBN: 978–0521887939
- [KSCF00] KNIGHT, Andrew K. ; SCHERBARTH, Nancy L. ; CREMERS, David A. ; FERRIS, Monty J.: Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration. In: *Applied Spectroscopy* 54 (2000), Nr. 3, S. 331–340
- [Lab09] LABHART, Toni P.: *Geologie der Schweiz*. Bd. 8. Ott, 2009. <http://dx.doi.org/ISBN978-3-7225-0116-1>. <http://dx.doi.org/ISBN978-3-7225-0116-1>
- [LBCO08] LOPEZ, R ; BALSACANTO, Eva ; ONATE, E: Neural networks for variational problems in engineering. In: *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 75 (2008), Nr. 11, S. 1341–1360
- [LL01] LUCENA, P. ; LASERNA, J.J: Three-Dimensional Distribution Analysis Of Platinum, Palladium And Rhodium In Auto Catalytic Converters Using Imaging-Mode Laser-Induced Breakdown Spectrometry. In: *Spectrochim. Acta, Part B* 56 (2001), S. 177–185
- [LMPL+06] LOPEZ-MORENO, Cristina ; PALANCO, Santiago ; LASERNA, J J. ; DELUCIA JR, Frank ; MIZIOLEK, Andrzej W. ; ROSE, Jeremy ; WAL-

- TERS, Roy A. ; WHITEHOUSE, Andrew I.: Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residues on solid surfaces. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (2006), Nr. 1, S. 55–60
- [Loh99] LOHMILLER, Reinhard: *Ocker-Monografie einer Farbe*, Inauguraldissertation auf CD-Rom. Frankfurt am Main, oJ, Diss., 1999
- [Lop08] LOPEZ, R.: *Neural Networks For Variational Problems In Engineering*, Department Of Computer Languages and Systems - Technical University Of Catalonia, Diss., September 2008. <http://www.cimne.com/flood>
- [MMF⁺02] MELESSANAKI, Kristalia ; MATEO, Maripaz ; FERRENCE, Susan C. ; BETANCOURT, Philip P. ; ANGLOS, Demetrios: The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts. In: *Applied Surface Science* 197-198 (2002), 156-163. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00459-2](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00459-2). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00459-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00459-2). – ISSN 0169-4332. – COLA'01 {SI}
- [MMTI96] MARESCH, Walter ; MEDENBACH, Olaf ; TROCHIM, Hans D. ; (ILLUSTRATIONEN), Karl M.: *Steinbachs Naturführer, Band 23: Gesteine*. München : Mosaik, 1996. <http://dx.doi.org/ISBN3-576-10699-5>. <http://dx.doi.org/ISBN3-576-10699-5>
- [Mol08] MOLKENTHIN, André: *Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) zur hochauflösenden Analyse der Ionenverteilung in zementgebundenen Feststoffen*, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2008
- [Mül10] MÜLLER, Maike: *Neue Wege zur Quantifizierung mit der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS)*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2010
- [MZK⁺97] MARAVELAKI, PV ; ZAFIROPULOS, V ; KILIKOGLU, V ; KALAITZAKI, M ; FOTAKIS, C: Laser-induced breakdown spectroscopy as a diagnostic technique for the laser cleaning of marble. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 52 (1997), Nr. 1, S. 41–53
- [Nat15] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY: *Spectral Lines Database*. <http://physics.nist.gov>, 05 2015

- [NBB⁺01] NOLL, R. ; BETTE, H. ; BRYSCH, A. ; KRAUSHAAR, M. ; MÖNCH, I. ; PETER, L. ; STURM, V.: Laser-Induced Breakdown Spectrometry - Applications For Production Control And Quality Assurance In The Steel Industry. In: *Spectrochim. Acta, Part B* 56 (2001), S. 637–649
- [NK25] NEUMANN, Bernhard ; KOTYGA, Fr. G.: Antike Gläser, ihre Zusammensetzung und Färbung. In: *Angewandte Chemie* 38 (1925), Nr. 38, 857–864. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.19250383803>. – DOI 10.1002/ange.19250383803. – ISSN 1521–3757
- [NMKL09] NOVOTNY, J. ; MALINA, R. ; KAISER, J. ; LISKA, M.: Implementation Of An Autofocus Algorithm Based On Searching The Best In-Focus Image Into A Table-Top Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Setup. In: *Opt. Eng.* 48 (10) (2009), S. 103604
- [NMP07] NICOLAS, G. ; MATEO, M.P. ; PINON, V.: 3D Chemical Maps Of Non-Flat Surfaces By Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007), Nr. 10, S. 1244–1249
- [NMS09] NOLL, Reinhard ; MARKOWE, Joachim ; STURM, Volker: Fraunhofer-Institut für Lasertechnik: Laseremissionsspektrometrie analysiert zeitnah Stahlproben. In: *Stahl und Eisen* 129 (2009), Nr. 7, S. S61–S64
- [Nol12] NOLL, Dr. R. ; NOLL, Dr. R. (Hrsg.): *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - Fundamentals and Applications*. Fraunhofer-Institut für Lasertechnik (ILT) Aachen : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012
- [NŠK⁺14] NOVOTNÝ, Karel ; ŠTĚPÁNKOVÁ, Kateřina ; KRAJCAROVÁ, Lucie ; KAISER, Jozef ; KANICKÝ, Viktor: FEASIBILITY OF ELEMENTAL MAPPING BY LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY. In: *European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS & 15th Czech - Slovak Spectroscopic Conference*, 2014. – ISBN 978–80–905704–1–2
- [Oce] OCEAN OPTICS: *USB2000 Optical Bench*. http://oceanoptics.com/wp-content/uploads/USB_Optical-Bench-animation.gif, Abruf: 2015

