

Lars Haag

Laserinduzierte Plasmaspektroskopie und -mikroskopie  
mit Femtosekunden-Einzel- und Doppelpulsen

Die vorliegende Arbeit wurde vom Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften der Universität Kassel als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) angenommen.

Erster Gutachter: Prof. Dr. Thomas Baumert

Zweiter Gutachter: PD Dr. Alexander Horn

Tag der mündlichen Prüfung

30. Juni 2010

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar

Zugl.: Kassel, Univ., Diss. 2010

ISBN print: 978-3-89958-954-2

ISBN online: 978-3-89958-955-9

URN: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0002-9551>

© 2010, kassel university press GmbH, Kassel  
[www.upress.uni-kassel.de](http://www.upress.uni-kassel.de)

Printed in Germany

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) . . . . .	3
2.1.1 Historische Entwicklung . . . . .	3
2.1.2 Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten von LIBS . . . . .	5
2.1.3 LIBS mit Nanosekunden-Laserpulsen . . . . .	6
2.1.4 LIBS mit Piko- und Femtosekunden-Laserpulsen . . . . .	12
2.1.5 Doppelpuls-LIBS . . . . .	14
2.2 Grundlagen ultrakurzer Laserpulse . . . . .	17
2.2.1 Erzeugung ultrakurzer Laserpulse . . . . .	17
2.2.2 Mathematische Beschreibung ultrakurzer Laserpulse . . . . .	18
2.2.3 Zeitliche Charakterisierung ultrakurzer Laserpulse . . . . .	18
2.2.4 Propagation ultrakurzer Laserpulse durch ein transparentes Medium . . . . .	20
2.3 Fokussierung von Strahlung mit Objektiven hoher numerischer Apertur	20
<b>3 Die experimentelle Anordnung</b>	<b>23</b>
3.1 Das Lasersystem . . . . .	24
3.2 Zeitliche Strahlformung: Erzeugung von fs-Doppelpulsen . . . . .	25
3.3 Aufbau des Mikroskops . . . . .	26
3.3.1 Strahlungseinkopplung in das Mikroskop . . . . .	26
3.3.2 Das räumliche Strahlprofil des fs-Lasers vor dem Mikroskop .	29
3.3.3 Positionierungssysteme . . . . .	31
3.4 Detektion der Plasmaemission . . . . .	31
3.4.1 Kollimator und Spektrometer . . . . .	31
3.4.2 ICCD Kamera und Gateeinstellung . . . . .	32
3.5 Vernetzung der Laborgeräte . . . . .	34
3.5.1 Datenerfassung und zeitlicher Ablauf einer Einzelmessung .	34
3.5.2 Digitale Ansteuerung der Laborgeräte . . . . .	36
3.5.3 Ansteuerung der Laborgeräte mit dem „LabDeviceManager“ .	36
<b>4 fs-LIBS mit Einzelpulsen an Dielektrika</b>	<b>39</b>
4.1 Grundlagen der Femtosekunden-laserinduzierten Ablation von dielektrischen Materialien . . . . .	39
4.1.1 Erzeugung quasifreier Ladungsträger . . . . .	41
4.1.2 Lebensdauer der Leitungsbandelektronen . . . . .	45
4.1.3 Laserinduzierte Ablation . . . . .	46

4.1.4	Bildung von Nanoclustern in der Ablationswolke . . . . .	49
4.1.5	Laterale Größe der Ablationsstrukturen . . . . .	50
4.2	Größe der Ablationsstrukturen . . . . .	51
4.2.1	Experimentelle Durchführung von Energie-z-Scans . . . . .	51
4.2.2	Auswertung der lateralen Lochdurchmesser . . . . .	54
4.2.3	AFM-Untersuchung der Ablationsstrukturen . . . . .	55
4.3	Einzelpuls fs-LIBS an Saphir . . . . .	60
4.3.1	Experimentelle Durchführung von Oberflächen-Zeilen-Scans .	60
4.3.2	Auswertung der Messdaten . . . . .	61
4.3.3	LIBS-Emissionslinien von Saphir . . . . .	63
4.3.4	LIBS-Signalstärke in Abhängigkeit der Laserpulsenergie . . .	65
4.3.5	LIBS-Signalstärke in Abhängigkeit der Fokusposition . . . .	67
4.4	Diskussion und Zusammenfassung . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Ortsaufgelöste Calcium-Detektion in biologischem Weichgewebe mit fs-LIBS</b>	<b>71</b>
5.1	Analyse biologischer Proben mit ns- und fs-LIBS . . . . .	72
5.2	fs-LIBS an Wasser mit Calciumchlorid . . . . .	75
5.2.1	Aufbau und Durchführung der Wasserstrahlexperimente . .	75
5.2.2	Datenanalyse und Ergebnisse . . . . .	76
5.3	LIBS Analyse der äußeren Zellwand von Pflanzensämlingen . .	79
5.3.1	Grundlagen aus der Planzenphysiologie . . . . .	80
5.3.2	Anzucht und Präparation der Pflanzensämlinge . . . . .	82
5.3.3	Durchführung der Experimente an Pflanzensämlingen . . . .	83
5.3.4	Datenauswertung der Pflanzenexperimente . . . . .	84
5.3.5	Ergebnisse der fs-LIBS-Analyse von Pflanzensämlingen . .	85
5.4	Zusammenfassung . . . . .	88
<b>6</b>	<b>Erhöhung der spektrochemischen Sensitivität durch fs-Doppelpulse</b>	<b>91</b>
6.1	LIBS mit zeitlich geformten Laserpulsen . . . . .	91
6.2	Aufbau und Durchführung der Doppelpulseexperimente an Saphir .	94
6.3	Auswertung der Emissionsspektren . . . . .	96
6.3.1	Plasmaemissionen bei Doppelpuls-Anregung von Saphir . .	96
6.3.2	Ergebnisse der fs-DP-LIBS-Experimente an Saphir . . . . .	98
6.4	Analyse der Ablationsstrukturen . . . . .	103
6.4.1	Ablationsstrukturen bei 4:1 Doppelpulsanregung . . . . .	105
6.4.2	Ablationsstrukturen bei 1:4 Doppelpulsanregung . . . . .	108
6.5	Modell: fs-DP-LIBS . . . . .	108
6.5.1	Ablationsprozess und Plasmaemission bei 4:1 Bestrahlung .	110
6.5.2	Ablationsprozess und Plasmaemission bei 1:4 Bestrahlung .	111
6.6	Diskussion . . . . .	112
6.7	Zusammenfassung . . . . .	115
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
<b>A</b>	<b>Formelzeichen und Abkürzungen</b>	<b>119</b>

A.1	Formelzeichen . . . . .	119
A.2	Abkürzungen . . . . .	121
<b>B</b>	<b>Laser- und Materialparameter</b>	<b>122</b>
<b>C</b>	<b>Ergänzende Messreihen</b>	<b>123</b>
C.1	fs-DP-LIBS an Wasser mit Calciumchlorid . . . . .	123
C.2	Ergänzende Messdaten zu fs-DP-LIBS an Saphir . . . . .	129
<b>D</b>	<b>Dokumentation der entwickelten LabView Programme</b>	<b>130</b>
D.1	Bestimmung des Zeitnullpunkts mittels spektraler Interferenz . . . . .	131
D.2	Wellenlängenkalibrierung des Kamerasytems . . . . .	134
D.3	Pulsenergiemessung und Abschwächerkalibrierung . . . . .	136
D.4	Steuersoftware für das Mikroskopsystem . . . . .	143
D.5	Das ndat3 Dateiformat . . . . .	148
<b>E</b>	<b>Dokumentation zu entwickelten Geräten</b>	<b>152</b>
E.1	Zusatzplatine für das Pockelszellensteuergerät . . . . .	152
E.2	Entwicklung der „Peakfinder-Box“ zur Laserpulsenergiemessung . . . . .	155
<b>F</b>	<b>Publikationen</b>	<b>159</b>
<b>G</b>	<b>Danksagung</b>	<b>161</b>
<b>H</b>	<b>Literatur</b>	<b>163</b>

*Inhaltsverzeichnis*

---

# 1 Einleitung

Mikroskopieverfahren finden heute in vielen Formen Anwendung in Forschung, Medizin und Technik. Seit Ernst Abbe Ende des 19. Jahrhunderts der optischen Industrie eine solide wissenschaftliche Grundlage gab [1], sind durch ständige Weiterentwicklung hochleistungsfähige Lichtmikroskope entstanden, die uns heute beeindruckende Einblicke in den Mikrokosmos liefern [2]. Moderne Fluoreszenzmikroskope ermöglichen beispielsweise die Detektion komplexer Biomoleküle anhand der Markierung durch geeignete Farbstoffe. Die direkte Detektion einzelner Elemente ist jedoch mit einem gewöhnlichen Lichtmikroskop nicht möglich.

Hier setzt die Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) an. LIBS ist ein elementspezifisches optisches Analyseverfahren [3, 4]. Ziel ist es, die atomare Zusammensetzung einer festen, flüssigen oder gasförmigen Probe zu bestimmen. Die Idee dazu ist so alt wie der Laser selbst: Bereits 1962 beschrieben Brech et al. den laserinduzierten Durchschlag eines fokussierten Rubinlasers an einer Oberfläche und schlugen vor, das dabei abgestrahlte Licht zur spektroskopischen Analyse zu nutzen [5].

Die LIBS-Analyse besteht aus zwei Schritten: Im ersten Schritt wird intensive, gepulste Laserstrahlung auf die zu untersuchende Probe fokussiert und bewirkt einen Materialabtrag im Laserfokus. Das zu analysierende Material wird lokal verdampft und bildet ein leuchtendes Plasma. Das dabei abgestrahlte Licht wird im zweiten Schritt durch eine Optik kollimiert und mit einem Spektralapparat analysiert. Aufgrund der charakteristischen Linienemission der Atome und Ionen im Analyseplasma können die abgetragenen Elemente qualitativ und quantitativ untersucht werden [4].

Für die LIBS-Analyse wird nur ein optischer Zugang zur Probe benötigt. Die Analyse kann berührungslos unter normalen atmosphärischen Bedingungen erfolgen und benötigt keine besondere Probenpräparation. Abhängig von der Fokussierung der Laserstrahlung kann die Analyse über große Entfernungen [6] oder auf mikroskopisch kleinen Dimensionen erfolgen [7].

Unter Verwendung gepulster optischer Lasersysteme mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich (ns-Laser) als Strahlungsquelle zählt LIBS heute zu den etablierten Standardanalyseverfahren. Die räumliche Auflösung hochauflösender Mikro-LIBS-Verfahren beträgt typischerweise einige  $10 \mu\text{m}$  [4].

In der vorliegenden Arbeit wird die Kombination von LIBS mit hochauflösender Mikroskopie unter Verwendung von gepulster Laserstrahlung im Femtosekundenzeitbereich (fs-Laser) untersucht.

Die Materialbearbeitung mit fs-Laserpulsen ermöglicht einen präzisen Materialabtrag im Mikro- und Submikrometerbereich [8, 9, 10, 11]. Thermische Effekte sind gegenüber der Bearbeitung mit ns-Laserpulsen stark reduziert [12, 13]. Wichtige Anwendungen finden sich beispielsweise in der Biomedizin, der Augenchirurgie oder der hochpräzisen Materialbearbeitung [14, 15, 16].

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 werden die im Rahmen dieser Arbeit benötigten Grundlagen kurz vorgestellt. Der erste Teil behandelt LIBS mit ns-Laserpulsen und stellt aktuelle Entwicklungen wie Doppelpuls-LIBS und LIBS mit fs- und ps-Laserpulsen vor. Im zweiten Teil werden die Grundlagen ultrakurzer Laserpulse, deren Erzeugung und Charakterisierung eingeführt. Den Abschluß bilden die Grundlagen der Fokussierung von Laserstrahlung durch Optiken hoher numerischer Apertur und deren Auflösungsvermögen.

Kapitel 3 beschreibt den Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten experimentellen Anordnung. Das verwendete Lasersystem, der experimentelle Aufbau zur Erzeugung von fs-Doppelpulsen, der Aufbau und optische Strahlengang des verwendeten Mikroskops und des Detektorsystems werden vorgestellt und charakterisiert. Schließlich folgt eine kurze Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Software zur Steuerung des Messablaufs und Datenerfassung. Weitere Details zu den entwickelten Geräten und der Steuertoolssoftware befinden sich im Anhang.

In Kapitel 4 erfolgt zunächst eine Einführung in die physikalischen Mechanismen der fs-Laserablation von dielektrischen Materialien. LIBS-Experimente mit einzelnen fs-Laserpulsen an Saphir werden vorgestellt. Die räumliche Auflösung der LIBS-Analyse ist gegeben durch die Größe der Ablationsstrukturen. Diese werden mit Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie in Abhängigkeit der Laserpulsenergie und Fokusposition untersucht. Die LIBS-Signalstärke und die Detektionsgrenzen werden ebenfalls in Abhängigkeit der Laserpulsenergie und Fokusposition untersucht.

Kapitel 5 stellt eine Anwendung der fs-LIBS-Analyse an biologischen Systemen vor. Der ortsaufgelöste Nachweis gebundenen Calciums in der äußeren Zellwand von Pflanzensämlingen stellt besondere Herausforderungen an das Analyseverfahren, da die Dicke der empfindlichen Zellwand nur  $2 \mu\text{m}$  beträgt.

In Kapitel 6 werden Untersuchungen mit fs-Doppelpulsen an Saphir vorgestellt, mit dem Ziel, die Plasmaemissionen für die minimal-invasive LIBS-Mikroanalyse durch Ausnutzung der zeitlichen Dynamik der physikalischen Primärprozesse auf der Pikosekundenzeitskala zu optimieren, ohne dabei das Ablationsvolumen zu vergrößern. Experimentelle Untersuchungen der LIBS-Signalstärke und der entstehenden Ablationsstrukturen bei der Bestrahlung mit fs-Doppelpulsen werden vorgestellt und der Einfluss des zeitlichen Abstands der Laserpulse sowie des Energieverhältnisses der beiden Pulse werden untersucht. Weitere Experimente zur LIBS-Signalerhöhung mit optimierten fs-Doppelpulsen werden an wassergelösten Calciumsalzen als Modellsystem für biologische Fragestellungen vorgestellt.

Kapitel 7 fasst schließlich die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen.

# 2 Grundlagen

Dieses Kapitel besteht aus zwei Teilen. Im ersten Teil werden die Entwicklung der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS), die grundlegende physikalische Idee des Verfahrens und dessen Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt und gegen andere Analyseverfahren abgegrenzt. Die physikalischen Grundlagen des laserinduzierten Durchschlags mit konventionellen Nanosekunden-Kurzpulslasern, die Entwicklung des Laserplasmas und Parameter zur Beschreibung des Plasmazustands wie Elektronendichte, Temperatur und optische Eigenschaften werden eingeführt. Die Möglichkeiten und Grenzen von LIBS zur quantitativen Analyse werden diskutiert. Einen Schwerpunkt bilden die aktuellen Entwicklungen zu LIBS mit Femto- und Pikosekunden-Laserpulsen sowie die Optimierung der Plasmaemissionen durch Einsatz von Doppel-pulsen in unterschiedlichen Konfigurationen.

Im zweiten Teil des Kapitels werden die Grundlagen ultrakurzer Laserpulse, deren Erzeugung und Charakterisierung eingeführt. Den Abschluß bilden die Grundlagen der Fokussierung von Laserstrahlung durch Optiken hoher numerischer Apertur und deren Auflösungsvermögen.

## 2.1 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS)

### 2.1.1 Historische Entwicklung

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie ist eine Anwendungsform der *atomaren Emissionsspektroskopie* (AES, heute oft allgemeiner als *optische Emissionsspektroskopie* OES bezeichnet) [3, 4]. Ziel der AES ist es, die atomare Zusammensetzung einer festen, flüssigen oder gasförmigen Probe zu bestimmen. Hierzu wird die zu untersuchende Probe zunächst verdampft oder atomisiert und die Atome angeregt. Die angeregten Atome emittieren Licht mit einer dem jeweiligen atomaren Übergang entsprechenden charakteristischen Wellenlänge. Das emittierte Licht wird anschließend spektral analysiert, die Spektrallinien zu Elementen oder einfachen Molekülen zugeordnet und aus der spektralen Intensität deren Konzentration anhand von Kalibrierkurven bestimmt.

Für die einzelnen Schritte (verdampfen, atomisieren, anregen, detektieren) gibt es unterschiedliche Verfahren. Die AES geht zurück auf erste Experimente zur Flammenspektroskopie von Bunsen und Kirchhoff um 1860, welche eine einfache Flamme zur Verdampfung und Anregung einsetzten. Später wurden Untersuchungsmethoden

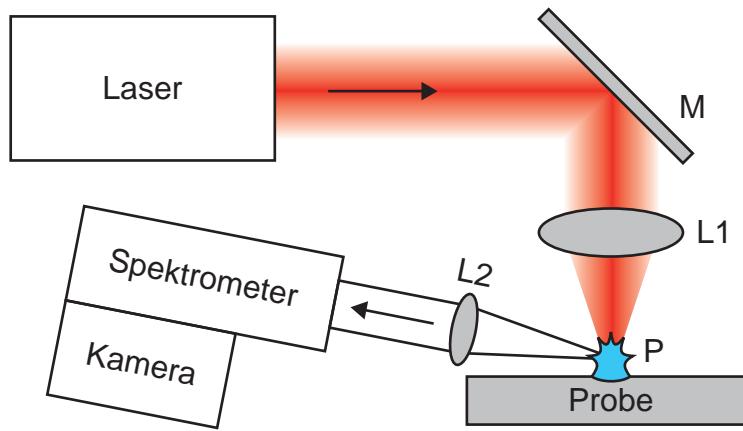


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS). Die Laserstrahlung wird über (M) zum Experiment geführt und durch eine Fokussiereinheit (L1) auf die Probe fokussiert. Bei hinreichend hoher Intensität wird im Fokus Material abgetragen und ein leuchtendes Plasma (P) bildet sich. Die optische Plasmaemission wird gesammelt (L2) und zur Spektralanalyse auf die Detektionseinheit abgebildet.

unter Verwendung elektrischer Ströme entwickelt. Bei Atmosphärendruck sind einige 10 kV pro Zentimeter notwendig, um einen elektrischen Durchschlag in einem Gas zu erzeugen (*DC-Breakdown*). Bei reduziertem Druck können Plasmen leicht durch elektrische Wechselfelder erzeugt werden. Bekannte Methoden zur Verdampfung und Anregung sind Bogen- und Funkenentladungen, induktiv oder direkt gekoppelte Plasmen (ICP, DCP) sowie mikrowelleninduzierte Plasmen (MIP) [17, 18].

In den 1970er Jahren waren Funkenspektrometer etabliert [19]. Ein Hochspannungs-impuls zwischen einer Elektrode und der elektrisch leitenden Probe erzeugt dabei eine Bogen- oder Funkenentladung. Die angeregten Atome innerhalb des Funkenkanals emittieren Licht, welches zur spektrochemischen Elementanalyse verwendet wird. Die zu untersuchende Probe muss sich dabei in einer Vakuumkammer befinden, wodurch die Einsatzmöglichkeiten der Funkenspektroskopie auf die Laborumgebung und eine spezielle Probenpräparation sowie elektrisch leitende Proben eingeschränkt bleiben.

Bereits 1962 beschrieben Brech et al. den laserinduzierten Durchschlag (*laser induced breakdown, LIB*) eines fokussierten Rubinlasers an einer Oberfläche und schlugen vor, das dabei abgestrahlte Licht zur spektroskopischen Analyse zu nutzen [5]. Die spektrochemischen Anwendungen des laserinduzierten Durchschlags gingen jedoch zunächst in Richtung der Laser-Microprobe-Technologie, bei der der Laser die atomisierende Quelle ist. Spektren von verdampftem Oberflächenmaterial wurden durch eine konventionelle Funkenanregung oder ein induktiv gekoppeltes [17] oder mikrowelleninduziertes Plasma [18] erzeugt, die dem Laserpuls folgten. Mit Hilfe des laserinduzierten Durchschlags konnten nun auch elektrisch nicht leitende Proben spektrochemisch un-

tersucht werden.

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (*laser induced breakdown spectroscopy, LIBS*; machmal auch *laser induced plasma spectroscopy, LIPS*) ist eine Kombination aus Lasermaterialbearbeitung und AES. Der laserinduzierte Durchschlag dient bei LIBS sowohl dem Abtragen und Atomisieren der Probe, als auch der Anregung der Atome. Das dabei abgestrahlte Licht wird spektroskopisch analysiert (Abb. 2.1). Für den laserinduzierten Durchschlag sind hohe Strahlungsintensitäten notwendig, die in der Regel durch gepulste Lasersysteme mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich (ns-Laser) erzeugt werden.

Mit der fortschreitenden Entwicklung der Lasertechnologie, insbesondere der gütegeschalteten ns-Laser, wurde auch LIBS weiterentwickelt [20]. Obwohl bereits in den 1970er und 1980er Jahren LIBS-Untersuchungen durchgeführt wurden [21], nahm das Interesse an dieser Technologie erst in den 1990er Jahren deutlich zu. Grund dafür war die Verfügbarkeit kompakter, gepulster Laserquellen und schneller Kameras zur zeitaufgelösten Detektion der Plasmaemissionen zu erschwinglichen Preisen sowie die zunehmende Nachfrage nach einfachen Analysesystemen in der Umweltmeßtechnik oder zur Materialprüfung in der Industrie [4].

### 2.1.2 Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten von LIBS

Heute gilt LIBS mit ns-Laserpulsen als ein etabliertes Standardverfahren zur spektrochemischen Analyse. Obwohl LIBS bei der Detektion geringer Elementkonzentrationen nicht die Sensitivität anderer Analyseverfahren wie z.B. der optischen Emissionsspektroskopie oder Massenspektroskopie induktiv gekoppelter Plasmen (ICP-OES/MS) erreicht [3, 22, 23], ist LIBS aufgrund besonderer Merkmale, welche im Folgenden beschrieben werden, für viele Analyseaufgaben attraktiv.

LIBS arbeitet berührungslos und ohne Elektroden, lediglich ein optischer Zugang zu der Probe ist notwendig. Mit LIBS können vielfältige Proben unabhängig von Aggregatzustand oder Umgebungsdruck analysiert werden. Gegenüber anderen Verfahren hat LIBS den großen Vorteil, dass Proben ohne besondere Präparation unter atmosphärischen Bedingungen untersucht werden können. Da die Laserstrahlung auch über Entfernung von mehreren Metern fokussiert werden kann, sind mit LIBS auch Analysen an schwer zugänglichen Orten möglich, z.B. in flüssigen Metallschmelzen oder gesundheitsgefährdender Umgebung. LIBS wird beispielsweise eingesetzt zur Produktionskontrolle von Metalllegierungen [24], bei der Prüfung von Schweißnähten [25], zur Analyse kunsthistorischer Objekte [26], in der Archäologie [27], bei geologischen Untersuchungen [28] oder für extraterrestrische Elementanalysen [29].

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie stellt eine Besonderheit unter den element-spezifischen Analyseverfahren der Oberflächenphysik dar, denn die meisten etablierten Analyseverfahren sind auf eine Vakuumumgebung angewiesen. Bekannte Verfahren sind beispielsweise die energiedispersive Röntgenspektroskopie EDX, Ionenstrahlver-

fahren wie die Sekundärionen-Massenspektroskopie SIMS, optische Plasmaspektroskopie ICP-OES, Plasmamassenspektroskopie ICP-MS, Photoelektronenspektroskopie PES oder die Auger-Spektroskopie [22, 30, 31]. Zur Analyse wird die Probe in der Regel besonders präpariert und in ein Vakuumssystem eingebracht. Diese Verfahren sind daher zeitaufwändig für eine zeitnahe Analyse weniger geeignet.

Mit LIBS kann jedes Element detektiert werden, da alle Atome charakteristische optische Übergänge besitzen, die durch einen laserinduzierten Durchschlag angeregt werden können. Die gemessenen Emissionslinien können anhand von Datenbanken (z.B. NIST-ASD [32], PEAX[33]) oder Tabellen [4] zugeordnet werden. Allerdings sind die Intensitäten der einzelnen Emissionslinien sehr unterschiedlich und teilweise spalten die Übergänge in viele schwer detektierbare Einzellinien auf, so dass die Nachweisempfindlichkeit stark elementabhängig ist.

Die Plasmaemission wird mit einem Monochromator oder Spektrometer spektral aufgelöst. Die Detektion erfolgt mit einem Photomultiplier, einem Photodiodenarray, einer CCD-Zeile oder heute meistens mit einer CCD-Kamera. Häufig werden intensivierte CCD-Kameras (ICCDs) eingesetzt. Mit einem spektral hochauflösenden und breitbandigen Detektor, wie z.B. einem Echelle-Spektrometer [34, 4], können gleichzeitig eine Vielzahl von Elementen detektiert werden, sofern die Emissionslinien nicht überlagern. LIBS ermöglicht somit eine echte Einzelschuß-Multielementanalyse.

Zur experimentellen Umsetzung der optischen Strahlungseinkopplung und Detektion gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten [35]. Meist werden optische Linsen mit Brennweiten von einigen 10 Zentimetern zur Fokussierung und Kollimation eingesetzt. Zur Mikroanalyse können Mikroskopobjektive zum Einsatz kommen [12]. Typischerweise beträgt die Ortsauflösung hochauflösender Systeme einige  $10 \mu\text{m}$ , als praktikables Limit werden in [4]  $2\text{-}5 \mu\text{m}$  genannt. Die höchste bisher berichtete Ortsauflösung eines LIBS-Systems bei Fokussierung mit Optiken aus dem Fernfeld beträgt  $3 \mu\text{m}$  [7]. Von verschiedenen Gruppen wurde die Kombination von LIBS mit optischen Nahfeldtechnologien beschrieben und eine Tiefenauflösung von  $200 \text{ nm}$  sowie eine laterale Auflösung von wenigen Mikrometern [36] bis zu  $600 \text{ nm}$  [37] demonstriert. Durch die Einkopplung fs-gepulster Laserstrahlung durch die Faserspitze eines optischen Nahfeldmikroskops wurde die Materialbearbeitung dünner Metallfilme mit Strukturgrößen von wenigen  $100 \text{ nm}$  vorgestellt [38]. Aber auch für atmosphärische Untersuchungen mit Fokuslängen von einigen  $10\text{-}100 \text{ Metern}$  wurde LIBS erfolgreich eingesetzt [6].

### 2.1.3 LIBS mit Nanosekunden-Laserpulsen

Bei dem größten Teil der bisher vorhandenen Forschungsarbeiten zu LIBS wurden Nanosekundenlaser als Strahlungsquelle verwendet. Meist kommen Nd:YAG Kurzpulsłaser zum Einsatz. Die typische Pulsdauer beträgt 7-12 ns.

Obwohl ns-LIBS erfolgreich für viele Anwendungen eingesetzt wird, sind die physikalischen Details des laserinduzierten Durchschlags noch in vielen Punkten unverstanden

und nach wie vor Gegenstand der aktuellen Forschung [4, 39, 40, 41]. Die Untersuchung dieser Prozesse ist notwendig, um die Detektionsgrenzen von LIBS zu verbessern, Matrixeffekte zu reduzieren und die Gesamteffizienz der Strahlungseinkopplung zur spektrochemischen Analyse zu optimieren.

In den folgenden Abschnitten werden kurz die Erzeugung und die wichtigsten Eigenschaften ns-laserinduzierter Plasmen eingeführt.

### 2.1.3.1 Plasmaerzeugung durch ns-laserinduzierten Durchschlag

Ein intensiver ns-Laserpuls erzeugt bei der Wechselwirkung mit dielektrischer Materie freie Ladungsträger. Dabei werden durch Photoionisation, Multiphotonenionisation und Lawinenionisation gebundene Elektronen in das Leitungsband angeregt (vgl. Kapitel 4.1). Bei der Absorption, z.B. durch inverse Bremsstrahlung, kann weitere Strahlungsenergie auf die Elektronen übertragen werden. Elektronen mit genügend großer kinetischer Energie können weitere Elektronen durch Stoßionisation anregen und die Anzahldichte  $n_e$  freier Elektronen vergrößert sich exponentiell. Sobald eine Dichte von etwa  $n_{e,crit} > 10^{19} \dots 10^{21}/cm^3$  überschritten wird, verhält sich die Materie quasi metallisch. Dieser Prozess wird als „laserinduzierten Durchschlag“ (*laser induced breakdown, LIB*) bezeichnet [3, 42, 43]. Die freien Elektronen werden im elektromagnetischen Wechselfeld der Laserstrahlung zu Schwingungen angeregt und die Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{m_e \epsilon_0}} \quad (2.1)$$

erreicht bei der kritischen Elektronendichte  $n_{e,crit}$  optische Frequenzen. Die Laserstrahlung wird dann von dem Elektronenplasma stark absorbiert und zum Teil reflektiert.

Der laserinduzierte Durchschlag findet nur dann statt, wenn die Intensität groß genug ist, so dass während der Laserpulsdauer  $\tau$  eine Elektronendichte  $n_e > n_{e,crit}$  erreicht wird. Die dazu notwendige Intensität ist die Schwellenintensität  $I_{th}$ . Sie hängt ab von der Laserpulsdauer, der Laserfrequenz und neben dem Ionisationspotential von zahlreichen weiteren Materialeigenschaften, wie z.B. Homogenität, chemischer Zusammensetzung, Phase, Druck, Temperatur, Oberflächenrauhigkeit oder Kristallorientierung [3, 44]. Durch Verlustkanäle wie Elektronenrekombination und Elektronendiffusion nimmt die Elektronendichte ab.

Die Absorption der Laserstrahlung führt zu einer starken lokalen Aufheizung des Materials. Bei einem ns-laserinduzierten Durchschlag an der Oberfläche eines Festkörpers erfolgt durch Schmelzen und Verdampfen ein Materialabtrag innerhalb der Laserpulsdauer. Das verdampfte Material expandiert in die umgebende Atmosphäre und bildet ein freies Plasma. Wenn die Laserstrahlung weiter andauert, wird weitere Strahlung im Plasma absorbiert. Weitere Materie, im Wesentlichen aus der umgebenden Atmosphäre, wird ionisiert und die Plasmafront verschiebt sich in Richtung der

Strahlungsquelle.

Die Plasmatemperatur eines ns-LIB beträgt je nach experimentellen Parametern typischerweise 5000-15000 K [40]. Aufgrund dieser hohen Temperatur geht von dem Plasma zunächst eine intensive, spektral breite, thermische Emission aus, die näherungsweise durch ein Schwarzkörperspektrum beschrieben werden kann [45]. Nach dem Laserpuls kühlt das Plasma durch Expansion und Rekombination ab und die charakteristischen atomaren bzw. ionischen Emissionslinien werden sichtbar und können zur spektrochemischen Analyse für LIBS genutzt werden [4, 3].

### 2.1.3.2 Plasmaentwicklung nach dem Laserpuls

Der schnelle lokale Energieeintrag aufgrund der Laserstrahlung bewirkt eine isochore Aufheizung des Materials. In dem bestrahlten Volumen entsteht ein starker Überdruck. Dies führt zur Ausbildung einer Druckwelle in Form einer schnell expandierenden Schockfront, gefolgt von einer rücklaufenden Verdünnungswelle [3, 46, 47].

Die Expansion verläuft innerhalb der ersten Nanosekunden nach der Laseranregung unabhängig vom Umgebungsdruck ähnlich wie eine Expansion im Vakuum mit  $R \propto t$  [48, 10]. Dabei ist  $R$  der Abstand von der Probe und  $t$  die Zeit nach dem Laserpuls.

Durch zunehmende Wechselwirkung der expandierenden Schockfront mit der umgebenden Atmosphäre wird die Ausdehnung des Plasmas verlangsamt. Die Entwicklung der Plasmaemissionsfront im Zeitbereich 10 ns-10  $\mu$ s nach dem Laserpuls kann durch einen deltaförmigen Energieeintrag mit explosivem Verhalten nach dem Sedov-Modell beschrieben werden [4, 46, 48, 10, 49]:

$$R = \xi_0 \left( \frac{E}{\rho_0} \right)^{1/5} t^{2/5} \quad (2.2)$$

Dabei ist  $E$  die im Plasma deponierte Energie,  $\rho_0$  die Dichte der Luft und  $\xi_0$  ein dimensionsloser Parameter aufgrund der Energieerhaltung und der spezifischen Wärme ( $\xi_0 = 1,033$  für Luft). Detailliertere Modelle zeigen im Gegensatz zur isotropen Expansion des Sedov-Modells eine anisotrope Plasmaexpansion [50].

Die Expansion der Schockfront erfolgt zunächst mit Überschall. Bei Atmosphärendruck beträgt die Expansionsgeschwindigkeit 1 km/s [51], bei 5 mbar He-Atmosphäre bis zu 50 km/s [52] und in Wasser 30 km/s [53]. Die expandierende Schockfront leistet an der Kontaktfläche zwischen Plasma und umgebender Atmosphäre mechanische Arbeit, wird dabei abgebremst und aufgeheizt und kommt in einem Radius  $R_{stop}$  zum Stillstand („Schneepflug-Modell“, [48]). Eine äußere Druckwelle breitet sich als Schallwelle weiter aus [48, 54]. Ausgehend von der Kontaktfläche wird eine in Richtung Zentrum rücklaufende innere Schockfront gebildet, welche an der Materialoberfläche reflektiert wird und eine Homogenisierung des Plasmavolumens bewirkt [48].

Aufgrund der Rekombination nimmt die Elektronendichte schliesslich ab, die Wärme wird an die Umgebung abgegeben und das Plasma relaxiert.

Die äußere Schallwelle ist als charakteristischer Knall wahrnehmbar und kann zur Plasmadiagnostik [55, 56] oder als Messgröße für ein Schwellenkriterium für den laserinduzierten Durchschlag dienen.

Experimentell kann die Morphologie des laserinduzierten Plasmas als Funktion der Zeit mit einer Vielzahl von Methoden untersucht werden [4]. Das expandierende Plasma kann z.B. mit einer Streakfotographie [49], mit Schattenfotographie [53, 57, 58] oder zeitaufgelöster Phasenkontrastmikroskopie [47] analysiert werden.

### 2.1.3.3 Elektronendichte und Plasmatemperatur

Der Plasmazustand ist unter anderem durch die Anzahldichten freier Elektronen  $n_e$ , Ionen  $n_I$  und der neutralen Teilchen  $n_n$  sowie deren Temperaturen  $T_e$ ,  $T_I$  und  $T_n$  charakterisiert. Diese bestimmen die optischen Eigenschaften und das Emissionsverhalten des Plasmas.

Die Elektronendichte in einem laserinduzierten Plasma variiert vom Zeitpunkt der Erzeugung freier Ladungsträger über den laserinduzierten Durchschlag und die anschließende Plasmaexpansion und -relaxation über viele Größenordnungen. Nach dem Drude-Modell bestimmt die Elektronendichte die Plasmafrequenz  $\omega_p$ , Gl. (2.1), und damit die dielektrischen Eigenschaften, beschrieben durch die komplexe dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{10} - \omega_p^2 \frac{1}{\omega^2 + i\frac{\omega}{\tau}} = (n(\omega) + iK(\omega))^2 \quad . \quad (2.3)$$

Dabei ist  $\epsilon_{10}$  der Beitrag der nicht ionisierten Atome oder Moleküle im Plasma,  $\tau$  die Elektronenstreuzeit,  $n(\omega)$  der gewöhnliche reellwertige Brechungsindex und  $K(\omega)$  der Extinktionskoeffizient [59]. Reflexion und Transmission an der Plasmagrenzfläche werden durch die Fresnel'schen Formeln beschrieben [60] und mit Hilfe der transienten Reflexionsspektroskopie kann die Elektronendichte in einem laserinduzierten Plasma orts- und zeitaufgelöst bestimmt werden [61].

Mit der optischen Emissionsspektroskopie können aus den Spektrallinien der angeregten Atome im Plasma Informationen über die Elektronendichte gewonnen werden. Eine gängige Methode zur Bestimmung der Elektronendichte basiert auf der Linienverbreiterung aufgrund des Stark-Effekts. Mit zunehmender Elektronendichte werden die Spektrallinien der emittierenden Atome in einem dichten Plasma aufgrund von Stößen mit Elektronen verbreitert. Unter der Annahme, dass die Stark-Verbreiterung gegenüber anderen Effekten wie der Dopplerverbreiterung dominant ist, kann aus der Linienbreite die Elektronendichte bestimmt werden [4, 40]. Weitere Methoden zur Elektronendichtebestimmung sind die Stark-Verschiebung und die Saha-Boltzmann-Methode [4, 40].

Die Dauer der Strahlungsemision in einem laserinduzierten Plasma ist lang im Vergleich zu der Anregung durch den Laserpuls und der Lebensdauer der angeregten Zustände. Daher ist die Plasmaemission keine direkte Folge der optischen Anregung sondern vielmehr ein Resultat langer andauernder Sekundärprozesse im Plasma, wie z.B. der Stoßionisation durch thermische Elektronen [4].

Die Besetzungen angeregter atomarer Zustände sowie verschiedener Ionisationsstufen können durch temperaturabhängige Verteilungsfunktionen nach Boltzmann und Saha beschrieben werden. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind diese Anregungs- und Ionisationstemperaturen identisch mit der Planck'schen Temperatur des Strahlungsfeldes und der Maxwell-Boltzmann-Temperatur der Geschwindigkeitsverteilung. In einem laserinduzierten Plasma ist dies in der Regel nicht erfüllt, insbesondere das Strahlungsgleichgewicht ist nicht gegeben. Nach dem Laserpuls dominieren im laserinduzierten Plasma die Stöße der thermischen Elektronen über die Strahlungsprozesse. Die Anregungs- und Ionisationstemperaturen  $T_A$  und  $T_I$  sind in diesem Plasma konsistent mit der Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung. Dieser Zustand wird als „lokales thermodynamische Gleichgewicht“ (LTE) bezeichnet [4, 40]. Ob und wann dieser Zustand in einem Plasma erreicht wird, wird in der Literatur viel diskutiert [62, 63, 64]. In einem ns-laserinduzierten Plasma tritt das LTE frühestens nach einigen 10 ns bis  $\mu\text{s}$  ein [40].

Die *Boltzmann-Gleichung* [4] beschreibt die Anzahldichte  $n_i^s$  der Spezies  $s$  im  $i$ -ten angeregten Zustand

$$n_i^s = \frac{g_i}{U^s(T_A)} n^s e^{-E_i/kT_A} \quad (2.4)$$

mit der Energie  $E_i$  und dem Entartungsfaktor  $g_i$  des Zustands bei der Anregungstemperatur  $T_A$  und der thermodynamischen Zustandssumme

$$U^s(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \quad . \quad (2.5)$$

Die Intensität der beim Übergang vom oberen Zustand  $i$  zum unteren Zustand  $j$  emittierten Strahlung beträgt

$$I_{ij} = n_i^s A_{ij} = \frac{A_{ij} g_i}{U^s(T_A)} n^s e^{-E_i/kT_A} \quad . \quad (2.6)$$

Die Anregungstemperatur eines laserinduzierten Plasmas kann nach Gl. (2.6) bestimmt werden, indem die Intensitäten zweier Spektrallinien der Übergänge  $i \rightarrow j$  und  $m \rightarrow n$  einer Spezies (d.h. gleicher Ionisationsstufe) mit unterschiedlicher Energie des oberen Zustands ( $E_i \neq E_m$ ) ins Verhältnis gesetzt werden [4]:

$$T_A = \frac{E_i - E_m}{k \ln \left( \frac{I_{mn} g_i A_{ij}}{I_{ij} g_m A_{mn}} \right)} \quad (2.7)$$

Da jedoch die Übergangswahrscheinlichkeiten  $A_{ij}, A_{mn}$  oft nur schwer zu bestimmen

sind, ist diese „zwei-Linien-Methode“ der Temperaturbestimmung ungenau [40]. Eine genauere Bestimmung der Anregungstemperatur ist möglich, wenn die Intensitäten möglichst vieler Spektrallinien der gleichen Spezies in einem *Boltzmann-Plot* aufgetragen werden [4, 40].

Eine weitere Möglichkeit der Temperaturbestimmung im Plasma geht von der *Saha-Gleichung* aus [4]. Diese beschreibt das Verhältnis der unterschiedlichen Ionisationsstufen einer Spezies bei der Ionisationstemperatur  $T_I$ . In einem laserinduzierten Plasma sind mehrfach ionisierte Teilchen selten, daher sind für die LIBS-Analyse nur die neutralen und einfach ionisierten Spezies  $n^I$  und  $n^{II}$  von Bedeutung [4]:

$$n_e \frac{n^{II}}{n^I} = \frac{(2\pi m_e k T_I)^{3/2}}{h^3} \frac{2U^{II}(T_I)}{U^I(T_I)} e^{-E_{ion}/k T_I} \quad (2.8)$$

#### 2.1.3.4 Quantitative Analyse

Ziel der quantitativen LIBS-Analyse ist die Bestimmung der Konzentration eines Stoffes innerhalb einer Probe anhand der spektralen Intensität der emittierten Elementlinien. Hierfür ist unter anderem die Kenntnis der Kalibrierfunktion oder einer speziellen Kalibrierkurve notwendig [4].

Die Kalibrierfunktion beschreibt den Zusammenhang zwischen der Intensität der Spektrallinien und der Anzahldichte der emittierenden Spezies im Plasma. Der allgemeine Ansatz unter Berücksichtigung der Absorptions- und Emissionseigenschaften des Plasmas führt auf die „Wachstumskurven“ (*Curves of growth, COG*) [65, 40]. Experimentell können diese Kurven ermittelt werden, indem die spektrale Intensität bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt wird. Die Wachstumskurve ist aufgrund von Matrixeffekten, Selbstabsorption und Sättigungseffekten nicht linear. Selbstabsorption tritt auf, wenn in einem optisch dichten Plasma die emittierten Spektrallinien auf dem Weg zum Detektor absorbiert werden. Besonders anfällig sind dabei resonante Emissionslinien, die im unteren Zustand in den Grundzustand führen. Diese sollten für die quantitative Analyse vermieden werden [4]. Für geringe Konzentrationen, konstante Matrix und optisch dünnes Plasma kann die Wachstumskurve näherungsweise als linear angenommen werden [40].

Mit Kenntnis der Kalibrierfunktion, aller Plasmaparameter sowie der Apparatefunktion des Detektorsystems könnte aus den Messdaten auf die Zusammensetzung der Probe zurückgerechnet werden. Da diese Funktionen schwer zugänglich sind - insbesondere die Plasmamodelle für den Materialabtrag mit ultrakurzen Laserpulsen sind Gegenstand aktueller Forschung - erfolgt die LIBS-Analyse in der Regel durch den Vergleich mit bekannten Kalibrierproben. Diese Proben bestehen aus dem gleichen Matrixmaterial wie die späteren Proben und werden mit definierten Konzentrationen der zu untersuchenden Elemente präpariert. Nun werden unter gleichen experimentellen Bedingungen LIBS Spektren der Kalibrierproben und der zu untersuchenden Proben aufgenommen. Durch Auftragen der Intensität der hintergrundbereinigten

Spektrallinien über der eingestellten Konzentration entsteht die *Kalibrierkurve* für die jeweilige Kombination aus Spurenelement und Matrix. Aus den LIBS-Spektren zusammen mit der Kalibrierkurve kann auf die Elementkonzentrationen in der zu untersuchenden Probe geschlossen werden [4, 66]. Andere kalibrierungsfreie Verfahren verwenden die spektrale Signatur der umgebenden Matrix als interne Referenz. Mit einer internen Referenz können auch Schuss-zu-Schuss Fluktuationen bei einer Einzelschussanalyse ausgeglichen werden [4, 67].

Für die quantitative LIBS-Analyse wird vorausgesetzt, dass der Materialabtrag durch den Laserpuls stöchiometrisch erfolgt. Die Anzahldichten der abgetragenen Spezies stehen dann im Laserplasma im gleichen Verhältnis zueinander wie im Probenmaterial. Bei LIBS mit ns-Laserpulsen erfolgt der Materialabtrag überwiegend durch thermische Schmelzprozesse. Die Energie des Laserpulses wird in Wärme umgesetzt und führt zum stöchiometrischen Abtrag. Bei der Ablation mit fs- und ps-Laserpulsen können jedoch Raumladungen und elementabhängige Prozesse zu einem nicht stöchiometrischen Abtrag führen [4, 68].

Aufgrund der starken zeitlichen und räumlichen Variationen der optischen Eigenschaften eines laserinduzierten Plasmas hat die Wahl des zu untersuchenden Raumbereichs um oder innerhalb der Plasmawolke durch die optische Konfiguration des Detektorsystems signifikanten Einfluss auf die Signalstärke und den detektierten transienten Verlauf der Plasmaemissionen am Detektor [63].

Die Detektionsgrenze (*engl.: limit of detection, LOD*) oder Sensitivität einer bestimmten LIBS-Apparatur ist die kleinste detektierbare Konzentration eines bestimmten Elements und kann aus der Steigung  $s$  der Kalibrierkurve bestimmt werden. Häufig wird ausgehend von einer IUPAC<sup>1</sup>-Empfehlung die Detektionsgrenze als die der dreifachen Standardabweichung  $\sigma_B$  des Plasmahintergrunds entsprechende Konzentration definiert [3, 4, 69, 70, 71]:

$$\text{LOD} = \frac{3\sigma_B}{s} \quad (2.9)$$

Daneben existieren zahlreiche Variationen der Definition der Detektionsgrenze und verschiedene Empfehlungen, um diese experimentell zu bestimmen [71]. Die Quantifizierungsgrenze (*engl.: limit of quantitation, LOQ*) hingegen ist die kleinste Konzentration eines Analyten, die mit einer akzeptablen Unschärfe bestimmt werden kann. Verschiedene Konventionen verwenden als Grenze die 5-, 6- oder 10-fache Standardabweichung des Hintergrunds [71]. Für eine quantitative Analyse mit vorgegebener Genauigkeit ist eine um den entsprechenden Faktor höhere Grenze anzusetzen.

## 2.1.4 LIBS mit Piko- und Femtosekunden-Laserpulsen

Moderne Lasersysteme ermöglichen die Erzeugung ultrakurz gepulster Strahlung mit Pulsdauern im Bereich von Piko- und Femtosekunden (mehr dazu in Abschnitt 2.2).

---

<sup>1</sup>International Union of Pure and Applied Chemistry

## 2.1. LASERINDUZIERTE PLASMASPEKTROSKOPIE (LIBS)

Die Erfolge bei der Anwendung dieser Lasersysteme zur präzisen Ablation in der Mikromaterialbearbeitung [9, 72] legen nahe, ultrakurze Laserpulse als Strahlungsquelle für LIBS einzusetzen [12, 73, 74].

Der Materialabtrag mit Laserpulsen mit Pulsdauern unter 1 ps unterscheidet sich stark von den in Abschnitt 2.1.3.1 beschriebenen Vorgängen bei der Materialbearbeitung mit ns-Laserpulsen. Am Ende des Laserpulses besteht in dem bestrahlten Materialbereich ein heißes Elektronengas, während die Atomrümpfe sich weitest gehend auf den ursprünglichen Gitterplätzen befinden. Erst nach dem Laserpuls wird die Energie auf das Gitter übertragen. Die hohe Spitzenleistung der fs-Laserpulse ermöglicht einen direkten Abtrag des Materials in die Gas- oder Plasmaphase (s. Abschnitt 4.1).

Femtosekunden-Laserpulse bringen weniger Wärme in das Material ein und erzeugen hochpräzise Löcher im sub-Mikrometerbereich [8, 9, 10, 11]. Der Laserpuls endet, bevor ein freies Plasma entsteht und die Laserstrahlung wechselwirkt nicht mit dem Plasma. Eine weitere Aufheizung des Plasmas, wie bei der Materialbearbeitung mit ns-Laserpulsen, wird so vermieden und der thermische Schaden um den Ablationsbereich wird reduziert. Der Prozess ist deterministischer und die Redeposition geschmolzenen Materials ist stark reduziert. Die erhöhte Reproduzierbarkeit des Materialabtrags sowie das kleine und präzise Ablationsvolumen machen Femtosekundenlaser als Strahlungsquellen für die LIBS-Analyse attraktiv, um die räumliche Auflösung und die spektrochemische Sensitivität gegenüber ns-LIBS zu verbessern [73, 75, 70, 12].

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie mit Femtosekunden-Laserpulsen, im Folgenden kurz *fs-LIBS* genannt, ist ein vergleichsweise neues Analyseverfahren und wurde bisher nur vereinzelt untersucht (vgl. [74] und dortige Referenzen sowie z.B. [63, 73, 76, 77, 12, 13]).

Neben den bereits erwähnten Unterschieden gegenüber ns-Laserpulsen bei der Ablation weist das Plasma bei fs-LIBS eine schnellere zeitliche Dynamik auf [76, 12]. Das Plasma klingt schnell ab, so dass z.B. LIBS mit höherer Wiederholrate durchgeführt werden kann [73].

Der thermische Plasmahintergrund ist gegenüber ns-LIBS stark reduziert [12, 13]. Daher ist es bedingt möglich, auf die sonst notwendige gegagete Kamera zu verzichten und die Plasmaemissionen mit einer ungegageten Standardkamera aufzunehmen. Ein solcher Detektor liefert bei hinreichend starken Plasmaemissionen gute Ergebnisse und eröffnet neue Möglichkeiten für kompakte und portable Anwendungen [13]. Abschnitt 3.4.2 geht näher auf die ICCD-Kamera und die Gateeinstellung ein.

Aufgrund der präzisen und schädigungsarmen Ablation finden Femtosekundenlaser vielfältige biomedizinische Anwendungen, beispielsweise in der Augenchirurgie [15, 16]. Durch die Kombination mit der spektroskopischen Analyse kann fs-LIBS zur online-Kontrolle und selektiven Ablation beim Laserschneiden von Gewebe und Knochen eingesetzt werden [14]. Aber auch für die Umweltmesstechnik oder die Analyse biologischer Proben ist fs-LIBS attraktiv [12, 78, 79, 80]. Das Verfahren ist durch die einfache

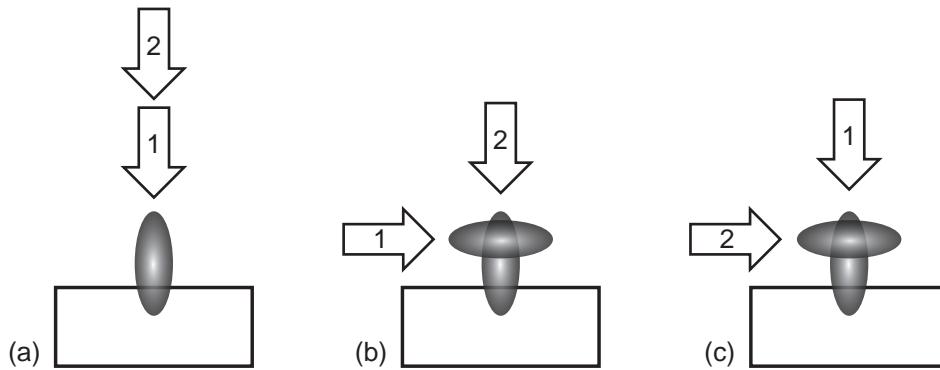


Abbildung 2.2: Typische Konfigurationen für Doppelpuls-LIBS. Die Zahlen geben die zeitliche Reihenfolge der Laserpulse an. (a) kollinear, (b) orthogonaler Vorpuls („pre-ablation“), (c) orthogonales Nachheizen („re-heating“).

Probenpräparation, Betrieb unter normalen atmosphärischen Bedingungen und hohe Verarbeitungsgeschwindigkeit auch im Bereich der Mikroanalyse technischer Proben gegenüber klassischen Methoden wie FIB oder SIMS interessant. Kürzlich wurden erste Experimente zur Abbildung lamellarer Strukturen metallischer Legierungen mit hoher räumlicher Auflösung um 1  $\mu\text{m}$  mittels fs-LIBS vorgestellt [81, 82].

## 2.1.5 Doppelpuls-LIBS

Ziel der laserinduzierten Plasmaspektroskopie mit doppelten Laserpulsen (DP-LIBS) ist, die im Vergleich zu anderen Analyseverfahren geringe Sensitivität des Standard-Einzelpuls-LIBS (EP-LIBS) zu verbessern. Durch die Verwendung von zwei aufeinander folgenden Laserpulsen wird die Effizienz der Energieeinkopplung zur Produktion angeregter Analyseatome erhöht. In den letzten Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen unter Verwendung unterschiedlicher Laserquellen, geometrischer Anordnungen und zeitlicher Pulsabstände durchgeführt [39, 83]. Die optischen Plasmaemissionen und damit die Sensitivität des Verfahrens können mit DP-LIBS gegenüber EP-LIBS deutlich erhöht werden. Signalsteigerungen um den Faktor 30-40 wurden beobachtet [84, 73].

In Abbildung 2.2 sind drei typische geometrische Konfigurationen für DP-LIBS dargestellt (vgl. [49, 84]). In der kollinearen Anordnung werden zwei Laserpulse parallel durch die gleiche Fokussiereinheit geführt und zeitlich nacheinander auf den gleichen Punkt fokussiert. In der orthogonalen Anordnung wird ein Laserpuls senkrecht auf die Probe fokussiert, er dient der Ablation des zu analysierenden Materials. Ein weiterer Laserpuls wird senkrecht dazu, parallel zur Probenoberfläche geführt und in einen Punkt über dem Fokus des Ablationspulses fokussiert.

In der orthogonalen Anordnung wird je nach Reihenfolge der Laserpulse zwischen zwei

weiteren Konfigurationen unterschieden: Bei einem „orthogonalen Vorpuls“ (*orthogonal pre-ablation pulse*) wird zuerst ein Luftplasma über der Ablationsstelle erzeugt und damit die Ablation des Materials und die Bildung eines leuchtenden Plasmas durch den zweiten Laserpuls begünstigt [85, 83]. Beim „orthogonalen Nachheizen“ (*orthogonal re-heating pulse*) wird zuerst das Material abgetragen und danach ein zweiter Puls in die Ablationswolke fokussiert. Dieses Verfahren unterscheidet sich von den anderen beiden Konfigurationen, da nur der erste Laserpuls ablasiert. Der zweite Laserpuls heizt das Plasma weiter auf und erhöht die optische Plasmaemissionen [86].

Bei den kollinearen Doppelpulskonfigurationen sowie in der Konfiguration mit orthogonalem Vorpuls erfolgt die Emissionserhöhung gegenüber EP-LIBS durch eine verbesserte Kopplung des zweiten Laserpulses an das Materialsystem [73]. Der erste Laserpuls induziert im Material oder nahe der Abtragsstelle eine räumlich-zeitliche Dynamik, so dass der verzögerte zweite Laserpuls nicht mehr mit dem ungestörten Materialsystem sondern mit einem transienten Zustand des Materials wechselwirkt. Dies hat Auswirkungen auf den laserinduzierten Durchschlag und damit auf Materialabtrag, Expansionsverhalten und Plasmaeigenschaften. Daraus resultiert ein verändertes Absorptions- und Emissionsverhalten des Plasmas. Durch Einstellung geeigneter experimenteller Parameter, insbesondere der Energien und des zeitlichen Abstands der beiden Laserpulse, kann die Kopplung des zweiten Laserpulses mit diesem transienten Zustand kontrolliert und somit die Plasmaemission für die LIBS-Analyse optimiert werden.

Anhand des zeitlichen Abstands der beiden Laserpulse kann zwischen zwei physikalisch verschiedenen Mechanismen zur Erhöhung der Emissionen bei DP-LIBS unterschieden werden.

### 2.1.5.1 DP-LIBS mit Pulsabständen $\Delta t \gg 1 \text{ ns}$

Bei Doppelpuls-LIBS mit großen Pulsabständen  $\Delta t \gg 1 \text{ ns}$  erfolgt die Signalerhöhung durch Wechselwirkung des zweiten Laserpulses mit der expandierenden Druckwelle des durch den ersten Laserpuls induzierten Plasmas [87, 49, 51, 88]. Die Fokuspositionen zusammen mit dem räumlich-zeitlichen Verlauf der Druckwelle des ersten Plasmas bestimmen den optimalen Zeitpunkt zur Einkopplung des zweiten Laserpulses [85].

Bereits frühe Untersuchungen zeigen einen Einfluß der umgebenden atmosphärischen Bedingungen auf die Charakteristik des laserinduzierten Durchschlags [89]. Die Menge des abgetragenen Materials sowie die Emissions- und Absorptionseigenschaften des laserinduzierten Plasmas hängen stark vom Umgebungsdruck sowie der Art des umgebenden Gases ab. Ein effizienter Materialabtrag und große Plasmaemissionen sind bei Umgebungsdrücken um etwa 100 bis 200 mbar gegeben. Bei größerem Umgebungsdruck ist die Plasmadichte größer und verhindert durch die Plasmaabschirmung eine effiziente Energieeinkopplung. Die zunehmende Wärmeleitung durch das Plasma bewirkt eine schnellere Abkühlung [89, 77, 90]. Bei kleineren Drücken nimmt die Plasmaemission aufgrund der geringeren Teilchendichte ab.

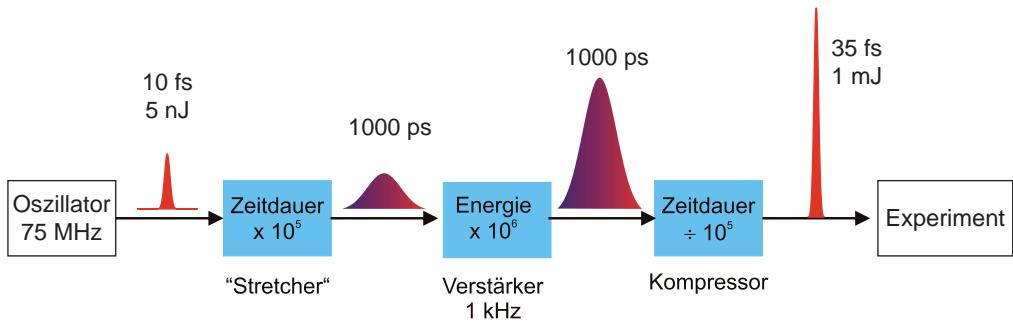
Der erste der beiden Laserpulse hat in der Regel eine geringere Fluenz als der zweite Puls und erzeugt ein schwaches Plasma auf der Probenoberfläche oder in der Luft [87]. In der Zeit  $\Delta t$  zwischen dem ersten und zweiten Laserpuls dehnt sich das erste Plasma aus. Im Inneren der expandierenden Druckwelle bildet sich eine verdünnte Atmosphäre (vgl. Abschnitt 2.1.3.2). Abhängig von den experimentellen Parametern bestehen wenige Mikrosekunden nach dem ersten laserinduzierten Durchschlag an der Probenoberfläche ähnliche Bedingungen wie bei abgesenktem Umgebungsdruck. Wird zu diesem Zeitpunkt der zweite Puls auf die Probe fokussiert, so kann ein effizienter Energieeintrag erfolgen [88, 87]. Das zweite laserinduzierte Plasma zeigt ein verändertes Expansionsverhalten. Der verdünnte Bereich im Inneren der ersten Druckwelle wird schnell ausgefüllt. Durch Wechselwirkung mit der ersten Druckwelle erfolgt die Expansion danach jedoch nicht kugelförmig, sondern oblat [49]. Bei DP-LIBS ist das leuchtende Plasma oft sehr viel größer als bei EP-LIBS [90].

Untersuchungen des Energieverhältnisses der beiden Laserpulse haben gezeigt, dass bereits ein schwacher Vorpuls mit 1/6 der Gesamtenergie genügt, um das LIBS Signal deutlich zu steigern. Bei mehr Energie im Vorpuls tritt schnell eine Sättigung ein [87].

### 2.1.5.2 DP-LIBS mit ultrakurzen Laserpulsen und Pulsabständen $\Delta t \ll 1 \text{ ns}$

Mit ns-Laserpulsen sind Doppelpulse mit Pulsabständen  $\Delta t < 400 \text{ ns}$  aufgrund der Plasmaabschirmung nicht zugänglich [87]. Erst ultrakurze Laserpulse mit Pulsdauern im Femto- und Pikosekundenbereich ermöglichen eine Steuerung des laserinduzierten Durchschlags unmittelbar während der Entstehung des Plasmas.

Die Expansion eines Femtosekunden-laserinduzierten Plasmas beginnt erst nach etwa 20 ps und erreicht in der ersten Nanosekunde nur wenige Mikrometer Durchmesser [61, 91]. Auf dieser Zeitskala ist die Manipulation der Plasmaemissionen durch Doppelpulse daher weniger durch die oben beschriebene Wechselwirkung mit den expandierenden Plasmaschockfronten und der verdünnten Atmosphäre bestimmt. Vielmehr erfolgt die Ankopplung des zweiten Laserpulses in der frühen Plasmaentwicklung an transiente Phasenübergänge während der Energieumverteilung des optisch angeregten Elektronengases auf die Gitteratome und der in Folge einsetzenden Schmelz- und Verdampfungsprozesse. Diese Vorgänge der Ablation mit kurzen und ultrakurzen Laserpulsen werden in Kapitel 4 näher beschrieben. LIBS mit Femtosekunden-Doppelpulsen wird in Kapitel 6 untersucht und Experimente zur Optimierung der optischen Plasmaemissionen werden vorgestellt.


 Abbildung 2.3: Prinzip der *chirped pulse amplification (CPA)*

## 2.2 Grundlagen ultrakurzer Laserpulse

### 2.2.1 Erzeugung ultrakurzer Laserpulse

Obwohl schon wenige Jahre nach Erfindung des Lasers die Erzeugung gepulster Laserstrahlung mit Pulsdauern im Pikosekundenbereich gelang, wurde erst durch den Einsatz passiver Modenkopplung, wie z.B. durch *Kerr-Lens-Modelocking* [92], die Erzeugung gepulster Laserstrahlung mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich in kompakter Bauform möglich [93]. Die Pulsdauer  $\tau_p$  dieser im folgenden als Laserpulse bezeichneten gepulsten Laserstrahlung wird häufig als die Halbwertsbreite der zeitlichen Intensitätsverteilung (FWHM) der Laserpulse definiert [94, 95]. Die spektrale Bandbreite  $\Delta\nu$  wird entsprechend als FWHM des spektralen Intensitätsprofils der Laserpulse definiert. Die zeitlichen und spektralen Eigenschaften der Felder sind durch Fouriertransformationen miteinander verknüpft, so dass die Bandbreite  $\Delta\nu$  und die Pulsdauer  $\tau_p$  von einander abhängen. Dies wird durch das Bandbreiteprodukt

$$\Delta\nu \cdot \tau_p \geq K \quad (2.10)$$

beschrieben. Die Zahl  $K$  hängt von der Pulsform ab und beträgt beispielsweise für gaussförmige Pulse  $K = 0,441$  [94]. Für die Erzeugung der Femtosekundenlaserpulse, kurz fs-Laserpulse, wird daher ein Lasermedium mit großer spektraler Verstärkerbandbreite benötigt. Eine der möglichen Realisierungen stellen modengekoppelte Ti:Saphir Festkörperlaser dar [96]. Titan dotierter Saphir eignet sich durch seine große Verstärkerbandbreite im nahen Infrarotbereich [97] gut als Kerr-Lasermedium zur Erzeugung von fs-Laserpulsen [92].

Die Ausgangsleistung eines solchen Femtosekundenoszillators ist für viele Anwendungen zu klein und die Laserpulse müssen verstärkt werden. Die direkte Verstärkung von fs-Laserpulsen führt zu Schäden am Verstärkermedium, wenn die hohen zeitlichen Intensitätsspitzen leicht die Schwellenwerte für Materialbearbeitung überschreiten. Eine Lösung stellt z.B. das Verfahren der *chirped pulse amplification (CPA)* dar [94], vgl. Abb. 2.3. Dabei werden die Laserpulse zunächst zeitlich gestreckt, dann verstärkt und

anschließend komprimiert [98]. Die hohen Intensitätsspitzen beim Durchgang durch das Verstärkermedium werden so vermieden.

### 2.2.2 Mathematische Beschreibung ultrakurzer Laserpulse

Zur Beschreibung der zeitlichen und spektralen Eigenschaften von fs-Laserpulsen werden hier kurz einige Bezeichnungen eingeführt. Für eine umfassende Darstellung der Eigenschaften ultrakurzer Laserpulse siehe [94, 99, 96].

Die elektrische Feldstärke  $E(t)$  eines linear polarisierten Laserpulses wird durch eine harmonische Welle, multipliziert mit einer zeitlichen Amplitudenfunktion, der Einhüllenden  $A(t)$ , beschrieben [94, 95]:

$$E(t) = A(t) \cos(\Phi_0 + w_0 t + \Phi(t)) \quad (2.11)$$

Dabei ist  $w_0$  die optische Trägerfrequenz,  $\Phi_0$  die absolute Phase und  $\Phi(t)$  eine zeitabhängige Phasenfunktion. Die Pulsdauer  $\tau_p$  wird oft als die Halbwertsbreite (FWHM) der zeitlichen Intensitätsverteilung

$$I(t) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c n A(t)^2 \quad (2.12)$$

definiert [94],  $\varepsilon_0$  ist die elektrische Feldkonstante und  $n$  der Brechungsindex. Oft ist es sinnvoll, das elektrische Feld im Frequenzraum zu betrachten. Der Übergang zwischen den zeitlichen und den frequenzabhängigen Größen erfolgt mit Hilfe der Fourier-Transformation. Der Laserpuls ist im Frequenzraum durch sein Spektrum  $I(\omega)$  und die spektrale Phase  $\Phi(\omega)$  bestimmt [95]. Die spektrale Phase kann um die Trägerfrequenz  $\omega_0$  als Taylorreihe entwickelt werden:

$$\Phi(\omega) = \Phi_0 + \Phi_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\Phi_2(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\Phi_3(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (2.13)$$

Dabei ist  $\Phi_0$  die absolute Phase der Trägerwelle. Die Komponente  $\Phi_1$  bewirkt physikalisch lediglich eine zeitliche Verschiebung der Einhüllenden  $A(t)$  des Laserpulses, während die höheren Ordnungen die Form von  $A(t)$  verändern. Wenn alle Phasenkomponenten  $\Phi_2, \Phi_3, \dots$  verschwinden ( $\Phi_n = 0$  für alle  $n > 1$ ), so hat der Laserpuls die bei gegebenem Spektrum maximale Spitzenintensität und kürzestmögliche Pulsdauer („bandbreitebegrenzter Laserpuls“) [94].

### 2.2.3 Zeitliche Charakterisierung ultrakurzer Laserpulse

Energie, Leistung, Spektrum und räumliches Strahlprofil von Femtosekundenlaserstrahlung können mit Standardinstrumenten vermessen werden [31, 99]. Die Messung des zeitlichen Profils ultrakurzer Laserpulse ist hingegen aufwändiger. Schnelle Photodioden besitzen eine Zeitauflösung im Pikosekundenbereich, Streak-Kameras können

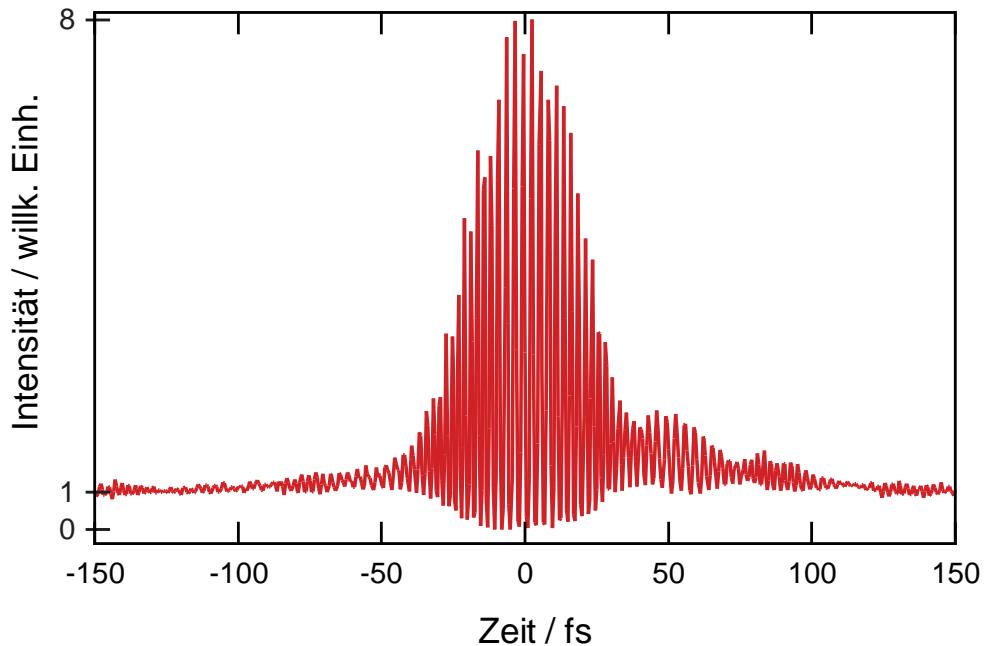


Abbildung 2.4: Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung, gemessen mit einer Zweiphotonenendiode (*RS Components, APEX-65*) unter dem Mikroskopobjektiv *Zeiss LD Epiplan* 50x/0.5. Die Pulsdauer beträgt ca. 40 fs. (Ein Spektrum des Lasers im Wechselwirkungsbereich ist in Abb. 3.2 dargestellt)

Prozesse von wenigen 100 fs auflösen [95]. Die Messung der Laserpulsdauer oder der zeitabhängigen Amplituden- und Phasenfunktionen von Laserpulsen mit Pulsdauern unter 100 fs ist mit diesen Techniken nicht möglich, spezielle Messmethoden sind hier notwendig [94, 95, 100].

Eine Möglichkeit zur Messung der Pulsdauer  $\tau_p$  und der spektralen Phase  $\Phi(\omega)$  von fs-Laserpulsen sind Auto- und Kreuzkorrelationstechniken, in denen der Laserpuls mit sich selbst oder einem Referenzpuls überlagert wird [94, 95, 101]. Als Messgröße dient das Spektrum oder die Intensität nach Durchlaufen eines nichtlinearen Prozesses, beispielsweise mittels eines SHG Kristalls oder einer Zweiphotonenphotodiode (s. Abb. 2.4). Die Verfahren „FROG“ [102] und „GRENOUILLE“ [103] ermöglichen die Charakterisierung von Laserpulsen mit Hilfe von Spektrogrammen. Der Eingangspuls wird in verschiedene Teilstrahlen aufgespalten, die durch eine geeignete geometrische Anordnung der optischen Elemente in einem nichtlinearen Kristall überlagert und frequenzaufgelöst auf eine Kamera abgebildet werden. Aus der so ermittelten „FROG-Spur“ kann mittels Fouriertechniken auf die zeitliche Struktur des Eingangspulses zurückgerechnet werden [100, 101].

### 2.2.4 Propagation ultrakurzer Laserpulse durch ein transparentes Medium

Propagiert die Strahlung eines fs-Laserpulses durch ein transparentes Medium, so bewirkt die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) aufgrund der spektralen Breite der Laserstrahlung eine relative Phasenverschiebung  $\Phi(\omega)$  der Spektralkomponenten [94]. Damit ändert sich die zeitliche Verteilung des Laserpulses: Die zeitliche Einhüllende  $A(t)$  wird verbreitert und die Pulsdauer  $\tau_p$  wird größer, während das Spektrum  $I(\omega)$  unverändert bleibt. Diese Pulsverbreiterung („Chirp“) ist beim Durchlaufen optischer Elemente wie Spiegel, Linsen, Strahlteiler etc. im experimentellen Aufbau unvermeidbar. Insbesondere das Mikroskopobjektiv besteht aus einer Vielzahl verschiedener Glaslinsen und führt zu einer signifikanten quadratischen Phase  $\Phi_2$ .

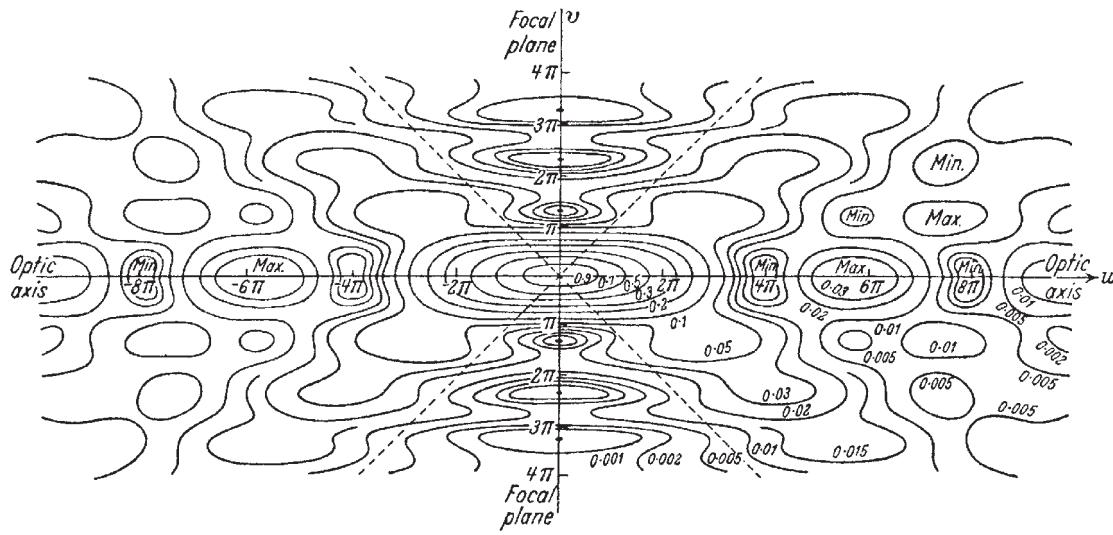
Für Experimente mit fs-Laserpulsen ist eine definierte Pulsdauer notwendig, oft sind möglichst kurze Pulse erforderlich. Zur Kompensation der dispersiven Einflüsse des Strahlengangs werden Elemente mit negativer Dispersion in den Strahlengang eingeführt, beispielsweise dispersive Spiegel [104] oder ein Gitter- oder Prismenkompressor [94]. Mit einem spektralen Phasenmodulator [105] können auch komplexe Phasenformen kompensiert oder gezielt eingeführt werden.

## 2.3 Fokussierung von Strahlung mit Objektiven hoher numerischer Apertur

Ernst Abbe beschrieb um 1870 das Auflösungsvermögen eines optischen Systems mit

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \quad (2.14)$$

und begründete damit die moderne Optik und Mikroskopie [1, 106]. In (2.14) ist  $d$  der minimale Abstand zweier inkohärenter Punktobjekte, die mit Strahlung der Wellenlänge  $\lambda$  und einem Objektiv mit dem halben Öffnungswinkel  $\alpha$  getrennt aufgelöst werden können. Die Größe  $n \sin \alpha$  wird als *numerische Apertur* oder *NA* bezeichnet. Aufgrund der unvermeidbaren Beugung an der Objektivapertur wird eine  $\delta$ -förmige Punktquelle immer in eine Intensitätsverteilung, die *Punktverwaschungsfunktion* (engl.: *point spread function*, PSF) abgebildet [2, 60]. Wird Strahlung mit einer Linse oder einem Objektiv hoher *NA* fokussiert, so entsteht aufgrund der Beugung eine komplexe, dreidimensionale Intensitätsverteilung im Fokus (Abb. 2.5) [107]. Diese Verteilung ist rotationssymmetrisch um die Strahlachse  $z$  und kann in den Zylinderkoordinaten  $r$  und  $z$  oder den entsprechenden normierten Koordinaten  $v$  und  $u$  in der lateralen und axialen Richtung beschrieben werden. In der paraxialen Näherung gilt für die Intensitätsverteilung in der Fokusebene sowie entlang der Strahlachse



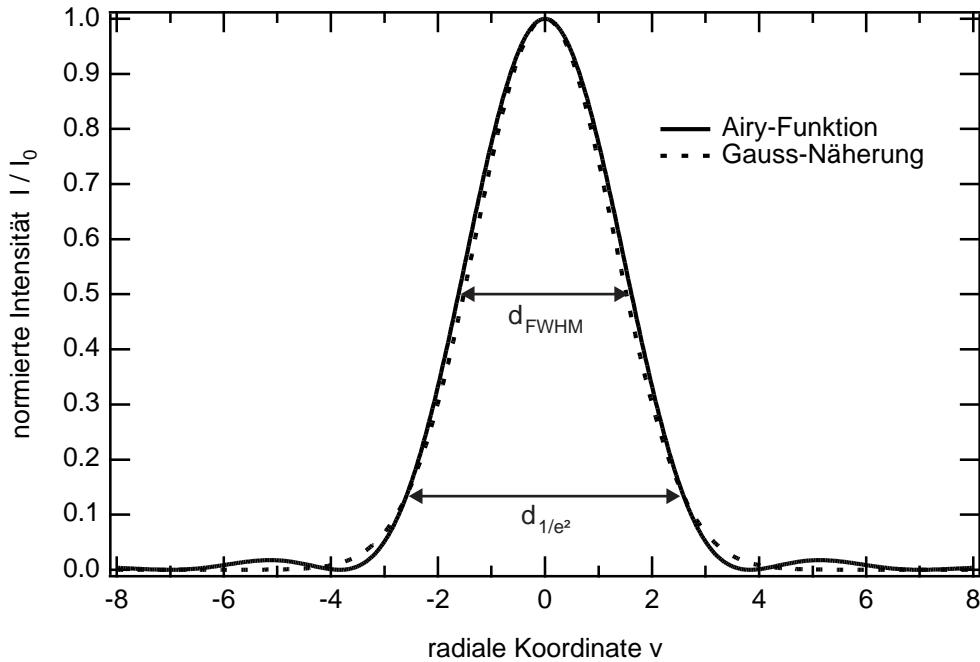


Abbildung 2.6: Radiale Intensitätsverteilung im Fokus eines Objektivs mit  $v = 2\pi r \lambda / NA$  (nach Gl. (2.15)). Die Airyfunktion kann innerhalb des  $1/e^2$  Bereichs durch eine Gaussfunktion angenähert werden.

Nichtlineare optische Prozesse, welche die Grundlage des hier untersuchten laserinduzierten Durchschlags darstellen, hängen wesentlich von der Intensitätsverteilung der Laserstrahlung im Fokus ab. Der laserinduzierte Durchschlag findet nur in den Raumbereichen statt, in denen die Intensität einen bestimmten Schwellenwert  $I_{th}$  überschreitet (siehe Kapitel 4). Da die Intensität des ersten Airy-Nebenmaximums nur etwa 1/60-tel der Maximalintensität beträgt (vgl. Abb. 2.6), können die äußeren Strukturen der Airy-Verteilung vernachlässigt werden, sofern  $I \ll 60 I_{th}$ . Es genügt also, in der Intensitätsverteilung aus Abbildung 2.5 den inneren, intensiven Bereich zu betrachten, der in der Form einem Ellipsoiden ähnelt. Für das verwendete Objektiv mit  $NA = 0,5$  erhält man für Laserstrahlung mit der Wellenlänge 790 nm für den Durchmesser der ersten Airy-Scheibe  $1,93 \mu\text{m}$  und für die Ausdehnung des Intensitätsellipsoide  $d_{Airy,1/e^2} = 1,30 \mu\text{m}$  und  $d_{axial,1/e^2} = 8,5 \mu\text{m}$ .

Die Intensitätsverteilung kann zur weiteren Vereinfachung näherungsweise durch Gauss-Funktionen beschrieben werden (Abb. 2.6):

$$I(r, z) = I_0 \exp \left[ -2 \left( \frac{r^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2} \right) \right] \quad (2.19)$$

Dabei werden die Parameter  $a$  und  $b$  als die halbe Ausdehnung des Intensitätsellipsoide in radialer bzw. axialer Richtung gewählt [16], also für das hier verwendete Objektiv  $a = 0,65 \mu\text{m}$  und  $b = 4,25 \mu\text{m}$ .

### 3 Die experimentelle Anordnung

Zur Durchführung der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Untersuchungen zur femtosekundenlaserinduzierten Plasmaspektroskopie (fs-LIBS) wurde ein neues Experiment aufgebaut. In diesem Kapitel werden die wesentlichen Funktionseinheiten dieses Experiments vorgestellt. Der Aufbau des Kapitels orientiert sich, wie in Abb. 3.1 dargestellt, an der zeitlichen Abfolge eines Einzelexperiments.

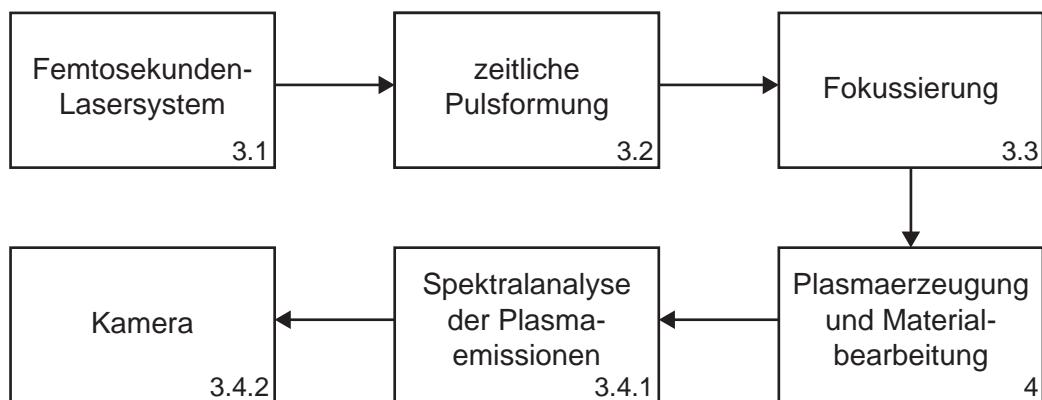


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der zeitlichen Abfolge eines fs-LIBS Experiments von der Erzeugung eines fs-Laserpulses bis zur Detektion der Plasmaemissionen im Kamerasystem.

Zunächst wird in Abschnitt 3.1 kurz das Femtosekundenlasersystem vorgestellt. Die hier generierten Femtosekunden-Laserpulse können optional in ihrer zeitlichen Pulsform manipuliert werden (Abschnitt 3.2). In Abschnitt 3.3 werden die Strahlungseinkopplung in das verwendete Mikroskop beschrieben, das räumliche Strahlprofil vor der Einkopplung untersucht und die Stellsysteme zur Probenpositionierung vorgestellt.

Die Strahlung wird durch ein Mikroskopobjektiv auf die zu untersuchende Probe fokussiert und erzeugt dort ein Mikroplasma. Das Plasma emittiert charakteristische Strahlung, die zur spektrochemischen Analyse verwendet werden kann.

Abschnitt 3.4 beschreibt die Kollimation der Plasmaemissionen, das Gitterspektrometer und das ICCD Kamerasystem. Schließlich werden in Abschnitt 3.5 die elektronische Ansteuerung und Vernetzung der Datenerfassungs- und Steuergeräte vorgestellt.

### 3.1 Das Lasersystem

Für die durchgeführten Experimente wurde ein zweistufiges Lasersystem aus Oszillator und Verstärkersystem verwendet. Der modengekoppelte Ti:Saphir Oszillatator (*Femtolasers, Femtosource Scientific Pro* [110]) wird mit Laserstrahlung von einem diodengepumpten, frequenzverdoppelten Pumplaser (*Coherent, Verdi V-5* [111]) bei 532 nm kontinuierlich gepumpt. Der Oszillatator erzeugt Laserpulse von 11 fs Dauer, einer Pulsennergie von 5 nJ und einer Wiederholrate von 75 MHz. Die Laserpulse werden danach in einen Chirped-Pulse Multipass Verstärker (*Femtolasers, Femtopower Pro* [112]) eingekoppelt. Der gekühlte Ti:Saphir Verstärkerkristall wird mit ns-gepulster Laserstrahlung von einem gepulsten frequenzverdoppelten Nd:YLF Laser optisch gepumpt (*B.M. Industries, YLF 621 D.*, Wellenlänge 527 nm, Pulsdauer 500 ns, 3 bis 18 W bei 1 kHz [113]). Nach den Verstärkerdurchläufen werden die Pulse in einem Prismenkompressor auf 35 fs komprimiert. Die Pulsennergie beträgt am Ausgang bis zu 1 mJ bei einer Wiederholrate von 1 kHz.

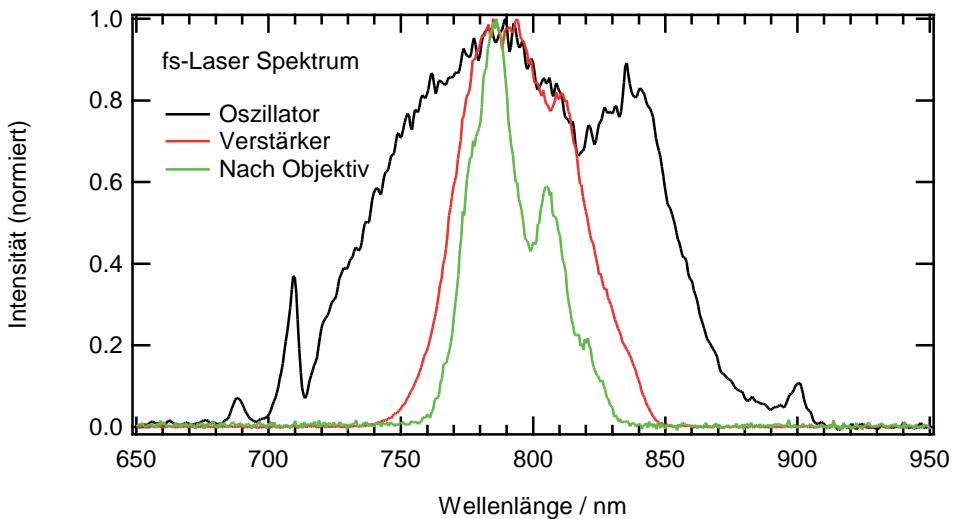


Abbildung 3.2: Spektrum des fs-Lasers nach dem Oszillatator, nach dem Verstärkersystem und im Wechselwirkungsgebiet unter dem Mikroskopobjektiv (*Zeiss LD Epiplan 50x/0.5*), gemessen mit einem *Avantes USB-Spektrometer*.

In dem verwendeten Aufbau wurden die Laserpulse nach dem Verstärkersystem mit einem GRENOUILLE [103, 95] vermessen und es wurde eine Pulsdauer von 35 fs bestimmt. Nach dem Mikroskopobjektiv wurde die Pulsdauer im Fokus mittels Autokorrelation zweiter Ordnung bestimmt (Abb. 2.4) [95]. Mit Kompensation der quadratischen Phase  $\Phi_2$  durch den Prismenkompressor des Verstärkersystems beträgt die Pulsdauer  $40 \pm 5$  fs.

In Abbildung 3.2 sind die Spektren des verwendeten Lasersystems dargestellt. Die Bandbreite des Oszillators (FWHM) beträgt hier 55 THz (bzw. 120 nm), die des Verstärkerspektrums 24 THz (52 nm). Im Wechselwirkungsgebiet beträgt die Bandbreite

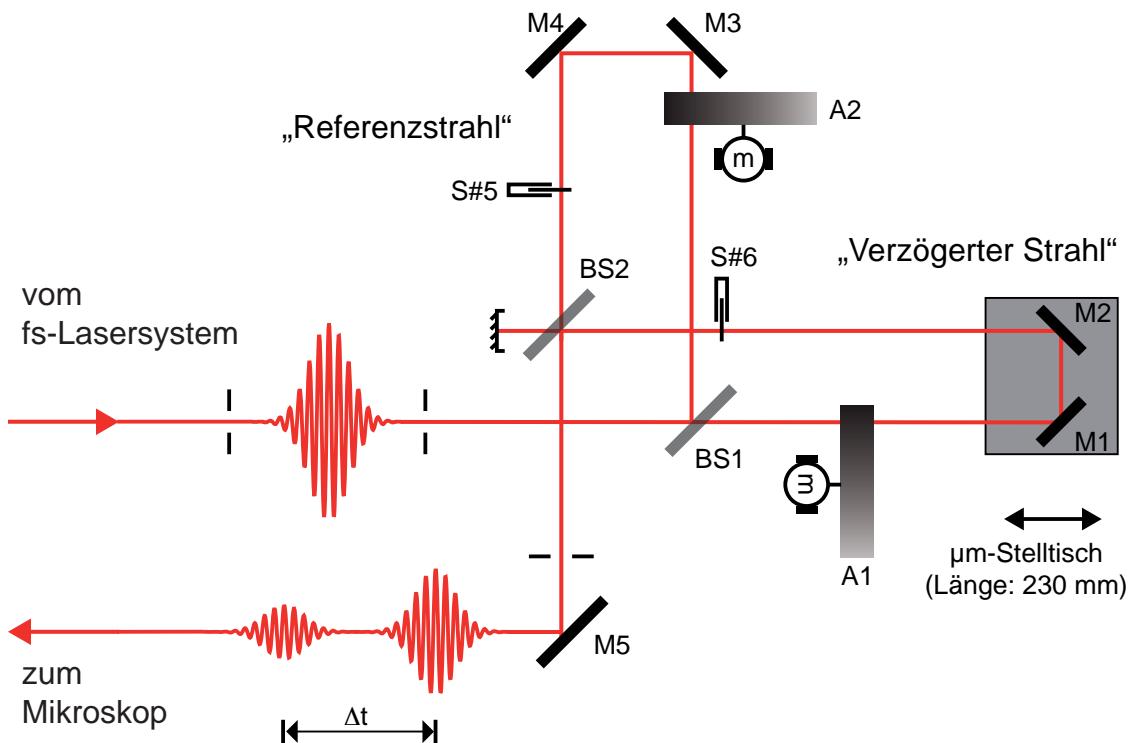


Abbildung 3.3: Schema des optischen Aufbaus des Interferometers. M: Spiegel, BS: Strahlteiler, A: Abschwächer, m: Elektromotor, S: elektromagnetische Lasershutter

des Laserspektrums 18 THz (37 nm). Nach dem Bandbreiteprodukt (2.10) beträgt die Bandbreite für einen 40 fs Laserpuls mindestens 11 THz.

Mit der am Institut entwickelten „Triggerbox“ [114, 115] wird die Wiederholrate des Lasersystems reduziert und mit der Probenpositionierung synchronisiert.

## 3.2 Zeitliche Strahlformung: Erzeugung von fs-Doppelpulsen

In Kapitel 6 werden Experimente zur Vergrößerung der spektrochemischen Sensitivität von fs-LIBS mit zeitlich geformten Femtosekundenlaserpulsen vorgestellt. Die notwendige zeitliche Modulationsbreite von einigen hundert Pikosekunden kann mit aktuellen spektralen Phasenmodulatoren [105] nicht erreicht werden. Daher erfolgt hier eine andere Form der zeitlichen Pulsformung: Mit einem Mach-Zehnder Interferometer werden kollineare Doppelpulse erzeugt (Abb. 3.3). Die fs-Laserpulse werden nach der Verstärkung durch den 50% Strahlteiler BS1 in zwei Strahlwege aufgespalten. Der optische Weg des „Referenzstrahls“ verläuft über die festen Spiegel M3 und M4 und besitzt eine konstante Länge. Der „verzögerte Strahl“ wird über die beiden

Spiegel M1 und M2 geführt, die sich auf einer motorisierten Verzögerungsstrecke (Miccos Linearstelltisch, 230 mm Stellweg) befinden, so dass die optische Weglänge und damit die Laufzeit der Strahlung variiert werden kann. Der Strahlteiler BS2 führt die beiden Strahlengänge wieder zusammen. Die resultierende Strahlung besteht aus dem abgeschwächten ursprünglichen fs-Laserpuls und einem zeitlich verschobenen „Duplikat“. Der zeitliche Abstand dieser fs-Doppelpulse wird im Folgenden als „Pulsabstand“  $\Delta t$  bezeichnet. Befindet sich der Schlitten des Stelltisches an der Position  $x_s$ , so gilt für den Pulsabstand

$$\Delta t = \frac{2}{c_0}(x_s - x_0) . \quad (3.1)$$

Dabei ist  $c_0$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit und  $x_0$  die Position des Tisches, bei der die Wegstrecken beider Interferometerarme gleich lang sind und folglich die Laserpulse aus beiden Armen zeitlich überlappen. Eine Pikosekunde Pulsabstand entspricht einem Fahrweg des Tisches von 150  $\mu\text{m}$ . Die Nullposition  $x_0$  der Verschiebeeinheit wird bei der Justage mittels spektraler Interferenz auf etwa 10 fs festgelegt [95]. Die kollineare Justage der Strahlengänge erfolgt mit verschiedenen Justageblenden und wird nach einigen Metern mit einem Beamprofiler kontrolliert. Details zur Ansteuerung und Kalibrierung des Interferometers befinden sich in Anhang D.1. Verzögerungen bis 1000 ps können eingeführt werden.