- [Oce09] OCEAN OPTICS ; OCEAN OPTICS (Hrsg.): *Maya2000 and Maya 2000-Pro Spectrometers Installation and Operation Manual*. Document Number 020-00000-000-02-1209. 020-00000-000-02-1209. 830 Douglas Ave., Dunedin, FL, USA 34698: Ocean Optics, 2009
- [Pea01] PEARSON, Karl: On lines and planes of closest fit to systems of points in space. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 2 (1901), Nr. 11, S. 559–572
- [Pho15] PHOTOMETRICS: *Backthinned CCD*. http://www.photometrics.com/images/encyclopedia/quantumgraphic_a.gif. Version:01 2015, Abruf: 2015
- [PK05] PRIDDY, K.L. ; KELLER, P.E.: *Artificial Neural Networks: An Introduction*. SPIE Press, 2005. <http://dx.doi.org/ISBN:978-0819459879>. <http://dx.doi.org/ISBN:978-0819459879>
- [PMN13] PINON, V. ; MATEO, M.P. ; NICOLAS, G.: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy For Chemical Mapping Of Materials. In: *Appl. Spectrosc.* 48 (2013), S. 357–383
- [PPA04] PAPAZOGLU, D.G. ; PAPADAKIS, V. ; ANGLOS, D.: In Situ Interferometric Depth And Topography Monitoring in LIBS Elemental Profiling Of Multi-Layer Structures. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004), S. 483–488
- [RC06] RADZIEMSKI, Leon J. ; CREMERS, David A.: *Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. 2006
- [Rit13] RITZDORF, Hubertus: *Die Römer im Ahrtal*. Eifel-Verlag, 2013. <http://dx.doi.org/ISBN:978-3-943123-13-5>. <http://dx.doi.org/ISBN:978-3-943123-13-5>
- [RKF+14] RÖSKEN, Liz M. ; KÖRSTEN, Susanne ; FISCHER, Christian B. ; SCHÖNLEBER, Andreas ; SMAALEN, Sander van ; GEIMER, Stefan ; WEHNER, Stefan: Time-dependent growth of crystalline Au0-nanoparticles in cyanobacteria as self-reproducing bioreactors: 1. *Anabaena* sp. In: *Journal of Nanoparticle Research* 16 (2014),

- Nr. 4. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-014-2370-x>. – DOI 10.1007/s11051-014-2370-x. – ISSN 1388-0764
- [RL00] ROMERO, D. ; LASERNA, J.J.: A Microanalytical Study Of Aluminium Diffusion In Photovoltaic Cells Using Imaging-Mode Laser-Induced Breakdown Spectrometry. In: *Spectrochim. Acta, Part B* 55 (2000), S. 1241–1248
- [SLM⁺06] SALLÉ, B ; LACOUR, J-L ; MAUCHIEN, P ; FICHET, P ; MAURICE, S ; MANHES, G: Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated Martian atmosphere. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 61 (2006), Nr. 3, S. 301–313
- [SSM⁺07] SIRVEN, Jean-Baptiste ; SALLE, Beatrice ; MAUCHIEN, Patrick ; LACOUR, Jean-Luc ; MAURICE, Sylvestre ; MANHÈS, Gérard: Feasibility study of rock identification at the surface of Mars by remote laser-induced breakdown spectroscopy and three chemometric methods. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 22 (2007), Nr. 12, S. 1471–1480
- [TL29a] TONKS, Lewi ; LANGMUIR, Irving: A General Theory of the Plasma of an Arc. In: *Phys. Rev.* 34 (1929), Sep, 876–922. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.34.876>. – DOI 10.1103/PhysRev.34.876
- [TL29b] TONKS, Lewi ; LANGMUIR, Irving: Oscillations in Ionized Gases. In: *Phys. Rev.* 33 (1929), Feb, 195–210. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.33.195>. – DOI 10.1103/PhysRev.33.195
- [TWSW04] TAFFE, Alexander ; WILSCH, Gerd ; SCHAURICH, Dieter ; WERITZ, Friederike: Einsatz der Laser-Induzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS) im Bauwesen - Teil 1. In: *Beton- und Stahlbetonbau* 99 (2004), Nr. 8, 693–694. <http://dx.doi.org/10.1002/best.200490174>. – DOI 10.1002/best.200490174. – ISSN 1437-1006
- [UAK⁺10] UNNIKRISHNAN, VK ; ALTI, Kamlesh ; KARTHA, VB ; SANTHOSH, C ; GUPTA, GP ; SURI, BM: Measurements of plasma temperature and electron density in laser-induced copper plasma by time-resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. In: *Pramana* 74 (2010), Nr. 6, S. 983–993

- [Vog02] VOGT, Ulrich: *Röntgenemission aus laserinduzierten Plasmen: Einfluss von Laserintensität und Pulsdauer bei verschiedenen Targetsystemen*, Technische Universität Berlin, Diss., 2002
- [Wag07] WAGNER, Prof. Dr. G.: *Einführung in die Archäometrie*. Springer, 2007. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-71937-3>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-71937-3>
- [WEMW14] WILSCH, Gerd ; EICHLER, Thorsten ; MILLAR, Steven ; WIGGENHAUSER, Herbert: Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) - visualization of ion transport processes in concrete. In: *SMT 2014 - NDE/NDT for highways and bridges - Structural materials technology*, The American Society for Nondestructive Testing (ASNT), 2014, S. 364–371
- [WMB⁺05] WIENS, R ; MAURICE, S ; BRIDGES, N ; CLARK, B ; CREMERS, D ; HERKENHOFF, K ; KIRKLAND, L ; MANGOLD, N ; MANHÉS, G ; MAUCHIEN, P u. a.: ChemCam science objectives for the Mars Science Laboratory (MSL) rover. In: *Proc. Lunar and Planetary Science 36* (2005), S. 1580–1581
- [WMDJ97] WU, W ; MASSART, DL ; DE JONG, S: The kernel PCA algorithms for wide data. Part I: theory and algorithms. In: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 36* (1997), Nr. 2, S. 165–172
- [WWSW05] WILSCH, G. ; WERITZ, F. ; SCHAURICH, D. ; WIGGENHAUSER, H.: Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Construction and Building Materials 19* (2005), Nr. 10, 724 - 730. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.06.001>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.06.001>. – ISSN 0950–0618. – Non Destructive Testing: Selected papers from Structural Faults and Repair 2003
- [YCLL97] YOON, Y.Y. ; CHUNG, K.S. ; LEE, K.Y. ; LEE, G.H.: Application Of Laser Induced Plasma Spectroscopy To The Analysis Of Rock Samples. In: *Analyst 122* (1997), S. 1223–1227

Anhang

Laser system specification sheet

Device Type: **DSS 1064-3000** S/N# laser head: **1162**
 Operation Time At Delivery: 568 h S/N# laser controller: **B 1108**
C 1049

Wavelength: 1064 nm

	Actual Value		Reference Value	
Operating Temperature:	18 - 38	°C	18 - 38	°C
Output Pulse Energy:	3.0	mJ	> 2.5	mJ @ 20Hz
	2.4	mJ		@ 80Hz

Calibration Factor: 89.50

Output Stability: 2.5 % (over 6h) < +/-3 % (over 6h)

Peak To Peak Stability: 2.3 % rms < 3 % rms

Polarization Ratio: > 100 : 1 > 100 : 1

Measurements at Repetition Rate: 20 Hz 1 - 80 Hz

Pulse Width: 2.4 ns < 2 ns

Beam Divergenze: (full angle) 3.6 mrad < 9 mrad

Static Alignment: - output hight 27.8 mm
 - vertical pointing -2 mrad 28 +/-0.5 mm
 +/-5 mrad

Software Version: V031. Tec2

Electrical Safety Test: passed

Option:

Synchronisation module: positive signal rise time: 0.8 V
 1.8 ns < 2 ns

Fiber coupling SMA 2.7 mJ @ 20Hz
 Test fiber: 600µm

Remark:

Date: 21.08.2011

Final Check by: *J. J. J.*

	USB2000	Maya2000 Pro
Wellenlängenbereich / nm	192,9 - 859,5	190,3 - 416,4
Pixel (Aktiv)	2048 (2048)	2068 (2038)
Integrationszeit	3ms - 60s	7ms - 5s
Max. Counts	4095	65000
Dynamikbereich	1300:1	15000:1
SNR	250:1	450:1
Liniendichte / mm^{-1}	600	1800
Spaltbreite / μm	25	25
Pixel Auflösung	4,2	2,5
spektrale Auflösung (FWHM) / nm	1,37	0,28

Tabelle 1: Spektrometereigenschaften laut Herstellerangaben OceanOptics.

Element	Wellenlängen / nm				
<i>Ag</i>	328,1	338,3	546,6		
<i>Al</i>	308,2	309,3	394,4	396,2	
<i>Ca</i>	364,4	393,2	396,7	422,7	
<i>Cu</i>	324,8	327,4	510,5	515,3	521,8
<i>Fe</i>	404,6				
<i>Mg</i>	279	309	333,7	382,8	518,4
<i>Mn</i>	403,1				
<i>Na</i>	589				
<i>Pb</i>	357,3	364	368,3	374	405,8
<i>Sn</i>	284	303,4	326,2	317,5	380,1
<i>Zn</i>	330,3	334,5	468	472,2	481,1

Tabelle 2: Tabelle mit den wichtigsten Spektrallinien zur Auswertung in diesem Projekt. Sie beruhen auf aufgenommenen Spektren von Referenzmaterialien und wurden mit der NIST-Datenbank verglichen. [Nat15].

Lieferdatum 26.09.2011



Crystal Laser Systems

Committed to light.

DSS 1064-3000

Diode pumped passively Q-switched solid state laser

- 1064 nm
- single pulse
- < 2 ns
- 1 – 80 Hz
- > 2500 µJ



biology · biomedicine · chemistry · analytics

Wavelength	1064 nm
Beam Divergence (full angle)	< 9 mrad
Beam Ellipticity	< 2:1
Waist Diameter	600 ± 150 µm (located at about 110mm inside the laser head)
Beam Diameter	1.2 ± 0.4 mm (at laser exit)
Peak Power	> 1250 kW @ 20 Hz
Pulse Energy	> 2500 µJ @ 20 Hz
Pulse Repetition Rate (with external trigger)	1 - 80 Hz
Pulse Width (FWHM)	< 2 ns
Polarization Ratio	> 50:1, vertical
Long term pulse energy stability (6 hrs)	± 5 %
Laser Classification	3B/IIb
Free Beam	
Electrical Power Consumption	< 100 W (@230V AC)
Line Voltage	90 - 285 V AC (50-60 Hz) or 24 V DC
Interface	RS 232 (USB on request)
Warm-up Time	< 10 min
Operating Temperature	18 - 38 °C
Laser Head Size	217 x 85 x 45 mm (core dimensions)
Miscellaneous	SMA-connector for fiber with core diameter ≥ 400 µm Synchronization signal output (rise time < 2 ns) Electrical driven shutter
Options	

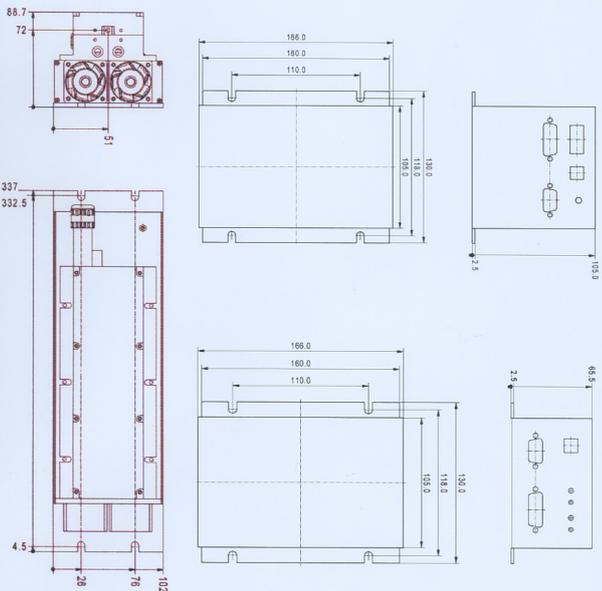
CRYLAS GmbH · Charitéstr. 25 · D-12459 Berlin · Fon: +49(0)30-53 04 24 00 · Fax: +49(0)30-53 04 24 44 · info@crylas.de · www.crylas.de



Crystal Laser Systems

Committed to light.

Laser Head / Booster / Controller



Laser Safety Labels



© June 2009, CRYLAS GmbH. All rights reserved.
Product specifications are subject to change without notice

CRYLAS GmbH · Charitéstr. 25 · D-12459 Berlin · Fon: +49(0)30-53 04 24 00 · Fax: +49(0)30-53 04 24 44 · info@crylas.de · www.crylas.de

Measurement Name: 1064_3000_20Hz
 Date: 01.02.2012
 Comment:

Type: FDSS1064-3000
 Wavelength: 1064 nm
 Manufacturer: CryLas
 Model: 1064-3000
 Polarization: 100:1 vertical
 Output Power: 176 mW

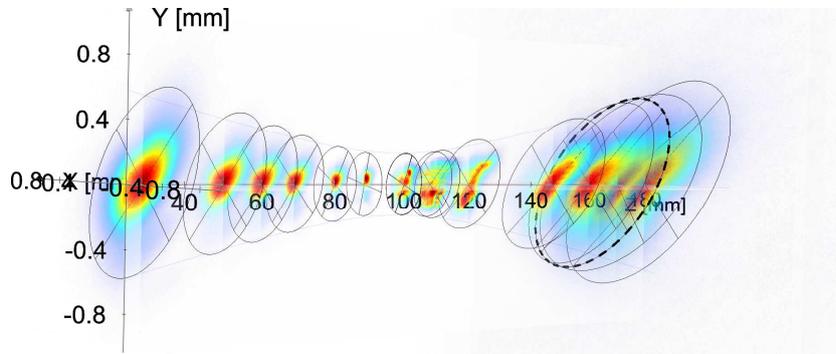
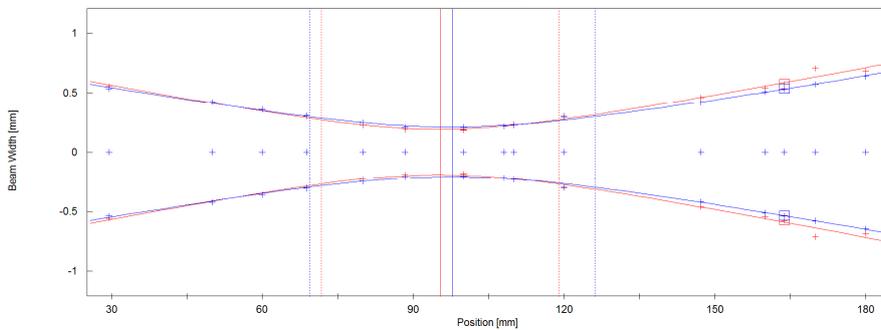
Beam Attenuator: -
 Beam Splitter: -
 Focusing Element: IR-Lens f= 150 mm
 Other Optical Units: -