In den beiden Interferometerarmen befindet sich jeweils ein Gradientenabschwächer aus Neutralglas (opt. Dichte: 0-2). Beide Abschwächer werden über Schrittmotoren vom Steuerrechner kontrolliert. Sie dienen zur stufenlosen unabhängigen Einstellung der Energien der beiden Teilpulse. Details zur Energiekalibrierung und Ansteuerung der Abschwächer finden sich in Anhang D.3.

### 3.3 Aufbau des Mikroskops

#### 3.3.1 Strahlungseinkopplung in das Mikroskop

Die Laserstrahlung wird in ein modifiziertes, aufrechtes, konfokales Mikroskop (siehe Abbildung 3.4) eingekoppelt und durch das Mikroskopobjektiv (*Carl Zeiss LD Epiplan 50x/0.5*) fokussiert. Das „long-distance“ Objektiv ist mit einem Arbeitsabstand von 7,0 mm für den Einsatz an Luft ohne Verwendung von Deckgläsern optimiert und für den gesamten sichtbaren Spektralbereich für niederenergetische Strahlung korrigiert. Die fs-Laserpulse werden zusammen mit einem Hilfslaser (He-Ne Laser *JDS Uniphase Novette 1507P-2*, Wellenlänge 632,8 nm, linear polarisiert, 1 mW, mit 10x Strahlaufweitung) kollinear in das Mikroskop eingekoppelt. Der Hilfslaser dient der Justage des Aufbaus sowie der konfokalen Abbildung der Probenoberfläche zur Vorbereitung der Experimente. Ein Teil der Strahlung wird vor dem Mikroskop durch den Strahlteiler BS3 zur Energiemessung abgespalten. Die Funktionsweise und Kalibrierung dieses im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Photodiodenmesskopfes werden in

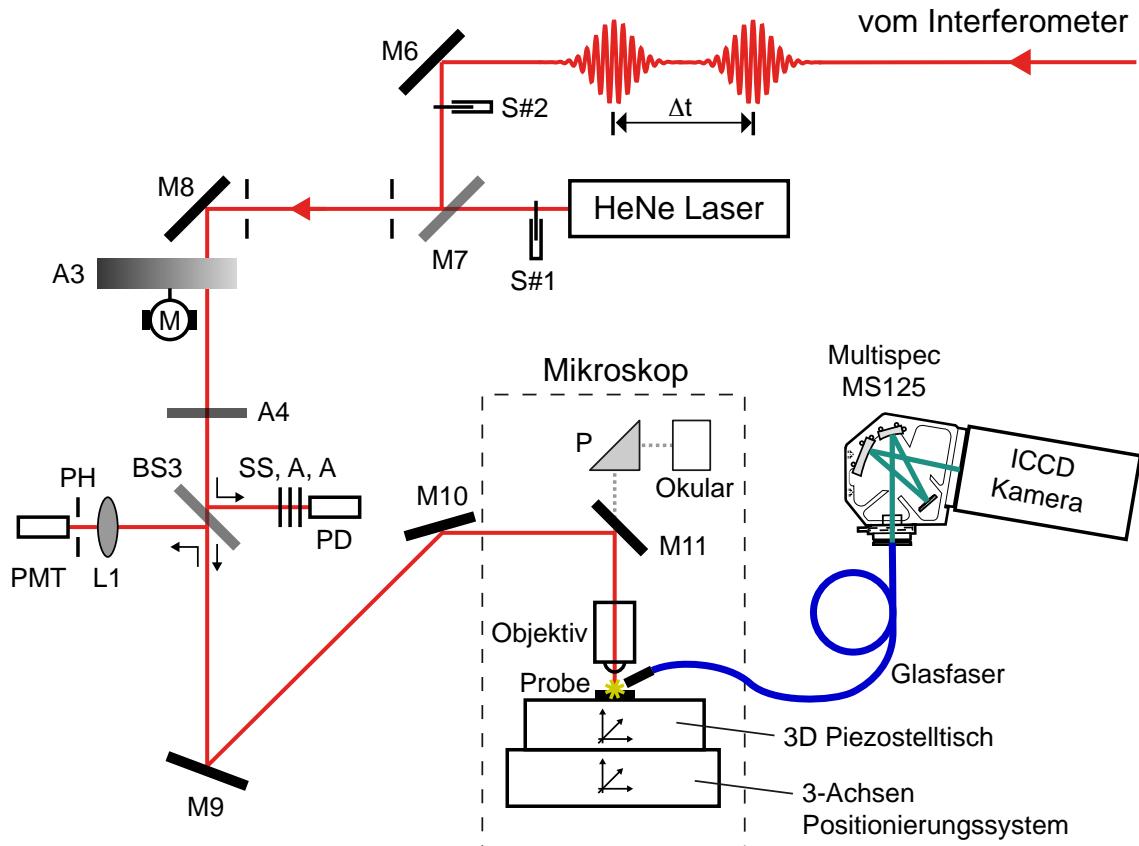


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus der fs-LIBS Anlage. I: Irisblenden, M: Spiegel, BS: Strahlteiler, A: Abschwächer, S: elektromagnetische Lasershutter, SS: Streuscheibe, PH: Pinhole, L: Linse, PMT: Photomultiplier, P: Prisma

Anhang D.3 und E.2 erläutert.

Mit den Lasershuttern S#1 und S#2 sowie dem verschiebbaren Spiegel M11 im Mikroskop kann zwischen drei Betriebsarten des Mikroskops umgeschaltet werden:

### 3.3.1.1 Betrieb zur Einkopplung der fs-Laserpulse

Diese Betriebsart wird zur Lasermaterialbearbeitung sowie für LIBS-Experimente verwendet. Bei geöffnetem Shutter S#2, geschlossenem Shutter S#1 und dem Umlenkspiegel M11 im Strahlengang wird, wie in Abb. 3.4 dargestellt, die Strahlung des Femtosekundenlasers direkt in das Mikroskopobjektiv geführt.

Für die Bearbeitung und Analyse von Oberflächen mit fs-Laserpulsen ist es notwendig, die Laserstrahlung möglichst gezielt auf die Probenoberfläche zu fokussieren, d.h. die Positionierung muss genauer erfolgen als die Abmessungen des Intensitätsellipsoiden im Laserfokus. Hierzu ist neben präzisen Positionierungssystemen die Kenntnis der Zielkoordinaten erforderlich. Um diese zu ermitteln, wurden in den Mikroskopaufbau

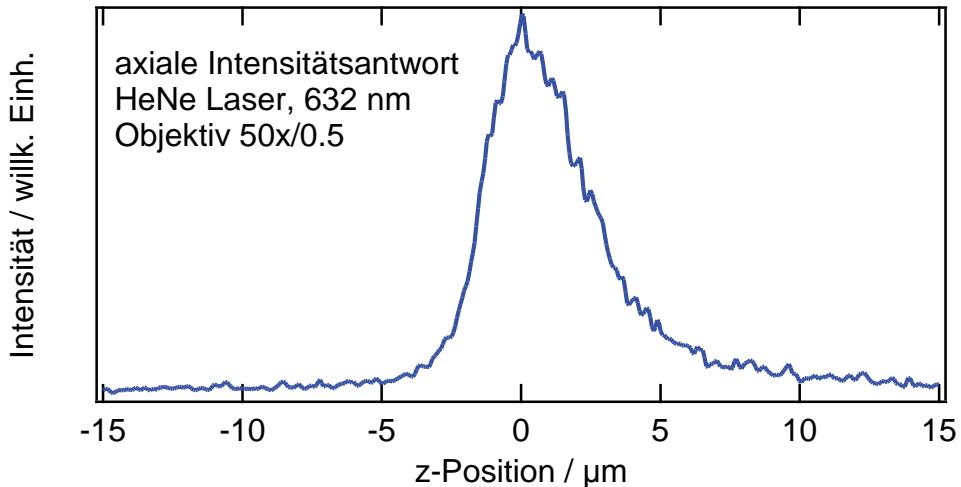


Abbildung 3.5: Konfokale axiale Intensitätsantwortfunktion des Mikroskops, gemessen mit HeNe-Laser, Objektiv 50x/0.5, Pinhole-Durchmesser 100  $\mu\text{m}$  an der Oberfläche einer Saphirprobe. Die Halbwertsbreite beträgt 4,3  $\mu\text{m}$ .

ein konfokales Lasermikroskop und ein gewöhnliches Lichtmikroskop integriert.

### 3.3.1.2 Betrieb als konfokales Mikroskop mit dem He-Ne Laser

Durch Umschalten der beiden Shutter wird die Strahlung des Femtosekundenlasers geblockt und der He-Ne Laser in das Mikroskopobjektiv eingekoppelt. Das Mikroskop kann so als konfokales Lasermikroskop verwendet werden [114]. Laserstrahlung, die von einem Objekt im Fokus des Objektivs reflektiert oder gestreut wird, gelangt zurück durch das Objektiv und über die Spiegel M9, M10 und M11 auf den Strahlteiler BS3. Ein Teil der Strahlung wird ausgekoppelt, mit der Linse L1 auf das Pinhole (Durchmesser 100  $\mu\text{m}$ ) abgebildet und mit dem Photomultiplier (PMT) detektiert.

Ein konfokales Mikroskop besitzt im Vergleich zu einem gewöhnlichen Lichtmikroskop eine verbesserte Tiefenauflösung [116]. Für die hier vorgestellte Konfiguration beträgt die theoretische Halbwertsbreite der konfokalen axialen Intensitätsantwortfunktion einer reflektierenden Ebene 2,28  $\mu\text{m}$  [2]. Für diese Auflösung wäre ein Pinhole Durchmesser von 16  $\mu\text{m}$  optimal. Hier wurde aus praktischen Gründen ein Pinhole mit 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser gewählt, die gemessene Breite der Intensitätsantwort (Abb. 3.5) ist mit 4,3  $\mu\text{m}$  für die Verwendung zur Probenfokussierung für die LIBS-Analyse ausreichend.

Durch geeignete Translation der Probe unter dem Objektiv und Aufzeichnung des PMT-Signals kann die Probe abgebildet werden. Dies wird in Abb. 3.6 am Beispiel von Zellulosefasern demonstriert. Die verschiedenen Messprogramme zur Durchführung der Experimente verwenden diese Technik, um an einem oder mehreren Punkten die z-Koordinate der Probenoberfläche zu bestimmen.

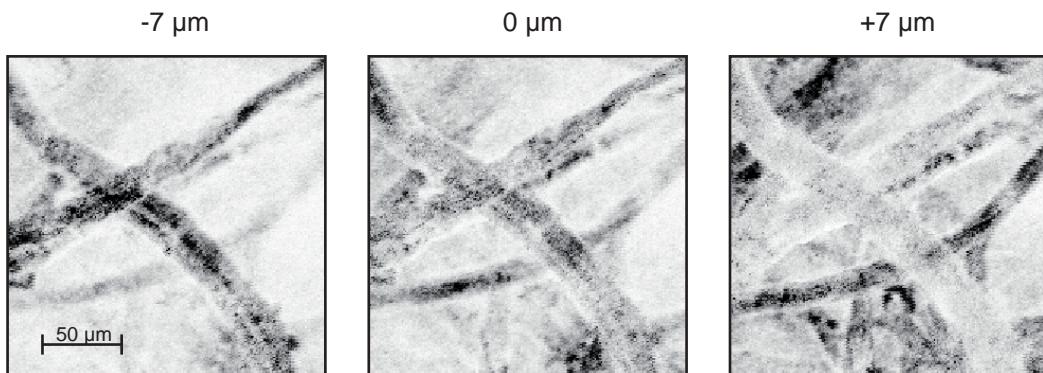


Abbildung 3.6: Konfokale Abbildung von Zellulosefasern mit He-Ne Laser und PMT. Von links nach rechts: Der Laserfokus wurde jeweils um  $7\text{ }\mu\text{m}$  tiefer in die Probe gefahren und eine x/y-Ebene mit einem Punktabstand von  $2\text{ }\mu\text{m}$  gerastert. Deutlich sind die verschiedenen Fasern zu erkennen, die auf verschiedenen Höhen übereinanderliegen. Dunkle Bereiche entsprechen einem größeren Signal am PMT.

### 3.3.1.3 Betrieb als gewöhnliches Lichtmikroskop

Der Umlenkspiegel M11 kann mit einem Schieber aus dem Mikroskoptubus herausgeschoben werden. In dieser Betriebsart sind die Laser vom Mikroskop getrennt und das Objektiv bildet zusammen mit dem Okular ein gewöhnliches Lichtmikroskop mit ca. 500-facher Vergrößerung (Abb. 3.4 ohne Spiegel M11). Die Beleuchtung der Probe erfolgt über eine externe Kaltlichtlampe (in der Abbildung nicht gezeigt). So kann bei der experimentellen Durchführung eine visuelle Kontrolle vor und nach der Bestrahlung der Probe erfolgen, ohne dass die Probenposition signifikant verändert werden muss. Des weiteren wird mit Hilfe eines im Okular befindlichen Fadenkreuzes die gezielte Bestrahlung vorgegebener Bereiche der Probe ermöglicht.

### 3.3.2 Das räumliche Strahlprofil des fs-Lasers vor dem Mikroskop

Die fs-Laserstrahlung weist nach dem Interferometer einen Strahldurchmesser von etwa 6 mm auf. Durch eine Irisblende vor dem Eingang des Mikroskops wird der Strahldurchmesser auf 5 mm reduziert. In Abbildung 3.7 ist die räumliche Intensitätsverteilung hinter dieser Blende dargestellt. Dabei wurde jeweils einer der beiden Interferometerarme geblockt, so dass die Strahlprofile verglichen werden können. Die räumlichen Profile der beiden Strahlengänge zeigen einen flachen Verlauf, so dass die hintere Apertur (Durchmesser: 4 mm) des verwendeten Mikroskopobjektivs weitestgehend homogen ausgeleuchtet wird. Beide Strahlengänge verlaufen kollinear und besitzen vergleichbare Strahlprofile.

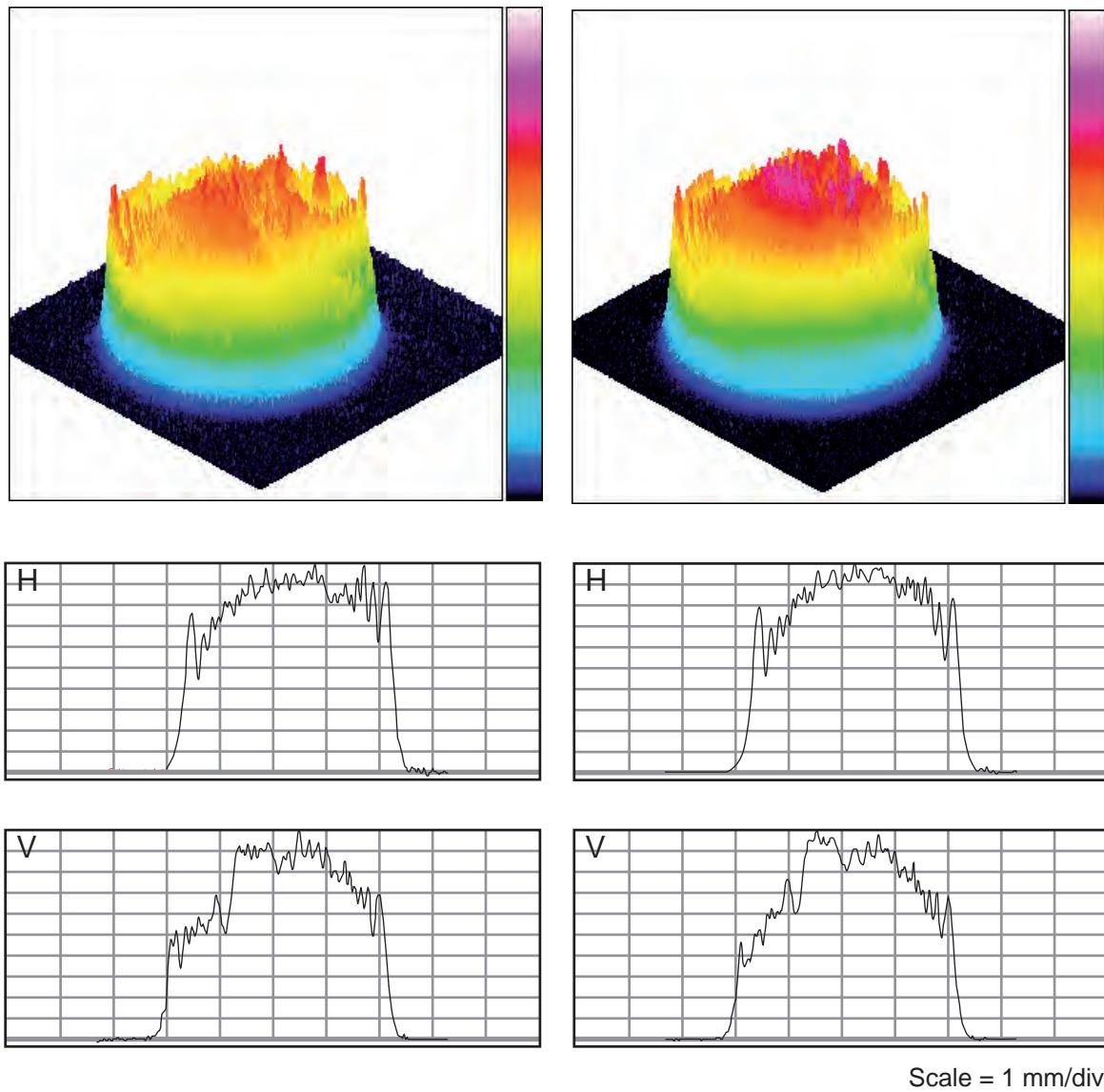


Abbildung 3.7: Räumliches Strahlprofil des Referenzstrahls (links) und des verzögerten Strahls (rechts) vor dem Mikroskopobjektiv, gemessen mit einem Beamprofiler hinter einer 5 mm Irisblende. Die oberen Abbildungen zeigen die zweidimensionale Intensitätsverteilung im Strahlquerschnitt, die Intensität ist dabei durch die Höhe und durch eine Falschfarbenskala dargestellt. Die unteren Diagramme zeigen die Projektion der Intensitätsverteilung auf die horizontale bzw. vertikale Achse. Die Profile der beiden Strahlengänge sind vergleichbar.

### 3.3.3 Positionierungssysteme

Die Probenpositionierung unter dem Mikroskop erfolgt durch eine Kombination aus zwei jeweils dreiachsigen Stellsystemen mit unterschiedlichen Charakteristika, so dass eine Vielzahl verschiedener Positionierungsaufgaben realisiert werden kann. Hierzu wurde ein Piezo-Nanopositionierer auf einem Stellsystem aus motorisierten Lineartischen montiert.

Bei den Lineartischen handelt es sich um zwei horizontale Achsen (*Micos LS110*) und einen vertikalen Hubtisch (*Micos HT90*). Die drei Achsen ermöglichen einen Stellweg von 102 mm in x-Richtung, 52 mm in y-Richtung und 11 mm in z-Richtung bei einer maximalen Geschwindigkeit von 35 mm/s (x,y) bzw. 15 mm/s (z). Die Lineartische ermöglichen aufgrund der Positionsrückkopplung über optisch abgetastete Stahlmaßstäbe nach Herstellerangaben die bidirektionale Reproduzierbarkeit der Positionierung von 0,2  $\mu\text{m}$ .

Das 3-D Piezostellsystem mit kapazitiven Positionssensoren (*Physik Instrumente, P-527.3CD mit E-710.P3D, PIO- und Scan-Optionen*) kann in (x,y)-Richtung mit einer Stellweite von 200  $\mu\text{m}$  pro Achse sowie in z-Richtung mit einer Stellweite von 20  $\mu\text{m}$  bei einer Positionierungsgenauigkeit von 0,01  $\mu\text{m}$  rechnergesteuert positionieren.

Die Lineartische werden zur Vorpositionierung und Fokussierung der Probe eingesetzt sowie für Zeilenrasterverfahren mit Zeilenlängen über 200  $\mu\text{m}$ . Zur Lasermaterialbearbeitung und für LIBS-Rastermessungen wird vorwiegend das Piezosystem eingesetzt, da es mit einer Positionierungszeit von unter 20 ms eine kürzere Bearbeitungszeit ermöglicht als die Lineartische.

## 3.4 Detektion der Plasmaemission

### 3.4.1 Kollimator und Spektrometer

Im Fokus der Laserstrahlung wird Material abgetragen und ein Mikroplasma gebildet. Die vom Plasma emittierte Strahlung wird mit einer Kollimationsoptik (*LOT-Oriel*, Quarzglas,  $NA = 0,43$ ) gesammelt und mit einem Faserbündel (*LOT-Oriel*, UV-Quarzglas) in ein Gitterspektrometer (*Oriel Multispec MS-125*) eingekoppelt. Die Faserenden sind in einem rechteckigen Querschnitt angeordnet und bilden den Eingangsspalt des Spektrometers (Breite: 100  $\mu\text{m}$ ). Alle in dieser Arbeit aufgeführten Spektren wurden mit einem Gitter mit 400 Linien/mm und 500 nm Blazewellenlänge aufgenommen (*Oriel 77417*), mit Ausnahme der Abbildung 6.1 auf Seite 97, bei der ein Gitter mit 1200/mm benutzt wurde (*Oriel 77411*).

Die maximale Wellenlängenauflösung dieses Gitterspektrometers beträgt 0,65 nm für das 400/mm Gitter und 0,22 nm für das 1200/mm Gitter [117]. Auflösungsbegrenzend

ist in diesem Aufbau allerdings nicht das Gitter, sondern die Spaltbreite. Zusammen mit der Pixelgröße der Kamera erhält man eine maximale Auflösung von etwa 2 nm mit dem 400/mm und 0,7 nm mit dem 1200/mm Gitter bei einem sichtbaren Wellenlängenbereich („Bandpass“) von ca. 510 nm bzw. 170 nm.

### 3.4.2 ICCD Kamera und Gateeinstellung

Die spektral und zeitlich aufgelöste Plasmaemission wurde mit einer intensivierten CCD Kamera (*Roper Scientific PIMAX ICCD*) aufgenommen [66]. Das frontbelichtete  $1024 \times 256$  - Pixel CCD-Element (Marconi (EEV) 30-11) besitzt eine aktive Pixelgröße von  $26 \times 26 \mu\text{m}$  und ist über eine optische Faser an den Bildverstärker gekoppelt. Der Gen II Bildverstärker ist aufgebaut aus einer Photokathode, einer Micro Channel Plate (MCP) und einem Phosphorschirm P46 (Zerfallszeit 1  $\mu\text{s}$ ). Dieser Verstärker ist optimiert auf Wellenlängen von 185 nm bis 850 nm und kann durch einen Hochspannungsimpuls im ns-Bereich sehr schnell ein- und ausgeschaltet werden. Die PIMAX Kamera besitzt einen hochauflösenden Zeitgeber (*PTG - programmable timing generator*), welcher elektronisch von dem fs-Lasersystem ausgelöst wird und nach einer einstellbaren Verzögerung  $t_d$  („Delay“) den Bildverstärker ein- und nach Ablauf der Belichtungszeit  $t_g$  („Gate“) wieder ausschaltet.

Abbildung 3.8a zeigt die gemessene Apparatefunktion der PIMAX Kamera bei verschiedenen Belichtungszeiten  $t_g$ . Bei dieser Messung wurden frequenzverdoppelte und stark abgeschwächte fs-Laserpulse direkt in die Kamera eingekoppelt. Die dargestellten zeitlichen Antwortfunktionen der Kamera ergeben sich aus der Faltung der Apparatefunktion mit der Laserpulsdauer  $t_p$ . Da die Pulsdauer mindestens 3 Größenordnungen kürzer ist als die Zeitschritte in dieser Messung, kann die Pulsdauer vernachlässigt werden und die Antwortfunktion entspricht der Apparatefunktion des Bildverstärkers. Der Laserpuls erreicht die Kamera zum Zeitpunkt  $t_d = 500$  ns. Die ansteigende und abfallende Flanke des Signalverlaufs entsprechen dem Ein- und Ausschaltvorgang des Bildverstärkers und erfolgen jeweils in weniger als 5 ns. Bei Belichtungszeiten  $t_g < 10$  ns nimmt die Effizienz des Bildverstärkers deutlich ab.

Bei LIBS mit ns-Laserpulsen erfolgt eine starke, spektral breite Emission, bevor typischerweise nach einigen Mikrosekunden die zur Analyse verwertbaren Elementlinien sichtbar werden [4]. Mit einer ICCD-Kamera kann diese Emission durch Einstellung der Verzögerung  $t_d$  unterdrückt werden [114, 4, 12]. Bei Femtosekundenlaseranregung ist dies nicht unbedingt notwendig. Die Hintergrundstrahlung zu Beginn der Plasmaemission ist sehr viel schwächer als bei ns-Anregung und stört die Messung nicht [114, 66, 12]. Der Bildverstärker ist notwendig, um die Sensitivität bei den hier verwendeten geringen Anregungsintensitäten nahe der Plasmaschwelle zu ermöglichen [118]. Bei fs-LIBS Experimenten mit einer großen Anregungsintensität und schwacher Fokussierung ist auch eine Messung mit einer nicht intensivierten Kamera demonstriert worden [13].

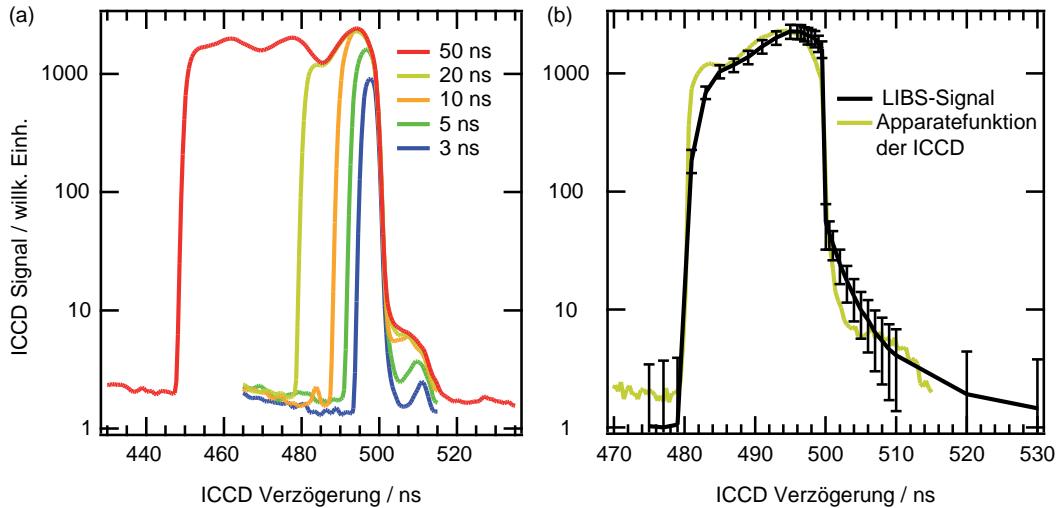


Abbildung 3.8: ICCD Kameresignal in Abhängigkeit des Belichtungszeitpunktes  $t_d$  (logarithmische Darstellung). Die Verzögerung  $t_d$  wurde schrittweise erhöht und verschiedene Strahlungsquellen zeitlich abgetastet. (a) Messung der zeitlichen ICCD Apparatefunktion des Bildverstärkers bei unterschiedlichen Belichtungszeiten  $t_g$ . Als Eingangssignal der Kamera wurden frequenzverdoppelte fs-Laserpulse  $\tau_p \ll t_g$  abgetastet. (b) LIBS-Kameresignal an Saphir in Abhängigkeit von  $t_d$  (Einzelimpulsanregung mit 600 nJ Laserpulsenergie, Belichtungszeit  $t_g = 20$  ns, Mittelung über 2500 Einzelimpulse). Aus jedem Spektrum wurde der maximale Messwert der 396 nm LIBS Linie (Lebensdauer: 5 ns [32]) sowie die Signalstärke des Plasmahintergrunds in der Umgebung um die Linie ermittelt. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung des Messsignals und der Standardabweichung des gemessenen Plasmahintergrunds in der Umgebung der Linie. Zusätzlich wurde die Apparatefunktion der Kamera für  $t_g = 20$  ns aus (a) eingezeichnet.

Abbildung 3.8b stellt die gemessene Signalstärke bei fs-LIBS an Saphir (vgl. Kapitel 4) mit einer Belichtungszeit von  $t_g = 20$  ns dar, während die Verzögerung  $t_d$  schrittweise erhöht wird. Die Lebensdauer der untersuchten Aluminiumlinie bei 396,152 nm beträgt 5 ns [32]. Der Vergleich mit Abb. 3.8a zeigt, dass der Signalverlauf im Wesentlichen mit der gemessenen Apparatefunktion bei  $t_g = 20$  ns der PIMAX Kamera übereinstimmt. Die LIBS-Emission erfolgt folglich innerhalb einer Zeit kürzer als die Flankensteilheit des Bildverstärkers und kann mit dieser Kamera nicht weiter aufgelöst werden. Aus diesem Grund wurde für alle weiteren hier vorgestellten fs-LIBS Experimente eine Belichtungszeit von  $t_g = 50$  ns gewählt und die Verzögerung derart eingestellt, dass der gesamte Emissionsprozess inklusive der Laseranregung etwa mittig im Zeitfenster enthalten ist. Durch die mittige Positionierung befindet sich das Signal immer innerhalb des Fensters, auch wenn die Triggerelektronik einen starken Jitter von mehreren Nanosekunden aufweisen würde. Zur Kontrolle kann das Photodioidensignal der Energiemessung zusammen mit dem  $T_0$  Ausgang des Pockelszellensteuergeräts und dem Gate-Ausgang der Kamera auf einem Oszilloskop überwacht werden.

## 3.5 Vernetzung der Laborgeräte

Die Durchführung der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente erfordert neben dem beschriebenen optomechanischen Aufbau verschiedene Datenerfassungs- und Steuergeräte, Messrechner und deren elektrische Verbindungen untereinander. Die wichtigsten Geräte, die Grundideen zur Synchronisation, zur elektrischen und rechnergestützten Ansteuerung sowie zur Automatisierung der Messabläufe werden hier kurz vorgestellt. Die Abbildung 3.9 gibt einen schematischen Überblick über die im Experiment eingesetzten Geräte und deren Daten- und Signalverbindungen.

### 3.5.1 Datenerfassung und zeitlicher Ablauf einer Einzelmessung

In einer LIBS-Einzelmessung wird ein einzelner fs-Laserpuls aus dem Lasersystem auf die Probe fokussiert. Die Laserpulsenergie wird mit der Peakfinder-Box (Anhang E.2) gemessen und das Emissionsspektrum des laserinduzierten Plasmas wird mit der ICCD-Kamera (Kapitel 3.4) erfasst. Zusätzlich können weitere Datenkanäle, z.B. weitere Photodioden oder Photomultiplier mit Boxcar-Verstärkern aufgenommen werden.

Während der fs-Laserpuls vom Lasersystem durch den optischen Aufbau propagiert, läuft zeitgleich eine Folge elektronischer und informationstechnischer Prozesse ab. Der Zeitgeber ist dabei der 1 kHz Pumplaser des fs-Verstärkersystems, der in dem Pockelszellensteuergerät mit den 80 MHz Signalen des fs-Oszillators, erfasst durch die fs-Photodiode, zusammengeführt wird, um einen einzelnen fs-Laserpuls aus dem Oszillatorpulszug zur Verstärkung auszuwählen (Anhang E.1). Einige 100 ns vor dem Auslösen der Pockelszelle durch einen Hochspannungsimpuls wird ein elektronisches Signal erzeugt. Dieser „Kamera-Trigger“ signalisiert den Zeitpunkt  $T_0$  und ist mit dem ST-133 Controller der ICCD Kamera, der Peakfinder-Box und ggf. mit mehreren Boxcar-Verstärkern verbunden. Die Kameraverzögerung  $t_d$  wird relativ zu  $T_0$  eingestellt. Die digitalisierten Spektren werden über ein Bussystem vom Kameracontroller über eine zur Kamera zugehörige Steckkarte in einen der Messrechner<sup>1</sup> übertragen.

Die Peakfinder-Box signalisiert die erfolgreiche Datenaufnahme mit einem TTL-Puls an die Datenerfassungskarte (*National Instruments NI DAQ 6034-E*) des Hauptrechners, welche daraufhin die analogen Spannungssignale der Peakfinder-Box und evtl. weiterer Geräte digitalisiert.

Mit diesem Aufbau können bis zu 160 einzelne LIBS-Spektren pro Sekunde aufgenommen werden.

---

<sup>1</sup>Die Einstekkkarte der Kamera erfordert ein besonderes Timing auf dem PCI-Bus und erreicht nur in einem PC Athlon 1000 MHz eine gute Performance. In einem modernen Rechner können nur wenige Spektren pro Sekunde aufgenommen werden.

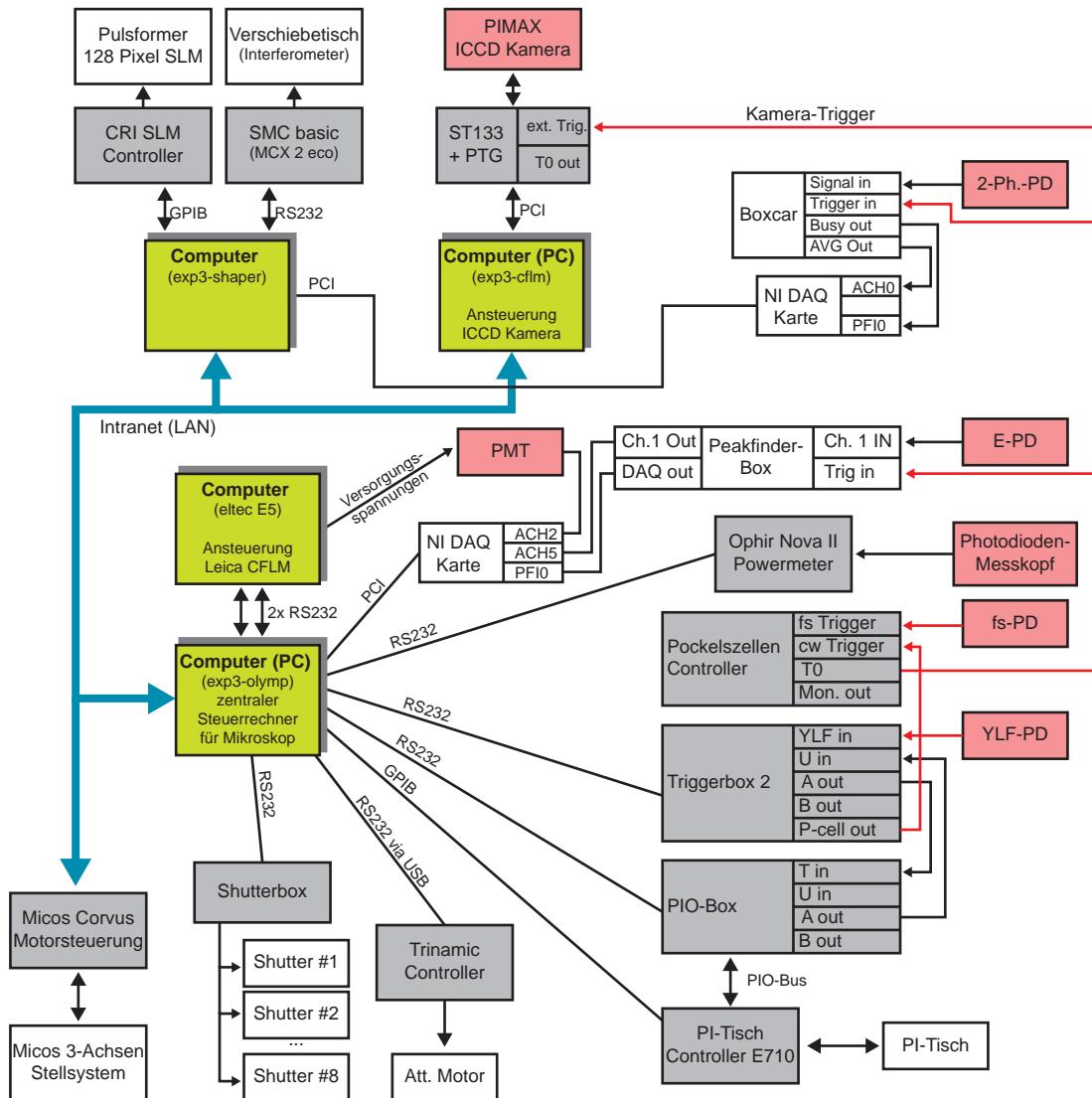


Abbildung 3.9: Die im vorgestellten LIBS-Aufbau eingesetzten Laborgeräte sind über verschiedene Datenverbindungen vernetzt. Ausgehend vom zentralen Steuerrechner sind Steuergeräte und Datenerfassungsgeräte verbunden. Die Steuergeräte steuern die elektromechanischen Komponenten zur Probenpositionierung, Motoren für die verschiedenen Abschwächer, Lasershutter und das Lasersystem. Zur Datenerfassung zählen die Photodioden, Boxcar-Verstärker, A/D-Wandler (NI-DAQ) und das Kamerasytem bestehend aus Kamerakopf, Controller und eigenem Steuerrechner. Die Synchronisation der Geräte erfolgt über analoge und digitale Triggerleitungen. Hauptzeitgeber ist der 1 kHz YLF-Pumplaser.

### 3.5.2 Digitale Ansteuerung der Laborgeräte

Die Ansteuerung des Experiments erfolgt größtenteils rechnergestützt. Durch elektromechanische Shutter, angesteuert durch die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte *Shutterbox*, wird zwischen dem fs-Laser und dem HeNe-Laser bzw. zwischen verschiedenen Interferometerkonfigurationen umgeschaltet. Die Steuerung der Laserpulsenergie in den beiden Interferometerarmen oder die Gesamtenergie bei Einzelpulsen bzw. die Intensität des HeNe-Lasers werden über drehbare Gradientenabschwächer mittels Schrittmotoren angesteuert (Anhang D.3).

Die Probenpositionierung erfolgt über motorisierte Lineartische und einen 3-D Piezo-Nanopositionierer (Kapitel 3.3.3). Die Micos Lineartische werden über einen Corvus-Controller über eine eigene TCP Netzwerkschnittstelle angesteuert. Der PI-Nano-positionierer wird über eine GPIB-Schnittstelle vom Steuerrechner konfiguriert und positioniert. Die schnelle Positionierung der Piezos erfolgt im Experiment über einen PIO-Bus und wird durch ein Zusammenspiel der in dieser Arbeit entwickelten Triggerbox und PIO-Box mit der Laserwiederholrate synchronisiert [114, 115]. Beide Geräte werden über RS-232 Schnittstellen vom Steuerrechner konfiguriert.

Der Interferometerstelltisch und damit der zeitliche Abstand der fs-Laserpulse bei Doppelpuls-Experimenten wird mit einem Schrittmotor über eine *Micos SMC basic* Motorsteuerung angesteuert (Anhang D.1). Diese ist über RS-232 mit einem weiteren Steuerrechner<sup>2</sup> verbunden.

### 3.5.3 Ansteuerung der Laborgeräte mit dem „LabDeviceManager“

Aufgrund spezieller Hardwareanforderungen ist es notwendig, die Datenerfassung und Experimentsteuerung auf mehrere Computer zu verteilen. Um die Ansteuerung der Geräte und die Zusammenführung der Messdaten auf einem Computer zu ermöglichen, wurde die Software „LabDeviceManager“, kurz LDM, entwickelt. Diese Software wird auf allen beteiligten Labor-PCs als Dienst installiert und erfordert keine weitere Konfiguration.

Der LDM „kennt“ die meisten der in der Arbeitsgruppe verwendeten Steuergeräte. Unterstützt werden RS-232 Schnittstellen und Geräte mit direktem Netzwerkanschluß. Der LDM nimmt eine Trennung von *Funktionalität* und *Gerätekommunikation* vor. Das Programm kommuniziert über die Geräteschnittstelle mit der geräteeigenen Kommandosprache in der notwendigen Kodierung. Über Softwareschnittstellen stellt der LDM Anwendungsprogrammen, z.B. LabView, die Funktionalität der Geräte rechnerübergreifend zur Verfügung, ohne dass dazu die Kommunikationsdetails bekannt

<sup>2</sup>Der PC „exp3-shaper“ steuert den Interferometertisch, einen weiteren Stelltisch, einen spektralen Phasenmodulator und verfügt über eine eigene DAQ-Karte zur Vermessung von Restphasen mit einer Zweiphotonendiode. Diese Komponenten werden auch in anderen Experimenten verwendet und es hat sich im Laboralltag bewährt, hierzu einen eigenen Rechner einzusetzen.

sein müssen.

Die verteilten LDM nutzen die vorhandene Netzwerkinfrastruktur (Fast Ethernet Local Area Network) zur Kommunikation. Über UDP Broadcasts erkennen die LDM automatisch die weiteren Instanzen im selben IP-Subnetz und ermöglichen den objektorientierten Zugriff auf die von allen beteiligten LDM zur Verfügung gestellten Geräte mittels DCOM-Schnittstellen. DCOM („Distributed Component Object Model“) ist eine Standardtechnologie zur rechner- und sprachübergreifenden, objektorientierten, typsicheren Interprozesskommunikation [119]. COM und DCOM wurden in den 1980er/1990er Jahren von der Firma *Microsoft* entwickelt und sind Bestandteil der *Microsoft Windows*-Betriebssysteme.

Obwohl die meisten Geräte auch direkt mit LabView-Programmen angesteuert werden könnten, indem die Kommunikationsschnittstellen direkt geöffnet oder die Schnittstellen anderer Rechner über die LabView-eigene VISA-Technologie angesprochen werden, bietet der Zugriff über den LabDeviceManager einige Vorteile:

- Insbesondere bei USB-Geräten ändern sich die Namen der Kommunikationsports häufig. Mit dem LDM ist es unnötig, zu wissen, an welcher Hardware-schnittstelle oder an welchem der beteiligten Rechner ein Gerät angeschlossen ist. Der LDM erkennt die Geräte automatisch, unabhängig vom verwendeten Kommunikationsport. Ein Gerät kann von allen beteiligten Rechnern unter dem gleichen Gerätenamen angesprochen werden. Wird es an einem anderen Rechner oder einer anderen Port angeschlossen, so müssen die LabView-Programme bei Verwendung des LDM nicht neu konfiguriert werden.
- Die Geräte werden über eine einfache Softwareschnittstelle angesprochen, welche an den Gerätefunktionen ausgerichtet ist. Interne Kommunikationsdetails werden „verborgen“.
- Geräte mit gleicher Funktionalität bieten die gleichen Softwareschnittstellen. So wurden beispielsweise Motorsteuerungen unterschiedlicher Hersteller mit der gleichen Schnittstelle implementiert, obwohl die Kommunikationsprotokolle verschieden sind.
- Die eingesetzten COM-Schnittstellen sind typsicher. Dies vermeidet Probleme, die bei der Verwendung herstellerspezifischer DLLs auftreten können.
- Mehrere Programme auf dem gleichen Rechner oder von einem anderen beteiligten Rechner können gleichzeitig auf ein Gerät zugreifen. Die Zugriffe werden vom LDM serialisiert. Auf diese Weise kann z.B. ein Programm einen Stelltisch bewegen, während ein anderes Programm die Position anzeigt oder gemeinsam mit anderen Messdaten protokolliert.
- Teileinheiten eines Geräts können vom LDM als einzelne Geräte zur Verfügung gestellt werden, obwohl sie sich eine gemeinsame Kommunikationsschnittstelle teilen. Beispielsweise kann eine Schrittmotorsteuerung mit mehreren Kanälen gleichzeitig für unabhängige Steueraufgaben eingesetzt werden, bei denen z.B. ein Rechner die Kanäle 1+2 ansteuert, während ein anderes Programm auf

einem anderen Rechner den Motor auf Kanal 3 kontrolliert. Bei der herkömmlichen Ansteuerung wäre die Kommunikationsschnittstelle bereits von dem ersten Programm belegt.

Der LabDeviceManager wurde in der Programmiersprache C++ unter Verwendung der *Microsoft Foundation Classes* (MFC) implementiert [120, 121]. Eine Veränderung der LDM-Basissoftware, beispielsweise um weitere Geräte mit neuen Kommunikationsprotokollen zu implementieren, erfordert Kenntnisse der eingesetzten Technologien. Für die Verwendung der Softwareschnittstellen, beispielsweise zur Erstellung von Laborsoftware in LabView, sind diese Kenntnisse nicht notwendig.

Die Automatisierung des LIBS-Aufbaus mit den beschriebenen Technologien bringt viele Vorteile im Laboralltag und ermöglicht die schnelle, reproduzierbare Akquisition einer großen Anzahl von Spektren zur systematischen Untersuchung vieler physikalischer Parameter. Bei korrekter Funktion ist das System vergleichsweise einfach zu bedienen. Wie bei jedem komplexen System kann die Diagnose im Fehlerfall aufwändig sein und entsprechendes Expertenwissen benötigen. Die eingesetzte DCOM-Architektur wird inzwischen vom Hersteller Microsoft nicht weiter unterstützt, das Nachfolgeprodukt „.NET“ ist nicht kompatibel. Möglicherweise ist die LDM-Software daher auf zukünftigen Windowsinstallationen nicht ohne eine umfassende Anpassung einsetzbar.