Total planes: 22
 Aktive planes: 16

Operation Mode: Pulse
 Pulse Energy: 2.2 mJ
 Pulse Width: 1.9 ns
 Pulse Frequency: 80 Hz
 Comment:

Laser Temp.: -
 Ambient Temp.: -
 Humidity: -

Caustic Fit



Calculation Parameter

Ignore center pos.: yes
 Twist: assumed as zero
 Method: EN ISO 11146-1
 Focusing Lens: not considered
 Beam Type: **general astigmatic**

Caustic X

Comment: Not recommended for astigmatic beams.
 ISO 11146-1:
 Conform
 z0: 95.37(77) mm
 d0: 0.384(10) mm
 zR: 23.6(10) mm
 theta: 16.23(37) mrad
 BPP: 1.558(34) mm mrad
 M²: **4.60(10)**
 K: 0.217(5)

Caustic Y

Comment: Not recommended for astigmatic beams.
 ISO 11146-1:
 Conform
 z0: 97.72(53) mm
 d0: 0.421(8) mm
 zR: 28.36(68) mm
 theta: 14.85(13) mrad
 BPP: 1.563(24) mm mrad
 M²: **4.615(72)**
 K: 0.217(3)

Quellcode 1: NIPALS-Algorithmus als MATLAB/FreeMat-Code

```

1 % Christian Beresko
2 % 01.10.2015
3 % NIPALS-Algorithmus und SVD zur Berechnung der PCA
4 % Basierend auf der Literatur von Kessler "'Multivariate Datenanalyse"'
5
6 clc;
7 clear all;
8 treshold = 1E-07;
9
10 % Angaben
11 objekte = 10;
12 variablen = 2;
13 hk = 2;
14
15 % Datenset XA fuer 10 Objekte und zwei Variablen
16 a1 = [1.1 2.1 2.1 1.1 2.1 -0.9 -1.9 -0.9 -2.9 -1.9];
17 a2 = [6.5 6.5 5.5 4.5 3.5 -2.5 -4.5 -5.5 -6.5 -7.5];
18 X = [a1' a2']
19
20 % Mittelwerte bestimmen fuer neuen Koordinatenursprung 0|0
21 % Mittelwert jeder Variablen (Spalte) bestimmen und von den Spaltenwerten abziehen
22 for i=1:variablen
23     X(:, i) = X(:, i) - mean(X(:, i));
24     v(i) = var(X(:, i));
25 end
26 plot(X(:,1),X(:,2), '*')
27
28 % SVD-Methode
29 %*****
30 [U,S,V] = svd(X);
31 T_svd = U*S
32 P_svd = V'
33
34 %NIPALS
35 %*****
36
37 % Spalte mit der hoechsten Varianz suchen
38 [Y, I] = max(v);
39
40 % Vektor t wird als Spalte mit der hoechsten Varianz gesetzt
41 t = X(:, I);
42
43 ende = false;

```

```

44 tau = 0;
45 hold on
46 for i=1:hk
47     ende = false;
48     tau = t'*t;
49     while ende==false
50         % X-Daten auf Vektor t projizieren um p Loading zu finden
51         p = (X' * t) / (t' * t);
52         % Vektor p auf Laenge 1 normalisieren
53         p = p / sqrt(p' * p);
54         % Plotten des p-Vektors (Loadingsvektor)
55         ys = p(2) - 0;
56         xs = p(1) - 0;
57         m = ys / xs;
58         b = 0;
59         z = [m b];
60         s = linspace(-5,5,500);
61         f = polyval(z,s);
62         plot(s,f)
63         % X auf p projizieren um t Score zu finden
64         t = (X * p) / (p' * p);
65         % Eigenwert bilden
66         tau_n = t' * t;
67         % auf Konvergenz pruefen
68         if abs(tau_n-tau) <= treshhold
69             ende = true;
70         end
71         % Variablen fuer naechste Iteration setzen
72         tau = tau_n;
73     end
74     % Matrizen zusammensetzen
75     T_nipals(:,i) = t;
76     P_nipals(:,i) = p;
77     % Residuenmatrix erzeugen
78     X = X - t*p';
79     E_nipals = X;
80     % Spalte mit hoechster Varianz in neuem Datensatz X suchen
81     for i=1:hk
82         a(i) = var(X(:,i));
83     end
84     [Y,l] = max(a);
85     % Vektor t wird als Spalte mit der hoechsten Varianz gesetzt
86     t = X(:,l);
87 end

```

Anhang

```
88 hold off
89 % Scores-Matrix
90 T_nipals
91
92 % Loadings-Matrix
93 P_nipals
94
95 % Score-Plot
96 figure (2)
97 plot (T_nipals(:,1), T_nipals(:,2), 'r*');
98
99 hold off
```

Mathematische Erläuterung zum NIPALS-Algorithmus, welcher ein Näherungsverfahren zum Auffinden der ersten Eigenwerte einer Kovarianzmatrix darstellt. [Kes07]

1. Die Datenmatrix \mathbf{X} muss zunächst mittenzentriert werden über

$$x(\text{zentriert})_{ik} = x(\text{original})_{ik} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x(\text{original})_{ik} \quad (1)$$

, was für jede Spalte k durchgeführt werden muss. Der Index a wird auf 1 gesetzt.

2. Man sucht in \mathbf{X} die Spalte mit der höchsten Varianz und setzt den Scorevektor \mathbf{t}_a gleich dieser Spalte als zufällige Schätzung.
3. Ab hier beginnt der iterative Teil. Man muss nun den Loadingsvektor zu dem Scorevektor bestimmen durch Projektion von \mathbf{X} auf \mathbf{t}_a . $a = 1$ und $\mathbf{X}_a = \mathbf{X}$ als Startwerte.

$$\mathbf{p}'_a = \frac{\mathbf{X}_a^T \mathbf{t}_a}{|\mathbf{t}_a^T \mathbf{t}_a|} \quad (2)$$

4. Der Loadingsvektor muss nun auf den Betrag eins normiert werden.

$$\mathbf{p}_a = \frac{\mathbf{p}'_a}{\sqrt{(\mathbf{p}'_a)^T \mathbf{p}'_a}} \quad (3)$$

5. Die Datenmatrix \mathbf{X}_a wird nun auf den Loadingsvektor \mathbf{p}_a projiziert, um die Schätzung zu verbessern.

$$\mathbf{t}_a = \frac{\mathbf{X}_a \mathbf{p}_a}{(\mathbf{p}_a^T \mathbf{p}_a)} \quad (4)$$

6. Der neue und der alte Scorewert werden verglichen durch Berechnung des Eigenwertes.

$$\tau_a = \mathbf{t}_a^T \mathbf{t}_a \quad (5)$$

7. Der Eigenwert wird mit dem Eigenwert der vorigen Iteration verglichen und sobald die Differenz kleiner als beispielsweise 10^{-6} wird, hat das Verfahren konvergiert. Der gefundene Scorevektor \mathbf{t}_a und der dazugehörige Loadingsvektor \mathbf{p}_a bilden dann die Lösung für die a -te Hauptkomponente. Ist die Differenz noch größer, wird wieder bei Schritt 3 angefangen.

8. Wenn das Verfahren konvergiert hat, wird die Information der Hauptkompo-

Anhang

nente a aus \mathbf{X}_a entfernt und anschließend a um eins inkrementiert.

$$\mathbf{X}_{a+1} = \mathbf{X}_a - \mathbf{t}_a \mathbf{p}_a^T \quad (6)$$

9. Zur Berechnung der nächsten Hauptkomponenten wird wieder bei Schritt 2 begonnen, bis die gewünschte Anzahl A an Hauptkomponenten bestimmt wurde.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Eigene Messung eines zweidimensionalen Element-Mappings einer Euro-Münze mit der farblich markierten hohen 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. Die Auflösung beträgt in beiden Achsen 1 mm. [AKB12]	2
1.2	Eigene Messung eines dreidimensionalen Element-Mappings der Kupferverteilung (schwarz = hoher Kupferanteil) eines archäologischen Fundstücks. Höhenlinien: 1,0 mm, XY-Auflösung: 0,5 mm. [BDKA14]	3
2.1	Selbst erzeugte Boltzmann-Plots zur Bestimmung der Plasmatemperatur auf einer Kupferoberfläche. Diese kann aus der Steigung der Ausgleichsgeraden berechnet werden.	13
2.2	Beispiel einer selbstabsorbierten Emissionslinie von Ti(II) bei 350.5 nm (rechts) verglichen zu der nicht selbstabsorbierten Ti(II)-Linie bei 348.4 nm(links).[HBLH98, Mül10]	14
2.3	Eigene Aufnahmen der Entwicklung eines laserinduzierten Plasmas auf einer Aluminiumoberfläche unter Atmosphärendruck mit verschiedenen Delay-Zeiten in Bezug auf den Beginn des Laserpulses in Falschfarben (Helligkeit der Aufnahme aufsteigend von blau nach rot). Aufgenommen mit einer StreakStar-Kamera von LaVision. Als Strahlungsquelle kam ein Nd:YAG-Pulslaser Brilliant des Herstellers Quantel zum Einsatz. Dieser besitzt eine Pulsenergie von 180 mJ und eine Pulsdauer von 4 ns. Gezeigt werden Aufbau und Zerfall der Plasmawolke.	15
2.4	Prinzipieller Ablauf einer Plasmaerzeugung durch einen Laserpuls, eingeteilt in acht Phasen. LB Laserstrahl, S Probe, H Zone der Energieeinwirkung, V Materialdampf, P Plasma, E Emission, CR Krater, PT Partikel. [Nol12, Abb. 2.1]	16

2.5	Zeitliche Entwicklung des laserinduzierten Plasmas. Die Zeit t_d gibt die Verzögerung der Aufnahme nach dem Laserpuls (Delay), die Zeit t_b die Belichtungszeit des Spektrometers wieder (Gate width). [CR06, Abb. 1.4]	17
2.6	Theoretisches Emissionsspektrum eines Stickstoffplasmas bei $T_e = 200$ eV. Zum Vergleich ist das Spektrum eines Planck-Strahlers gleicher Temperatur gezeigt. [Vog02]	19
2.7	Vergleich von Lorentz- und Gaußprofil mit gleicher Halbwertsbreite. [Dem05, Abb. 7.20]	21
2.8	Eigene Messung zur Linienverbreiterung und -verschiebung durch den quadratischen Stark-Effekt. Sie wurde mit einem sehr energiereichen Laser (ca. 180 mJ) Quantel Brilliant durchgeführt. Das Spektrum wurde mit einem hochauflösenden Echelle-Spektrometer aufgenommen. Die Verschiebung der Spektrallinie beträgt 15 pm. Es wurde die Delay-Zeit zwischen Laserpuls und Aufnahme variiert.	22
2.9	Eigene Messung zur Linienverbreiterung und -verschiebung durch den quadratischen Stark-Effekt. Sie wurde mit dem in dieser Arbeit beschriebenen System durchgeführt (CryLaS DSS 1064-3000; 3,2 mJ; 1064 nm). Eine Linienverbreiterung und -verschiebung durch den quadratischen Stark-Effekt ist nicht erkennbar. Das Spektrum wurde mit einem hochauflösenden Echelle-Spektrometer aufgenommen. Es wurde die Delay-Zeit zwischen Laserpuls und Aufnahme variiert.	22
3.1	Experimenteller Aufbau des LIBS-Systems. Das Punktraster kann durch die Software variiert werden.	25
3.2	Vermessung der Transmission des dichroitischen Spiegels mit einem NIR-Spektrometer von Perkin Elmer. Die rote Kurve zeigt die Transmission bei 0° -Einfall, die schwarze dagegen bei einem 45° -Einfall. Die Grenzwellenlänge von 700 nm kann bestätigt werden.	26
3.3	Aufbau und Strahlengang für ein USB-2000 Spektrometer von Ocean Optics. [Oce]	28
3.4	Aufbau und Funktionsweise eines Echelle-Spektrometers.	30
3.5	Unterschied zwischen einem typischen Kupfer-Spektrum mit (rote Kurve) und ohne (schwarze Kurve) Intensitäts-Kalibration. Aufgenommen mit einem Breitbandspektrometer USB2000 von Ocean Optics im Spektralbereich von 192 nm bis 810 nm.	31