# **4 fs-LIBS mit Einzelpulsen an Dielektrika**

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur laserinduzierten Plasmaspektroskopie mit fs-Laserpulsen an dielektrischen Materialien vorgestellt. LIBS ist im Gegensatz zu zerstörungsfreien Analyseverfahren immer mit einem Materialabtrag verbunden. Mit fs-Laserpulsen ist es möglich, das Abtragsvolumen gegenüber der Ablation mit ns-Laserpulsen stark zu reduzieren. Strukturgrößen im sub-Mikrometerbereich sind möglich und aufgrund der nichtlinearen Laser-Materie-Wechselwirkung nicht durch die Beugung begrenzt. Mit fs-LIBS können bereits bei Laserpulsenergien nur geringfügig oberhalb der Schwelle für Laserablation optische Emissionen aus diesem kleinen Anregungsvolumen detektiert werden. Dies eröffnet neue Möglichkeiten zur minimal-invasiven optischen Materialanalyse.

Im ersten Teil dieses Kapitel werden Grundlagen des laserinduzierten Durchschlags und der Ablation von dielektrischen Materialien vorgestellt. Danach folgen Untersuchungen der lateralen Strukturgrößen (sog. „Energie-z-Scans“) bei der Einzelpulsebearbeitung von Saphir. Danach werden die LIBS Emissionen von Saphir in Abhängigkeit der Laserpulsenergie untersucht. Am Ende des Kapitels werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

## **4.1 Grundlagen der Femtosekunden-laserinduzierten Ablation von dielektrischen Materialien**

Seit der ersten Beobachtung des laserinduzierten Durchschlags in den 1960er Jahren wurden zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Klärung der zu Grunde liegenden Mechanismen durchgeführt [16, 42, 122, 123]. Das große Interesse begründet sich u.a. auf die wichtigen Anwendungen in der hochpräzisen Lasermaterialbearbeitung, in der optischen Datenspeicherung oder in der Biomedizin, insbesondere der Augenmedizin [124, 125, 15]. Auch bei der Konstruktion und Strahlführung von Hochleistungslasern sind Kenntnisse über die Zerstörschwellen der eingesetzten optischen Elemente von großer Bedeutung. Die Schadensmechanismen und Zerstörschwellen verschiedener Gläser unter dem Einfluß gepulster Laserstrahlung wurden vielfach untersucht [126, 127, 128]. Dennoch sind diese Mechanismen bis heute nicht vollkommen verstanden.

Die elektronische Struktur dielektrischer Materialien, wie z.B. Gläser, zeichnet sich durch eine Bandlücke  $E_g$  von einigen Elektronenvolt (eV) aus. Dielektrika sind für sichtbares Licht in der Regel transparent, da die Energie eines einzelnen Photons nicht ausreicht, um ein Elektron aus dem Valenzband (VB) in das Leitungsband (LB) anzuregen. Bei sehr großen Intensitäten, wie beispielsweise bei der Bestrahlung mit intensiven Laserpulsen, kann jedoch auch Strahlung im nahen Infrarotbereich durch nichtlineare Prozesse absorbiert werden. Elektronen werden vom Valenzband in das Leitungsband „ionisiert“ und bilden ein lokales Elektron-Loch-Plasma [42, 122, 129]. Diese „quasifreien“ Elektronen besitzen genügend kinetische Energie, um sich im Festkörper zu bewegen, ohne mit den lokalen Energiepotentialen zu wechselwirken. Die Übergänge zwischen gebundenen und quasifreien Zuständen sind vergleichbar mit der Ionisation von Gasmolekülen. Daher werden in der Literatur häufig die Begriffe „freie Elektronen“ und „Ionisation“ als Abkürzungen für „quasifreie Elektronen“ und „Anregung in das Leitungsband“ verwendet [16].

Ein Laserpuls großer Intensität erzeugt durch Photoionisation erste freie Elektronen im Leitungsband. Diese werden durch weitere Absorption der Laserstrahlung aufgeheizt und können durch Stoßionisation die Elektronendichte  $n_e$  lawinenartig vervielfachen [42]. Wenn die kritische Dichte quasifreier Elektronen

$$n_e \geq n_{crit} \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$$

erreicht wird, liegt die Plasmafrequenz der Leitungsbandelektronen in der Größenordnung der Laserfrequenz  $\omega_0$  und die Absorption des Elektronenplasmas steigt an [126, 43]. Das Dielektrikum wird aufgrund der hohen Elektronendichte transient metallisch. Dieser Übergang wird analog zu einem elektrischen Durchschlag als *laserinduzierter Durchschlag* bezeichnet. Weitere Laserstrahlung wird nun stärker absorbiert, die Elektronendichte steigt sprunghaft an und die Strahlungenergie wird wirksam auf die Elektronen im Festkörper übertragen. Mit dem weiteren Anstieg der Elektronendichte über die kritische Dichte steigt auch die Reflektivität an [130, 131].

Der laserinduzierte Durchschlag tritt nur ein, wenn die Laserintensität  $I$  groß genug ist, so dass während der Laserpulsdauer die kritische Elektronendichte erreicht wird. Diese Schwellenintensität  $I_{th}$  hängt neben den Laserparametern ( $\tau_p, \lambda, I$ ) von Materialeigenschaften, wie z.B. Bandlücke, Elektronenstoßzeiten und Elektronendiffusionzeiten ab, sowie von Umgebungsbedingungen wie z.B. Umgebungsdruck oder Prozessgasen. Für die Definition der Schwelle für den laserinduzierten Durchschlag gibt es verschiedene Ansätze, beispielsweise anhand des Auftretens optischer Emissionen [132], des starken Anstiegs der Reflektivität [130] oder der Änderung der Streuung eines Probe-Lichtstrahls im Fokalvolumen [42]. In dieser Arbeit ist  $I_{th}$  die Schwellenintensität für laserinduzierte Materialbearbeitung (*engl.: laser induced damage threshold, LIDT*), also die kleinste Intensität, die zur lokalen Zerstörung und Abtragung des Materials führt. Die Ablationskrater können mit einem optischen Auflichtmikroskop oder im Rasterelektronenmikroskop etwa ab  $1,1 I_{th}$  beobachtet werden. In Abschnitt 4.2 wird ein Interpolationsverfahren zur genaueren Bestimmung der Schwellenintensität vorgestellt.

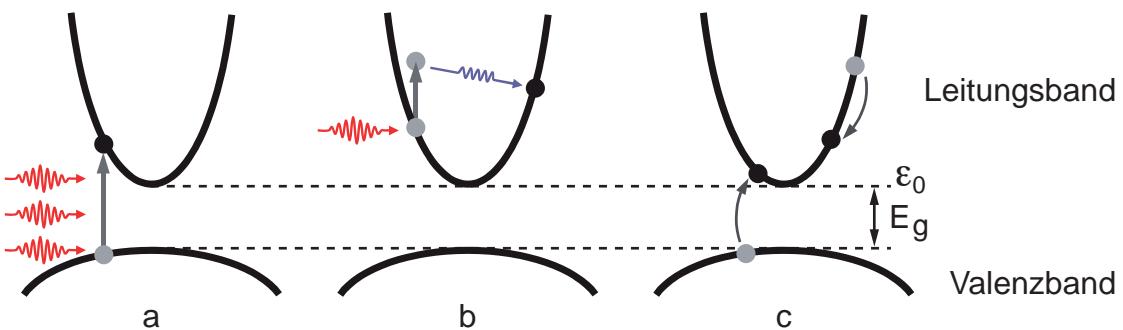


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Ionisationsmechanismen in Dielektrika: a) Multiphotonenionisation, b) Absorption freier Ladungsträger (inverse Bremsstrahlung), c) Stoßionisation (nach [122])

Da der Materialabtrag eine Folge der durch die Strahlungabsorption im Festkörper deponierten Energie ist, sind die Schwellendefinitionen anhand des einsetzenden Materialabtrags oder der kritische Elektronendichte im Wesentlichen äquivalent [131].

Nach der Anregung der Elektronen durch die Laserstrahlung beginnt der Materialabtrag erst nach einigen Pikosekunden, wenn die Energie der Elektronen durch Elektron-Phonon-Kopplung auf das Gitter übertragen wird. Je nach Materialsystem und eingestrahlter Laserintensität erfolgt der Materialabtrag durch thermisches oder nichtthermisches Schmelzen, Verdampfen oder Coulomb-Explosion. Das aus der Oberfläche austretende, teilweise ionisierte Material expandiert in einer Ablationswolke (engl.: *ablation plume*). Bei ultrakurzen Laserpulsen ist die Pulsdauer kürzer als die Zeit bis zum Beginn des Materialabtrags. Die Laserstrahlung wechselwirkt daher nur mit den Elektronen des Festkörpers [133], während ns-Laserpulse noch weiter in die expandierende Ablationswolke einstrahlen und zur weiteren Aufheizung des Plasmas führen [3]. Im Folgenden werden nur fs-Laserpulse betrachtet.

### 4.1.1 Erzeugung quasifreier Ladungsträger

Die Plasmabildung durch laserinduzierten Durchschlag in transparenten Materialien erfolgt im Wesentlichen durch die Bildung von quasifreien Elektronen aufgrund von Lawinenionisation und Photoionisation (Abb. 4.1).

#### 4.1.1.1 Lawinenionisation

Lawinenionisation ist die Absorption der Laserstrahlung durch freie Ladungsträger, gefolgt von der Stoßionisation energiereicher Leitungsbandelektronen mit Valenzbandelektronen [42, 126, 122]. Sobald ein Elektron in das Leitungsband angeregt wurde, kann es Photonen in einem nicht-resonanten Prozess absorbieren. Die elektromagne-

tische Energie der Laserstrahlung wird dabei in kinetische Energie der Leitungsbandelektronen umgewandelt. Dieser Prozess, die „inverse Bremsstrahlung“, erfordert ein drittes (Quasi-)Teilchen (Ion, Atom oder Phonon) zur Energie- und Impulserhaltung während des Stoßes. Die mittlere Zeit zwischen diesen Stößen („Drude-Kollisionszeit“) beträgt 1,2 fs in Saphir und 0,4 fs in Quarzglas [134]. Für kleine Frequenzen geht die inverse Bremsstrahlung über in den elektrischen Gleichstromwiderstand („Joule resistive heating“) [42].

Wenn nach der Absorption von  $k$  Laserphotonen die kinetische Energie  $\epsilon$  eines Leitungsbandelektrons hinreichend groß ist, d.h.  $\epsilon = \epsilon_0 + k\hbar\omega_0 > \epsilon_{crit}$ , kann ein weiteres Elektron aus dem Valenzband durch Stoßionisation angeregt werden. Nach der Stoßionisation befinden sich beide Elektronen mit niedriger kinetischer Energie  $\epsilon = \epsilon_0 \approx 0$  im Leitungsband, und könnten weitere Energie durch inverse Bremsstrahlung gewinnen. Die Folge von Absorption und Stoßionisation setzt sich fort, solange die Laserstrahlung andauert, und führt zu einem lawinenartigen Anstieg der Anzahldichte freier Elektronen  $n_e$  [126, 43]. Die notwendige kritische kinetische Energie  $\epsilon_{crit}$  wird definiert durch das effektive Ionisationspotential, gegeben durch die Bandlücke, die effektive Elektronenmasse und die Oszillationsenergie der Elektronen im elektrischen Feld des Lasers und beträgt  $\epsilon_{crit} \approx 1,5 E_g$  [135].

Die vollständige zeitliche Entwicklung der Elektronen- und Phononenenergieverteilungsfunktionen unter Berücksichtigung der Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkungen, der inversen Bremsstrahlung sowie der Stoß- und Photoionisation kann quantenmechanisch durch einen Satz gekoppelter, zeitabhängiger Differentialgleichungen beschrieben werden, den *Boltzmann-Gleichungen* [136]. Je nach Laserintensität erreicht die Elektronenenergieverteilungsfunktion  $f(\epsilon, t)$  nach einigen 100 fs ein stationäres Gleichgewicht [135] und steigt anschliessend exponentiell an, ohne die Form  $g(\epsilon)$  zu ändern [126]:

$$f(\epsilon, t) = g(\epsilon) \exp(\beta t) \quad \text{für } 100 \text{ fs} < t < \tau_p . \quad (4.1)$$

Dabei ist  $\beta$  die Lawinenionisationsrate. Im stationären Fall und unter der Annahme, dass die Stoßionisation ohne Verzögerung erfolgt, sobald  $\epsilon > \epsilon_{crit}$  erreicht wird, gilt  $\beta = \alpha I(t)$ . Die zeitliche Entwicklung der durch die Lawinenionisation erzeugten Elektronendichte  $n_{LI}$  kann in diesem sogenannten „Flussverdopplungsmodell“<sup>1</sup> durch eine einfache Ratengleichung beschrieben werden [126]:

$$\frac{\partial n_{LI}}{\partial t} = \beta n_e = \alpha I(t) n_e \quad (4.2)$$

Dabei ist  $\alpha$  der materialabhängige Lawinenkoeffizient. Obwohl die genannten Näherungen nur für die Anregung mit ps-Laserpulsen und großen Elektronendichten anwendbar sind [136], kann auch die zeitliche Entwicklung der Elektronendichte bei fs-Laserpulsanregung näherungsweise mit einer Ratengleichung beschrieben werden

---

<sup>1</sup>engl.: *flux doubling model*. In diesem Modell wird angenommen, dass die absorbierte Laserenergie vollständig zur Produktion von Leitungsbandelektronen verwendet wird. Bei der Stoßionisation verdoppelt sich jeweils die Anzahl der Leitungsbandelektronen.

[135]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass nur Elektronen mit ausreichend großer kinetischer Energie zur Stoßionisation beitragen können. Dies führt zusammen mit der Berücksichtigung der endlichen Stoßzeiten zu einem reduzierten Lawinenkoeffizienten  $\tilde{\alpha}$  [135].

Die Entwicklung einer Elektronenlawine setzt voraus, dass zunächst einige wenige freie Ladungsträger im Material vorhanden sind. Für diese „Anfangselektronen“ (engl.: *seed electrons*) gibt es verschiedene Quellen:

- Bereits vor der Lasereinstrahlung befinden sich aufgrund der thermischen Anregung von Gitterdefekten in einem typischen Dielektrikum etwa  $10^8 \text{ cm}^{-3}$  Elektronen im Leitungsband [42]. Die Wahrscheinlichkeit, in einem Anregungsvolumen von  $1 \mu\text{m}^3$  ein solches Anfangselektron vorzufinden, beträgt jedoch  $10^{-4}$  und ist vernachlässigbar.
- Durch die Laserstrahlung können Störstellen einer vorherigen Strahlungseinwirkung, wie z.B. langlebige Polaronen- oder Exzitonenzustände angeregt werden [137, 138].
- Bei intensiver Lasereinstrahlung können durch Photoionisation Elektronen aus dem Valenzband ionisiert werden [139]. Dies ist zu Beginn der Lasereinstrahlung der dominante Prozess zur Erzeugung quasifreier Elektronen, insbesondere bei der Anregung mit fs-Laserstrahlung.

#### **4.1.1.2 Photoionisation**

Die wichtigste Quelle der Anfangselektronen bei der Materialbearbeitung mit fs-Laserpulsen ist die Photoionisation (siehe auch Abb. 4.2 auf S. 46). Im einfachsten Fall erzeugt die Laserstrahlung im Material durch lineare Absorption ein Elektron-Loch-Plasma. Für Materialien mit großer Bandlücke ist die Absorptionsrate jedoch vernachlässigbar. Bei der Bestrahlung mit fs-Laserpulsen werden nichtlineare Prozesse, wie Multiphotonenabsorption (MPI) und Tunnelionisation (TI), die dominanten Mechanismen zur Erzeugung erster freier Ladungsträger im Material. Nach Keldysh beschreiben MPI und TI die Grenzfälle in einem allgemeinen Modell der Photoionisation [139].

Bei kleiner Intensität und großer Frequenz  $\omega_0$  der einfallenden Laserstrahlung dominiert die Multiphotonenionisation. Ein Valenzbandelektron gelangt dabei durch gleichzeitige Absorption von  $k$  Photonen in das Leitungsband (Abb. 4.1a). Die Anzahl  $k$  ist durch die kleinste ganze Zahl gegeben, so dass bei der Laserfrequenz  $\omega_0$  gilt:

$$k\hbar\omega_0 \geq E_g \quad (4.3)$$

Die Rate der durch MPI erzeugten Elektronen im Leitungsband hängt stark von der

Intensität  $I$  der Laserstrahlung ab:

$$\frac{\partial n_{MPI}}{\partial t} = \sigma_k I^k \quad (4.4)$$

Dabei ist  $\sigma_k$  der Wirkungsquerschnitt für die  $k$ -Photonen-Ionisation [139].

Bei großer Intensität und kleiner Frequenz findet Tunnelionisation statt [139, 140]. In dem intensiven Strahlungsfeld des fs-Laserpulses wird die Coulomb-Potentialbarriere der Atome kurzzeitig abgesenkt, so dass ein Tunneln der Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband möglich wird.

Der Übergang zwischen Tunnel- und Multiphotonenionisation wurde von Keldysh durch den „adiabatischen Parameter“  $\gamma$  beschrieben [139]:

$$\gamma = \sqrt{\frac{E_g}{2U_p}} \quad . \quad (4.5)$$

Dabei ist

$$U_p = \frac{e^2 E^2}{2 m_e \omega_0^2} = \frac{e^2}{8\pi^2 m_e \epsilon_0 c^3} I \lambda^2 \quad (4.6)$$

das ponderomotive Potential der Laserstrahlung mit der elektrischen Feldstärke  $E$  und Laserfrequenz  $\omega_0$ , bzw. der Intensität  $I$  und Wellenlänge  $\lambda$ .

Für  $\gamma \ll 1$  wird die Photoionisation durch Tunnelionisation und für  $\gamma \gg 1$  durch Multiphotonenionisation bestimmt. Die Keldysh-Theorie wurde für einzelne Gasatome hergeleitet. In einem realen Festkörper weichen die MPI-Raten zum Teil stark von der  $I^k$ -Proportionalität ab [141, 142, 9, 143, 134]. Bei sehr großen Strahlungsintensitäten  $I \gg 10^{13} \text{ W/cm}^2$  ist die MPI-Rate nur noch wenig von der Zahl  $k$  der benötigten Photonen abhängig und Prozesse höherer Ordnung werden wahrscheinlicher [141]. Im Festkörper können sich Elektronen während der Laseranregung weit von den Atomen entfernen und wechselwirken mit Nachbaratomen des Kristallgitters, wodurch die MPI-Rate reduziert wird [142]. Des Weiteren ist die MPI-Rate für linear polarisierte Strahlung etwas größer als für zirkular polarisierte Laserstrahlung [144, 134], allerdings kann sich dieses Verhalten aufgrund von Selbstfokussierung auch umkehren [145]. Viele Arbeiten zur Photoionisation an dielektrischen Materialien vermuten bei der Anregung mit Laserpulsen mit  $\tau \ll 1 \text{ ps}$  einen stärkeren Anteil der TI gegenüber MPI bei der Erzeugung freier Ladungsträger [126, 9, 143, 144]. Der Übergang zwischen den Prozessen kann jedoch nicht allein anhand der Pulsdauer bestimmt werden, auch Intensität, Polarisation und Materialeigenschaften sind zu berücksichtigen. Bei Intensitäten unterhalb der Materialbearbeitungsschwelle erfolgt die Ionisation durch MPI [134].

Bei den hier vorgestellten Experimenten an Saphir erhält man nach Gl. 4.5 für die Schwellenintensität zur Materialbearbeitung und den Parametern aus Tabelle B.1 (Anhang B) die Werte  $\gamma = 1,1$  und  $U_p = 4,0 \text{ eV}$ . Demnach werden die Anfangselektronen in diesen Experimenten sowohl durch Tunnelionisation wie auch Multiphotone-

nionisation erzeugt. Mit zunehmenden Laserpulsenergie gewinnt die Tunnelionisation an Bedeutung.

#### 4.1.2 Lebensdauer der Leitungsbandelektronen

Bei der Anregung eines dielektrischen Festkörpers durch fs-Laserpulse wird die Strahlungsenergie zunächst auf die Elektronen übertragen. Der Ablationsprozess kann erst stattfinden, wenn genügend Energie von den Elektronen auf das Gitter übertragen wurde [146].

Die Impulsverteilung der Leitungsbandelektronen ist unmittelbar nach der Anregung aufgrund der Polarisation der Laserstrahlung stark anisotrop. Durch die elastische Streuung an akustischen Phononen des Festkörpers wird die Verteilung innerhalb weniger Femtosekunden isotrop [147]. Je stärker die Elektron-Phonon-Kopplung im Material ist, umso mehr Energie kann pro Stoß von den Elektronen auf Phononen übertragen werden und die Energieübertragung auf das Gitter erfolgt schneller [146]. So ist Quarz beispielsweise ein Material mit sehr starker Elektron-Phonon-Kopplung, während Saphir und Magnesiumoxid eine mittlere Kopplungsstärke aufweisen [146].

Aus den Leitungsbandelektronen und den Löchern im Valenzband bilden sich Elektron-Loch-Paare (Exzitonen). Die Exzitonen können sich als Quasiteilchen im Festkörper bewegen (freie Exzitonen) oder an Defekte binden (gebundene Exzitonen). Je nach Stärke der Elektron-Loch-Kopplung werden die Grenzfälle der schwach gebundenen *Wannier*-Exzitonen, deren mittlerer Elektron-Loch-Abstand im Vergleich zur Gitterkonstanten groß ist, oder *Frenkel*-Exzitonen mit kleinem Elektron-Loch-Abstand und großer Bindungsenergie von rund 1 eV unterschieden [148]. Eine weitere Form gebundener Exzitonen sind die Self-Trapped-Exzitonen (STE), die aufgrund einer starken Elektron-Loch-Kopplung in dem Potential einer selbstinduzierten Gitterverbiegung lokalisiert sind [149]. Die Exzitonen können in Polaronen<sup>2</sup> oder in Gitterverschiebungen relaxieren. Letztere werden gebildet, wenn das angeregte Coulomb-Feld der Atome durch Verschiebung der Bindungen eine kleinere potentielle Energie erreicht. Gitterverschiebungen führen zur Bildung von dauerhaften Defekten, wie z.B. E'-Zentren in SiO<sub>2</sub>, Frenkel-Defekte oder Farbzentren [149]. Dabei bilden sich mechanische Verspannungen im Material, welche in spröden Stoffen zu Rissen führen können [128].

In Quarz erfolgt die Thermalisierung und Relaxation der Leitungsbandelektronen durch Bildung von STE innerhalb weniger 100 fs [137, 138, 150]. Zeitaufgelöste Messungen zeigen eine exponentielle Abnahme der Leitungsbandelektronendichte  $n_e \propto \exp(t/t_0)$  mit der Zeitkonstante  $t_0 = 150$  fs [151, 137] sowie die Bildung von F'-Zentren in etwa 250 fs [151]. In Saphir bleibt die Leitungsbandelektronendichte hingegen bis zu 100 ps nach der fs-Laseranregung bestehen [137, 150, 152]. Die Leitungs-

---

<sup>2</sup>Elektronen befinden sich im Festkörper in einem deformierbaren Gitter. Ein Elektron zusammen mit dem in Folge der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Ionen gebildeten Verzerrungsfeld wird als Polaron bezeichnet [148].

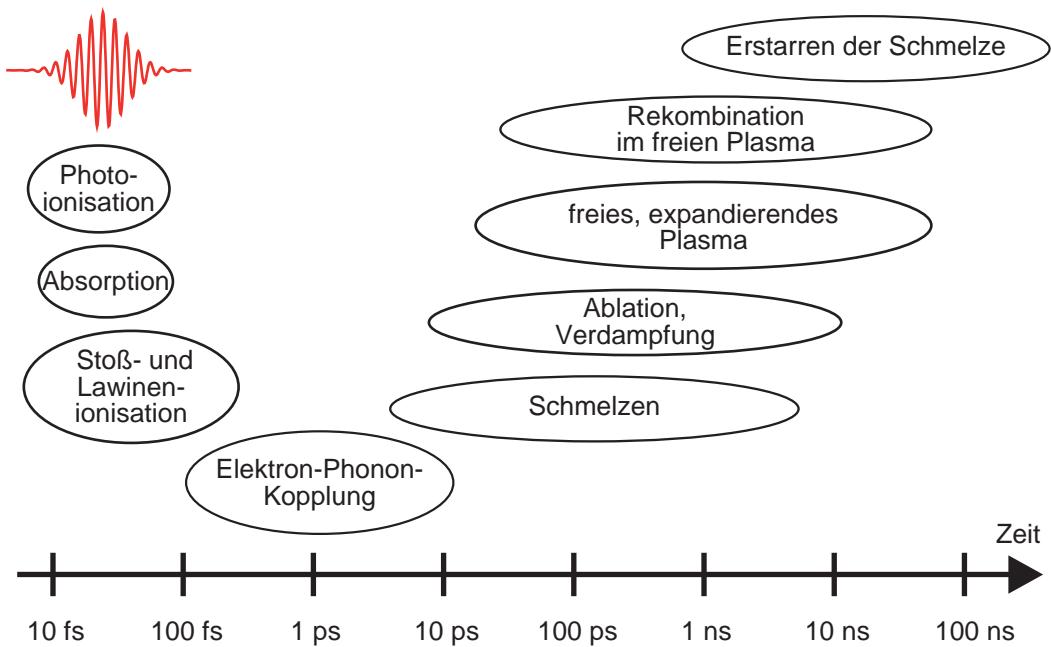


Abbildung 4.2: Zeitliche Einordnung der Vorgänge bei der Ablation dielektrischer Materialien mit fs-Laserpulsen, relativ zum Beginn der Lasereinstrahlung.

bandelektronen relaxieren in Saphir über Exzitonen in langlebige Polaronen nahe der Leitungsbandunterkante [137].

Polaronen und Defekte wie z.B. STE und Farbzentren weisen Energieniveaus auf, welche zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband liegen. Elektronen aus dem Leitungsband können in diese Zustände relaxieren oder von dort in das Leitungsband ionisiert werden. Die Ionisation aus den Exzitonen-, Polaronen- oder Defektzuständen kann leichter erfolgen als aus dem Valenzband, da zur Anregung dieser Zustände eine geringere Energie als zur Überwindung der gesamten Bandlücke benötigt wird. Daher ist die Schwellenintensität bei der Anregung mit Doppelpulsen kleiner als bei Einzelpulsen gleicher Gesamtenergie, wenn der Pulsabstand kleiner ist als die Lebensdauer der Exzitonen- bzw. Polaronenzustände [152, 153, 154, 155]. Auch bei Mehrfachbestrahlung des gleichen Volumens mit fs-Laserpulsen mit Zeitabständen deutlich oberhalb der Exzitonenlebensdauer wird aufgrund von langlebigen Defekten, die von vorausgegangenen Laserpulsen erzeugt wurden, eine Abhängigkeit der Schwellenintensität von der Pulzanzahl beobachtet („Inkubation“) [156, 157].

### 4.1.3 Laserinduzierte Ablation

In Abhängigkeit der Strahlungsintensität und der Anzahl der Laserpulse werden bei der Bearbeitung dielektrischer Materialien mit fs-Laserpulsen zwei verschiedene Abtragsmechanismen beobachtet [158]. Bei der Bestrahlung der Materialoberfläche mit

nur wenigen Laserpulsen geringer Intensität nahe der Ablationsschwelle tritt ein so genannter *schwacher Abtrag* auf (engl.: *gentle ablation*). Die Ablationskrater sind flach und glatt. Pro Puls wird nur eine dünne Schicht von 25 nm bis 40 nm abgetragen [158, 159]. Ursache für den schwachen Abtrag ist die *Coulomb-Explosion* [159]. Bei der Bestrahlung mit größeren Intensitäten oder der Mehrfachbestrahlung des gleichen Volumens mit einigen 10 Pulsen ändert sich der Abtragsmechanismus zu einem *starken Abtrag* (engl.: *strong ablation*). Die Ablationsstrukturen sind rauh und inhomogen und pro Laserpuls werden größere Schichtdicken von mehr als 500 nm abgetragen [156, 158].

#### 4.1.3.1 Schwacher Abtrag und Coulomb-Explosion („gentle ablation“)

Die Coulomb-Explosion ist eine Folge einer elektrostatischen Aufladung im Dielektrikum bei der Bestrahlung mit fs- oder ps-Laserpulsen. Durch Photo- und Lawinenionisation werden quasifreie Ladungsträger im Leitungsband erzeugt und absorbieren in einer dünnen Schicht weitere Laserstrahlung. Die energiereichen Elektronen werden aus dem Anregungsvolumen heraus beschleunigt und bewegen sich von der Oberfläche in den Festkörper hinein oder verlassen den Festkörper. Dies geschieht zunächst in der Umgebung von Defekten [160] und am Ende des Laserpulses auch durch thermische Elektronenemission [161]. Die Ionen in dem bestrahlten Volumen verbleiben aufgrund der größeren Masse zunächst an ihrer Position und es bildet sich für kurze Zeit  $\tau_c$  eine lokale positive Aufladung mit der Oberflächenladungsdichte  $\sigma_s$ , bevor die positiven Ladungen durch Elektronentransport aus dem Festkörper oder durch Rekombination mit rückkehrenden Elektronen neutralisiert werden [159].

Die Aufladung dielektrischer Materialien ist signifikant größer als bei Metallen. Kurzzeitig werden elektrische Felder von bis zu  $8 \cdot 10^{10} \text{ V/m}$  ausgebildet [161], die Oberfläche kann aufreißen und die Ionen werden durch die abstoßende Coulombkraft aus der Oberfläche beschleunigt [159, 161, 162]. Die herausgeschleuderte ionisierte Materie wird dabei atomisiert. Bei der Ablation von Saphir werden beispielsweise mit einem Massenspektrometer nur die Ionen  $\text{Al}^+$ ,  $\text{O}^+$  und  $\text{O}^{2+}$  beobachtet, jedoch keine  $\text{Al}_n\text{O}_m^+$ -Cluster [160]. Die kinetische Energie der Teilchen liegt in der Größenordnung von 100 eV, entsprechend Geschwindigkeiten von einigen 10 km/s. Da die Wechselwirkungszeit  $\tau_c$  mit dem Coulombfeld für alle Ionen unabhängig von deren Masse gleich ist (typisch  $\sim 1 \text{ ps}$ ), erhalten alle Teilchen gleicher Ladung  $q$  den gleichen Impuls  $p \sim q \sigma_s \tau_c$ , während bei einem thermischen Abtrag die Teilchen gleiche kinetische Energien besitzen würden [159, 163].

Die ionisierten Teilchen verlassen die Oberfläche ungerichtet mit einer breiten Winkelverteilung und bilden eine leuchtende Ablationswolke. Dabei ist die Intensität der Lichtemission jedoch deutlich schwächer als im Bereich des starken Abtrags (s.u.) [158, 160].

#### 4.1.3.2 Starker Abtrag und Phasenexplosion („strong ablation“)

Je nach Strahlungsintensität und Laserpulsdauer wird der Abtrag bei Mehrfachbestrahlung nach etwa 10 bis 30 Pulsen oder auch bei Einstrahlung einzelner Pulse hoher Intensität effizienter. Der Materialabtrag pro Puls vergrößert sich gegenüber dem schwachen Abtrag um eine Größenordnung und das Plasmaleuchten nimmt deutlich zu. Dieser Abtragsmechanismus wird als *starker Abtrag* (engl.: *strong ablation*) bezeichnet.

Mit zunehmender Zahl der eingestrahlten Pulse nimmt die Defektdichte im Material zu. Zur Ionisation der Defektzustände wird eine kleinere Energie benötigt als zur Ionisation über die Bandlücke des ungestörten Materials. Durch Photo- und Lawinenionisation kann daher durch Absorption niedrigerer Ordnung  $k$  bei gleicher Laserpulsintensität eine höhere Elektronendichte erzeugt und damit mehr Energie auf das Gitter übertragen und mehr Material abgetragen werden [159]. Bei der Bestrahlung von Saphir mit fs-Laserpulsen mit  $\lambda = 790$  nm und  $I \gtrsim 3I_{th}$  wird bereits zu Beginn des Laserpulses eine hohe Dichte freier Elektronen erzeugt, so dass bereits ab dem ersten Laserpuls der starke Abtrag dominiert [156].

In der Literatur werden in Abhängigkeit der Laserintensität drei verschiedene Mechanismen für das laserinduzierte Schmelzen eines dielektrischen Festkörpers diskutiert [164, 133, 165]:

**Nicht-thermisches Schmelzen** Bei hohen Laserintensitäten ab etwa  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> führt das photoinduzierte Elektron-Loch-Plasma in weniger als 100 fs zu einer Gitterinstabilität. Das Ablationsvolumen wird in weniger als einer Pikosekunde geschmolzen [133].

**Heterogenes Schmelzen** Innerhalb der ersten Pikosekunden nach der Lasereinstrahlung findet durch Elektron-Phonon-Kopplung ein Phasenübergang statt, die Elektronenenergie wird auf die Rumpfatome des Kristallgitters übertragen. Das Volumen ändert sich auf dieser kurzen Zeitskala nicht und der Festkörper kann temporär über die Schmelz- bzw. Verdampfungstemperatur überhitzt werden. Ausgehend von der Oberfläche breitet sich eine Schmelzfront maximal mit Schallgeschwindigkeit (ca. 1000 m/s) in den Festkörper aus, so dass für das Schmelzen einer laserangeregten Schicht von typischerweise wenigen 100 nm Dicke etwa 100 ps benötigt werden [133].

**Homogenes Schmelzen** Ist der Festkörper nach der Laseranregung stark überhitzt, so kann das Ablationsvolumen durch homogene Nukleation in weniger als einer Pikosekunde vollständig geschmolzen werden [166]. Die Zeitdauer für den Schmelzprozess ist durch die Gitteraufheizung begrenzt und daher länger als die Zeitdauer für das nicht-thermische Schmelzen und kürzer als für das heterogene Schmelzen.

Nachdem das Material geschmolzen wurde, tritt die überhitze Flüssigkeit in einer Druckwelle aus der Oberfläche aus („Phasenexplosion“) [164, 133, 165]. Die expan-

dierende Ablationswolke kühlt adiabatisch ab und bildet ein 2-Phasen-Gemisch aus flüssigen Tröpfchen und verdampftem Material [158, 159, 162] oder kann bei großen Laserintensitäten direkt in den gasförmigen Zustand übergehen [164]. Aufgrund der großen Temperaturen der Ablationswolke von einigen 1000 K ist das Gas teilweise ionisiert und damit plasmaförmig. Die Phasenfront zwischen flüssigem und dampfbzw. plasmaförmigem Material breitet sich als Verdünnungswelle von der Oberfläche in das geschmolzene Material aus [133, 167]. Die Geschwindigkeit der Verdünnungswelle ist ebenfalls durch die Schallgeschwindigkeit begrenzt, so dass die Verdampfung eines Ablationskraters von z.B. 300 nm Tiefe mindestens einige 100 ps benötigt [133].

Das leuchtende, dichte Plasma expandiert mit Überschallgeschwindigkeit und ist mit einem Öffnungswinkel von weniger als  $10^\circ$  zur Oberflächennormalen stark gerichtet [158, 159]. In der Geschwindigkeitsverteilung der emittierten Teilchen dominieren im Bereich des starken Abtrags langsame, thermische Ionen. Die schnellen Coulomb-Ionen sind in der Verteilung aber noch immer vorhanden. Bei Einstrahlung von  $N > 100$  Pulsen nähert sich die Geschwindigkeitsverteilung einer Maxwell-Boltzman-Verteilung [159].

Die zeitlich und räumlich glockenförmige Intensitätsverteilung der fokussierten Laserstrahlung führt während der Ablation zu einer starken Variation der optischen Eigenschaften in einer dünnen Schicht an der Materialoberfläche [161]. Die verschiedenen, intensitätsabhängigen Prozesse treten daher parallel in den verschiedenen Raumbe reichen des Laserfokus auf. In transienten ortsaufgelösten Analysen wie auch in post-mortem Aufnahmen der Ablationsstrukturen sind daher oftmals die verschiedenen Ablations- und Schmelzmechanismen nebeneinander in Form konzentrischer Ringe zu beobachten [156, 160, 168, 169].

#### 4.1.4 Bildung von Nanoclustern in der Ablationswolke

Bei der Lasermaterialbearbeitung von Metallen und Halbleitern mit fs-Laserpulsen wurden in der aus der Oberfläche austretenden Ablationswolke neben verdampftem Material auch Nanocluster und Nanotröpfchen beobachtet [170, 171, 172]. Femto- und Pikosekundenlaserpulse erzeugen einen größeren Anteil an Clustern innerhalb der Ablationswolke als ns-Laserpulse [172]. Die Nanopartikel bewegen sich im Plasma aufgrund der größeren Masse langsamer als die freien Atome und Moleküle [170].

Die Nanoteilchen entstehen bei der Bestrahlung mit ultrakurzen Laserpulsen, da die Laserstrahlung endet, bevor die Schmelz- und Verdampfungsprozesse einsetzen. Das Material kann bei der Bestrahlung mit ultrakurzen Laserpulsen lokal stärker aufgeheizt werden, als es mit längeren Laserpulsen möglich wäre. Bei der explosionsartigen adiabatischen Expansion der überhitzten Schmelze können metastabile Bereiche im Phasendiagramm erreicht werden, welche die Entstehung der Nanoteilchen begünstigen [173, 170]. Die Entstehung der Nanoteilchen ist bei Laserintensitäten zwischen  $3 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  und  $5 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$  besonders effizient [173]. Werden die fs-Laserpulse durch zeitliche Pulsformung gestreckt, so kann beispielsweise bei der Ablation von

Aluminium der Anteil der entstehenden Nanoteilchen reduziert werden [171].

Während die Atome und Ionen in der Emissionsspektroskopie charakteristische Emissionslinien aufweisen, wird von den angeregten Nanoteilchen ein kontinuierliches Spektrum abgestrahlt. Möglicherweise ist das kontinuierliche Spektrum des Plasmahintergrunds zum Teil auf das Vorhandensein von heißen Nanopartikeln in der Ablationswolke zurück zu führen [52, 174].

#### 4.1.5 Laterale Größe der Ablationsstrukturen

Die räumliche Intensitätsverteilung der Laserstrahlung bestimmt die Größe des aus der Materialoberfläche abgetragenen Ablationskraters. Bei vorgegebener Fokussierung durch ein Mikroskopobjektiv hängt der laterale Strukturdurchmesser  $D$  von der Laserpulsenergie  $E_p$  ab.

Die laterale Intensitätsverteilung in der Fokusebene kann als eine Gaussverteilung mit dem  $1/e^2$ -Radius  $a$  beschrieben werden (vgl. Abschnitt 2.3):

$$I(r) = I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{a^2}\right). \quad (4.7)$$

Materialabtrag findet nur in einer Fläche mit Radius  $r_a$  um die Strahlachse statt, in der die lokale Strahlungsintensität die Schwellenintensität  $I_{th}$  überschreitet. Für den Rand der Fläche gilt:

$$I(r_a) = I_{th} = I_0 \exp\left(\frac{-2r_a^2}{a^2}\right). \quad (4.8)$$

Auflösen nach  $r_a$  und Einsetzen des Lochdurchmessers  $D = 2r_a$  liefert

$$D^2 = 2a^2 \ln\left(\frac{I_0}{I_{th}}\right). \quad (4.9)$$

Da die Maximalintensität  $I_0$  proportional zur Laserpulsenergie  $E_p$  ist<sup>3</sup>, kann (4.9) auch durch die experimentell besser zugänglichen Größen  $E_p$  und die Schwellenenergie für Materialbearbeitung  $E_{th}$  ausgedrückt werden:

$$D^2 = 2a^2 \ln\left(\frac{E_p}{E_{th}}\right). \quad (4.10)$$

Eine Auftragung von  $D^2$  über  $\ln E_p$  zeigt daher einen linearen Verlauf und durch Extrapolation auf  $D^2 = 0$  kann die Schwellenenergie  $E_{th}$  bestimmt werden [175].

---

<sup>3</sup>Für einen räumlich und zeitlich gaussförmigen Laserpuls gilt:  $E_p = \int_0^\infty \int_{-\infty}^{+\infty} 2\pi r I(r, t) dt dr = \frac{\sqrt{\pi}}{2} I_0 \tau_p \pi a^2$ . Bei konstanter Strahlaille  $a$  und Pulsdauer  $\tau_p$  ist  $E_p \propto I_0$ .

Für den lateralen Durchmesser der Ablationsstrukturen gilt damit:

$$D = a \sqrt{2 \ln \left( \frac{E_p}{E_{th}} \right)}. \quad (4.11)$$

## 4.2 Größe der Ablationsstrukturen

Die räumliche Auflösung von LIBS Analysen wird durch die Größe der Ablationsstrukturen bestimmt. Zur Untersuchung der lateralen und axialen Ortsauflösung von fs-LIBS wurden daher Experimente durchgeführt, um die Durchmesser und Ablationstiefe der kraterförmigen Ablationsstrukturen bei Einzelschuss-Lasermaterialbearbeitung von Saphir in Abhängigkeit der Laserpulsenergie zu ermitteln.

### 4.2.1 Experimentelle Durchführung von Energie-z-Scans

Mit der in Kapitel 3 beschriebenen experimentellen Anordnung werden fs-Laserpulse von 40 fs Pulsdauer mit einem 50x/0,5 Objektiv auf die Oberfläche einer Saphirprobe fokussiert (*Edmund Optics, Optical Sapphire Window 43365, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Durchmesser 5,0 mm, Dicke 1,00 mm, Oberflächenrauhigkeit 0,1 µm/Zoll).

Die Probe wird vor der Bearbeitung zunächst für einen Tag in Isopropanol mit einigen Plätzchen Kaliumhydroxid gereinigt und anschließend mit destilliertem Wasser abgewaschen. Unmittelbar vor dem Experiment wird die Probe nochmals für etwa 5 Minuten mit verdünnter Salzsäure im Ultraschallbad gereinigt, mit destilliertem Wasser gewaschen und mit trockenem Stickstoff abgeblasen.

Die Laserpulsenergie wird mit einem Gradientenabschwächer vor dem Mikroskop eingestellt (A4 in Abb. 3.4 auf S. 27). Die Saphirprobe wird mit dem 3-Achsen-Positioniersystem manuell vorpositioniert, so dass sich die Probenoberfläche auf etwa  $z \pm 5 \mu\text{m}$  im optischen Fokus des Mikroskops befindet. Mit Hilfe der Steuersoftware (Anhang D.4) wird mit einem Hilfslaser im konfokalen Betrieb der Laserfokus auf  $z \pm 1 \mu\text{m}$  auf die Oberfläche der Saphirprobe eingestellt.

Ausgehend von dieser Position wird mit dem 3D Piezostelltisch und dem fs-Lasersystem im Einzelschussbetrieb ein vorprogrammiertes Muster in die Probe strukturiert (Abb. 4.3). Mit konstanter Pulsennergie und dem Laserfokus auf der Oberfläche wird zunächst ein Beschriftungsrahmen strukturiert, der die nachträgliche Identifikation und Auswertung der Messmuster im optischen Mikroskop und im Elektronenmikroskop erleichtert.

Das eigentliche Messmuster besteht aus einem rechteckigen Raster von 20 Zeilen und

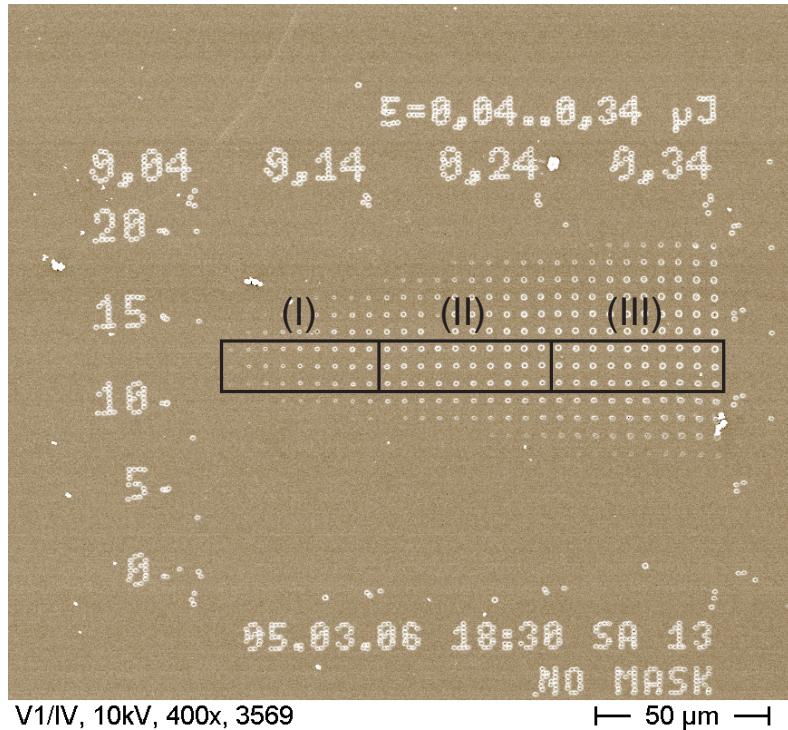
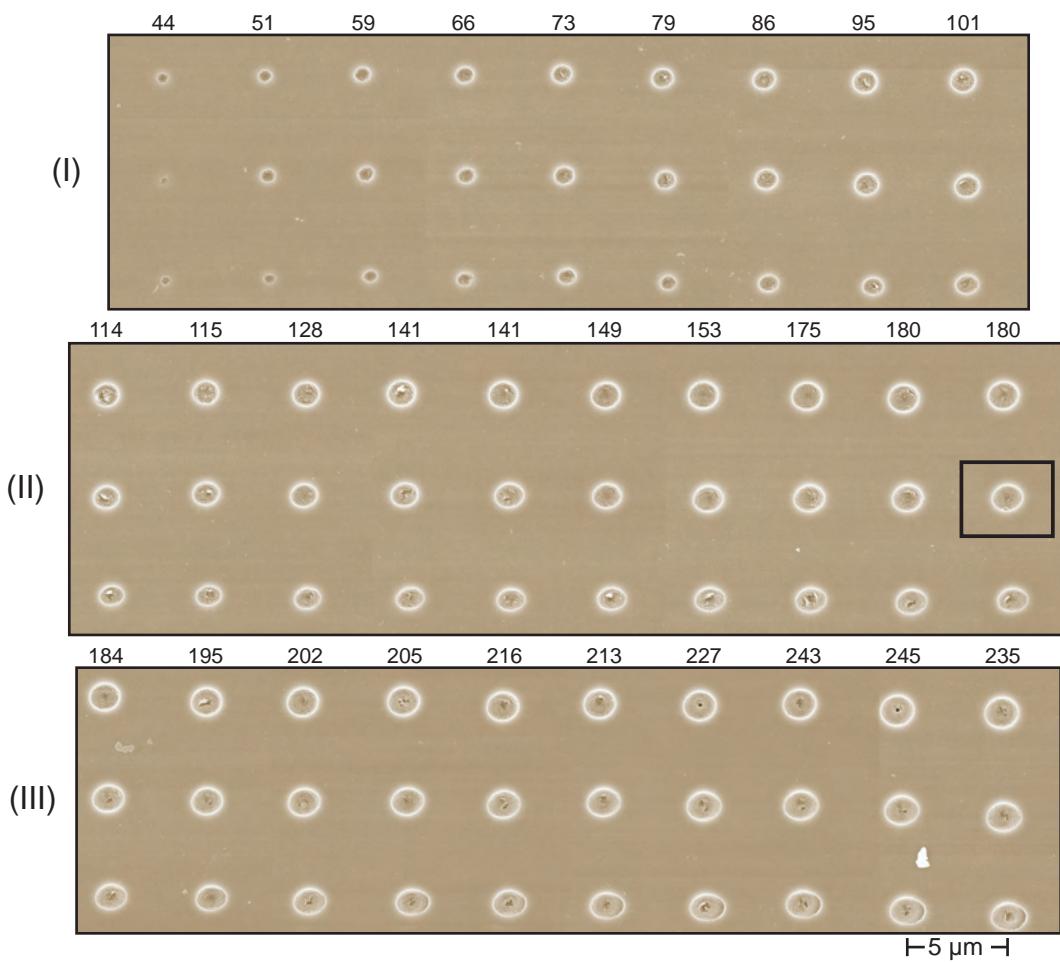


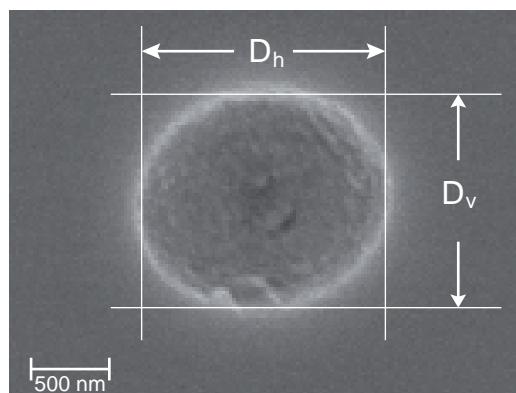
Abbildung 4.3: REM-Aufnahme eines Energie-z-Scans („EZ-Scan“) an Saphir. Das Lochraster aus einzelnen Einschüssen von Femtosekundenlaserpulsen ist umgeben von einem laserstrukturierten Beschriftungsrahmen. Innerhalb des Lochrasters wird von links nach rechts die Pulsennergie erhöht und von unten nach oben die Fokusposition tiefer in das Material gefahren. Die markierten Bereiche I-III sind in Abb. 4.4 vergrößert dargestellt.