3.6	Die Quantenausbeute oder Quanteneffizienz für verschiedene CCD-Typen gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Photon zu detektieren.[Nol12, Abb. 4.13]	31
3.7	Vorgehensweise des selbst entwickelten Baseline-Algorithmus. Gezeigt sind das Originalspektrum (schwarz), die Stützpunkte (rot), die erzeugte Baseline (grün) und das korrigierte Spektrum (blau).	32
3.8	Darstellung der Arbeitsweise der SNV. Mehrere Spektren einer Probe (a) ohne SNV-Korrektur (b) mit SNV-Korrektur. Man sieht deutlich, wie die Streuung der Spektren minimiert werden kann.	33
3.9	Idee und Prinzip der Hauptkomponentenanalyse. Objekte entsprechen in diesem Fall den Spektren und Variablen den Intensitätswerten pro Spektrum. [Kes07]	35
3.10	Vergleich der Rechenzeit einer PCA mit dem NIPALS-Algorithmus (rot) und der SVD (schwarz). Datengrundlage sind 3000 Spektren mit jeweils 2048 Pixeln.	37
3.11	Mathematisches Modell der PCA. [Kes07, Abb. 2.12]	38
3.12	PCA-Scores der Emissionspektren von vier verschiedenen Metallen (grün: Zink, rot: Aluminium, blau: Kupfer, schwarz: Stahl/Eisen). . .	39
3.13	Die Loadings der PCA am Beispiel von Emissionspektren vier verschiedener Metalle. Die farbigen Pfeile zeigen die Richtungen an, in welche die Scores im Scoreplot wandern, und die dafür verantwortlichen Emissionslinien.	40
3.14	PCA-Loadingsgraph der ersten drei Hauptkomponenten von vier verschiedenen Metall-Emissionsspektren. Er zeigt, welche Datengrundlage die einzelnen Hauptkomponenten und welches Vorzeichen die Loadings besitzen. Dieses Vorzeichen spiegelt sich in den Score- und Loadingsplots wieder.	40
3.15	Helligkeiten des Plasmaleuchtens (schwarze Punkte) bei verschiedenen z-Positionen auf einer festen Stelle auf einer Aluminiumplatte zeigen die beste Fokusposition im Maximum einer Lorentzfit-Kurve (rote Linie). Zwei mögliche gemessene Steigungen des Algorithmus sind als lineare Ausgleichsgraden dargestellt.	43
3.16	Flussdiagramm des Fokussieralgorithmus.	44

Abbildungsverzeichnis

- 4.1 Veränderung der besten Fokusposition z während einer Serie von 200 Fokussierprozessen auf einer festen Stelle einer Kupferplatte. Die Fokussierlinse hat eine Brennweite von 20 mm. Es zeigt sich eine Veränderung der besten Fokusposition z um ca. $250 \mu\text{m}$. [BKA14] 47
- 4.2 Typisches LIBS-Spektrum von Messing. In den Messungen werden die farblich markierten Emissionslinien von Zink bei 481,1 nm und von Kupfer bei 521,8 nm ausgewertet. [BKA14] 48
- 4.3 Drei Reihen (a, b, c) mit Ablationskratern, welche mit Serien von Einzelpulsen (I: 1 Puls, II: 10 Pulse, III: 100 Pulse) und mit einer typischen Einzelfokussierung (IV) mit 70 Hz Pulsfrequenz und einem langsamen Vorschub von $0,35 \text{ mm/s}$ erzeugt wurden. Der Reihenabstand beträgt 0,5 mm. Als Material kommt eine ebene Messingplatte zum Einsatz. Die Brennweite der Linse beträgt 10 mm. [BKA14] . . . 49
- 4.4 (a) Ergebnisse von drei Messungen des topographischen Profils eines um 21° gekippten flachen Stücks Messing mit einer Brennweite der Linse von 20 mm. (b) Die gleichen Ergebnisse mit 10 mm Brennweite der Linse. [BKA14] 50
- 4.5 Intensitätsverhältnis der Kupfer- (521,8 nm) und Zink- (481,1 nm) Emissionslinie nach einem Scan entlang einer schiefen Ebene von Messing. Jeder Teil (a-d) zeigt drei gleichwertige Messungen ohne Autofokus ((a) und (c)) und mit Autofokus ((b) und (d)). Die Rayleigh-Länge beträgt $440 \mu\text{m}$ ((a) und (b)) und $110 \mu\text{m}$ ((c) und (d)). [BKA14] . . 51
- 4.6 Verschiedene metallhaltige Proben auf einer Kupferplatte. (a) PCA zur Multielementanalyse. Der Benutzer kann innerhalb der Software die von der PCA erzeugten Gruppen durch Ellipsen farbig markieren (b) Neuartige Kombination aus Höhenprofil und Farbgebung durch PCA-Multielementanalyse (gelb: Indium, orange: Aluminium, hellgrün: Stahl, blau: Silber, dunkelgrün: Kupfer) (c) Foto der Probenzusammenstellung. [BKA14] 53
- 4.7 (Klein) 2-Cent Münze auf einer 2-Euro Münze nach erfolgreicher Durchführung einer LIBS-Analyse. Das Punktraster ist sichtbar als ein Gitter von einzelnen Kratern. (Groß) Topographisches Profil der zwei Münzen mit einer Elementanalyse von Eisen bei 404,6 nm als rot markierte Flächen, welche im Kern der Münzen detektiert werden. Die Gesamtfläche der Analyse beträgt $26 \text{ mm} \times 27 \text{ mm}$ 54

4.8	Topographisches Profil der zwei Münzen mit einer Multielementanalyse als farbig markierte Flächen. Die Aluminium-Unterlage wird grau eingefärbt, Eisen blau, das Element Zink weiß und alles Restliche orange. Die sichtbare Vermischung der Farben an den scharfen Kanten beruht auf der softwareseitigen Interpolation der Farbtabelle. Die Gesamtfläche der Analyse beträgt 26 mm x 27 mm.	55
4.9	(a) 1-Cent Münze auf einer 2-Euro Münze nach erfolgreicher LIBS-Analyse. Die Münze wird derart auf der 2-Euro Münze platziert, dass die Durchbohrung (1) exakt über der Grenzfläche des inneren goldfarbenen und äußeren silberfarbenen Teils liegt. Die zweite Durchbohrung (2) wird über dem inneren goldfarbenen Teil platziert. (b) Nachweis von Zink bei 481,1 nm mit einem Punktraster von 6,75 mm x 6 mm. Zink wird in der Hälfte am Boden der Durchbohrung (1) und komplett am Boden der Durchbohrung (2) erkannt. [BKA14]	57
4.10	(a) Gesteinsprobe mit Einschlüssen nach der LIBS-Analyse (b) Nachweis von Eisen bei 381,8 nm mit einem Punktraster von 15 mm x 15 mm. Die Höhenlinien haben einen Abstand von 1 mm.	58
4.11	Spektren der Gesteinsprobe mit Einschlüssen. Die Spektrallinie von Eisen bei 381,8 nm zeigt sich im Spektrum der Einschlüsse, wohingegen das reine Gesteinsspektrum starke Ausschläge bei den Spektrallinien von Calcium zeigt.	59
4.12	Topographisches Profil des Granitbruchstücks mit einer Elementanalyse von Magnesium bei 382,9 nm als rot markierte Flächen. Die Gesamtfläche der Analyse beträgt 15 mm x 15 mm. Der vertikale Abstand zwischen zwei Höhenlinien beträgt 1 mm.	60
4.13	Spektren verschiedener Bereiche des Granitbruchstücks im Vergleich. Die Spektrallinie von Magnesium bei 382,9 nm zeigt sich nur im Spektrum des Dunkelglimmers deutlich.	61
4.14	Topographisches Profil eines Granitbruchstücks (a) ohne und (b) mit einer teiltransparenten Überlagerung der Elementverteilung von Magnesium bei 382,9 nm. Eine rote Färbung steht dabei für eine hohe Intensität der Spektrallinie. Man erkennt die Übereinstimmung mit den schwarzen Dunkelglimmerbereichen. Das Punktraster beträgt 15 mm x 15 mm.	61