30 Spalten mit jeweils  $5 \mu\text{m}$  Abstand. An jeder Position wird genau ein Laserpuls eingestrahlt und die Einzelpulsenergie sowie das Emissionsspektrum der Plasmawolke gemessen und zur späteren Auswertung digital gespeichert. Von Zeile zu Zeile wird die Probenposition um jeweils  $1 \mu\text{m}$  in  $z$ -Richtung verschoben, so dass in der Abbildung 4.3 von unten nach oben die Laserstrahlung zeilenweise tiefer in das Material fokussiert wird. Von Spalte zu Spalte wird die Laserpulsenergie von 40 nJ bis 340 nJ vergrößert. Aus einem solchen Messmuster mit Beschriftungsrahmen kann direkt mit optischer Mikroskopie die Fokuslage sowie die Schwellenenergie zur Materialbearbeitung abgeschätzt werden.

Nach der Bearbeitung wird die Probe einige Minuten im Ultraschallbad mit Isopropanol gereinigt, um Debris zu entfernen. Anschließend wird die Probe mit wenigen Nanometern Platin besputtert und mit einem Elektronenmikroskop (Rasterelektronenmikroskop *Hitachi S-4000*, Detektion der Sekundärelektronen) untersucht (Abb. 4.4).



(a) Detailaufnahmen der markierten Bereiche aus Abb. 4.3 (aus jeweils 3-4 Einzelfotos mit 5000-facher Vergrößerung zusammengesetzt). In den jeweils drei sichtbaren Zeilen befindet sich der Laserfokus innerhalb  $\pm 1 \mu\text{m}$  auf der Probenoberfläche. Von Spalte zu Spalte wurde die Laserpulsenergie neu eingestellt, die Zahlen geben die mittlere Laserpulsenergie der drei Löcher in Nanojoule an. Mit zunehmender Laserpulsenergie wird der Durchmesser der Ablationskrater größer. Energieschwankung von Puls zu Puls:  $\sigma_{n-1} = \pm 4\%$ .



(b) Typischer Ablationskrater (Vergrößerte Ansicht des markierten Ablationskraters in (a),  $E_p = 186 \text{ nJ}$ ). Der horizontale und vertikale Durchmesser  $D_h$  und  $D_v$  des abgetragenen Bereichs werden ausgemessen.

Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen eines Energie-z-Scans („EZ-Scan“) an Saphir.

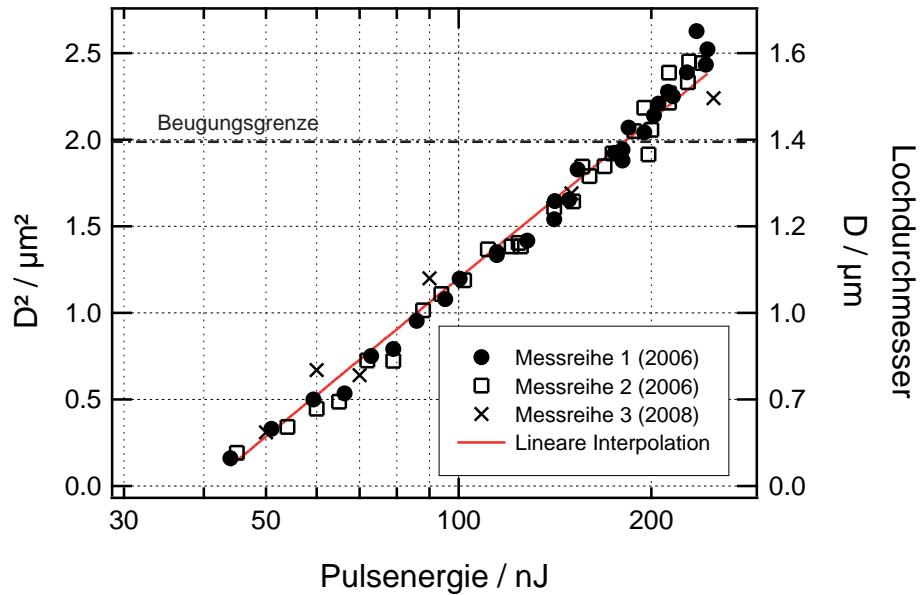


Abbildung 4.5: Energieabhängigkeit der Lochdurchmesser bei der Materialbearbeitung von Saphir mit einzelnen fs-Laserpulsen. Dargestellt ist das Quadrat des Lochdurchmessers über der Laserpulsenergie  $E$  mit logarithmischer Energieachse. In dieser Darstellung kann die Schwellenenergie für Materialbearbeitung durch lineare Regression bestimmt werden. Messreihe 1 wurde aus dem EZ-Scan aus Abb. 4.3/4.4 ermittelt, Messreihe 2 aus einem vergleichbaren EZ-Scan auf einer anderen Saphirprobe an einem anderen Messtag. Die Messreihe 3 stellt zum Vergleich die Ergebnisse einer zwei Jahre späteren Analyse einer nach dem „Zeilen-Scan“-Verfahren (vgl. Abschnitt 4.3.1) strukturierten Probe dar. Für die lineare Regression wurden die Messreihen 1 und 2 verwendet.

#### 4.2.2 Auswertung der lateralen Lochdurchmesser

Die Einstrahlung einzelner fokussierter fs-Laserpulse auf eine Saphiroberfläche nach dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen „EZ-Scan“-Verfahren erzeugt einzelne, kraterförmige Ablationsstrukturen (Löcher) in der Materialoberfläche. Die mit Laserpulsenergien  $E_{th} < E_p < 6E_{th}$  erzeugten Ablationskrater werden mit einem Elektronenmikroskop bei 5000-facher Vergrößerung fotografiert und der Durchmesser des abgetragenen Bereichs mit einer Bildverarbeitungssoftware ausgemessen (Abb. 4.4). Ausgewertet werden dazu die drei Lochreihen, bei denen der Laserfokus innerhalb von  $\pm 1 \mu\text{m}$  in der Oberfläche liegt. Pro Energie werden drei Löcher in ihrer vertikalen und horizontalen Ausdehnung vermessen und der arithmetische Mittelwert aus diesen sechs Längen gebildet.

Die Ergebnisse von drei Messreihen sind in Abb. 4.5 dargestellt. An diese Datenpunkte wurden die Funktion Gl. (4.11) angepasst und die Parameter  $E_{th} = (41,0 \pm 0,7) \text{ nJ}$  und  $a = (0,81 \pm 0,01) \mu\text{m}$  ermittelt. Der  $1/e^2$  Strahldurchmesser  $2a = 1,62 \mu\text{m}$  erscheint hier größer als der aufgrund der Beugungsbegrenzung erwartete Wert von  $1,30 \mu\text{m}$  (vgl. Kapitel 2.3), da in der REM Analyse der Lochdurchmesser aufgrund des

Schmelzrands systematisch zu groß ermittelt wird. In der AFM-Analyse (Abb. 4.7b) beträgt der Innendurchmesser der Ablationskrater beispielsweise bei  $E=250\text{ nJ}$  mit  $D_i = 1301\text{ nm}$  nur 84% des REM-Lochdurchmessers. Unter Berücksichtigung dieses Effekts beträgt der Strahldurchmesser  $2a' = 1,36\text{ }\mu\text{m}$  und ist etwa 5% größer als nach der Beugungsbegrenzung erwartet.

Die kleinsten Strukturen innerhalb dieser Messreihe wurden bei einer Laserpulsenergie von 44 nJ erzeugt und haben einen Durchmesser von nur 400 nm. Dies ist weniger als 1/3 des  $1/e^2$ -Durchmessers des Beugungsflecks des verwendeten 50x/0.5 Objektivs. Die Schwellenenergie zur Einzelpulsmaterialbearbeitung von Saphir beträgt für diesen Aufbau  $E_{th} = 41\text{ nJ}$ , entsprechend einer Fluenz von  $F_{th} = 2,7\text{ J/cm}^2$ . In der Literatur finden sich ähnliche Werte. Tam et al. grenzen die Schwellenfluenz an Saphir auf 2-10 J/cm<sup>2</sup> ein [158]. Varel et al. ermittelten 3,3 J/cm<sup>2</sup> [160] und Stoian et al.  $F_{th} < 4\text{ J/cm}^2$  [159].

### 4.2.3 AFM-Untersuchung der Ablationsstrukturen

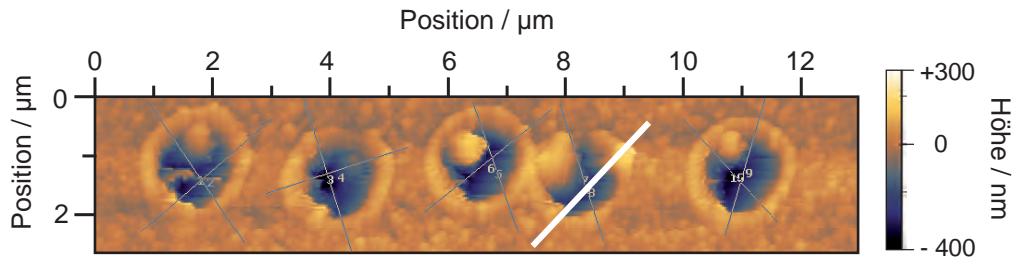
Die bei der Einstrahlung einzelner fs-Laserpulse in Saphir erzeugten Ablationsstrukturen wurden mit einem Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscope, AFM*) vermessen, um neben den lateralen Abmessungen auch eine Tiefeninformation zu erhalten. Ähnlich wie in Abschnitt 4.2.1 wurde mit einzelnen fs-Laserpulsen ein Lochraster in eine Saphirprobe strukturiert. Dabei wurde jeweils eine Reihe Löcher mit gleichen Parametern strukturiert, während von Reihe zu Reihe die Laserpulsenergie neu eingestellt wurde.<sup>4</sup> In Abbildung 4.6a ist eine typische AFM-Aufnahme eines Ausschnittes einer solchen Lochreihe dargestellt. Die Höheninformation ist in Falschfarben kodiert. Die Aufnahme erfolgte mit einer high-Aspect Spitze *Nanosensors NCLR-W Point-Probe* im non-contact Modus.

Aus den Aufnahmen der Lochreihen mit den Laserpulsenergien 50 nJ, 70 nJ, 150 nJ, 250 nJ und 350 nJ wurden jeweils fünf Ablationskrater dreidimensional vermessen. Mit der Analysesoftware „Gwyddion“ wurden die Daten geglättet und das Koordinatensystem in die Substratenebene gedreht, so dass die Höhe Null dem mittleren Substratniveau entspricht [176]. Die mittlere Oberflächenrauhigkeit des Saphirsubstrats wurde mit der Software zu 4 nm bestimmt. Die auf der Oberfläche sichtbaren „Körner“ haben eine typische Höhe von 10 bis 15 nm.

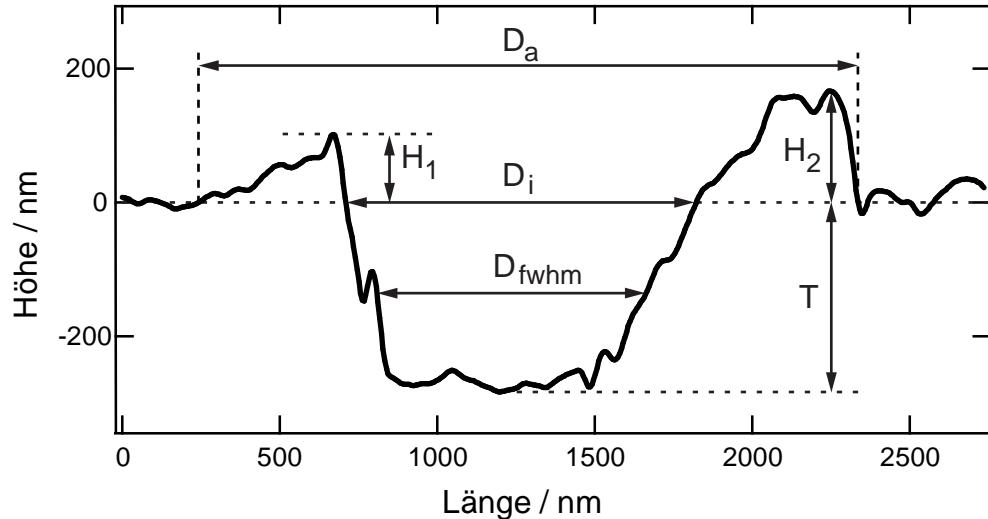
Aus den Aufnahmen wurden von jedem Ablationskrater zwei Schnittprofile extra-

---

<sup>4</sup>Während die in den Abbildungen 4.3 bis 4.5 dargestellten Messreihen für die REM-Analyse nach dem „EZ-Scan“-Verfahren strukturiert wurden – d.h. Laserpulsenergie und Fokushöhe wurden innerhalb eines kleinen Messmusters variiert – wurden sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten AFM-Analysen an den Strukturen durchgeführt, welche für die LIBS-Analysen nach dem „Zeilen-Scan“-Verfahren strukturiert wurden (vgl. Abschnitt 4.3.1). Diese unterscheiden sich in der Größe der Messmuster (ca. 1000-facher Stichprobenumfang) und der Reihenfolge, in der die Parameter Laserpulsenergie, ggf. z-Position und später bei Doppelpulsen der Pulsabstand variiert werden.



(a) AFM Rasteraufnahme von fünf Ablationskratern in einer Saphiroberfläche. Die Ablation erfolgte mit einzelnen ungeformten fs-Laserpulsen mit 250 nJ Pulsennergie, die mit einem 50x/0.5 Objektiv auf die Oberfläche fokussiert wurden. Die Höheninformation ist in Falschfarben kodiert.



(b) Lochprofil der vierten Struktur aus Abb. (a) entlang der markierten Linie. Die Maßangaben verdeutlichen die ermittelten Messgrößen (s. Text).

Abbildung 4.6: AFM Aufnahmen von Ablationskratern in Saphir.

hiert. Mit Hilfe eines hierfür entwickelten LabView-Programms wurden aus diesen Schnittprofilen mehrere geometrische Parameter ermittelt (vgl. Abb. 4.6b):

**Lochtiefe  $T$**  : Dies ist die Tiefe des tiefsten Punktes eines Kraters bezüglich der Substratenebene.

**Randhöhe  $H$**  : Die Ablationskrater sind meistens von einem erhöhten Rand umgeben, dies wird im Schnittprofil durch die beiden Erhöhungen links und rechts des Kraters deutlich. Die Randhöhe  $H$  ist der Mittelwert der Höhen  $H_1$ ,  $H_2$  der beiden jeweils höchsten Punkte bezüglich der Substratenebene.

**Außerer Lochdurchmesser** : Dies ist der Abstand der zwei ersten Punkte, an denen das Profil ausgehend von den Hochpunkten der Kraterränder nach *außen* die Substratenebene schneidet.

**Innerer Lochdurchmesser** : Dies ist der Abstand der zwei ersten Punkte, an denen das Profil ausgehend von den Hochpunkten der Kraterränder nach *innen* die Substratenebene schneidet.

**FWHM-Durchmesser** : Dies ist die Breite des Lochprofils auf der halben Lochtiefe.

Die Parameter wurden jeweils für 10 Schnittprofile von Kratern gleicher Laserpulsenergie extrahiert und gemittelt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

Die drei verschiedenen Lochdurchmesser in Abb. 4.7 (b) zeigen bei zunehmender Laserpulsenergie unterschiedliches Verhalten. Während der äußere Durchmesser kontinuierlich größer wird, bleibt der innere Durchmesser ab einer Energie von 150 nJ annähernd konstant und der FWHM-Durchmesser wird bei größeren Energien etwas kleiner. Die gestrichelte Linie in Abb. 4.7 (b) zeigt zum Vergleich nochmals das Ergebnis der elektronenmikroskopischen Untersuchung mit der Modelfunktion Gl. (4.11). Die Ausgleichskurve der REM-Durchmesser verläuft etwa mittig zwischen dem inneren und äußeren AFM-Durchmesser, die den inneren und äußeren Rand des Ablationskraters beschreiben. Bei dem im Elektronenmikroskop beobachteten Rand handelt es sich offenbar um die gleiche topologische Struktur, welche im AFM als erhöhter Kraterrand deutlich wird. Die REM-Analysen stimmen somit sehr gut mit den detaillierteren AFM-Aufnahmen überein.

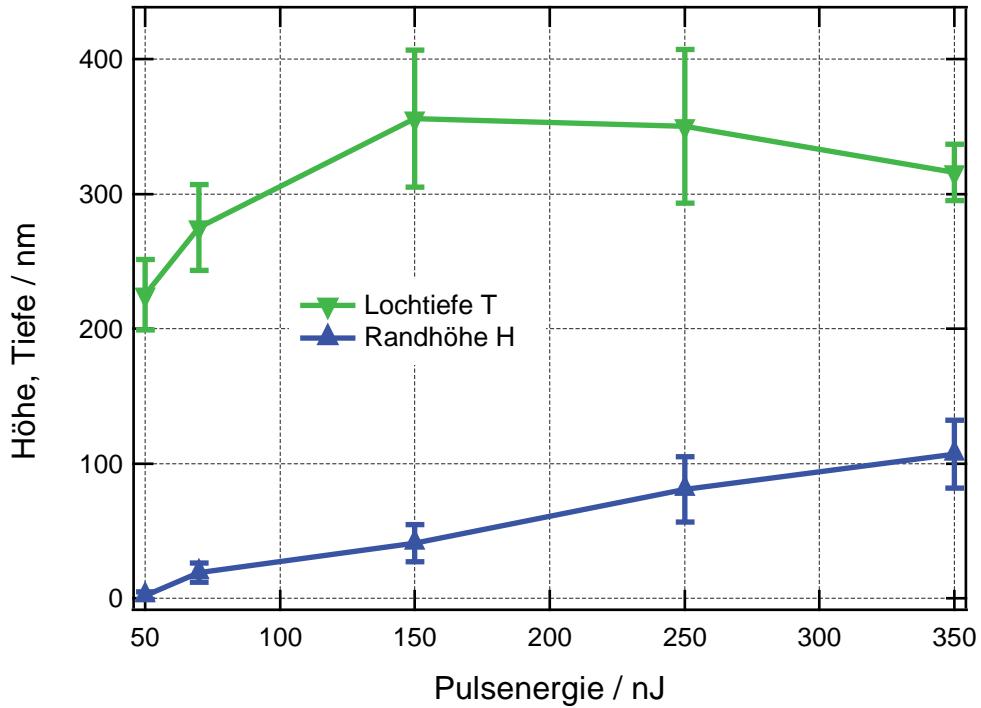
Die Randhöhe  $H$  sowie die Differenz zwischen innerem und äußerem Durchmesser, welche der doppelten Breite des Kraterrands entspricht, nehmen mit zunehmender Laserpulsenergie zu. Nahe der Schwelle für Materialbearbeitung ( $E_{th} = 41$  nJ) ist der Rand mit 60 nm Breite im Vergleich zum dem äußeren Lochdurchmesser von 790 nm sehr schmal und die Höhe über dem Substrat ist nicht messbar. Die Ablationstiefe der schwellnahen Ablationsstrukturen (Laserpulsenergie 50 bis 70 nJ) beträgt 230 bis 280 nm.

Das Volumen des Ablationskraters  $V_a$  unterhalb der Substratoberfläche sowie das Volumen des Kraterrands  $V_r$  oberhalb des Substrats können durch numerische Integration der Lochprofile abgeschätzt werden (Abb. 4.8). Das typische Ablationsvolumen bei Energien  $E_{th} \leq E_p \leq 2E_{th}$  beträgt  $V_a = 30$  bis  $70$  Attoliter<sup>5</sup>. Ein ähnliches Ergebnis wird erzielt, wenn das Ablationsvolumen als Halbellipsoid modelliert wird mit  $V'_a = \frac{2}{3}\pi(D_i/2)^2 T$ .

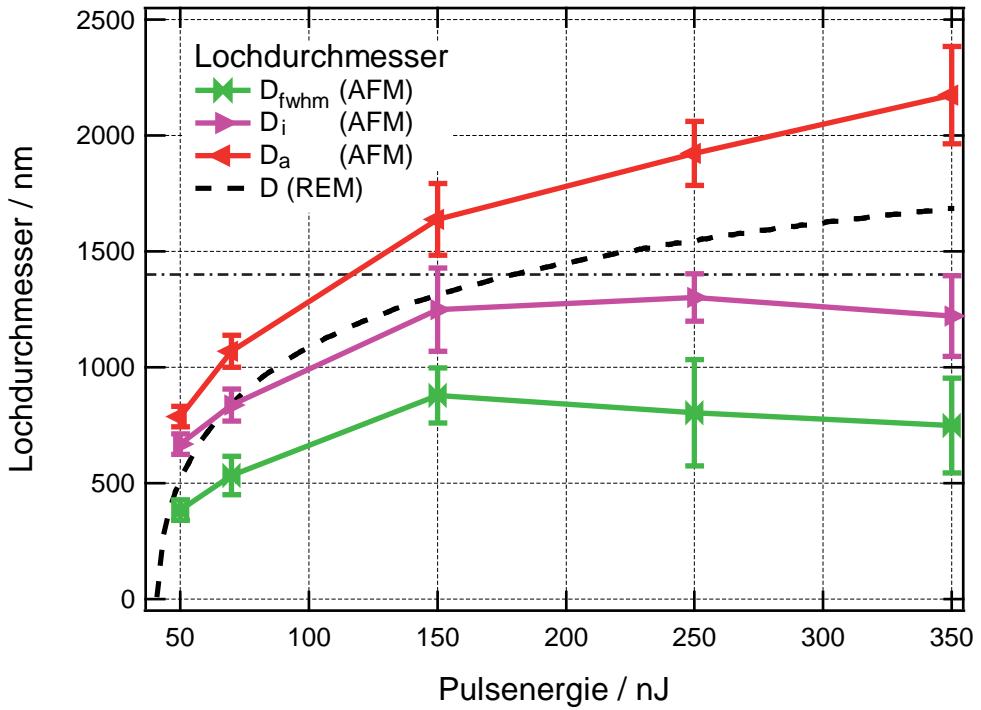
Für den Mechanismus der schwachen Ablation würden Lochtiefen um 50 nm erwartet (vgl. Abschnitt 4.1.3.1 und Ref. [144, 156]). Alle in dem hier vorgestellten Experiment beobachteten Löcher wiesen selbst bei der kleinsten Laserpulsenergie eine Ablationstiefe von mindestens 200 nm auf und sind daher dem Mechanismus der starken Ablation zuzuordnen.

Bei einer Laserpulsenergie von  $E=150$  nJ sind die Ablationsstrukturen mit einem inneren Durchmesser von 1250 nm deutlich breiter, aber mit 360 nm Ablationstiefe nicht viel tiefer als bei den schwellnahen Pulsennergien. Das Ablationsvolumen beträgt 200 al. Der Kraterrand bildet mit 40 nm Höhe und 200 nm Breite einen deutlichen

<sup>5</sup> 1 Attoliter = 1 al =  $10^{-18}$  l =  $10^{-21}$  m<sup>3</sup> =  $10^{-3}$   $\mu$ m<sup>3</sup>



(a) Lochtiefe und Randhöhe in Abhängigkeit der Pulsennergie



(b) Durchmesser der Einzelpuls-Ablationsstrukturen in Abhängigkeit der Pulsennergie

Abbildung 4.7: (a) Lochtiefe, Randhöhe und (b) äußerer, innerer und FWHM-Durchmesser der Ablationsstrukturen bei der Einstrahlung einzelner fs-Laserpulse auf Saphir bei unterschiedlichen Pulsenenergien, ermittelt aus AFM Rasteraufnahmen. Der innere Lochdurchmesser ist bei den verwendeten Energien stets unterhalb der Beugungsbegrenzung von  $1,4 \mu\text{m}$ . Die gestrichelte Linie in (b) zeigt zum Vergleich das Ergebnis der REM-Lochdurchmesser aus Abschnitt 4.2.2.

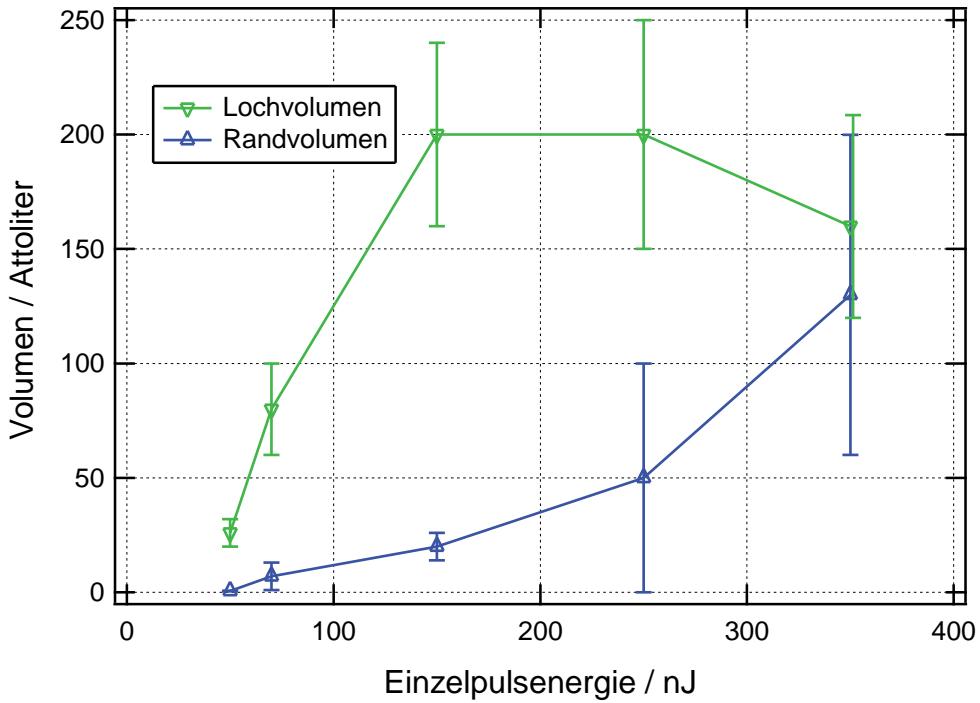


Abbildung 4.8: Volumen des Ablationskraters unter dem Substrat und des Schmelzrands über dem Substrat in Abhängigkeit der Laserpulsenergie. Berechnet durch Integration der AFM-Profilen unter Annahme einer Zylindersymmetrie.

Wulst um den Ablationskrater mit einem Volumen von etwa 30 al über dem Substrat. Der Kraterrand ist eine Folge thermischer und mechanischer Effekte im Randbereich der Ablationsstruktur [177]. Geschmolzenes Material wird in Folge einer Druckwelle aus dem Ablationsbereich gedrückt und erstarrt im Randbereich.

Oberhalb von 150 nJ Pulsenergie nehmen die thermischen und mechanischen Effekte weiter zu. Die durch den Laserpuls im Substrat erzeugte Struktur ist zunehmend durch den Kraterrand geprägt. Breite und Höhe des Kraterrands werden mit der Laserpulsenergie größer, während der innere Durchmesser und die Lochtiefe innerhalb der Fehlerbalken konstant bleiben. Das Ablationsvolumen geht auf 150 bis 200 al zurück und das Volumen des Kraterrands über dem Substrat erreicht ab 350 nJ Pulsenergie eine vergleichbare Größe (Abb. 4.8). Die zusätzliche Laserpulsenergie bewirkt keine weitere Ablation, sondern ein Aufschmelzen und mechanische Veränderungen im Randbereich des bestrahlten Volumens. Da bei der Einstrahlung eines intensiven Laserpulses mit  $E \gg E_{th}$  bereits frühzeitig ein abschirmendes Elektron-Loch-Plasma erzeugt wird, kann die Strahlung nicht weiter in das Material eindringen. Das Elektron-Loch-Plasma wird während der restlichen Dauer des Laserpulses bis zum Rand des bestrahlten Gebiets weiter aufgeheizt. Die später in Folge der Bestrahlung entstehenden Ablationsstrukturen werden bei größeren Energien daher nur breiter, aber nicht tiefer.



Abbildung 4.9: Links: Fotografie der Saphir-Probe „Juli 2007“. Die Probe ist auf einem Halter für das Elektronenmikroskop aufgeklebt und bereits mit Platin besputtert. Die horizontalen Streifen sind die verschiedenen Messfelder. Mitte: REM-Aufnahme eines Messfelds zusammen mit der laserstrukturierten Beschriftung. Rechts: Detailaufnahme einzelner Ablationsstrukturen. Jedes Einschussloch wurde jeweils durch einen einzelnen fs-Laserpuls erzeugt. Zu jedem Loch werden die Laserpulsenergie und das Emissionsspektrum aufgezeichnet.

## 4.3 Einzelpuls fs-LIBS an Saphir

Bei den in Abschnitt 4.2 vorgestellten Einzelpulsexperimenten an Saphir mit Laserpulsenergien nahe der Abtragsschwelle ( $E_{th} < E_p < 6E_{th}$ ) wird pro Pulsennergie und Fokushöhe jeweils nur ein Einzelspektrum der Plasmaemissionen detektiert. Die Plasmaemission hat eine geringe Intensität von weniger als 3% des Dynamikbereichs der ICCD Kamera. Die LIBS-Linien weisen gegenüber dem Plasmahintergrund, wie in Abschnitt 4.3.4.2 gezeigt wird, ein maximales Signal/Rausch-Verhältnis auf.

Für eine systematische Untersuchung der Energieabhängigkeit der Plasmaemissionen wurde daher ein anderes Messverfahren entwickelt, welches die schnelle Aufnahme einer großen Anzahl Spektren unter gleichen Bedingungen für statistische Auswertungen erlaubt. Alle im Folgenden in dieser Arbeit vorgestellten Experimente an Saphir wurden mit diesem „Oberflächen-Zeilenscanverfahren“ durchgeführt.

### 4.3.1 Experimentelle Durchführung von Oberflächen-Zeilens-Scans

Wie bei den „EZ-Scans“ (Abschnitt 4.2) werden einzelne fs-Laserpulse mit einem 50x/0.5 Objektiv auf die Oberfläche einer Saphirprobe fokussiert (*Edmund Optics, Optical Sapphire Window 43633, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Durchmesser 17,25 mm, Dicke 2,00 mm, Oberflächenrauhigkeit 0,1 μm/Zoll). Die im Vergleich zu den EZ-Scans deutlich größere Probe wird mit Hilfe des Micos 3-Achsen-Positionierungssystems mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0,3 mm/s in X-Richtung bewegt, während das Lasersystem mit einer Wiederholrate von 125 Hz betrieben wird. Die Ablationsstrukturen haben damit einen Abstand von ca. 2,4 μm und sind bei einem typischen äußeren Lochdurchmesser von 1,5 μm räumlich voneinander getrennt (Abb. 4.9).

Um einen großen Stichprobenumfang an Einzelschußspektren für statistische Auswertungen und Fehleranalysen zu erhalten, werden acht Zeilen zu jeweils 1500 Einzelschüssen bei gleicher Laserpulsenergie in die Probe strukturiert und die Einzelspektren und Pulsennergien digital gespeichert. Für verschiedene Einzelpulsenergien werden jeweils solche „Messfelder“ hergestellt und mit einem laserstrukturierten Beschriftungsrahmen aus Datum, Uhrzeit und Energieeinstellung versehen, so dass die Felder mit Licht- und Elektronenmikroskopie auf der Probenoberfläche eindeutig identifiziert und den Laborbucheinträgen und Datenaufzeichnungen zugeordnet werden können.

Die Ebene der Probenoberfläche ist durch das Aufkleben auf den Probenhalter und die Befestigung auf den kombinierten Positionierungssystemen typischerweise um mehrere  $\mu\text{m}/\text{mm}$  gegen die X/Y-Ebene des Positionierungssystems geneigt. Nach Gl. (2.19) sinkt die Laserintensität an der Oberfläche bereits bei einer Defokussierung von  $\pm 3 \mu\text{m}$  auf unter 50% ab und eine Strukturierung auf einer Zeilenlänge von mehreren Millimetern wäre so nicht möglich. Um die Laserintensität auf der Oberfläche auch über größere Zeilenlängen innerhalb von 10% konstant zu halten, muss der Laserfokus auf  $\pm 1 \mu\text{m}$  genau nachgeführt werden. Die Oberflächenneigung der ebenen Probe gegenüber dem Stellsystem wird daher vor dem Experiment mit einem Hilfslaser an 20 Punkten konfokal vermessen, so dass im Experiment zusätzlich zur Bewegung in X-Richtung eine geeignete Translation in Z-Richtung durchgeführt wird.

### 4.3.2 Auswertung der Messdaten

Zu jedem Messfeld wird eine Datei aufgezeichnet, die zu jedem fs-Laserpuls unter anderem die gemessene Pulsennergie und das gemessene Emissionsspektrum enthält (Anhang D.5). Für jeden Messtag wird eine automatische Logdatei erstellt, welche die Stellgrößen aller Energieregelungen protokolliert sowie zu Beginn und Ende eines Messfelds die mit einem kalibrierten Leistungsmessgerät (*Ophir Nova II* mit Messkopf *PD-300*) unter dem Objektiv gemessenen Pulsennergien aufzeichnet. Auf diese Weise können zur Auswertung die mit der Peakfinderbox gemessenen Einzelschussenergien auf das Leistungsmessgerät normiert werden, falls innerhalb einer längeren Messserie die Laserenergie driftet. Messungen mit zu starken Abweichungen von Anfangs- und Endenergie können so erkannt und aussortiert werden.

In Abbildung 4.10 ist ein typisches LIBS-Emissionsspektrum von Saphir im Spektralbereich von 220 nm bis 720 nm dargestellt. Über dem spektral breiten Plasmahintergrund sind atomare Emissionslinien der im Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) enthaltenen Aluminiumatome sichtbar. Für die Untersuchung der Energieabhängigkeit der LIBS-Emissionen werden aus den bei verschiedenen Laserpulsenergien aufgenommenen Emissionsspektren anhand der gemessenen Einzelpulsenergie jeweils 1000 Spektren in Energieintervallen zu 10 nJ gruppiert und arithmetisch gemittelt.

Das von der Kamera erfasste Spektrum  $S_R(\lambda)$  ist eine Überlagung von thermischem Rauschen  $S_t$  der Kamera, Plasmahintergrund  $S_H(\lambda)$  und verschiedenen Emissionen

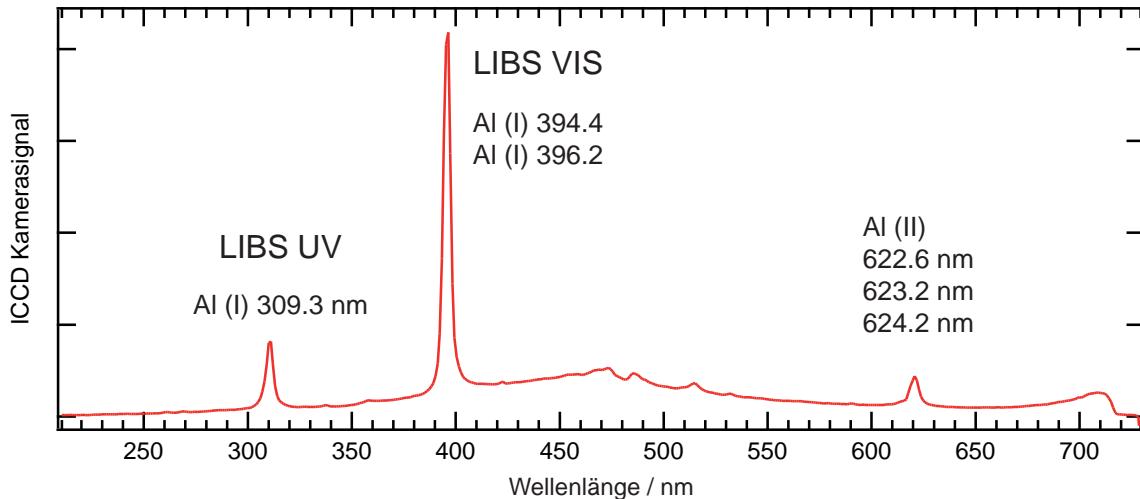


Abbildung 4.10: LIBS Einzelpulsspektrum von Saphir, gemessen mit einem 400 L/mm Gitter, gemittelt über 5000 Laserpulse

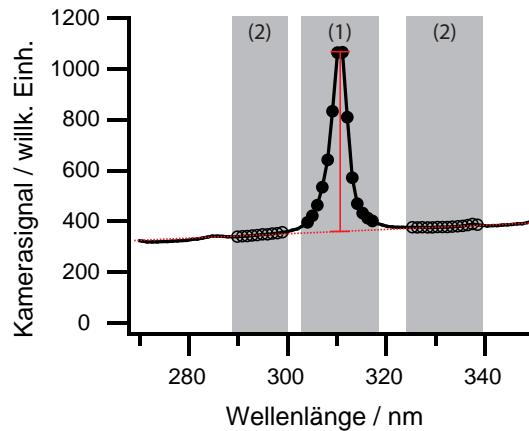


Abbildung 4.11: Ermittlung der Signalstärke durch Abziehen des interpolierten Hintergrunds

$s_i(\lambda)$  mit  $i = 1 \dots n$ , wie z.B. charakteristische Linien:

$$S_R(\lambda) = S_t + S_H(\lambda) + \sum_{i=1}^n s_i(\lambda) \quad (4.12)$$

Zur Auswertung der Emissionsspektren werden aus den gemittelten Spektren  $S_R$  die Signalstärken der Spektrallinien  $s_i$  sowie des Plasmahintergrunds  $S_H$  als einzelne Datenkanäle extrahiert. Die Analysesoftware schneidet dazu aus jedem Spektrum um die entsprechenden Wellenlängen jeweils drei Bereiche aus (Abb. 4.11): Ein spektrales Fenster von wenigen Nanometern Breite umschließt das eigentliche Signal, z.B. eine LIBS-Linie (1). Je ein Spektralbereich oberhalb und unterhalb der zu untersuchenden

Wellenlänge dienen zur Erfassung des Hintergrundsignals (2). Da das Hintergrundsignal aus einem breitbandigen Kontinuum besteht, kann dieses zwischen den beiden Hintergrundfenstern linear auf die Wellenlänge der eigentlichen Linie interpoliert und von dem Maximalwert im Signalfenster (1) abgezogen werden. Auf diese Weise werden die Signalstärken  $\tilde{s}_i$  für die verschiedenen spektralen Kanäle ermittelt und zusammen mit dem Pulsabstand und der korrigierten Energie in einem einfachen Tabellenformat abgelegt.

### 4.3.3 LIBS-Emissionslinien von Saphir

Die LIBS-Spektren von Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zeigen die charakteristischen Emissionslinien von Aluminium [4, 32, 178]. Im untersuchten Spektralbereich von 220 nm bis 720 nm werden drei Linien beobachtet (vgl. Abb. 4.10).

Der Übergang vom  $3d$ -Zustand zurück in den Grundzustand ( $3s^23p$ ) spaltet aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in drei Linien auf, die jedoch mit dem Detektorsystem (Kapitel 3.4) nicht aufgelöst werden. Sie erscheinen als eine einzelne breite Spektrallinie bei 309 nm. Der Übergang  $4s \rightarrow 3p$  spaltet in zwei Linien bei 394,401 nm und 396,152 nm auf, die mit dem Gitter mit 1200 Linien/mm getrennt werden können. In den Experimenten wurde meist das Gitter mit 400 Linien/mm verwendet, so dass die beiden Linien ebenfalls nur als Einzellinie bei ca. 396 nm erscheinen. Ebenso erscheint das Triplet des einfach ionisierten Aluminiums um 623 nm als eine Einzellinie. Tabelle 4.1 fasst die theoretischen und gemessenen Emissionslinien im untersuchten Spektralbereich zusammen.

Bezeichnung	$\lambda/\text{nm}$	Bereiche/nm	Übergänge	Referenz	Literatur
LIBS UV	309	S: 304-318	Al I $3s^23d \rightarrow 3s^23p$	308,215 nm	[32]
		H1: 290-300	Al I $3s^23d \rightarrow 3s^23p$	309,271 nm	[4, 32, 178]
		H2: 325-339	Al I $3s^23d \rightarrow 3s^23p$	309,284 nm	[32]
LIBS VIS	395	S: 394-400	Al I $3s^24s \rightarrow 3s^23p$	394,401 nm	[32]
		H1: 368-381	Al I $3s^24s \rightarrow 3s^23p$	396,152 nm	[32, 178]
		H2: 415-439			
LIBS Al-II	623		Al II $3s4d \rightarrow 3s4p$	622,618 nm	[32]
			Al II $3s4d \rightarrow 3s4p$	623,175 nm	[32]
			Al II $3s4d \rightarrow 3s4p$	624,336 nm	[32]

Tabelle 4.1: Spektrale Merkmale der gemessenen transienten Plasmaspektren an Saphir. S und H sind die verwendeten Spektralbereiche für Signal- und Hintergrundfenster zur Ermittlung der Signalstärke bei der Auswertung der gemessenen Spektren.

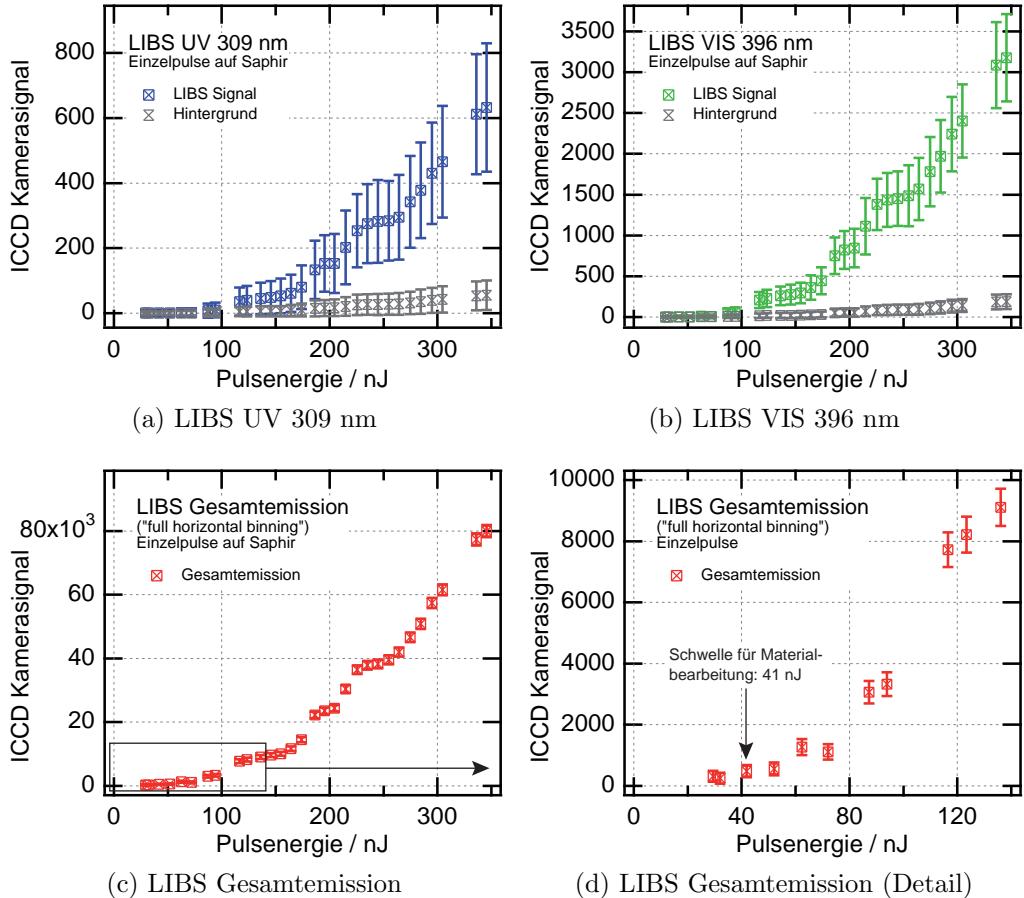


Abbildung 4.12: LIBS-Signalstärke von Saphir in Abhängigkeit der Laserpulsenergie bei Einstrahlung einzelner fs-Laserpulse. Die LIBS-Signalstärke ist das Kamerasingal an der entsprechenden Wellenlänge des gemessenen Spektrums, abzüglich des Plasmahintergrunds und des thermischen Rauschens der ICCD Kamera. Für jeden Datenpunkt wurden 1000 Einzelspektren gemittelt und daraus die verschiedenen Signalkanäle extrahiert. (a) und (b): LIBS-Signalstärke der Aluminiumlinien bei 309 nm und 396 nm sowie interpolierter Plasmahintergrund als Funktion der Laserpulsenergie. (c) und (d): gesamte optische Plasmaemission, integriert über den Wellenlängenbereich von 300 nm bis 700 nm, als Funktion der Laserpulsenergie.