Abbildungsverzeichnis

4.15	Topographisches Profil eines Betonbruchstrücks mit der Elementverteilung von Natrium bei 589 nm. Das Punktraster beträgt 20 mm x 20 mm. Der vertikale Abstand zwischen zwei Höhenlinien beträgt 1 mm. [BDKA14]	62
4.16	Spektren des Betonbruchstücks. Die Spektrallinie von Natrium bei 589 nm zeigt sich nur im Spektrum der Gesteinskörnung, wohingegen das Bindemittel dort nur einen minimalen Peak zeigt.	63
4.17	Topographisches Profil des Schweinezahns mit Einlagerungen mit einer Multielementanalyse als farbig markierte Flächen. Die Aluminium-Unterlage wird grau eingefärbt, der Zahnschmelz gelb und das Element Blei blau. Die Gesamtfläche der Analyse beträgt 12,5 mm x 25 mm. Der vertikale Abstand zwischen zwei Höhenlinien beträgt 1 mm. [BKA14]	64
4.18	Spektren des Zahnschmelz und der Einlagerungen. Die Spektrallinie von Blei bei 405,8 nm zeigt sich nur im Spektrum der Einlagerung, wohingegen der Zahnschmelz hohe Ausschläge von Calcium bei 393,2 nm und 396,7 nm zeigt.	65
4.19	Fotos des römischen Stabfragments.	68
4.20	LIBS-Spektren des Stabfragments (Messbereich Ente) im Vergleich mit Referenzproben von Zink und Kupfer. Es zeigen sich bei beiden Elementen Übereinstimmungen.	68
4.21	Elementverteilung von Kupfer bei 521,8 nm an dem mit einer Ente verzierten Ende eines römischen Stabfragments. Die rote Färbung steht für einen hohen Kupferanteil, das Punktraster hat die Ausmaße 19,5 mm x 15,0 mm. Der Abstand zwischen zwei Höhenlinien beträgt 1 mm. [AKB15]	69
4.22	Topographisches Profil des beschädigten Endes eines römischen Stabfragments mit einer Multielementanalyse als farbig markierte Flächen. Die Aluminium-Unterlage wird grau eingefärbt, Eisen grün und Messing rot. Die Gesamtfläche der Analyse beträgt 14 mm x 12 mm. Der vertikale Abstand zwischen zwei Höhenlinien beträgt 1 mm. [AKB15]	70
4.23	LIBS-Spektren des Stabfragments (Messbereich am beschädigten Ende). Es zeigen sich viele bekannte Linien von Eisen.	71
4.24	Tiefenprofilmessung durch LIBS mit 2500 Laserpulsen auf eine Stelle an dem beschädigten Ende eines römischen Stabfragments. Abnahme von Eisen (381,8 nm und 404,6 nm), Calcium (422,6 nm) und Natrium (589 nm). Zunahme von Kupfer (521,8 nm) und Zink (481,1 nm). . .	72

4.25	Messergebnisse der PCA vom römischen Stabfragment. In den PCA-Datensatz wurden beide Messbereiche integriert. (a) Scoreplot. Die Gruppenbildung zeigt den Unterschied zwischen den beiden Enden, da das beschädigte Ende Eisen enthält. (b) Loadingsplot. Darstellung der verantwortlichen Wellenlängen. (c) Loadingsgraph. Die Bereiche von Aluminium (blau), Eisen (magenta) und Kupfer (grün) sind farblich hervorgehoben.	73
4.26	LIBS-Spektren eines römischen Schlüssels im Vergleich mit Referenzproben von Blei und Kupfer. Es zeigen sich sowohl bei Kupfer als auch bei Blei Übereinstimmungen. Zusätzlich ein Foto der Probe.	74
4.27	LIBS-Spektren eines römischen Schlüssels im UV-Bereich (schwarz) im Vergleich mit einer Referenzprobe von Lötzinn (rot). Es zeigen sich Übereinstimmungen bei mehreren Emissionslinien von Zinn. . .	75
4.28	Nachweis von Blei bei 405,8 nm in einem römischen Schlüssel. Die rote Färbung steht für einen hohen Bleianteil. Das Punktraster hat die Ausmaße 16,5 mm x 15,0 mm. Der Abstand zwischen zwei Höhenlinien beträgt 0,5 mm. [AKB15]	76
4.29	Messergebnisse der PCA vom römischen Schlüssel. (a) Scoreplot. Die Gruppenbildung zeigt den Unterschied zwischen dem Grundmaterial und der Aluminium-Unterlage (b) Loadingsplot. Darstellung der verantwortlichen Wellenlängen. (c) Loadingsgraph. Die Bereiche von Aluminium (rot), Blei (blau) und Kupfer (grün) sind farblich hervorgehoben.	77
4.30	Spektrum der Glasur auf einer Scherbe eines glasierten Tongefäßes. Wichtige Bereiche der Emissionslinien von Eisen, Blei und Mangan sind farbig markiert. Zusätzlich ein Foto der Probe	78
4.31	Elementverteilung von Mangan (emittiert bei 403,1 nm) auf einer Scherbe eines glasierten Tongefäßes. Eine rote Färbung steht für einen hohen Mangananteil. Das Punktraster hat die Ausmaße 5 mm x 20 mm. [AKB15]	79
4.32	Elementverteilung von Blei (emittiert bei 405,8 nm) auf einer Scherbe eines glasierten Tongefäßes (16./17. Jahrhundert n. Chr.). Eine rote Färbung steht für einen hohen Bleianteil. Das Punktraster hat die Ausmaße 5 mm x 20 mm.	80