#### 4.3.4 LIBS-Signalstärke in Abhängigkeit der Laserpulsenergie

In diesem Experiment wurde die Signalstärke der LIBS Emissionen von Saphir als Funktion der Laserpulsenergie bei Einstrahlung einzelner fs-Laserpulse untersucht. Für jede Laserpulsenergie wurden 1000 Einzelspektren gemittelt und daraus die Signalstärke (Linienintensität) der LIBS-Linien ermittelt. Die LIBS-Signalstärke ist das Kameresignal an der entsprechenden Wellenlänge des gemessenen Spektrums, abzüglich des Plasmahintergrunds und des thermischen Rauschens der ICCD Kamera (s. Abschnitt 4.3.2).

In Abbildung 4.12 (a) und (b) ist die Signalstärke der LIBS-Linien des neutralen Aluminiums bei 309 nm und 396 nm sowie der interpolierte Plasmahintergrund an der entsprechenden Wellenlänge als Funktion der Laserpulsenergie dargestellt. Bei Energien  $E_p < 100$  nJ sind die LIBS-Signale im Vergleich zum Plasmahintergrund sehr schwach. Obwohl bereits ab einer Laserpulsenergie von  $E_{th} = 41$  nJ Materialbearbeitung stattfindet, ist die Intensität der LIBS-Linien zu schwach, um die Emissionen vom Plasmahintergrund zu unterscheiden. Mit zunehmender Laserpulsenergie werden die LIBS-Emissionen stärker und können besser vom Plasmahintergrund unterscheiden werden.

##### 4.3.4.1 Gesamtemission des Plasmas bei kleinen Laserpulsenergien

Um die Energieabhängigkeit der Plasmaemissionen nahe der Schwellenenergie zur Materialbearbeitung zu untersuchen, wurde auf die spektrale Auflösung verzichtet und die per Software über 1000 Einzelschüsse gemittelten Spektren wurden über den gesamten Wellenlängenbereich von 300 nm bis 700 nm integriert (Abb. 4.12 (c) und (d)).

Bereits bei Laserpulsenergien zwischen 30 nJ und der Schwellenenergie für Materialbearbeitung ( $E_{th} = 41$  nJ) wird eine sehr schwache Emission detektiert. Anhand spektral aufgelöster Daten können eine direkte IR-Reflektion sowie eventuelle Fehler beim Abziehen des Kameradunkelstroms ausgeschlossen werden. Die Spektren weisen ein breitbandiges Signal zwischen 450 nm und 700 nm auf. Möglicherweise erfolgt bei Energien unterhalb der Bearbeitungsschwelle Weißlichterzeugung im Substrat.

Ab der Schwellenenergie für Materialbearbeitung ( $E_{th} = 41$  nJ) geht von dem laserinduzierten Plasma eine schwache optische Emission aus und steigt bis etwa 80 nJ mit zunehmender Laserpulsenergie leicht an. Spektral aufgelöste Daten weisen die charakteristischen LIBS-Linien auf. Ab  $E_p > 80$  nJ steigt die Gesamtemission mit zunehmender Laserpulsenergie stärker an.

Ein Übergang zwischen *schwacher Ablation* und *starker Ablation* [156] kann hier nicht festgestellt werden. Der Materialabtrag erfolgt im Wesentlichen durch Phasenexplosion, charakterisiert durch Ablationstiefen von einigen 100 nm und starkem Plasmaleuchten (vgl. Abschnitt 4.1.3.2).

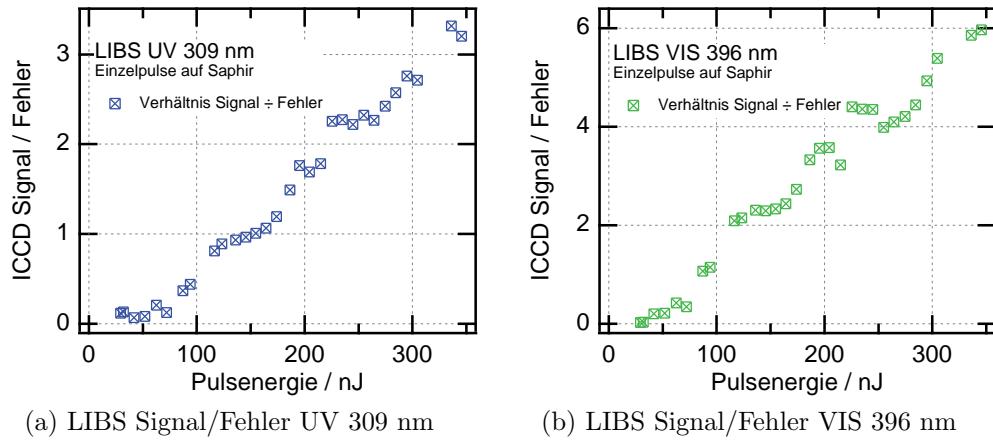


Abbildung 4.13: LIBS-Signalstärke im Verhältnis zum mittleren Fehler der Einzelmessung als Funktion der Laserpulsenergie am Beispiel der untersuchten Aluminiumlinien von Saphir.

#### 4.3.4.2 Mittlerer Fehler der Einzelmessung und Genauigkeit der LIBS-Analyse

Im Hinblick auf den Einsatz von fs-LIBS zur spektrochemischen Materialanalyse im Einzelschuß ist die minimale Laserpulsenergie festzulegen, die eine qualitative oder quantitative Elementanalyse mit einer vorgegebenen Genauigkeit ermöglicht. Der qualitative Nachweis eines Elements anhand seiner charakteristischen atomaren Emissionslinien ist nur möglich, wenn die Intensität der LIBS-Linien auf dem Detektor groß genug ist, so dass diese vom Plasmahintergrund unterschieden werden können. Dabei weisen die Intensitäten der Linien wie auch die breitbandigen Plasmaemissionen Messunsicherheiten auf. Die LIBS-Signalstärke  $s_i$  muss für einen qualitativen Nachweis nach der IUPAC-Empfehlung mindestens den dreifachen Wert der zugehörigen Messunsicherheit  $\sigma_i$  betragen (Vgl. Abschnitt 2.1.3.4). Für einen sicheren Nachweis wird häufig  $s_i \geq 6\sigma_i$  gefordert [71]. Ein quantitativer Nachweis mit beispielsweise 1% Genauigkeit erfordert entsprechend ein Signal/Fehler Verhältnis von  $s_i/\sigma_i \geq 600$ .

Die spektralen Messunsicherheiten  $\sigma(\lambda)$  können aus einer großen Anzahl unabhängiger Einzelspektren abgeschätzt werden. Die Mittelwertbildung einer Anzahl  $n$  gemessener Spektren  $S_j(\lambda)$  erfolgt durch die arithmetische Mittelung aller Datenpunkte der gleichen Wellenlänge:

$$\bar{S}(\lambda) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n S_j(\lambda) \quad (4.13)$$

Der mittlere quadratische Fehler der Einzelmessung (die *Standardabweichung der Einzelmessung*) beträgt nach [179]:

$$\sigma(\lambda) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (\bar{S}(\lambda) - S_j(\lambda))^2} \quad . \quad (4.14)$$

Mit dieser spektralen statistischen Messunsicherheit können entsprechend dem in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Auswerteverfahren anhand der Unsicherheiten in den verwendeten Hintergrundbereichen und der Unsicherheit bei der Wellenlänge der maximalen LIBS-Emission im Signalbereich durch eine Fehlerfortpflanzungsrechnung die Messunsicherheiten  $\tilde{\sigma}_i$  der gemittelten LIBS-Signalstärken  $\tilde{s}_i$  für die jeweiligen Laserpulsenergien bestimmt werden. Diese wurden in Abb. 4.12 als Fehlerbalken zu den Signalstärken eingezeichnet.

In Abbildung 4.13 ist das Verhältnis  $\tilde{s}_i/\tilde{\sigma}_i$  der mittleren LIBS-Signalstärke zu dem Fehler der Einzelmessung für die beiden ausgewerteten Aluminiumlinien als Funktion der Laserpulsenergie dargestellt. Ab einem Signal/Fehler-Verhältnis von 3 kann das LIBS-Signal vom Plasmahintergrund unterschieden werden. Für die UV-Linie des Aluminiums bei 309 nm wird dieser Wert etwa ab einer Laserpulsenergie von 320 nJ überschritten. Für das Al-Dublett bei 396 nm wird der Wert bereits ab etwa 200 nJ überschritten, da diese Linie in den Spektren intensiver erscheint. Ein erster qualitativer Nachweis des Elements „Aluminium“ ist in einem Einzelspektrum anhand dieser Linie ab etwa 200 nJ möglich. Ein quantitativer Nachweis wäre nach entsprechender Kalibrierung erst bei größeren Laserpulsenergien sinnvoll.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens kann deutlich gesteigert werden, wenn die experimentelle Fragestellung eine Mittelwertbildung über  $n$  unabhängige Spektren erlaubt. Der Fehler des arithmetischen Mittelwertes einer Messreihe (*Standardabweichung*) beträgt dann  $\sigma_n = \sigma/\sqrt{n}$ .

### 4.3.5 LIBS-Signalstärke in Abhängigkeit der Fokusposition

Die Intensität der charakteristischen LIBS-Emissionslinien hängt neben der Laserpulsenergie auch von der Fokusposition ab. Während die Tiefenauflösung einer LIBS-Analyse durch die Ablationstiefe des Materialabtrags gegeben ist, bestimmt die Abhängigkeit der LIBS-Signalstärke von der Defokussierung die Anforderungen an die Genauigkeit der axialen Probenpositionierung.

In Abbildung 4.14 ist die LIBS-Signalstärke in Abhängigkeit der Fokusposition bei zwei verschiedenen Laserpulsenergien dargestellt. Eine kleinere Laserpulsenergie führt zu einem kleineren axialen Bereich, in dem Material abgetragen werden kann. Da die Ablation von Analyseatomen die Voraussetzung für die LIBS-Analyse darstellt, muss die Probe um so genauer fokussiert werden, je dichter die Laserpulsenergie an der Schwelle zur Materialbearbeitung gewählt wird.

Analog zur Betrachtung der lateralen Strukturdurchmesser in Gl. (4.11) kann die axiale Ausdehung des Fokusbereichs, in dem mindestens im Zentrum der fokussierten Laserstrahlung die Schwellenintensität zur Materialbearbeitung überschritten wird,

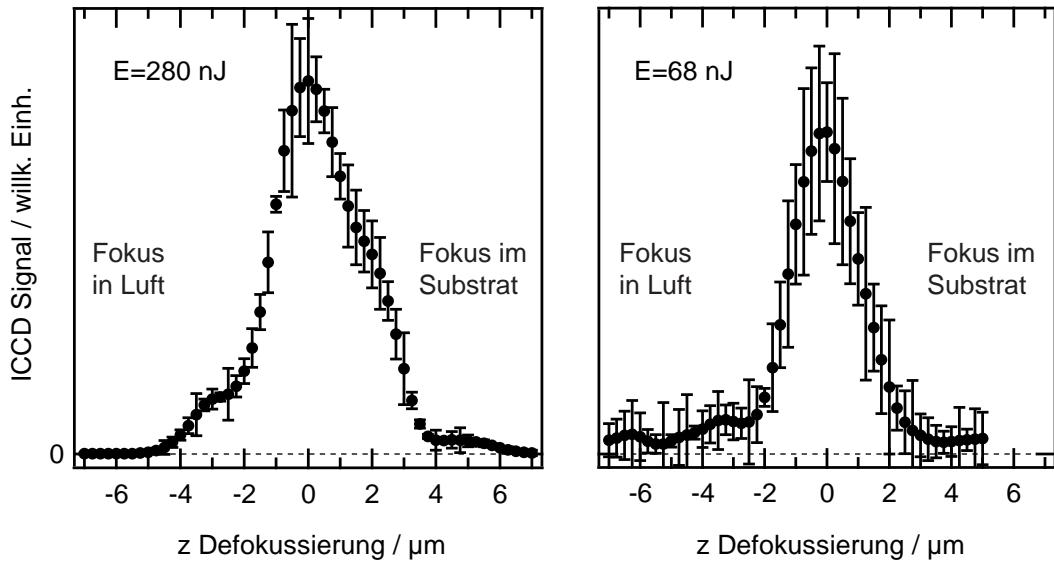


Abbildung 4.14: Intensität der LIBS-Linien an Saphir bei Defokussierung der Probe. Mit zunehmendem z-Wert wird die Probe näher an das Objektiv gefahren. Links: Laserpulsenergie  $E=280 \text{ nJ}=6,8E_{th}$ , Halbwertsbreite der Verteilung:  $2,1 \mu\text{m}$ . Rechts:  $E=68 \text{ nJ}=1,7E_{th}$ , Halbwertsbreite  $1,5 \mu\text{m}$ .

durch das Verhältnis der Laserpulsenergie zur Schwellenenergie beschrieben werden:

$$D_{ax} = b \sqrt{2 \ln \left( \frac{E_p}{E_{th}} \right)} \quad (4.15)$$

Dabei ist  $b$  der beugungsbedingte axiale Durchmesser des  $I_0/e^2$ -Intensitätsellipsoiden im Laserfokus. Für die in Abb. 4.14 dargestellten Laserpulsenergien erhält man nach Gl. (4.15) die Werte  $D_{ax}(68 \text{ nJ}) = 4,3 \mu\text{m}$  und  $D_{ax}(280 \text{ nJ}) = 8,3 \mu\text{m}$  in guter Übereinstimmung mit der Breite der Verteilung an den Fußpunkten.

Der genaue Signalverlauf des LIBS-Signals in Abhängigkeit der Defokussierung hängt von dem abgetragenen Volumen sowie der Effizienz der Plasmaanregung ab und wird durch weitere Effekte beeinflusst. Beispielsweise hat die laterale Größe des Fokusspots aufgrund der im Material vorhandenen Punktdefekte einen Einfluss auf die Schwellenfluenz zur Materialbearbeitung und damit auf die LIBS-Signalstärke [180]. Durch die Absorption und Reflexion am Elektron-Loch-Plasma im Material wird die Laserstrahlung von tieferen Schichten abgeschirmt und der Materialabtrag auf eine dünne Schicht an der Oberfläche begrenzt [12]. Bei Fokuspositionen vor der Probenoberfläche tritt Plasmabildung in Luft auf, unterstützt durch aus der Oberfläche austretende Photoelektronen [181]. Wird der Laser tiefer in das Material fokussiert, so treten Selbstfokussierung, Defokussierung durch das Elektron-Loch-Plasma sowie Filamentierung auf [94, 182]. Der Signalverlauf über  $z$  ist daher in der Regel asymmetrisch [183, 184].

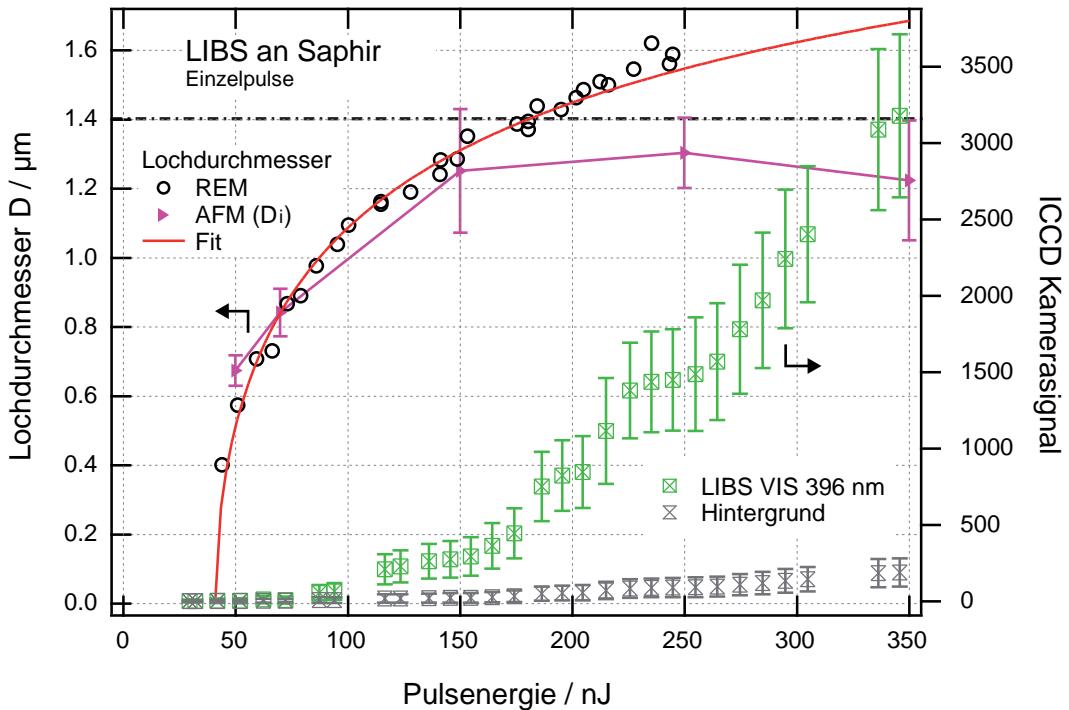


Abbildung 4.15: Strukturgrößen und LIBS-Signal bei Einzelpuls-fs-LIBS an Saphir als Funktion der Laserpulsesenergie. Die Durchmesser der Ablationsstrukturen aus REM- und AFM-Analysen sind gegen die linke Skala aufgetragen. Die Strich-Punkt-Linie bei  $1,4 \mu\text{m}$  markiert die Beugungsbegrenzung des verwendeten Objektivs. Das LIBS-Signal des 396 nm-Aluminium-Dublett sowie die Intensität des Hintergrundsignals sind gegen die rechte Skala aufgetragen.

## 4.4 Diskussion und Zusammenfassung

Die Femtosekunden-laserinduzierte Plasmaspektroskopie ermöglicht eine spektrochemische Elementanalyse mit hoher räumlicher Auflösung. Die räumliche Auflösung des Verfahrens ist durch die Größe der Ablationsstrukturen gegeben, die beim laserinduzierten Durchschlag an der Probenoberfläche entstehen.

Im ersten Teil dieses Kapitels wurden Grundlagen des laserinduzierten Durchschlags und der Ablation dielektrischer Materialien eingeführt. Die fs-Laserpulse erzeugen durch nichtlineare Absorption eine große Dichte quasifreier Elektronen im Leitungsband. Die kinetische Energie der angeregten Elektronen relaxiert über Elektron-Phonon-Wechselwirkungen und die Bildung verschiedener Defektzustände auf das Gitter und führt innerhalb weniger Pikosekunden zum Materialabtrag. Das expandierende Plasma aus abgetragenem, atomisierten Material ist die Quelle der Lichtemissionen, die für die spektrochemische Untersuchung analysiert werden.

In Abschnitt 4.2 wurde ein Experiment zur Untersuchung der lateralen Strukturgrößen bei fs-LIBS in Abhängigkeit der Laserpulsesenergie vorgestellt. Da der Material-

abtrag nur in dem Fokalbereich stattfindet, in dem die lokale Strahlungsintensität die Schwelle übersteigt, die zur Erzeugung der kritischen Elektronendichte notwendig ist, können Strukturen kleiner als die Beugungsbegrenzung des verwendeten Objektivs erzeugt werden. Die kleinsten Strukturen innerhalb dieser Messreihe haben einen Durchmesser von 400 nm, dies ist weniger als  $1/3$  des  $1/e^2$ -Durchmessers des Beugungsflecks des verwendeten 50x/0.5 Objektivs. Diese Strukturen wurden mit einer Anregungsenergie von  $E_p = 44$  nJ erzeugt (Abb. 4.15). Die Schwellenenergie zur Einzelpulsmaterialbearbeitung von Saphir beträgt für diesen Aufbau  $E_{th} = 41$  nJ, entsprechend einer Schwellenfluenz von  $F_{th} = 2,7 \text{ J/cm}^2$  (Vgl.: Tam:  $2\text{-}10 \text{ J/cm}^2$  [158], Varel:  $3,3 \text{ J/cm}^2$  [160], Stoian:  $F_{th} < 4 \text{ J/cm}^2$  [159]). Der Materialabtrag ist im Wesentlichen durch Phasenexplosion geprägt.

Abschnitt 4.3 beschreibt experimentelle Untersuchungen zur Signalstärke der LIBS-Emissionen bei Einzelpuls-fs-LIBS an Saphir. Mit Laserpulsenergien  $E_{th} < E_p < 2E_{th}$  wurde demonstriert, dass bereits aus dem kleinen Ablationsvolumen von weniger als  $0,1 \text{ fl}^6$  optische Emissionen detektiert werden können, allerdings ohne spektrale Auflösung. Die Detektion einzelner atomarer Emissionslinien an Saphir ist in diesem Aufbau erst mit Laserpulsenergien von  $E_p > 200 \text{ nJ} \approx 5E_{th}$  möglich.

Um eine möglichst hohe Ortsauflösung zu erreichen, muss eine Laserpulsenergie nahe der Schwellenenergie gewählt werden. Für eine hohe Empfindlichkeit der spektrochemischen Analyse ist hingegen eine größere Pulsennergie notwendig. Abbildung 4.15 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Für eine gegebene experimentelle Fragestellung muss mit der Laserpulsenergie ein geeigneter Arbeitspunkt eingestellt und damit ein Kompromiss aus räumlicher Auflösung und spektrochemischer Sensitivität eingegangen werden.

Obwohl bereits bei einer Laserpulsenergie von  $E_{th} = 41$  nJ Materialbearbeitung und Plasmaerzeugung stattfinden, können die Al-Emissionslinien erst ab etwa  $E_p > 200 \text{ nJ} \approx 5E_{th}$  für eine qualitative spektrochemische Analyse verwendet werden. In diesem Energiebereich beträgt der Lochdurchmesser der Ablationsstrukturen und damit die laterale Ortsauflösung des Verfahrens etwa  $1,3 \mu\text{m}$ . Die Tiefe der Ablationstrukturen und damit die axiale Auflösung beträgt bei  $E_p = 200 \text{ nJ}$  etwa 350 nm und das Ablationsvolumen beträgt  $0,2 \text{ fl}$ .

Diese Experimente demonstrieren eine LIBS-Analyse mit der bislang höchsten bekannten räumlichen Auflösung im Fernfeld. Typischerweise beträgt die Ortsauflösung hochauflösender Systeme einige  $10 \mu\text{m}$ , als praktikables Limit werden in [4]  $2\text{-}5 \mu\text{m}$  genannt. Die höchste bisher berichtete Ortsauflösung eines LIBS-Systems bei Fokusierung mit Optiken aus dem Fernfeld beträgt  $3 \mu\text{m}$  [7]. Nur in Kombination von LIBS mit optischen Nahfeldmethoden wurde eine höhere Auflösung von bis zu 600 nm lateral und 200 nm axial demonstriert [37].

---

<sup>6</sup>Ein Femtoliter entspricht einem Kubikmikrometer ( $1 \text{ fl} = 1 \mu\text{m}^3 = 10^{-18} \text{ m}^3$ )

# **5 Ortsaufgelöste Calcium-Detektion in biologischem Weichgewebe mit fs-LIBS**

In Kapitel 4 wurde fs-LIBS an dielektrischen Materialien vorgestellt. FemtosekundenLIBS zeichnet sich gegenüber ns-LIBS besonders durch die hohe räumliche Auflösung aus und ist damit zur schädigungsarmen Analyse biologischer Proben attraktiv.

Als Beispielanwendung für fs-LIBS wird in diesem Kapitel eine Fragestellung der Pflanzenphysiologie untersucht. Für das Verständnis von Pflanzenwachstumsprozessen spielt die Detektion von gebundenem Calcium in der äußeren Zellwand der Pflanzenzellen eine Schlüsselrolle [185]. Gebundenes Calcium ist spektroskopisch nicht zugänglich, eine Markierung durch Fluoreszenzfarbstoffe, beispielsweise zur Untersuchung mit einem konfokalen Mikroskop, ist nicht möglich. Die ortsaufgelöste Detektion der Calciumatome in der nur etwa  $1,5 \mu\text{m}$  bis  $2,0 \mu\text{m}$  dicken Zellwand stellt hohe Anforderungen an das Analyseverfahren. Die Untersuchung soll *in-situ* erfolgen, um die Zellwand nicht durch eine Präparation zu verändern. Eine erwartete Calciumkonzentration von weniger als  $100 \text{ mmol/l}$  soll mit einer axialen Auflösung von ca.  $100 \text{ nm}$  detektiert werden.

In Abschnitt 5.1 wird der aktuelle Stand der Wissenschaft zur Untersuchung biologischer Systeme mit LIBS dargestellt. Femtosekunden-LIBS wird mit ns-LIBS am Beispiel der Analyse von Pflanzenzellen verglichen.

Abschnitt 5.2 behandelt Voruntersuchungen an einem Modellsystem. Anstelle eines Pflanzensämlings werden die fs-LIBS Analysen zunächst in einem Wasserstrahlexperiment durchgeführt. In dem Wasserkreislauf wird eine definierte Menge Calciumchlorid gelöst, so dass unter stabilen und reproduzierbaren Bedingungen Messungen zur Kalibrierung der LIBS-Anordnung und der Auswahl geeigneter Laserparameter durchgeführt werden können. Das Signal zu Rausch-Verhältnis und die Auflösungsgrenzen werden untersucht.

In Abschnitt 5.3 werden fs-LIBS Analysen an Pflanzensämlingen vorgestellt. Dabei werden wichtige Grundlagen aus der Pflanzenphysiologie eingeführt, die experimentellen Untersuchungen beschrieben und die Ergebnisse diskutiert.

## 5.1 Analyse biologischer Proben mit ns- und fs-LIBS

LIBS ermöglicht aufgrund der einfachen Probenpräparation eine einfache und schnelle spektrochemische Elementanalyse und eröffnet neue Möglichkeiten zur in-situ und in-vivo Untersuchung biologischer Systeme. Während zahlreiche Publikationen die erfolgreiche Anwendung der laserinduzierten Plasmaspektroskopie zur Untersuchung metallischer oder mineralischer Proben belegen [4], sind bisher nur wenige Arbeiten zur Analyse biologischer Proben mit LIBS bekannt.

Beispielsweise kann mit LIBS während des Laserschneidens eine direkte optische Rückkopplung über das abgetragene Material gewonnen und für einen selektiven Abtrag genutzt werden [14]. Samek et. al. demonstrierten bereits 1999 die LIBS-Analyse biologischen Hartmaterials mit der Untersuchung von Spurenelementen in Zähnen [186]. Baudelet et. al. untersuchten Spurenelemente in verschiedenen Bakterien mit Nano- und Femtosekunden-LIBS. Mit fs-LIBS können die Bakterien anhand der Lebensdauer der charakteristischen Emissionen der CN-Moleküle identifiziert werden [78]. Auch mit ns-LIBS können Bakterien anhand der Emissionen von Ca, Mn, K, Na, Fe und  $\text{PO}_x$  identifiziert werden [187]. Kumar et al. haben mit ns-LIBS gesunde Zellen von krebskranken Zellen unterscheiden können [188]. Die LIBS-Analyse von Pflanzenblättern kann zur Umweltanalyse dienen und gibt Auskunft über die akkumulierten Schadstoffe [79].

Die Untersuchung biologischer Systeme mit LIBS birgt im Vergleich zu anderen Materialsystemen wie Metallen oder mineralischen Proben zusätzliche Herausforderungen. Biologisches Material ist inhomogen und weniger widerstandsfähig, so dass der Ablationsprozess mit den zumeist eingesetzten ns-Laserpulsen die Probe schnell lokal zerstört. Die Analyse besitzt daher eine geringe Statistik und Reproduzierbarkeit [4]. Oftmals sind Spurenelemente in der Biomasse besonders dann von großem Interesse, wenn ihre Konzentration sehr klein und nahe oder unterhalb der LIBS-Detektionsgrenze ist. Des Weiteren sind Referenzstandards für eine quantitative Analyse problematisch.

Für die LIBS-Analyse empfindlicher biologischer Proben sind fs-Laser aufgrund der besonderen Eigenschaften beim Materialabtrag besonders gut geeignet. Während der kurzen Pulsausdauer erfolgt ein schneller, lokalisierter Energieeintrag in das bestrahlte Volumen durch nichtlineare Absorption. Die Ionisationsmechanismen sind ähnlich der Ionisation dielektrischer Materialien mit fs-Laserpulsen (Kapitel 4) [189, 16]. Der Materialabtrag resultiert wenige Pikosekunden nach der Lasereinstrahlung aus einer Phasenexplosion. Die Laserstrahlung wechselwirkt nicht mit dem expandierenden Plasma. Daher sind die thermischen Einflüsse und der mechanische Schaden im umgebenden Material gegenüber der Ablation mit ns-Laserpulsen stark reduziert [189, 16]. Die Schwellenfluenzen zur Materialbearbeitung sind mit fs-Laserpulsen geringer als bei der Bestrahlung mit ns-Laserpulsen [190, 191]. Diese Eigenschaften erlauben die Bearbeitung biologischer Materialien mit fs-Laserpulsen mit hoher Präzision und geringer Schädigung des umliegenden Gewebes [189, 192], beispielsweise für Anwendungen in der Augenchirurgie [15].

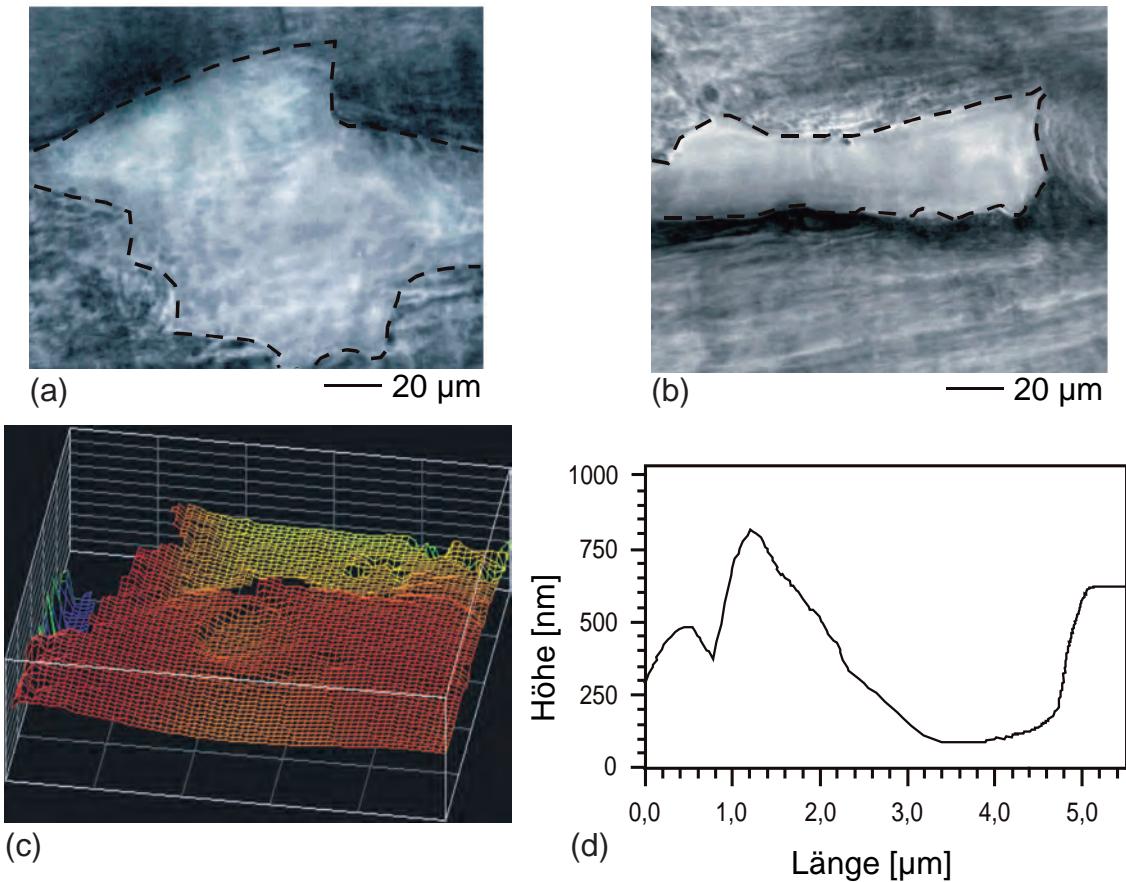


Abbildung 5.1: Vergleich von ns- und fs-Laserpulsen für die LIBS-Analyse von Pflanzenzellwänden. (a) und (b): Einschusslöcher des Nanosekundenlasers im Pflanzenstengel, aufgenommen mit einem Lichtmikroskop. Die Löcher entstanden jeweils mit einem einzelnen Laserschuss. (c) Einschusskrater erzeugt durch fünf Femtosekundenlaserschüsse, aufgenommen mit einem Weisslichtinterferometer. (d) Tiefenprofil des Kraters aus (c) [114].

Die LIBS-Analyse von Spurenelementen in Pflanzenzellwänden erfordert einen präzisen Materialabtrag. In Abb. 5.1 sind Mikroskopaufnahmen der Ablationsgebiete bei der Bestrahlung der äußeren Zellschichten von Sonnenblumensämlingen mit ns- und fs-Laserpulsen dargestellt [114, 12]. Bei der Bestrahlung mit ns-Laserpulsen mit einer Laserpulsenergie nahe der Schwelle für Materialbearbeitung und unterhalb der Energie für ein verwertbares LIBS-Signal wird bereits mit einem einzelnen Laserpuls die gesamte Zellwand der bestrahlten Zelle abgetragen, oftmals auch die Zellwände der Nachbarzellen. Der Zellsaft der Vakuole läuft in Folge dieser Perforation aus, die Zelle verliert ihren inneren Druck und damit ihre Stabilität. Nanosekundenlaserpulse sind daher für die LIBS-Untersuchung von Pflanzenzellwänden nicht geeignet.

In Abb. 5.1 (c) ist das Ablationsgebiet in Folge der Bestrahlung der Zellwand eines Sonnenblumensämlings mit fünf fs-Laserpulsen mit einer Laserpulsenergie von jeweils  $E = 5,6 \mu\text{J}$  dargestellt. Die Zellwand wird bis in eine Tiefe von  $700 \text{ nm} \pm 120 \text{ nm}$  abgetragen und dabei nicht durchbohrt. Es tritt kein Zellsaft aus. Die Laserpulsenergie

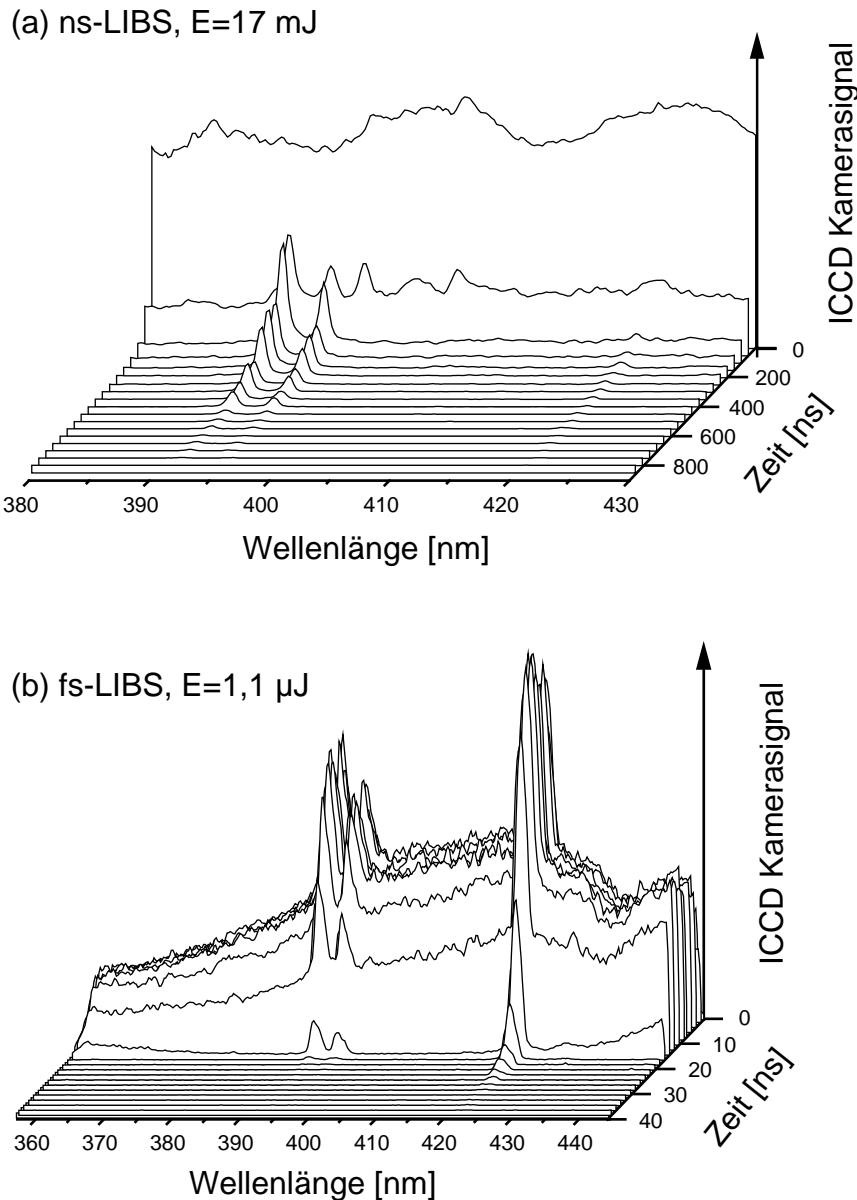


Abbildung 5.2: Zeitaufgelöste Spektren der LIBS-Emission von wassergelöstem  $\text{CaCl}_2$  bei der Bestrahlung mit (a) ns-Laserpulsen und (b) fs-Laserpulsen [114].

reicht aus, um im LIBS-Signal Emissionen von Calciumatomen nachzuweisen.

Neben der präzisen Ablation bis in den Submikrometerbereich besitzt das durch fs-Laserpulse induzierte Plasma spezielle Eigenschaften für die LIBS-Analyse. Die Plasmatemperatur ist geringer und fällt schneller als in einem ns-Laser induzierten Plasma [193], daher werden weniger Moleküle der umgebenden Atmosphäre ionisiert, so dass die LIBS-Spektren weniger Emissionen von Sauerstoff und Stickstoff aufweisen [80, 78]. Aufgrund der geringeren Plasmatemperatur ist die Schwarzkörperstrahlung im Plasmahintergrund reduziert und die Spektrallinien können mit hohem

Kontrast aufgelöst werden [12, 114, 79] (Abb. 5.2). Das fs-laserinduzierte Plasma weist einen höheren Anteil an Emissionen angeregter Atome auf, während bei der Bestrahlung mit dem ns-Laser die Emissionen der angeregten Ionen dominieren. Das bestrahlte Material wird beim fs-Laserinduzierten Durchschlag nicht immer vollständig atomisiert, so dass einfache Moleküle in den LIBS-Spektren identifiziert und durch Analyse des zeitlichen Emissionsverhaltens von Molekülen, die erst später durch Rekombination im Plasma entstehen, unterschieden werden können [78].

## 5.2 fs-LIBS an Wasser mit Calciumchlorid

### 5.2.1 Aufbau und Durchführung der Wasserstrahlexperimente

Der experimentelle Aufbau entspricht im Wesentlichen der in Kapitel 3 beschriebenen Anordnung aus fs-Lasersystem, Strahlführung, Mikroskop und Probenpositionierungseinheit. Anstelle des Piezostelltischs wird auf dem 3-Achsen Positionierungssystem jedoch eine Grundplatte installiert, auf der sich eine Halterung für das Laserpowermeter, eine Wasserstrahldüse, ein Auffangtrichter mit Rücklaufschlauch und eine Petrischale zum Auffangen von Sprühnebel und Wassertropfen befinden. Das Positionierungssystem wird durch Kunststofffolien gegen Spritzwasser geschützt.

Die zu untersuchende Salzlösung mit einem Volumen bis zu 1 Liter wird mit einer Farbstofflaserpumpe (*coherent*) in einem geschlossenen Kreislauf durch Düse, Rücklaufschlauch und einen wassergekühlten Wärmetauscher gepumpt. Die Düse (Spaltbreite 100  $\mu\text{m}$ ) erzeugt einen für wenige Millimeter näherungsweise laminaren Wasserstrahl mit einer Dicke von etwa 30  $\mu\text{m}$ .

Zu den nach mehrfacher Spülung im Pumpenkreislauf befindlichen  $650 \pm 50$  ml destillierten Wassers wurden 200 ml einer präparierten Calciumchloridlösung (500 mmol in 400 ml Wasser gelöst) hinzugegeben, so dass sich im Wasserstrahl eine Konzentration von  $c(\text{CaCl}_2) = 300 \pm 20$  mmol/l ergibt.

Um den gleichen experimentellen Aufbau auch für die in Kapitel 6 vorgestellten fs-LIBS Untersuchungen mit Doppelpulsen verwenden zu können, wird die Laserstrahlung auch in den Einzelpulsexperimenten durch das Interferometer geführt. Bei Einzelpulsexperimenten wird die Strahlung allerdings nur über einen der beiden Interferometerarme geführt, während der jeweils andere Arm mit einem Lasershutter blockiert wird. Die Laserstrahlung wird in das Mikroskop eingekoppelt und mit einem 50x/0.5 Objektiv (*Zeiss LD Epiplan*) senkrecht in einen möglichst laminaren Bereich des Wasserstrahls nahe der Wasseroberfläche fokussiert.

Das entstehende Plasma wird mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Faserdetektionssystem unter einem Winkel von ca. 80° zur optischen Achse bzw. ca. 75° zur Richtung des Wasserstrahls gesammelt. Die Detektion erfolgt mit einem MS-300 Spektrometer.

ter (Gitter 1200 Linien/mm, Glanzwellenlänge 350 nm, *LOT Oriel 77411*, sichtbarer Wellenlängenbereich 295 nm bis 450 nm) und ICCD Kamera (Delay 495 ns, Gate 200 ns, Gain 200). Da der einfallende Laserstrahl an der Wasseroberfläche zum Teil reflektiert wird (sowie bei Doppelpulsen mit großen Pulsabständen am Plasma selbst), wurde zur weiteren Unterdrückung ein Farbglasfilter im Spektrometer eingesetzt (*Linos G370-043-000*, entspricht *Schott BG 38*, Dicke 3 mm, Durchmesser 50 mm). Die Transmission des Filters steigt annähernd linear von 0,82 bei 380 nm auf 0,91 bei 430 nm. Ab 570 nm nimmt die Transmission stark ab und beträgt  $6 \cdot 10^{-5}$  bei 800 nm Wellenlänge [194].

Die Laserpulsenergie wird im Experiment mit den beiden Abschwächern im Interferometer eingestellt und mit der Peakfinder-Box im Einzelschuss gemessen und gemeinsam mit den Messdaten gespeichert. Die Geräte werden nach den im Anhang beschriebenen Verfahren kalibriert. Das Lasersystem wird bei 1 kHz Wiederholrate mit eingeschalteter Strahlstabilisierung betrieben. Die Strahlstabilisierung von *Femtolasers* stabilisiert mit Hilfe mehrerer Piezoaktuatoren an ausgewählten Umlenkspiegeln die räumliche Position der vom Oszillator kommenden Laserstrahlung im Verstärkerkristall des Multipass-Verstärkers sowie die Strahlrichtung der verstärkten Laserstrahlung am Verstärkerausgang. Die Positionen werden mit Quadrantenphotodioden überwacht und elektronisch geregelt.

Im Experiment werden automatisch jeweils 300 Spektren bei 16 verschiedenen Laserpulsenergien aufgenommen, wobei jedes Spektrum in der Kamera über 10 Laserpulse akkumuliert wird („On-Chip-Averaging“).

Das Experiment wird zum Vergleich ein weiteres Mal mit destilliertem Wasser ohne Salzzugabe durchgeführt.

Aufgrund einer vorübergehenden Energieinstabilität des Pumplasers musste die Pulsenergie für dieses Experiment mit einem weiteren motorisierten Abschwächer zwischen Verstärkersystem und Interferometer durch einen Regelkreis stabilisiert werden. Als Rückkopplungssignal zur Regelung diente ein Reflex vor dem Interferometer, der mit der Peakfinder-Box erfasst wurde (siehe Anhang). Der Regler gleicht die bis zu 8% Schwankung der Pumpenergie aus, die im Bereich von einigen 10 s stattfindet. Nach dem Regelkreis liegt die Standardabweichung der über 50 Pulse gemittelten Laserpulsenergie unter 0,5%. Die Puls-zu-Puls Energiefluktuation von ca. 6% wird von dem Regler nicht beeinflusst.

## 5.2.2 Datenanalyse und Ergebnisse

Die aufgezeichneten Daten werden mit einer für dieses Experiment entwickelten Analysesoftware zunächst anhand der aufgezeichneten Laserpulsenergie selektiert. Dabei werden alle Spektren verworfen, deren Pulsennergie  $E$  um mehr als 10% von der eingestellten Energie  $E_1 + E_2$  abweicht. Die verbleibenden Spektren werden pro Para-

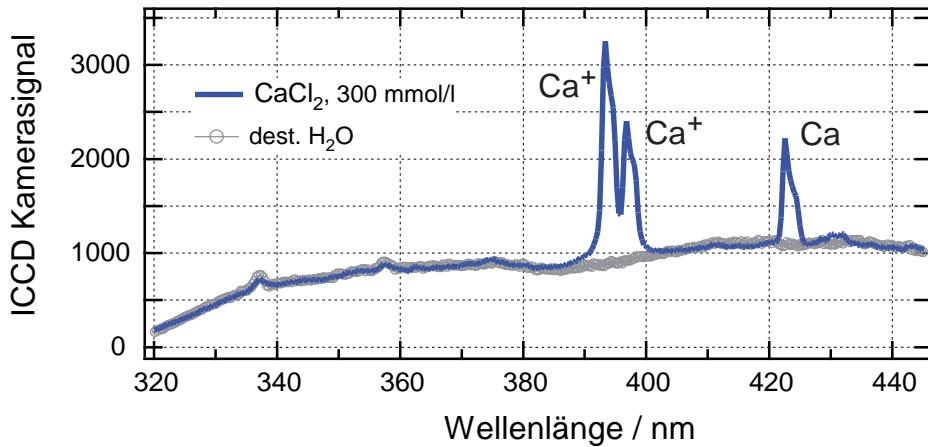


Abbildung 5.3: Vergleich der Einzelpuls fs-LIBS Spektren von destilliertem Wasser mit bzw. ohne gelöstem  $\text{CaCl}_2$  (Konzentration 300 mmol/l, Laserpulsenergie 2000 nJ, gemittelt über 3000 Spektren).

metersatz ( $E_1, E_2, \Delta t$ ) gemittelt.

In Abbildung 5.3 sind typische LIBS-Spektren von destilliertem Wasser und von  $\text{CaCl}_2$  Lösung dargestellt. Deutlich sichtbar sind die LIBS-Emissionen der Calciumatome bei 422,7 nm und die Doppellinie der einfach ionisierten Calciumionen bei 393,4 nm und 396,8 nm [114, 32, 78]. Der kontinuierliche Plasmahintergrund weist bei gleichen experimentellen Parametern unabhängig von der Salzkonzentration die gleiche spektrale Intensität auf.

Aus den über 3000 Laserschüsse gemittelten Spektren werden wie bei den Saphir-Experimenten Signal- und Hintergrundbereiche aus den Spektren extrahiert, um die Signalstärke der verschiedenen Merkmale zu ermitteln. Die verwendeten Einstellungen und Datenkanäle sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die LIBS-Signalstärke, in Abbildungen als „ICCD-Kamerasignal“ dargestellt, ist die maximale spektrale Intensität des jeweiligen Merkmals in Einheiten der ICCD-Kamera („ICCD-Kamerasignal“) abzüglich der spektralen Intensität des Plasmakontinuums (Kapitel 4.3.2).

Bezeichnung	Bereiche/nm	Übergang	Referenz	Literatur
Ca (I) 422 nm	S: 420-425 H: 415-420; 425-430	Ca I, $4s4p \rightarrow 4s^2$	422,6728 nm	[32, 78]
Ca (II) 393 nm	S: 391-393 H: 380-390; 498-403	Ca II, $4p \rightarrow 4s$	393,3663 nm	[32, 78]
Ca (II) 397 nm		Ca II $4p \rightarrow 4s$	396,8469 nm	[32, 78]

Tabelle 5.1: Auswertungskanäle der gemessenen LIBS-Spektren an Wasser mit gelöstem Calciumchlorid. S und H sind die verwendeten Spektralbereiche für Signal- und Hintergrundfenster zur Ermittlung der Signalstärke bei der Auswertung der gemessenen Spektren.

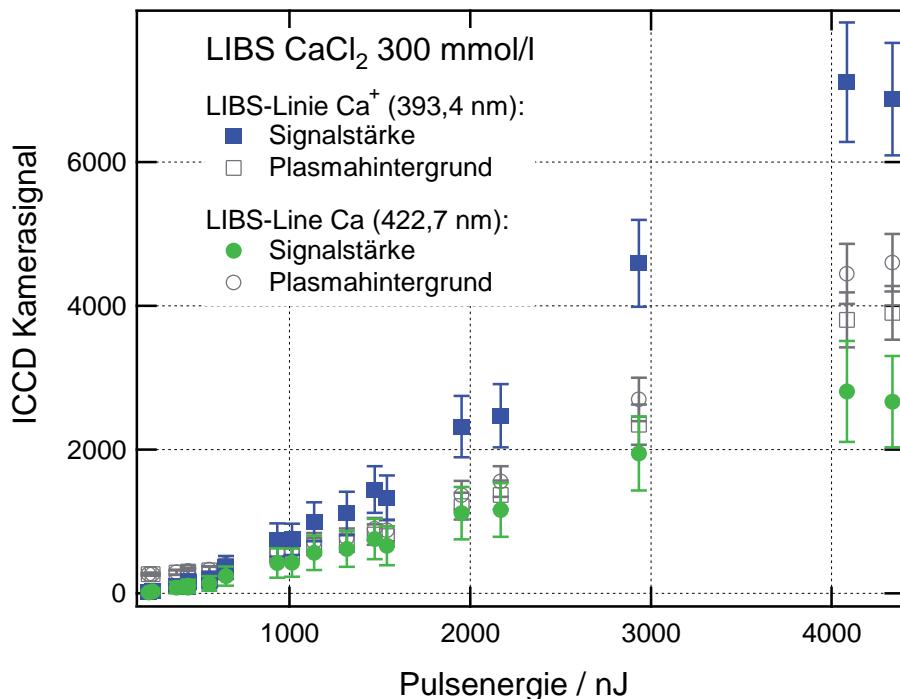


Abbildung 5.4: Einzelpuls fs-LIBS an wassergelöstem CaCl<sub>2</sub> mit einer Konzentration von 300 mmol/l. Signalstärke des extrahierten LIBS-Signals und des interpolierten Plasmahintergrunds als Funktionen der Laserpulsenergie.

Die Intensität der LIBS-Emission der neutralen Calciumatome bei 422,7 nm wie auch die der ionischen Linien um 395 nm nimmt mit zunehmender Laserpulsenergie zu (Abb. 5.4). Eine Schwellenenergie, ab der die Plasmabildung einsetzt, kann bei Wasser nicht festgestellt werden. Bei kleinen Laserpulsenergien verschwindet die Emission im Hintergrundrauschen.

Die Intensität der ionischen Emissionen steigt bei zunehmender Laserpulsenergie stärker an als die der atomaren Emissionslinien. Bei 1000 nJ Pulselnergie sind beide Intensitäten vergleichbar, während bei 4000 nJ die Intensität der ionischen Linien das 2,4-fache der Intensität der atomaren Linien beträgt. Ursache ist die mit der Laserpulsenergie zunehmende Temperatur des laserinduzierten Plasmas. Nach der Saha-Gleichung (2.8) verschiebt sich bei höherer Plasmatemperatur das Verhältnis der unterschiedlichen Ionisationsstufen. Es sind dann mehr Ionen im Plasma vorhanden und die Intensität der von den Ionen abgestrahlten Emissionslinien ist größer.

Die Fehlerbalken der Datenpunkte in Abb. 5.4 ergeben sich aus den Standardabweichungen der Signalwerte sowie den Standardabweichungen des Plasmahintergrunds im jeweiligen Spektralbereich in den Einzelspektren. Ein Einzelspektrum entspricht in diesem Fall aufgrund der hier verwendeten Kameraeinstellung der Summe von 10 Laserschüssen.

Aus dem Verhältnis des Signals zu den statistischen Fehlern kann die Detektionsgrenze

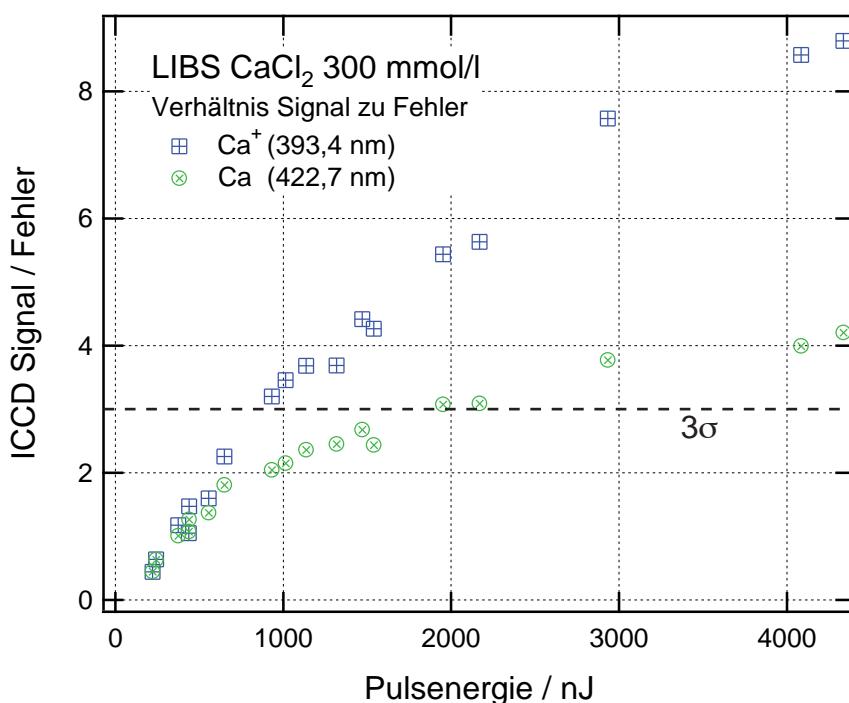


Abbildung 5.5: Einzelpuls fs-LIBS an wassergelöstem  $\text{CaCl}_2$  mit einer Konzentration von 300 mmol/l. Signal- zu Rauschverhältnis der untersuchten Spektrallinien als Funktionen der Laserpulsenergie.

ermittelt werden (Abb. 5.5). Um ein Element anhand der LIBS-Spektren im Einzelschuss nachzuweisen, muss die Signalstärke mindestens die dreifache Standardabweichung betragen ( $\text{Signal/Fehler} > 3$ ) [71]. Das Element Calcium in der Konzentration von 300 mmol/l kann in dieser experimentellen Anordnung anhand der LIBS-Emission der neutralen Calciumatome ab einer Laserpulsenergie von etwa 2000 nJ detektiert werden. Die Spektrallinie der einfach ionisierten Calciumionen kann bereits ab etwa 1000 nJ detektiert werden. Bei einer kleineren Konzentration muss die Laserpulsenergie entsprechend höher gewählt oder eine Statistik über mehrere Einzelpulse gebildet werden. Weitere Salzlösungen in unterschiedlichen Konzentrationen wurden in [66] mit fs-LIBS untersucht.

## 5.3 LIBS Analyse der äußeren Zellwand von Pflanzensämlingen

Für das Verständnis von Pflanzenwachstumsprozessen spielt die Detektion von gebundenem Calcium in der äußeren Zellwand von Pflanzenzellen eine Schlüsselrolle [195]. In diesem Abschnitt werden experimentelle Untersuchungen zum Nachweis von Calciumatomen in der äußeren Zellwand von Sonnenblumensämlingen mit fs-LIBS vorgestellt. Zunächst erfolgt eine kurze Einführung in den Aufbau der untersuchten Pflan-

zellen mit Grundlagen aus der Pflanzenphysiologie.

### 5.3.1 Grundlagen aus der Planzenphysiologie

#### 5.3.1.1 Einordnung der Pflanzen in die Systematik der Lebewesen

Eine mögliche Einteilung der Lebewesen innerhalb der Biologie stellt das sogenannte „Fünf-Reiche-System“ der Organismen dar [195, 66]. Anhand des Zelltyps werden die zwei Domänen der *Prokaryonten* und *Eukaryonten* unterschieden. Die Zellen der Prokaryonten, die *Procyten*, besitzen keinen abgegrenzten Zellkern. In diese Domäne zählen die *Monera* (Bakterien) und bilden das erste Reich. Die Zellen der Eukaryonten, die *Eucyten*, besitzen einen durch eine Membran abgegrenzten Zellkern (*Nucleus*), welcher u.a. die Erbinformation trägt. Die eukaryontischen Organismen bilden die zweite Domäne und werden in die vier Reiche der *Protocista* (ein- bis wenigzellige Lebewesen), *Fungi* (Pilze), *Plantae* (Pflanzen) und *Animalia* (Tiere) eingeteilt.

Das Reich der Pflanzen, welche auch als *grüne Landpflanzen* bezeichnet werden, wird in die Unterreiche der Moose, Farne und Gefäßpflanzen weiter unterteilt. Die Landpflanzen zeichnen sich durch einen spezifischen Generationenwechsel sowie einen fest gewachsenen Organismus aus, welcher aus dem mehrzelligen, von einem Mutterorganismus abhängigen Embryo hervorgeht. Der Körperbau der Pflanze besteht aus Wurzel, Sprossachse und Blättern.

Die hier untersuchten Sonnenblumensämlinge *Helianthus annuus L.* zählen als Samenpflanzen in das Unterreich der Gefäßpflanzen. Der Aufbau ihrer eukaryontischen Zellen wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

#### 5.3.1.2 Aufbau einer Pflanzenzelle

Alle Eucyten bestehen aus einer äußeren Biomembran (*Plasmamembran*), welche den Zellkern und den Zellinhalt (*Cytoplasma*) umschließt. Das Cytoplasma ist eine viskose bis gallertartige, konzentrierte Proteinlösung und besteht aus dem Cytoskelett sowie mehreren membrumschlossenen Räumen spezifischer Funktion, den *Organellen*. Zu den Organellen zählen neben dem Zellkern unter anderem das *Endoplasmatische Reticulum*, der *Golgi-Apparat*, und die *Mitochondrien* [195, 196, 66]. Das Cytoskelett aus Proteinfilamenten und Mikrotubuli bestimmt die innere Architektur des Cytoplasmas und setzt die Diffusionsgeschwindigkeit der Proteine herab.

Pflanzenzellen besitzen weitere Organellen. Die *Vacuole* ist eine mit wässriger Lösung, dem Zellsaft, gefüllte Blase und nimmt bis zu 90% des Zellvolumens ein. Sie speichert Wasser und lebenswichtige Substanzen wie Salze, Kohlehydrate und Proteine. Aufgrund osmotisch aktiver Substanzen erfolgt ein Wassereinstrom in die Vakuole und erzeugt einen Druck (*Turgor*) von 5-10 bar.

Eine ausgewachsene Pflanzenzelle ist deutlich größer als eine tierische Zelle und hat typischerweise eine Breite von  $20 \mu\text{m}$  und eine Länge von  $100 \mu\text{m}$  bis  $1000 \mu\text{m}$ .

### 5.3.1.3 Aufbau und Wachstum der Zellwand

Die äußere *Zellwand* bildet das formgebende Exoskelett für den *Protoplasten*, die kleinste selbstständig lebensfähige Einheit. Der Turgor und die Zellwand geben den „krautigen Pflanzen“ ihre Festigkeit [197].

Die Zellwand ist ein Abscheideprodukt der lebenden Zelle und steht über die Plasmamembran in Kontakt mit dem Cytoplasma. Sie ist aus zwei Phasen zusammengesetzt: Dem lasttragenden Grundgerüst, bestehend aus einem Netzwerk aus Cellulosemikrofibrillen, und der Matrix aus einer gelartigen Grundsubstanz aus Polysacchariden und Pectinen. Die Zellwände im *Mark* im Pflanzeninneren haben eine Dicke von etwa  $100 \text{ nm}$  bis  $200 \text{ nm}$ , während die äußere Zellwand typischerweise eine Dicke von  $2 \mu\text{m}$  aufweist (Abb. 5.6).

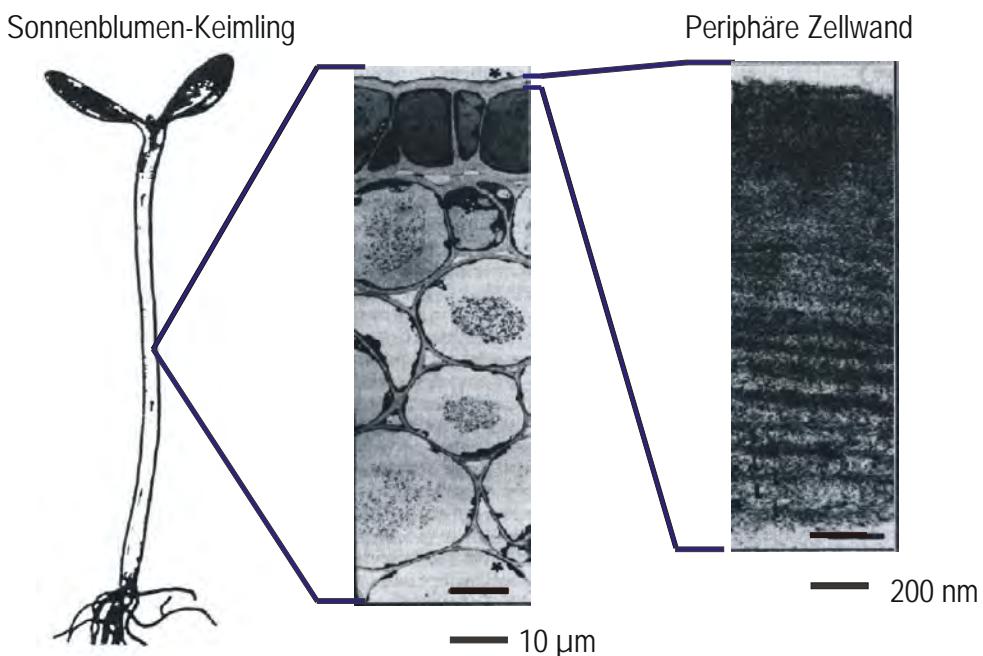


Abbildung 5.6: Links: schematische Darstellung eines Sonnenblumensämlings. Mitte: Schnitt durch die äußenen Zellschichten eines Sonnenblumensämlings, aufgenommen mit einem Elektronenmikroskop. Rechts: Detailaufnahme der peripheren Zellwand.

Die Zellwand entsteht aus der bei der Zellteilung gebildeten Zellplatte, welche später als Mittellamelle erhalten bleibt. Die Tochterzellen scheiden Wandmaterial an der Zellplatte ab, dabei nimmt der Anteil an Cellulosemikrofibrillen zu und durch die Bildung weiterer Wandlamellen wird die Zellwand dicker. Während der Wachstumsphase ist diese sogenannte *Primärwand* elastisch und wird durch den Turgordruck

gedehnt. Die Mikrofibrillen bilden eine ungeordnete Streutextur. Die für den Aufbau der Zellwand benötigten Matrixkomponenten werden im Endoplasmatischen Reticulum erzeugt und in Vesikeln zur Zellwand transportiert, um sich dort zwischen den Mikrofibrillen einzulagern.

Die Pectinstränge des Matrixmaterials sind zunächst wasserlöslich, werden bei der späteren Verfestigung der Zellwand jedoch zunehmend an freien Carboxylgruppen durch  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  Ionen verbunden [196, 198].

Nach Beendigung des Wachstums der Primärwand ist diese zwar elastisch, um dem Turgordruck entgegenzuwirken. Sie ist aber nicht mehr plastisch verformbar. In der weiteren Wachstumsphase wird die Sekundärwand synthetisiert. Sie zeichnet sich durch eine höhere Festigkeit durch einen hohen Anteil von Cellulosefibrillen und Hemicellulosen aus. Diese werden durch Proteinkomplexe direkt in der Biomembran synthetisiert. Die Celluloseketten sind Polymere aus D-Glukoseeinheiten, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen zu Bündeln, den Mikrofibrillen verbunden werden [195]. Sie besitzen eine hohe Reißfestigkeit und sind typischerweise wenige Mikrometer lang und haben einen Durchmesser von 3 nm bis 10 nm.

In der Sekundärwand bilden die Cellulosemikrofibrillen eine gerichtete Struktur in Form einer Ring-, Schrauben- oder Röhrentextur.

### 5.3.2 Anzucht und Präparation der Pflanzensämlinge

Zur Untersuchung der Calciumkonzentrationen in der primären Zellwand werden die Sonnenblumensämlinge (*Helianthus annuus L.*) unter definierten Bedingungen angezogen. Die Pflanzensamen werden zum Aufquellen 30 Minuten in destilliertem Wasser aufgeweicht und anschliessend in Nährboden eingesetzt. Zur Vermeidung von Keimbefall werden die Samen nur mit Handschuhen oder einer Pinzette berührt. Als Nährboden wird der Dämmstoff *Vermiculit* verwendet, da er keine eigenen Nährstoffe bietet und dennoch ein Aufwachsen in bodenähnlicher Umgebung ermöglicht. In einem 1000 ml Becherglas werden 900 ml Vermiculit mit 400 ml Hoagland-Lösung getränkt. Diese Nährlösung besitzt alle essentiellen Nährelemente. Die Samen werden abgedeckt in einem Anzuchtschrank aufbewahrt und in einem Wechsel von 18 Stunden hell und 6 Stunden dunkel künstlich beleuchtet. Nach 3-4 Tagen kann die Schutzfolie entfernt werden.

Für das Experiment wird ein 5 Tage alter Pflanzensämling aus dem Nährboden entnommen und auf einem Aluminiumhalter mit Klebeband fixiert. Um ein zu schnelles Austrocknen zu vermeiden, wird Zellstoff mit destilliertem Wasser befeuchtet und um die Wurzeln des Sämlings gewickelt. Der Halter mit dem Sämling wird in einer Petrischale auf der Positionierungseinheit unter dem Mikroskopobjektiv für die LIBS Analyse platziert. In die Petrischale wird etwas destilliertes Wasser gegeben, so dass Zellstoff und Wurzeln befeuchtet bleiben. Ohne die Befeuchtung würde die Pflanze in der klimatisierten Laborumgebung schnell austrocknen und die Zellwand würde

sich schnell durch den Volumenverlust aus dem Fokus des Mikroskopobjektivs heraus bewegen.

### 5.3.3 Durchführung der Experimente an Pflanzensämlingen

Die Durchführung dieses Experiments ist zu grossen Teilen automatisiert. Dabei kommt die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Ansteuerungssoftware *Microscope-Main-Helianthus-v3.vi* zum Einsatz. Das Mikroskop wird abwechselnd zwischen den Betriebsarten „Lichtmikroskop“ und „fs-Lasereinkopplung“ umgeschaltet.

Ein fünf bis sechs Tage alter Pflanzensämling wird wie im vorherigen Abschnitt beschrieben für das Mikroskop präpariert. Mit dem Lichtmikroskop wird zunächst vom Experimentator bei 500-facher Vergrößerung manuell eine Position auf der Pflanzenzellwand ausgewählt und fokussiert. Die Steuersoftware deaktiviert hierzu die Halteströme der Positionierungssysteme, so dass die Achsen von Hand verstellt werden können. Die absolute Position der drei Positionierungsachsen wird dabei durch die Software mit Hilfe der im Positionierungssystem integrierten Sensoren überwacht. Das Lasersystem wird für diese Zeit elektronisch deaktiviert und die Laserstrahlung zusätzlich zur Sicherheit mit mehreren elektromechanischen Lasershuttern blockiert. Mit dem Okularfadenkreuz wird die Mitte einer Zelle anvisiert und mit einem Tastendruck bestätigt. Die Software speichert die Position, aktiviert die Motoren und fährt an eine neu berechnete Position, die sich um einen festen Abstand in z-Richtung oberhalb der gespeicherten Position befindet, also näher am Objektiv. Das ist notwendig, da die Fokuspositionen zwischen einem scharfen Bild im Lichtmikroskop und dem Laserfokus auf der Oberfläche des gleichen Objekts um wenige Mikrometer versetzt sind<sup>1</sup>.

Das Mikroskop wird nun umgeschaltet, so dass der Femtosekundenlaser in das Objektiv eingekoppelt wird. Das Lasersystem bleibt zunächst deaktiviert, die Shutter werden geöffnet und das Kamerasytem initialisiert. Nun wird auf die ausgewählte Position eine Folge von 30 Laserschüssen mit einer Wiederholrate von ca. 4 Hz und einer Einzelpulsenergie von 2  $\mu\text{J}$  eingestrahlt. Dies führt zu einer lokalen Ablation der Zellwand. Das dabei durch das laserinduzierte Plasma emittierte Licht wird mit Spektrometer (Gitter mit 1200 Linien/mm und Glanzwellenlänge 350 nm) und ICCD-Kamera (Belichtungszeit 100 ns, Beginn der Belichtung 10 ns vor der Plasmaemission) erfasst. Die Energie jedes einzelnen Laserpulses wird mit einer kalibrierten Photodiode an einem Reflex vor dem Mikroskop gemessen. Die einzelnen Spektren und Laserpulsenergien werden zur späteren Auswertung digital gespeichert.

---

<sup>1</sup>Bei dem verwendeten Objektiv *Zeiss LD Epiplan 50x/0.5* handelt es sich um ein modernes Unendlichobjektiv. Der verwendete *Wild/Leitz* Mikroskopstand älterer Bauart müsste daher um eine Tubuslinse erweitert werden [114]. Für die visuelle Probenpositionierung und Kontrolle der Materialbearbeitung ist die Qualität des Lichtmikroskops ausreichend, so dass auf den aufwändigen Umbau des Strahlengangs verzichtet wurde. Für die Lasermaterialbearbeitung und Plasmaspektroskopie wird der Laser jenseits des fraglichen Abschnitts in das Mikroskop eingekoppelt, so dass hier keine Einschränkungen entstehen.

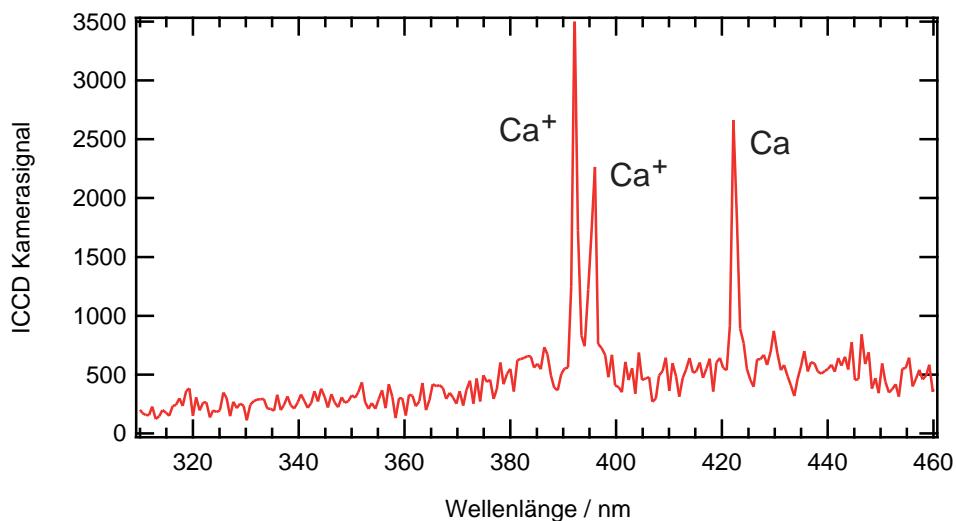


Abbildung 5.7: Typisches Einzelschuss-fs-LIBS-Spektrum einer Pflanzenzellwand (Laserpulsenergie  $2 \mu\text{J}$ )

Nach der Bestrahlung wird das Lasersystem automatisch durch die Steuersoftware deaktiviert und die Lasershutter geschlossen. Das Mikroskop wird nun wieder in die Betriebsart „Lichtmikroskop“ umgeschaltet und der Experimentator kann die bearbeitete Zelle begutachten. Wenn die Zellwand in Folge der Laserbestrahlung durchbohrt wurde, so tritt aufgrund des Turgordrucks innerhalb weniger Sekunden nach der Bearbeitung Zellsaft durch die Perforation aus. Dies ist im Lichtmikroskop in Form eines Tropfens erkennbar, der sich entlang der Zelle ausbreitet.

Im Messprotokoll wird die qualitative Größe der durch die Laserbestrahlung entstandenen Perforation, die Position relativ zur Zelle (mittig oder am Rand zur Nachbarzelle) festgehalten sowie die Information, ob Zellsaft austritt.

Die mikroskopisch kleinen Perforationen verletzen die Pflanze kaum, so dass in Abständen von einigen  $10 \mu\text{m}$  weitere Zellbohrungen vorgenommen werden können. Auf diese Weise werden an einer Pflanze 50 bis 100 Positionen angefahren und perforiert, bevor eine neuer Sämling präpariert wird.

### 5.3.4 Datenauswertung der Pflanzenexperimente

In dieser Messreihe wurden insgesamt 285 Perforationen an acht Pflanzensämlingen durchgeführt. Die Laserpulsenergie betrug bei sieben Pflanzen  $2 \mu\text{J}$ , an einer Pflanze  $1 \mu\text{J}$ . Jede Position wurde mit 20-30 Laserpulsen bestrahlt und die Einzelschuss-spektren aufgezeichnet. Zur Datenauswertung wurden die maximalen Signalstärken in den Spektralbereichen um die Calcium-Linien analysiert. Die relative Calcium-Signalstärke ist das maximale Kamerasignal des Calcium-Peaks im Spektrum abzüg-

lich des mittleren Hintergrundsignals, geteilt durch die Standardabweichung des spektralen Hintergrunds in der Nähe der Spektrallinie. Diese Normierung auf den Plasmahintergrund ist in der Literatur als „selbstkalibrierendes LIBS“ bekannt [199]. Ein Spektrum wird in der maschinellen Auswertung als positives Calcium-Spektrum gewertet, wenn die relative Signalstärke der atomaren oder ionischen Calcium-Emission mindestens den Wert 3,5 aufweist. Dieser Grenzwert entspricht im Mittel der qualitativen Wahrnehmung dreier unabhängiger Experimentatoren bei der Betrachtung einer großen Anzahl Spektren.

In Abbildung 5.7 ist ein fs-LIBS Einzelschussspektrum bei der Bestrahlung der äußeren Zellwand eines Sonnenblumensämlings dargestellt. Die relative Calcium-Intensität beträgt 24. Deutlich sind die Emissionslinien des atomaren Calciums sowie des einfach ionisierten Calciums sichtbar.

Die aufgenommenen Einzelschussspektren werden mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Computerprogrammen ausgewertet. Das relative Calciumsignal wird zusammen mit Laserpulsenergie, Datum, Uhrzeit, Identifikation der Pflanze, Position der Stelltische, Anzahl der positiven Calcium-Spektren sowie den im Mikroskop beobachteten Parametern der relativen Lochposition (Zellmitte oder am Rand zur Nachbarzelle), qualitative Größe der Perforation (klein/normalgroß/groß/sehr groß) und Austreten des Zellsafts in einer Datenbank zusammengeführt. Die Daten können mit üblichen Werkzeugen der Tabellenkalkulation und Pivotanalyse auf Korrelationen untersucht werden.

### 5.3.5 Ergebnisse der fs-LIBS-Analyse von Pflanzensämlingen

#### 5.3.5.1 Ergebnisse der Laserablation

Bei  $86\% \pm 5\%$  der bearbeiteten Positionen wird nach der Bestrahlung mit 20 Laserpulsen ein Austreten des Zellsafts beobachtet. Die Zellwand wurde demzufolge aufgrund der Laserablation durchbohrt. Diese Quote ist unabhängig davon, ob die Perforation mittig auf der Zelle oder am Rand zur Nachbarzelle platziert wurde und unabhängig von der Position entlang des Sämlings von der Wurzel zu den Keimblättern. Auch zwischen den verschiedenen untersuchten Pflanzen kann kein Unterschied festgestellt werden.

Die Laserpulsenergie beeinflusst die laterale Größe der Ablationsstrukturen. Während bei  $1 \mu\text{J}$  Pulsen 85% der Strukturen als „klein“ oder „normalgroß“ klassifiziert wurden, sind die mit  $2 \mu\text{J}$  Pulsen erzeugten Strukturen zu 65% „groß“ oder „sehr groß“<sup>2</sup>. Die relative Häufigkeit der durchbohrten Zellwände ist unabhängig von den hier untersuchten Laserpulsenergien.

---

<sup>2</sup>Eine „normalgroße“ Perforation entspricht etwa der in Abb. 5.1 (c,d) dargestellten Ablation mit  $3 \mu\text{m}$  Durchmesser, „klein“ ca.  $1\text{-}2 \mu\text{m}$ , „groß“ ca.  $7\text{-}15 \mu\text{m}$  und „sehr groß“, wenn die Perforation etwa der Zellenbreite ( $20 \mu\text{m}$ ) entspricht oder signifikant in die Nachbarzelle hineinreicht.

Die axiale Ablation ist gut reproduzierbar und kann anhand der physiologischen Beschaffenheit der Pflanzenzellen quantifiziert werden. Die äußere Zellwand weist eine Dicke von  $2 \mu\text{m}$  auf. Die mittlere Ablationstiefe beträgt daher in den meisten Fällen mindestens 100 nm pro Laserschuss.

### 5.3.5.2 Ergebnisse der spektrochemischen Analyse

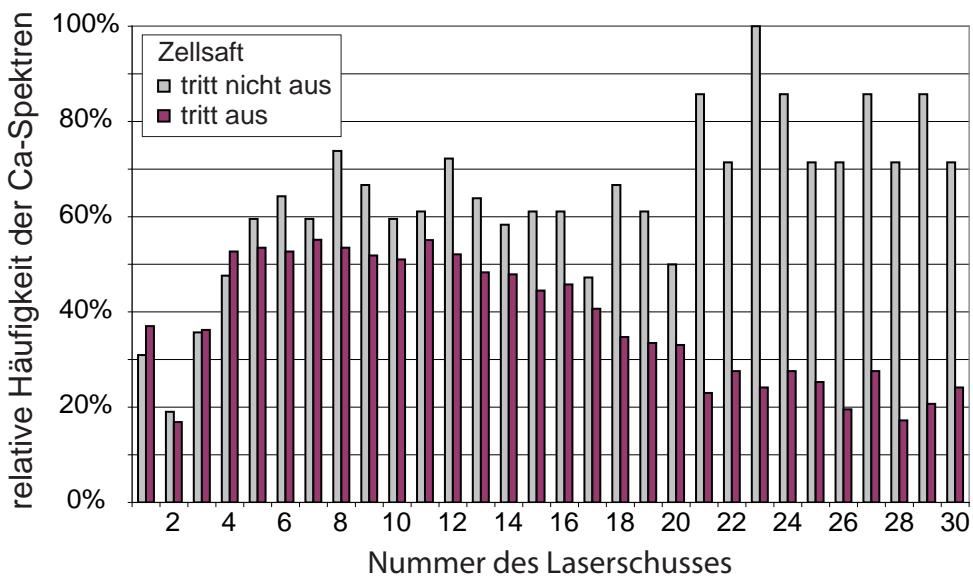
Die relative Calcium-Intensität der atomaren und ionischen Emissionen weist eine kontinuierliche Verteilung zwischen Null und dem beobachteten Maximum auf. Aufgrund der geringen Laserpulsenergie und der geringen Konzentration der Calciumatome in der Pflanzenzellwand ist die Intensität der Calciumlinien in den meisten Spektren mit dem Hintergrundrauschen vergleichbar. Die mittlere relative Calciumintensität aller aufgenommenen Spektren beträgt 3,4, unabhängig von der Lochposition, der y-Position und der Lochgröße. Die Häufigkeit der positiven Calcium-Spektren hängt von der individuellen Pflanze ab und variiert bei den hier untersuchten Sämlingen zwischen 17% und 84%.

Die atomaren und ionischen Emissionen treten meistens gemeinsam auf und werden daher hier nicht weiter unterschieden.

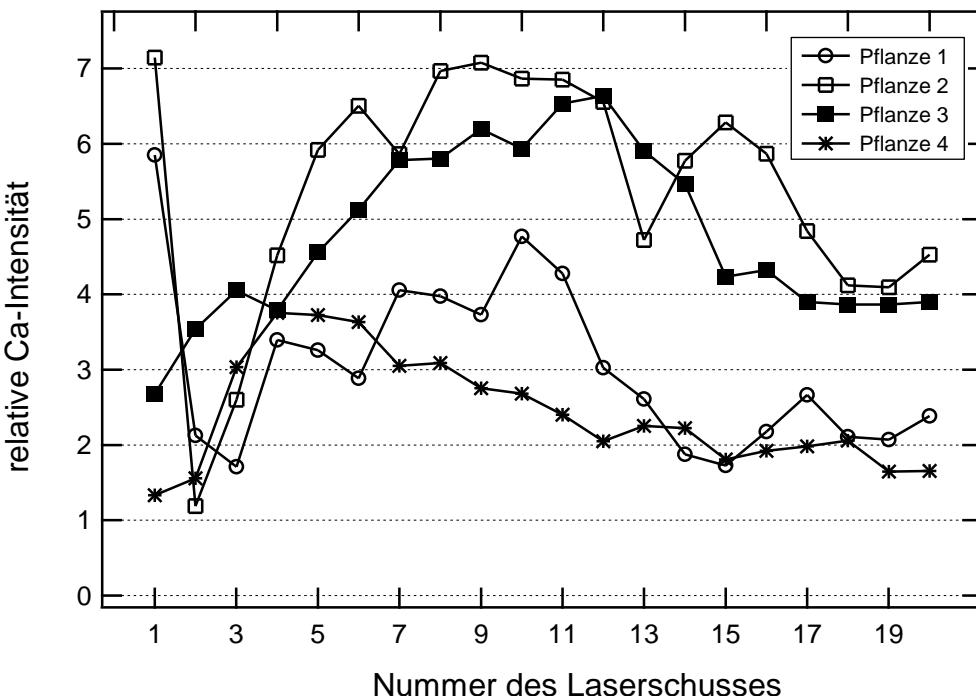
In der Abbildung 5.8 (a) ist die relative Häufigkeit aufgetragen, mit der bei der Laserbearbeitung der Pflanzenzellwand im  $n$ -ten Schuss ein positives Calcium-Spektrum detektiert wird. Die gemessenen Positionen wurden in zwei Gruppen aufgeteilt, abhängig davon, ob ein Austreten des Zellsafts nach der Laserbearbeitung beobachtet wurde. Die Häufigkeit der positiven Calcium-Spektren ist bei austretendem Zellsaft zwischen dem 4. und 12. Laserschuss größer als 50% und nimmt zu den späteren Schüssen ab. Ab dem 21. Laserschuss ist die Häufigkeit konstant um 20%.

Offenbar werden zum Durchbohren der Zellwand etwa 12 bis 20 Laserschüsse benötigt. Während die Laserstrahlung die Zellwand abträgt, weisen die LIBS-Spektren eine erhöhte Calcium-Emission auf. Nachdem die Zellwand durchbohrt wurde, trifft die fokussierte Laserstrahlung auf den aus der Vakuole austretende Zellsaft, welcher eine geringere Calcium-Konzentration aufweist. Die Intensität der Calcium-Emissionen ist daher geringer.

Die Gruppe der Bestrahlungen, nach denen kein Austreten des Zellsafts beobachtet wurde, weisen ab dem 5. Laserschuss eine Häufigkeit positiver Calcium-Spektren von mehr als 50% auf, ab dem 21. Laserschuss nimmt die Häufigkeit weiter zu. Die peripherie Zellwand des Sämlings wurde an diesen Positionen nicht durch die Laserstrahlung durchbohrt. Möglicherweise war die Zellwand an diesen Positionen dicker oder besaß eine erhöhte Festigkeit. Die erhöhte Häufigkeit der Calcium-Spektren in den späten Laserschüssen weist auf eine größere Konzentration der Calcium-Verbindungen hin, dies könnte die Ursache für die erhöhte Festigkeit darstellen.



(a) Relative Häufigkeit, beim Laserbohren der Pflanzenzellwand an einer Lateralposition ein positives Calciumspektrum im n-ten Laserschuss zu detektieren, unterteilt nach der Menge der Pflanzen, bei denen der Zellsaft ausläuft bzw. nicht ausläuft und die Bohrung in der Mitte oder am Zellrand lokalisiert ist (Datenbasis: 8 Pflanzen, insgesamt 285 Lateralpositionen, davon 243 mit austretendem Zellsaft)



(b) Mittlere relative Intensität der Calciumlinien im n-ten Laserschuss beim Laserbohren der Zellwand von vier Sonnenblumensämlingen, jeweils in Nährlösung 6 Tage im hell/dunkel Wechsel gewachsen (Pflanze 3: nur 5 Tage), Bestrahlung mit jeweils 20 fs-Laserpulsen mit  $E = 2 \mu\text{J}$  (Pflanze 1-3) bzw.  $E = 1 \mu\text{J}$  (Pflanze 4). Datenbasis: Bohrung in der Mitte oder am Zellrand lokalisiert, Zellsaft läuft aus, Anzahl der Lateralpositionen an Pflanze 1-4: 14, 27, 76, 43.

Abbildung 5.8: fs-LIBS Untersuchungen an Sonnenblumensämlingen

In der Abbildung 5.8 (b) ist die mittlere relative Intensität der Calcium-Emissionen dargestellt, welche bei den Perforationen von vier Pflanzen im Mittel im  $n$ -ten Laserschuss gemessen wurde. Dabei wurden nur solche Positionen ausgewählt, welche nach der Bestrahlung eine Perforation in der Zellmitte aufweisen und zum Austreten von Zellsaft geführt haben. Der Verlauf der relativen Calcium-Intensität über der Nummer des Laserschusses stellt die axiale Verteilung der Calcium-Konzentration beim Durchbohren der Zellwand dar. Aufgrund der biologischen Varietät weisen die Pflanze unterschiedliche Profile auf. Als Gemeinsamkeit fällt auf, dass die Calcium-Konzentration typischerweise innerhalb der ersten 5-10 Laserschüsse ansteigt und vom 10. bis zum 20. Laserschuss wieder fällt. Die abnehmende Calcium-Konzentration ist eine Folge der Durchbohrung der Zellwand und bestätigt die Abschätzung der Ablationstiefe von ca. 100 nm bis 200 nm pro Laserschuss.

An einigen Pflanzen weist das LIBS-Spektrum des ersten Laserschusses ein hohes Calcium-Signal auf. Möglicherweise ist dies auf calciumhaltige Ablagerungen auf der Pflanzenoberfläche zurückzuführen. Diese könnten durch Verunreinigungen in der Laborumgebung aufgrund der Experimente mit konzentrierten Calciumlösungen entstanden sein. Der zweite bis dritte Laserschuss resultiert typischerweise in einem LIBS-Spektrum mit sehr geringem Calcium-Signal. Ursache dafür ist möglicherweise eine dünne äußere Schicht, welche die Pflanzenzellwand überzieht und sehr wenig oder kein Calcium enthält und bei der Laserperforation zunächst durch wenige Laserschüsse abgetragen werden muss.

## 5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Experimente zur ortsaufgelösten Calcium-Detektion in der äußeren Zellwand von Sonnenblumensämlingen vorgestellt. Die äußere Zellwand ist das Exoskelett der Pflanze und verleiht ihr zusammen mit dem Turgordruck die Stabilität. Die Zellwand besteht aus Cellulosemikrofibrillen, eingebettet in eine Matrix aus Polysacchariden und Pectinen. Bindungen der freien Carboxylgruppen durch Calcium und Magnesium verleihen der Zellwand ihre Festigkeit und steuern das Pflanzenwachstum. Ziel der Untersuchung war der ortsaufgelöste Nachweis von Calcium innerhalb der äußeren Zellwand.

Vorexperimente mit ns-LIBS an Pflanzenzellen ergaben, dass die Bestrahlung mit ns-Laserpulsen die Zellwand bereits mit einem einzelnen Laserpuls zerstört. Mit ns-LIBS kann die Zellwand daher nicht räumlich aufgelöst werden.

In Abschnitt 5.2 wurden LIBS-Experimente mit einzelnen fs-Laserpulsen an wasser-gelöstem  $\text{CaCl}_2$  vorgestellt. Die Laserstrahlung wurde mit einem 50x/0.5 Mikroskopobjektiv in einen Wasserstrahl fokussiert. Das gelöste Calcium wurde in den LIBS-Spektren anhand der charakteristischen Emissionen der  $\text{Ca}^+$ -Ionen bei 393,4 nm und 396,8 nm sowie der Emission der Ca-Atome bei 422,7 nm nachgewiesen. Die Detektionsgrenze ist von der Laserpulsenergie abhängig. Mit der Laserpulsenergie  $E = 2 \mu\text{J}$

konnten Calcium-Atome in der Konzentration 300 mmol/l nachgewiesen werden.

In Abschnitt 5.3 wurden fs-LIBS Experimente an Pflanzensämlingen vorgestellt. Bei einer Laserpulsenergie von  $E = 2 \mu\text{J}$  wurden die charakteristischen Calcium-Emissionen nachgewiesen. Pro Laserschuss wurden 100 nm bis 200 nm der Zellwand abgetragen. Die Ablationsstrukturen wiesen einen Durchmesser von wenigen Mikrometern auf. Typischerweise wurde die  $2 \mu\text{m}$  dünne Zellwand mit 12 bis 20 Laserschüssen durchbohrt, erkennbar im optischen Mikroskop am Austreten von Zellsaft aus der Vakuole.

An Positionen, bei denen der Zellsaft nach der Bestrahlung mit 30 Laserpulsen nicht austritt, wurde im Mittel ein erhöhtes Calcium-Signal festgestellt. Die Festigkeit der äußeren Zellwand ist daher möglicherweise mit der Calcium-Konzentration korreliert.

Mit fs-LIBS kann Calcium in der äußeren Zellwand von Sonnenblumensämlingen nachgewiesen werden. Aufgrund des geringen Ablationsvolumens ist eine minimal-invasive in-situ Untersuchung möglich. Eine axiale Ortsauflösung von ca. 150 nm wurde demonstriert.



# **6 Erhöhung der spektrochemischen Sensitivität durch fs-Doppelpulse**

In den vorherigen Kapiteln wurde fs-LIBS als vielseitig einsetzbares Verfahren zur spektrochemischen Analyse mit hoher räumlicher Auflösung vorgestellt. Um die Sensitivität von LIBS weiter zu verbessern, muss die Signalstärke am Detektor, d.h. die spektrale Intensität der untersuchten LIBS-Linien, erhöht werden.