4.33	Messergebnisse der PCA vom Bruchstück mit Glasur.(a) Scoreplot. Die Gruppenbildung zeigt den Unterschied zwischen dem Grundmaterial und der Glasur. (b) Loadingsplot. Darstellung der verantwortlichen Wellenlängen. (c) Loadingsgraph. Die Bereiche von Eisen (cyan), Calcium (blau), Blei (grün), Mangan (grün) und Natrium (magenta) sind farbig markiert.	82
4.34	Foto von „Fund 68“. Die Löttschicht auf der Unterseite zeigt sich in Form eines Kreises. Das gesamte Objekt ist tellerförmig aufgebaut.	83
4.35	Emissionsspektrum des Grundmaterials von „Fund 68“.	84
4.36	Vergleich der Emissionsspektren von „Lötstelle Fund 68“ und heute üblichem Lötzinn. Es zeigen sich sehr starke Ähnlichkeiten bei den Elementen Blei und Zinn.	84
4.37	Foto der Löttschicht auf „Fund 68“ mit teiltransparenter Überlagerung eines Mappings, welches das Elementverhältnis der Emissionslinien von Kupfer (521,8 nm) zu Blei (405,8 nm) in Falschfarben (rot = hoher Bleianteil) anzeigt.	85
4.38	Foto der Löttschicht auf „Fund 68“ mit teiltransparenter Überlagerung eines Mappings, welches das Elementverhältnis der Emissionslinien von Kupfer (521,8 nm) zu Zinn (317,5 nm) in Falschfarben (rot = hoher Zinnanteil) anzeigt.	86
4.39	Messergebnisse der PCA von „Fund 68“. (a) Scoreplot. Die Gruppenbildung zeigt den Unterschied zwischen dem Grundmaterial und der Lötstelle. (b) Loadingsplot. Darstellung der verantwortlichen Wellenlängen. (c) Loadingsgraph. Die Bereiche von Kupfer (blau), Blei (grün), Zinn (magenta) und Zink (dunkelgelb) sind farbig markiert.	87
4.40	Schematische Darstellung des optischen Systems nach dem Umbau auf Low-Power-Fiber-LIBS.	88
4.41	Prinzipskizze der Handmesssonde des Low-Power-Fiber-LIBS. Sie dient sowohl zur Plasmaerzeugung als auch zur -detektion.	89
4.42	Prinzipskizze des optionalen UV-Aufsatzes der Handmesssonde des Low-Power-Fiber-LIBS. Dieser erlaubt die Vermessung von UV-Wellenlängen bis hinab zu 200 nm.	90
4.43	Privates Foto des mobilen Messeinsatzes innerhalb des Museums Roemervilla in Bad Neuenahr-Ahrweiler. Man kann das Low-Power-Fiber-LIBS-System, das Notebook zur Auswertung/Steuerung und die Handmesssonde erkennen.	91

4.44	Fotos von verschiedenen Münzen des Museums Roemervilla, welche mit LIBS untersucht werden sollten.	92
4.45	Messergebnisse der PCA von fünf untersuchten römischen Münzen. (a) Scoreplot. Die Gruppenbildung zeigt eine reine Bleimünze (blau), eine Kupfermünze mit Bleibeimischungen (cyan) und drei Münzen mit einer Kupfer-Silber-Mischung (rot, grün und schwarz). (b) Loadingsplot. Darstellung der verantwortlichen Wellenlängen. (c) Loadingsgraph. Die Bereiche von Kupfer (blau), Blei (grün) und Silber (magenta) sind farbig markiert.	94
4.46	Vergleich von drei Denaren mit gleichem Nennwert. Das Verhältnis von Kupfer und Silber (Materialwert) hat sich aber im Laufe der Zeit verändert. Grün: Denar von Septimius Severus (203 n. Chr.) mit einem hohen Silberanteil. Rot: Denar von Postumus (260-261 n. Chr.). Blau: Denar von Gallienus (262-264 n. Chr.) mit einem im Vergleich niedrigen Silberanteil. [AKB15]	95
4.47	Messergebnisse der PCA von drei Denaren (Münze 3 bis 5). (a) Scores. Die Gruppenbildung zeigt sich hier durch eine Variation des Silbergehaltes. (b) Loadings. Darstellung der verantwortlichen Wellenlängen. (c) Loadingsgraph. Die Bereiche von Kupfer (blau) und Silber (grün) sind farbig markiert.	96
4.48	LIBS-Spektrum von Münze 1 aus Abbildung 4.44. Es handelt sich um eine Kupfermünze mit leichten Spuren von Zinn und Blei und Ablagerungen aus Calcium.	97
4.49	LIBS-Spektrum von Münze 2 aus Abbildung 4.44. Es handelt sich um eine Bleimünze mit Ablagerungen aus Calcium.	97

Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammenfassung der Vor- und Nachteile von LIBS.	10
1	Spektrometereigenschaften laut Herstellerangaben OceanOptics. . . .	119
2	Tabelle mit den wichtigsten Spektrallinien zur Auswertung in diesem Projekt. Sie beruhen auf aufgenommenen Spektren von Referenzmaterialien und wurden mit der NIST-Datenbank verglichen. [Nat15]. .	119

Danksagung

Eine wissenschaftliche Arbeit dieses Umfangs kann nie das Werk einer einzelnen Person sein. Daher möchte ich mich nun am Ende dieses spannenden Abschnittes meines Lebens bei den Personen bedanken, die mir in dieser Zeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben.

Ich bedanke mich bei Frau Prof. Dr. Rathgeber als erste Gutachterin dieser Arbeit. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Ankerhold für die Betreuung des Projektes und die Position als Zweitgutachter. Herrn Prof. Dr. Kohns danke ich für die Betreuung und jederzeit hilfsbereite Unterstützung während des gesamten Projektes.

Ich bedanke mich bei der Stiftung Rheinland-Pfalz für Innovation für die Finanzierung und Ermöglichung dieses Projektes.

Ich danke der elektrischen und mechanischen Werkstatt des RheinAhrCampus in Remagen für die Versorgung und die Konstruktion von wichtigen Bauteilen.

Ganz speziell danke ich meiner gesamten Arbeitsgruppe im Labor für Laserspektroskopie am RheinAhrCampus in Remagen. Dabei möchte ich besonders Herrn W. Hübert, Herrn C. Gottlieb, Herrn C. Pötz und Herrn T. Dietz erwähnen, die mich auch in schwierigen Zeiten stets bei technischen oder wissenschaftlichen Fragen hilfsbereit unterstützt haben.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern für die finanzielle Unterstützung und meinem Vater für die große Hilfe bei den Dreh- und Fräsarbeiten zur Konstruktion und Bau der Handmesssonde und dessen Halterung danken.

Ich danke ebenso allen Personen, die ich in diesem Rahmen nicht direkt erwähnt habe, die mich aber dennoch in dieser Phase meines Lebens begleitet und unterstützt haben.