Bei der Einstrahlung einzelner fs-Laserpulse wechselwirkt die elektromagnetische Strahlung mit den Elektronen des Festkörpers. Dabei ist die Laserpulsdauer kürzer als die Relaxationszeit des angeregten Elektron-Loch-Plasmas. Da die thermodynamischen Phasenübergänge erst nach einigen Pikosekunden einsetzen, ermöglichen fs-Laserpulse einen präzisen Materialabtrag und damit eine hohe räumliche Auflösung für die LIBS-Mikroanalyse. Die kürzesten Laserpulse erzeugen allerdings nicht notwendigerweise das stärkste LIBS-Signal [80].

Für die LIBS-Analyse ist ein leuchtendes Plasma mit einer möglichst hohen Anzahl angeregter Atome notwendig. Das Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen ist die Optimierung der Plasmaemissionen für die minimal-invasive LIBS Mikroanalyse unter Beibehaltung der mit einzelnen fs-Laserpulsen erreichten hohen räumlichen Auflösung mit Abtragsvolumina von weniger als einem Kubikmikrometer.

In diesem Kapitel wird LIBS mit kollinear eingestrahlten Femtosekundendoppelpulsen mit Pulsabständen von 100 fs bis zu 1 ns untersucht. Zunächst folgt in Abschnitt 6.1 eine Einführung in den Stand der Wissenschaft zur Verwendung zeitlich geformter fs-Laserpulse in der Lasermaterialbearbeitung und Plasmaspektroskopie. In den folgenden Abschnitten werden Experimente mit fs-Doppelpulsen an Saphir vorgestellt. Dabei werden die spektralen Emissionen sowie die bei der Bearbeitung entstehenden Ablationsstrukturen untersucht und mit den Einzelpulseperimenten aus Kapitel 4 verglichen. Am Ende des Kapitels werden die Ergebnisse abschliessend diskutiert und zusammengefasst.

## **6.1 LIBS mit zeitlich geformten Laserpulsen**

Zur Untersuchung der Auswirkungen der zeitlichen Pulsform in der Lasermaterialbearbeitung und der Plasmaspektroskopie werden unterschiedliche Verfahren eingesetzt,

die sich hinsichtlich der Kontrollparameter und des zeitlichen Dynamikbereichs unterscheiden. Die Pulsformung im Bereich von Femtosekunden bis wenigen Pikosekunden erfolgt durch spektrale Phasenmodulation, während durch interferometrisch erzeugte Doppelpulse ein größerer Zeitbereich erreicht wird.

Die direkte Manipulation der zeitlichen Pulsform eines ultrakurzen Laserpulses im Femtosekunden-Zeitbereich ist mit mechanischen oder elektronischen Mitteln nicht möglich. Femtosekundenlaserpulse erlauben jedoch aufgrund ihres breiten kohärenten Spektrums die Steuerung des zeitlichen Verlaufs der Einhüllenden und damit der Energieverteilung der Laserstrahlung durch spektrale Phasenmodulation im Frequenzraum. Die umfangreichsten Kontrollmöglichkeiten zur Erzeugung nahezu beliebiger Amplituden- und Phasenfunktionen bietet ein computergesteuerter spektraler Phasenmodulator („Pulsformer“) [95]. Durch Anlegen einer entsprechend berechneten Phasenmaske auf ein Flüssigkristalldisplay in der Fourierebene eines Nulldispersionskompressors können mit den heute üblichen Laborgeräten aus einem 30 fs Eingangspuls typischerweise Ausgangspulse innerhalb eines Modulationsfensters von wenigen 10 ps generiert werden [200]. Diese Technologie wird seit einigen Jahren erfolgreich auf dem Gebiet der kohärenten Kontrolle eingesetzt, um maßgeschneiderte Laserpulse zur Steuerung von Quantensystemen zu synthetisieren [201].

Eine vergleichsweise einfache Möglichkeit der Formung ultrakurzer Laserpulse stellt die Einführung einer quadratischen Phase dar, beispielsweise durch Einbringen eines dispersiven Mediums in den Strahlengang oder bei Verwendung eines CPA-Lasersystems durch Verstellen des Kompressors. Dies führt zu einer Erhöhung der Pulsdauer sowie zu einem linearen Ansteigen oder Abfallen der Momentanfrequenz während der Laserpulsdauer („Chirp“) [94].

Die zeitliche Formung ultrakurzer Laserpulse eröffnet neue Möglichkeiten der Prozesssteuerung in der Lasermaterialbearbeitung [202, 203]. Durch die Veränderung der zeitlichen Energieverteilung innerhalb eines ultrakurzen Laserpulses werden unterschiedliche Ionisationsmechanismen zur Erzeugung der Anfangselektronendichte angeregt [11, 204, 205, 129]. Beispielsweise führt die zeitliche Umkehr eines kubisch phasengeformten Laserpulses zu unterschiedlichen Schwellenfluenzen bei der Bearbeitung dielektrischer Materialien [11]. Bei der Bestrahlung einiger dielektrischer Materialien mit negativ gechirpten fs-Laserpulsen wurde eine bis zu 20% niedrigere Schwellenfluenz zur Materialbearbeitung beobachtet als bei positiv gechirpten Laserpulsen [205]. Dieses Ergebnis kann jedoch nicht bestätigt werden [206]. In Kombination mit iterativen, rückgekoppelten Optimierungsverfahren kann die Laserpulsform für ein bestimmtes Bearbeitungsziel oder ein Materialsystem angepasst werden. Auf diese Weise geformte fs-Laserpulse ermöglichen beispielsweise den glatten Abtrag spröder Materialien, welche bei Bestrahlung mit bandbreitebegrenzten fs-Laserpulsen Risse ausbilden würden [152].

Colombier et al. haben die Effizienz der Energieeinkopplung mit phasengeformten fs-Laserpulsen bei der Bestrahlung metallischer Oberflächen untersucht [171]. Bandbreitebegrenzte 180 fs-Laserpulse weisen dabei nicht die effizienteste Kopplung auf

und führen zu einer Emission von flüssigen Tröpfchen und Clustern aus der Oberfläche, die massenspektroskopisch untersucht einen hohen Anteil langsamer neutraler Teilchen aufweisen. Die Optimierung der Laserpulsform anhand der Ausbeute schneller Ionen führt auf ein ähnliches Ergebnis wie ein auf 15 ps gestreckter Laserpuls. Der „lange“ Puls führt zu einer höheren Oberflächentemperatur, einer höheren Ausbeute schneller Ionen und weniger Nanoteilchen in der Ablationswolke.

Auch bei der Bestrahlung von Silizium begünstigen sub-Pikosekunden-Laserpulse schnelles, nicht-thermisches Schmelzen [207], während bei Doppelpulsen mit Pikosekunden-Zeitabständen der zweite Laserpuls effizient an das quasiflüssige Material ankoppelt und zu einer hohen Ionenausbeute und vollständiger Verdampfung des Ablationsgebiets führt [208].

Bei der Bearbeitung dielektrischer Materialien mit fs-Doppelpulsen wurde die Abnahme der Ablationstiefe mit zunehmendem Pulsabstand beobachtet [209]. Die Bearbeitung von Quarzglas mit kubisch phasengeformten Laserpulsen und Energien nahe der Schwellenfluenz für Materialbearbeitung ermöglicht die Erzeugung von Ablationsstrukturen mit kleineren Durchmessern als mit ungeformten Laserpulsen [11]. Bei der Materialbearbeitung von Saphir mit fs-Laserpulsen ist der Einfluss phasengeformter Pulse jedoch gering, da die Relaxationszeit der angeregten Elektronen in Saphir wesentlich länger ist als der typische Dynamikbereich eines Phasenmodulators [210, 167, 211]. Mittels evolutionärer Algorithmen wurde die kohärente Kontrolle des laserinduzierten Durchschlags an Gasen demonstriert, die dabei erzielten Pulsformen sind jedoch schwer zu interpretieren [212].

Auch in der Femtosekunden-laserinduzierten Plasmaspektroskopie wurden mit geformten Laserpulsen erste Erfolge erzielt. LIBS-Untersuchungen an metallischen Proben ergaben, dass bandbreitebegrenzte ultrakurze Laserpulse nicht die optimale Fluoreszenz erzielen. Die Intensität der LIBS-Linien ist mit quadratisch phasengeformten Laserpulsen höher [80, 213, 183]. Die aufgrund der quadratischen Phase auf mehrere Pikosekunden verlängerten fs-Laserpulse haben jedoch eine höhere Effizienz in der LIBS-Analyse als entsprechende Pikosekundenpulse. Möglicherweise ist die hohe Bandbreite der fs-Pulse für die LIBS-Analyse von Vorteil [213]. Der Einfluss sinusförmiger oder binärer Phasenmasken auf das LIBS-Signal ist hingegen gering [213].

Bei ns-LIBS-Untersuchungen wurde vielfach der Einsatz von Doppelpulsen in unterschiedlichen Geometrien demonstriert und dabei eine Signalerhöhung bis auf das 100-fache erreicht [39, 83]. Die Manipulation der Plasmaemissionen mit ns-Doppelpulsen und typischen Pulsabständen von einigen Nano- bis Mikrosekunden erfolgt durch Ausnutzung der zeitlichen Entwicklung der durch den ersten Laserpuls induzierten Druckwelle. Der reduzierte Atmosphärendruck im Inneren der Druckwelle begünstigt die Energieeinkopplung durch den zweiten Laserpuls (s. Abschnitt 2.1.5). Im Vergleich zu Einzelpuls-LIBS führen ns-Doppelpulse zu einem Aufheizen des Plasmas, höherer Elektronendichte und zu einem erhöhten Ablationsvolumen [83]

Doppelpuls-LIBS mit Femtosekundenlaserpulsen adressiert hingegen völlig andere

physikalische Mechanismen auf der Pikosekunden-Zeitskala, die mit ns-Laserpulsen nicht kontrolliert werden können. Die Kontrolle der Plasmaemissionen mit fs-Doppelpulsen erfolgt durch die Wechselwirkung des zweiten Laserpulses mit transienten Phasenübergängen in der frühen Plasmaentwicklung. Der erste Phasenübergang ist die Energietransfernung aus dem optisch angeregten Elektronengas auf die Gitteratome. Weitere Übergänge sind die in Folge einsetzenden Schmelz- und Verdampfungsprozesse.

Bisher gibt es nur wenige Untersuchungen zu Doppelpuls-LIBS mit fs-Laserpulsen. Scaffidi et. al verwenden Kombinationen aus ns- und fs-Laserpulsen [83, 214] mit Pulsabständen im Mikrosekundenbereich. Die Signalerhöhung entsteht wie bei ns-Doppelpuls-LIBS je nach Reihenfolge der Laserpulse durch Wechselwirkung des zweiten Laserpulses mit der Ablationswolke oder durch Absenken des Umgebungsdrucks um das Ablationsgebiet durch einen ersten Vorpuls.

Singha et al. untersuchten LIBS mit fs-Doppelpulsen an Metallen, Halbleitern und Dielektrika [215, 216]. Während das Fluoreszenzsignal bei Einzelpulsbestrahlung mit dem Ablationsvolumen korreliert ist, beobachten die Autoren bei Doppelpulsbestrahlung eine komplexe Abhängigkeit der Signalstärken und Abtragsvolumina von den Energien der Laserpulse sowie dem zeitlichen Abstand zwischen den Pulsen. Das Fluoreszenzsignal kann mit Doppelpulsen mit Pulsabständen um 100 ps optimiert werden. Als Ursache für den beobachteten Signalanstieg mit dem Laserpulsabstand bis etwa 100 ps wird die Wechselwirkung des zweiten Laserpulses mit der in das Material propagierenden Schmelzfront vermutet. Der zweite Laserpuls wird in der Schmelze stärker absorbiert als in dem ungestörten Material. Bei der Bearbeitung von Silizium mit fs-Doppelpulsen wird ein hoher Volumenanteil erstarrter Schmelze im Ablationsgebiet festgestellt.

## 6.2 Aufbau und Durchführung der Doppelpulseexperimente an Saphir

Dieses Experiment basiert auf der in Kapitel 3 beschriebenen Anordnung, die Durchführung entspricht zu großen Teilen der Durchführung der in Kapitel 4 vorgestellten Einzelpulseexperimente an Saphir nach dem Verfahren der „Oberflächen-Zeilen-Scans“. Im Folgenden wird kurz die spezielle Konfiguration der Doppelpulseexperimente beschrieben.

Die fs-Laserpulse werden mit einem 50x/0.5 Mikroskopobjektiv auf die Oberfläche einer Saphirprobe fokussiert (*Edmund Optics, Optical Sapphire Window 43365, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Durchmesser 5,0 mm, Dicke 1,00 mm, Oberflächenrauhigkeit 0,1 μm/Zoll*). Die Probe wird mit einer Geschwindigkeit von 0,3 mm/s senkrecht zur Strahlachse bewegt, während das Lasersystem mit einer Wiederholrate von 125 Hz betrieben wird. In dieser Konfiguration wird jeder Laserschuss auf eine neue ungestörte Probenposition

eingestrahlt.

Die vom Lasersystem emittierten Pulse werden mit dem Mach-Zehnder-Interferometer in Doppelpulse mit Pulsabständen von 0,1 ps bis 1000 ps aufgespalten. Die Energien  $E_1$  und  $E_2$  der Einzelpulse werden mit Gradientenabschwächern in den Interferometerarmen eingestellt. Im Folgenden wird häufig das Energieverhältnis  $E_1/E_2$  zur Angabe der Pulsreihenfolge verwendet:

- Energieverhältnis **1:4** – Der „**schwache**“ **Puls** wird **zuerst** eingestrahlt.  
Energieverhältnis **4:1** – Der „**starke**“ **Puls** wird **zuerst** eingestrahlt.

Jeweils ca. 1700 Laserschüsse gleicher Pulsenegie und mit gleichem Pulsabstand werden auf der Probe in einer Zeile angeordnet. Danach wird ein neuer Pulsabstand eingestellt und eine neue Zeile begonnen. Jeweils 65 Zeilen mit gleichen Pulsennergien bilden ein „Messfeld“ auf der Probe, welches zur späteren Zuordnung für mikroskopische Untersuchungen mit dem Laser mit Datum, Uhrzeit und weiteren Parametern beschriftet wird.

Für jeden Laserschuss wird die aus dem Interaktionsgebiet emittierte Strahlung im Bereich von 220 nm bis 720 nm spektral aufgelöst und mit der ICCD Kamera erfasst. Jedes Einzelschussspektrum wird zum Steuerrechner übertragen und digital gespeichert, die Mittelwertbildung erfolgt später in der Datenauswertung. Die Belichtungszeit der Kamera beträgt 50 ns und beginnt 10 ns bevor der erste Laserpuls auf die Probenoberfläche trifft.

Unmittelbar vor und nach der Strukturierung eines Messfeldes wird die Energie der Laserpulse mit einem kalibrierten Photodioidenmesskopf unter dem Mikroskopobjektiv kontrolliert und aufgezeichnet. Die Energie der einzelnen Laserschüsse wird während des Experiments mit einer kalibrierten Photodiode gemessen und aufgezeichnet. Der gesamte Ablauf zur Erzeugung eines Messfeldes zusammen mit der Aufzeichnung der Messdaten wurde mit der in Anhang D vorgestellten Software automatisiert. Die Messung kann mit dieser Technik in akzeptabler Zeit durchgeführt werden, ohne dass die Strahlposition oder Ausgangsleistung des Lasersystems signifikant driftet. Die Automatisierung gewährleistet die Reproduzierbarkeit und Qualität der Messung.

Das Experiment wurde in fünf Messreihen wiederholt durchgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse wurden dabei stets reproduziert, die Parametersätze optimiert und die Datenqualität kontinuierlich verbessert. Die im Folgenden vorgestellten Daten beziehen sich auf eine Serie von Messfeldern der Energieverhältnisse 1:4 und 4:1 bei den Gesamtenergien 150, 200, 270, 300 und 350 nJ. Die Experimente wurden in Folge unter gleichbleibenden experimentellen Bedingungen durchgeführt, so dass die absoluten Zahlenwerte der als „ICCD Kamerasignal“ bezeichneten Messgröße der spektralen Emissionsintensität untereinander vergleichbar sind. Insbesondere sind die Daten direkt mit den in Kapitel 4 vorgestellten Einzelpulsexperimenten vergleichbar.

Die erzeugten Ablationsstrukturen wurden mit Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie untersucht.

## 6.3 Auswertung der Emissionsspektren

Ausgangspunkt der Datenauswertung ist wie bei den Einzelpulsexperimenten die pro Messfeld aufgezeichnete Datei mit den gemessenen Pulsenenergien und Emissionsspektren, welche hier als zusätzlichen Parameter den über das Interferometer vorgegebenen zeitlichen Abstand der beiden Laserpulse enthält. Aus jeder Messzeile werden die ersten 500 Laserschüsse verworfen, um eventuelle thermische Einschwingprozesse des optischen Verstärkermediums zu Beginn der programmierten Burst-Sequenz zu eliminieren. Des Weiteren werden Laserschüsse verworfen, deren gemessene Gesamtenergie um mehr als 10% vom Sollwert abweicht. Die ersten eintausend der pro Zeile verbleibenden Spektren werden gemittelt und der Rest verworfen. Das Ergebnis ist eine Messreihe mit jeweils einem gemittelten Spektrum pro Pulsabstand.

Aus den Spektren werden die interessierenden Spektralbereiche, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, in einzelne Datenkanäle extrahiert und vom Hintergrund bereinigt.

Zusätzlich zu den bereits bei den Einzelpulsexperimenten beobachteten LIBS-Linien des Aluminiums treten bei Doppelpuls-Anregung weitere spektrale Merkmale auf, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

### 6.3.1 Plasmaemissionen bei Doppelpuls-Anregung von Saphir

Die Emissionsspektren von Saphir bei der Anregung mit fs-Doppelpulsen weisen sehr unterschiedliche Merkmale auf, abhängig von zeitlichem Abstand und Energie der beiden Laserpulse (vgl. Abb. 6.1). Bei Pulsabständen von weniger als 10 ps oder mehr als 400 ps zeigen die Spektren mit den Linien des einfach ionisierten Aluminiums um 309 nm und um 395 nm die typischen LIBS-Emissionen von Saphir. Diese werden wie bei den Einzelpulsexperimenten als die Kanäle „LIBS UV“ und „LIBS VIS“ bezeichnet.

Bezeichnung	$\lambda/\text{nm}$	Bereiche/nm	Übergang	Referenz	Literatur
LIBS UV	309	S: 304-318	Al I 3d→3p	308,215 nm	[32]
		H: 290-300; 325-339	Al I 3d→3p	309,271 nm	[32, 4, 178]
			Al I 3d→3p	309,284 nm	[32]
SHG	$387 \pm 4$	S: 385-390	SHG		[217, 218]
		H: 368-381; 415-439			
LIBS VIS	395	S: 394-400	Al I 4s→3p	394,401 nm	[32]
		H: 368-381; 415-439	Al I 4s→3p	396,152 nm	[32, 178]
IR	>700	S: 650-720	Plasmaspiegel		[61]

Tabelle 6.1: Spektrale Merkmale der gemessenen transienten Plasmaspektren an Saphir. S und H sind die verwendeten Spektralbereiche für Signal- und Hintergrundfenster zur Ermittlung der Signalstärke bei der Auswertung der gemessenen Spektren.

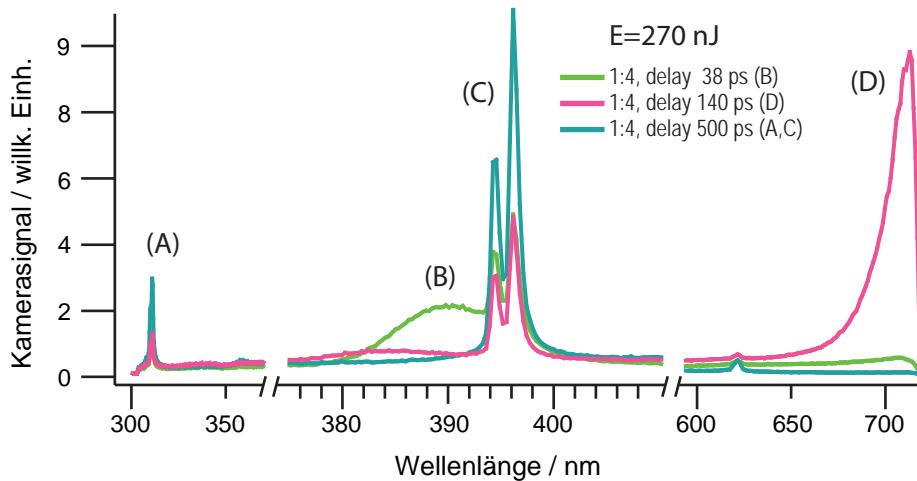


Abbildung 6.1: LIBS Doppelpulsspektren an Saphir bei verschiedenen Pulsabständen, gemessen mit einem 400 L/mm Gitter, Detailausschnitt mit 1200 L/mm.

Bei der Anregung mit 1:4 Doppelpulsen mit Pulsabständen von 20 ps bis 200 ps und einer Laserpulsenergie des ersten Pulses oberhalb der Schwelle für Materialbearbeitung ( $E_1 > E_{th} = 41$  nJ) weisen die Spektren zusätzlich eine breitbandige Emission zwischen 380 nm und 400 nm auf (Merkmal *B* in Abb. 6.1). Die maximale Emission erfolgt bei 387 nm und dem Pulsabstand  $38 \pm 5$  ps. Das Spektrum ist dem frequenzverdoppelten Spektrum des Anregungslasers ähnlich und weist eine geringe Blauverschiebung auf (Abb. 6.2 links). Ursache für diese Emission könnte die plasmainduzierte Erzeugung der zweiten harmonischen Oberschwingung des Anregungslasers bei der Wechselwirkung des zweiten Laserpulses mit dem durch den ersten Puls erzeugten Plasma sein (*plasma induced second harmonic generation, SHG* [217, 218]). Eventuell könnte die Frequenzverdopplung auch an einer dünnen transienten Schmelzschicht an der Substratoberfläche erfolgen. Dieser Kanal wird hier als „SHG“ bezeichnet und hat für die LIBS-Analyse keine weitere Bedeutung.

Da das breitbandige SHG-Signal die LIBS-Linien um 396 nm überlagert und durch die Auswertungssoftware nicht vollständig getrennt werden kann, zeigen die transienten Emissionsspektren (z.B. Abb. 6.3) ein Übersprechen des SHG auf den LIBS-VIS-Kanal. Daher wird die Diskussion der LIBS-Emissionen anhand der schwächeren LIBS-UV-Linien durchgeführt, die einen identischen vom Pulsabstand abhängigen Verlauf zeigen wie die Linien um 396 nm.

Ebenfalls beim Intensitätsverhältnis 1:4, aber bei größeren Pulsabständen um 200 ps weisen die gemessenen Spektren einen sehr starken Signalanteil im infraroten Spektralbereich auf (Merkmal *D* in Abb. 6.1). Mit einem OD-5 Abschwächer im Spektrometer kann auch der Wellenlängenbereich bis 950 nm aufgenommen werden, ohne die Kamera zu beschädigen. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Spektrum des Femtosekundenlasers (Abb. 6.2 rechts), dessen Ausläufer in das gezeigte

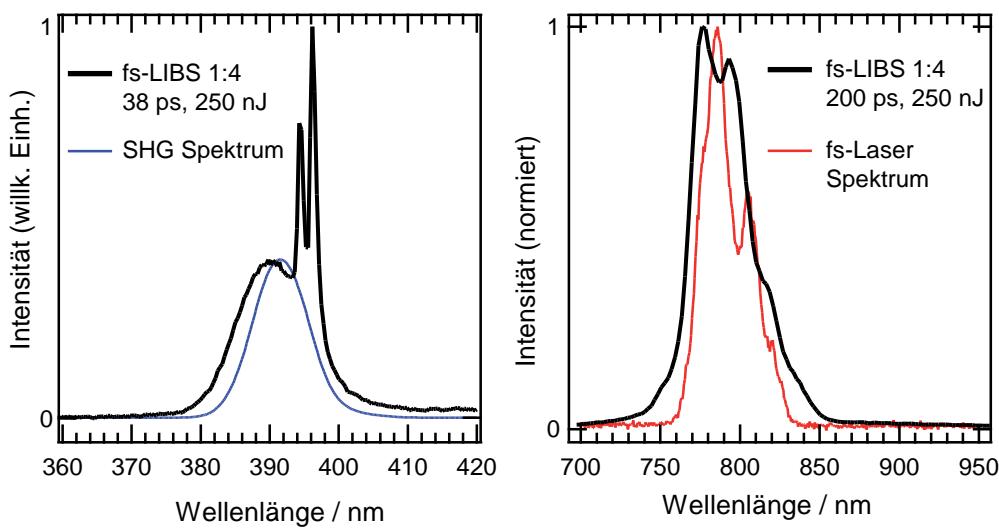


Abbildung 6.2: Vergleich der fs-LIBS-Spektren an Saphir, Energieverhältnis 1:4, Laserpulsenergie 250 nJ mit Spektren des Anregungslasers. Links: fs-LIBS bei einem Pulsabstand von 38 ps zusammen mit einem berechneten SHG-Spektrum. Rechts: fs-LIBS bei einem Pulsabstand von 200 ps, gemessen mit einem Neutralglasfilter (OD 5) und Laserspektrum im Wechselwirkungsgebiet (vgl. Abb. 3.2).

Spektrum bis unter 650 nm hineinreichen. Ursache für dieses Signal ist die Streuung der Laserstrahlung des zweiten Pulses an dem expandierenden Plasma, welches vom ersten Laserpuls an der Materialoberfläche erzeugt wurde. Dieser Effekt lässt sich auch im Experiment deutlich mit bloßem Auge beobachten: Das Plasma an der Probenoberfläche leuchtet bei diesen Pulsabständen kräftig rot auf, während es ansonsten nur schwach bläulich leuchtet. Bei Pulsabständen größer 200 ps fällt das Signal stark ab und ist ab 300 ps nicht mehr zu sehen. Für die LIBS-Analyse ist diese Streuung ohne Bedeutung.

### 6.3.2 Ergebnisse der fs-DP-LIBS-Experimente an Saphir

Sowohl bei Doppelpulsen mit dem Energieverhältnis 1:4 wie auch bei 4:1 ist das am Detektor gemessene LIBS-Signal bei bestimmten Pulsabständen deutlich stärker als bei Einzelpulsanregung mit der gleichen Gesamtenergie  $E_g = E_1 + E_2$ . In den Abbildungen 6.4 und 6.6 ist die Signalstärke des LIBS-UV-Kanals über dem zeitlichen Abstand der Laserpulse aufgetragen. Während bei Pulsabständen bis ca. 10 ps das Signal sowohl für 1:4 wie auch 4:1 konstant und ähnlich der Signalstärke vergleichbarer Einzelpulseexperimente verläuft, unterscheidet sich der weitere Verlauf deutlich zwischen den beiden Energieverhältnissen.

Bei der Anregung mit Doppelpulsen mit dem Energieverhältnis 1:4 nimmt das LIBS-Signal nach 10 ps Pulsabstand zunächst um etwa 30% ab. Ist die Energie des ersten Pulses kleiner als die notwendige Schwelle für Materialabtrag ( $E_1 < E_{th}$ ), so erfolgt

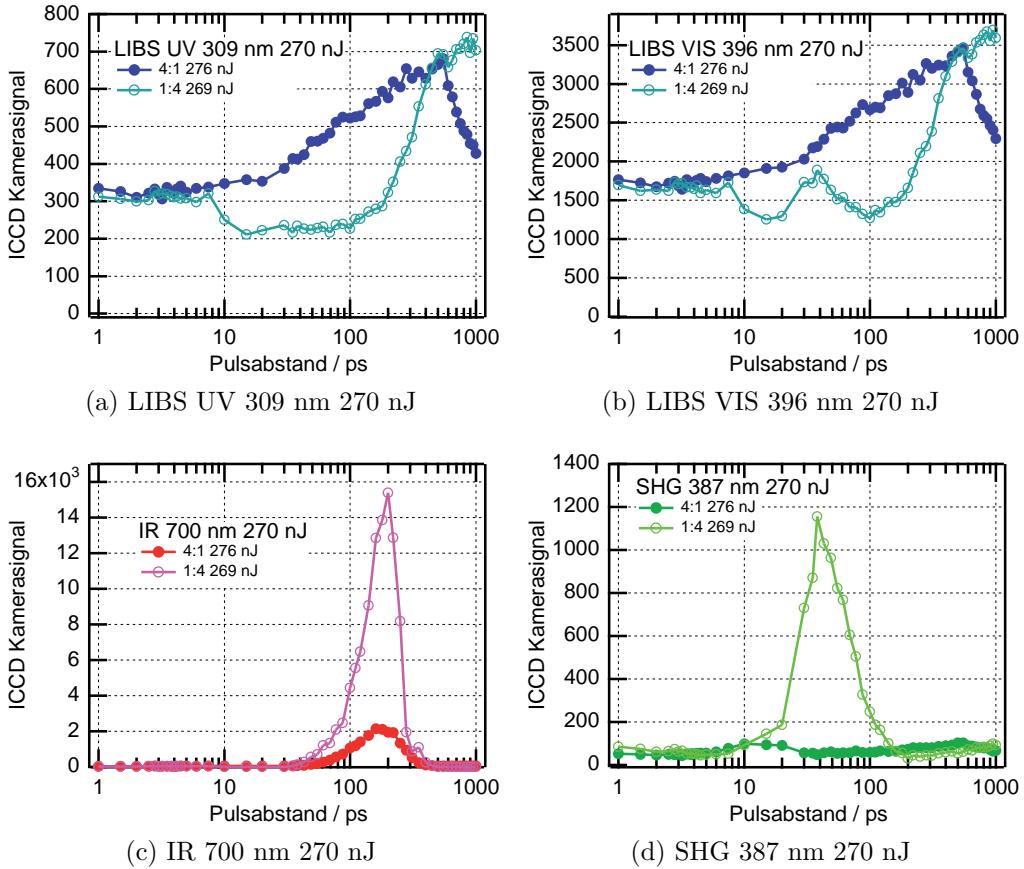


Abbildung 6.3: Transiente Emissionsspektren an Saphir. Die Kurven zeigen die Signalstärke der Kanäle LIBS UV, LIBS VIS, SHG und IR in Abhängigkeit des zeitlichen Abstands der zwei eingestrahlten Femtosekundenlaserpulse für die Intensitätsverhältnisse 1:4 und 4:1. Die Gesamtenergie der Doppelpulse betrug 270 nJ.

innerhalb des betrachteten Intervalls bis zu 1000 ps Pulsabstand kein Anstieg des LIBS-Signals, obwohl die Energie des zweiten Laserpulses in dieser Konfiguration mehr als die zweifache Energie der Ablationsschwelle beträgt und ein vergleichbarer Einzelpuls ein leuchtendes Plasma erzeugen würde. Bei höheren Energien erfolgt bei Pulsabständen zwischen 100 ps und 1000 ps ein Anstieg des LIBS-Signals. Typischerweise übersteigt das LIBS-Signal ab einem Pulsabstand von ca. 300 ps die Signalstärke vergleichbarer Einzelpulse. Der stärkste Anstieg erfolgt bei einer Gesamtenergie um 270 nJ. Hier beträgt das LIBS-Signal bei Pulsabständen zwischen 800 ps und 950 ps das 2,1-fache der Signalstärke bei vergleichbarer Einzelpulsanregung.

Erfolgt die Plasmaerzeugung mit Doppelpulsen mit einem Energieverhältnis von 4:1, so steigt das LIBS-Signal mit zunehmendem Pulsabstand von 10 ps bis zu einem Maximalwert an und fällt danach wieder auf die Signalstärke der Einzelpulse zurück. Der optimale Pulsabstand für das maximale LIBS-Signal steigt von 200 ps bei 150 nJ

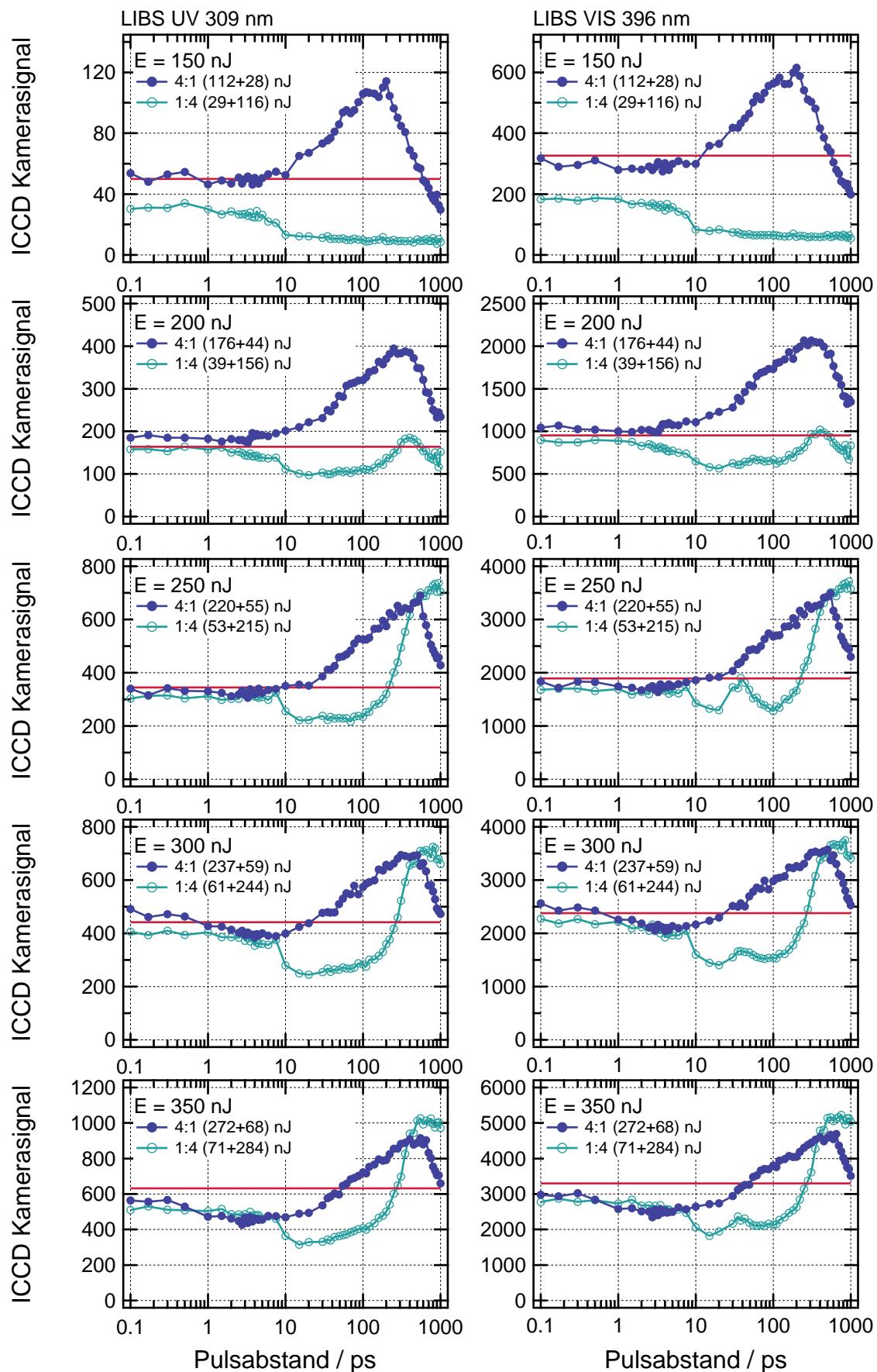


Abbildung 6.4: Transiente LIBS-Emissionen an Saphir

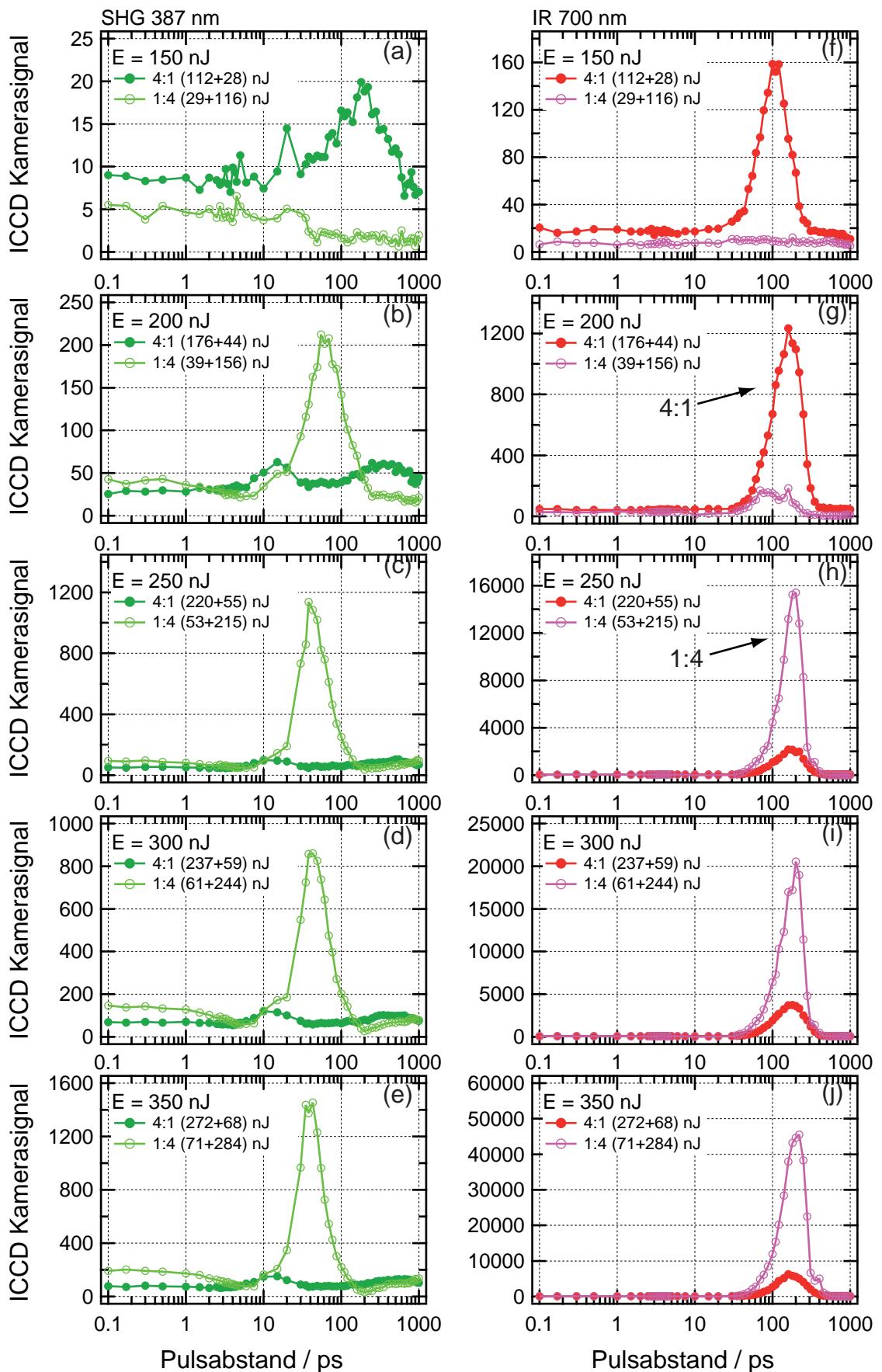


Abbildung 6.5: Transiente LIBS-Emissionen an Saphir

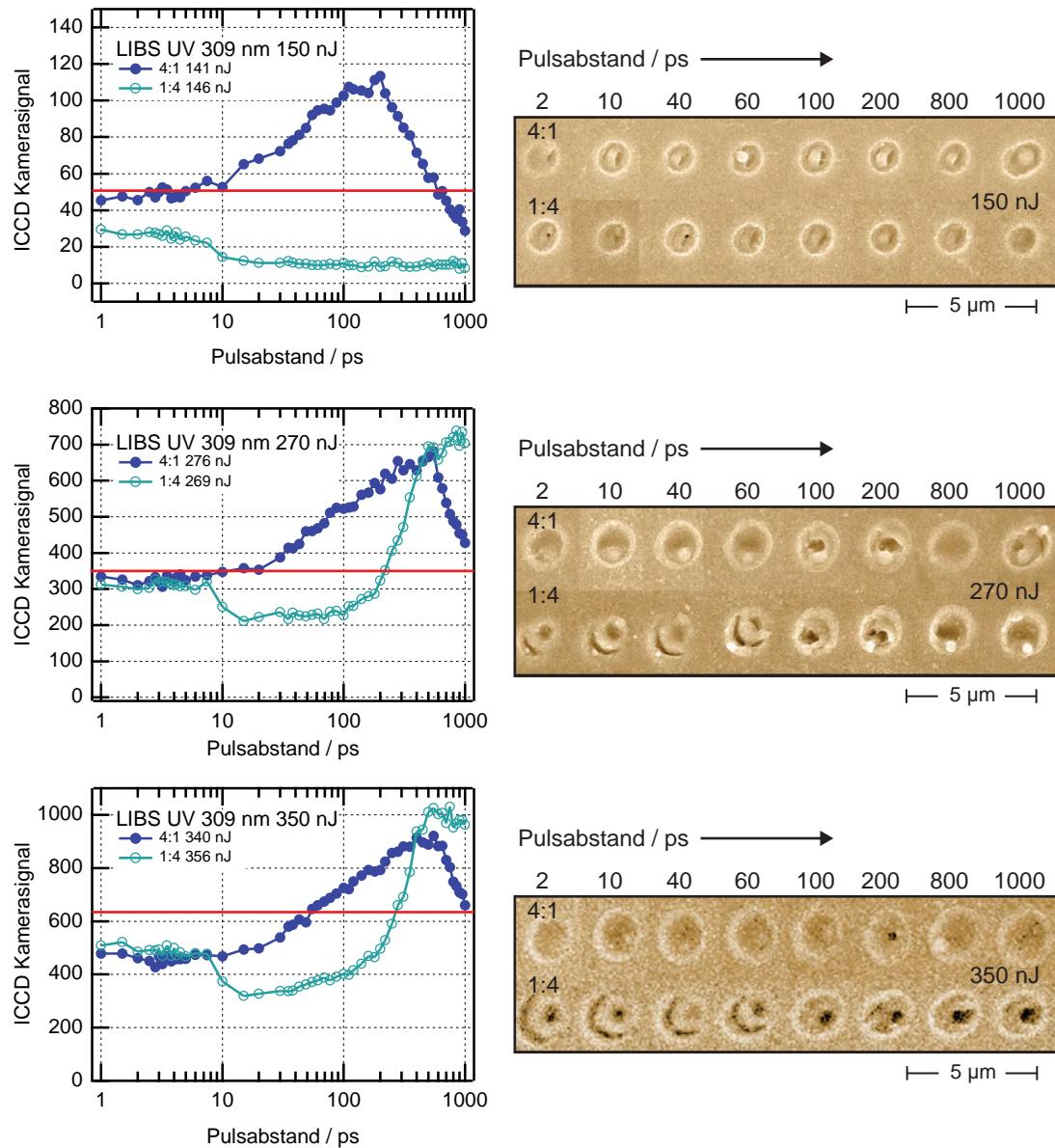


Abbildung 6.6: Doppelpuls-LIBS-Transienten an Saphir und elektronenmikroskopische Aufnahmen der entstandenen Lochstrukturen für drei Laserpulsenergien bei den Intensitätsverhältnissen 1:4 (schwacher Puls erreicht die Probe zuerst) und 4:1 (starker Puls zuerst) für Pulsabstände von 1 ps bis 1000 ps. Die horizontale Linie zeigt jeweils zum Vergleich die LIBS-Signalstärke bei Einzelpulsanregung mit der gleichen Gesamtenergie.

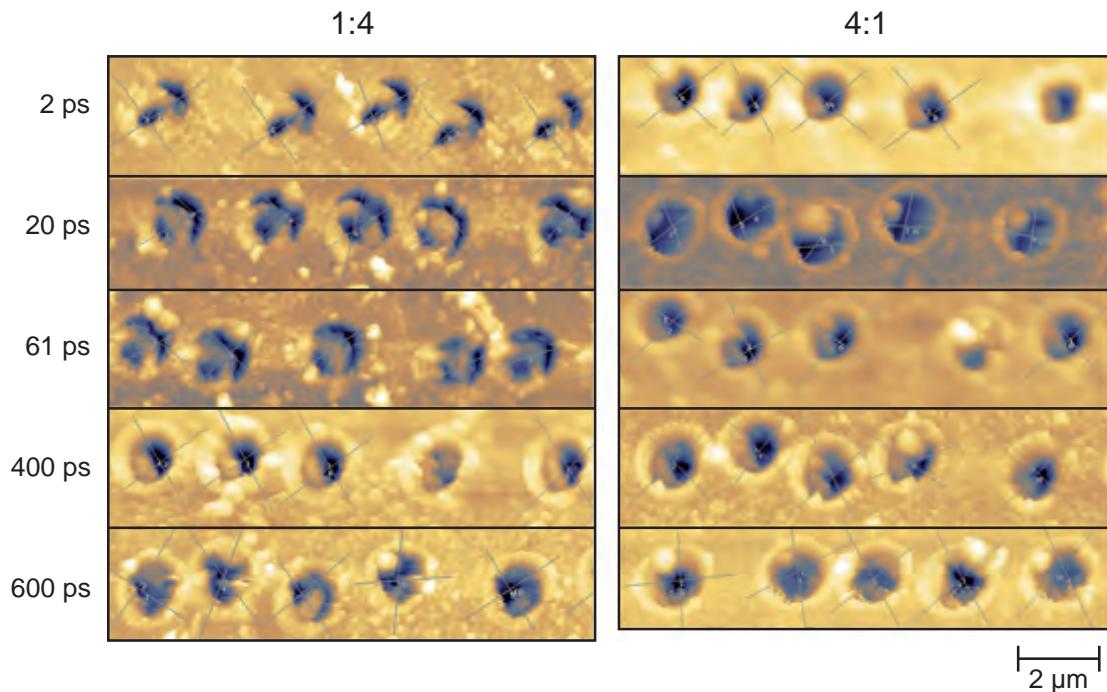
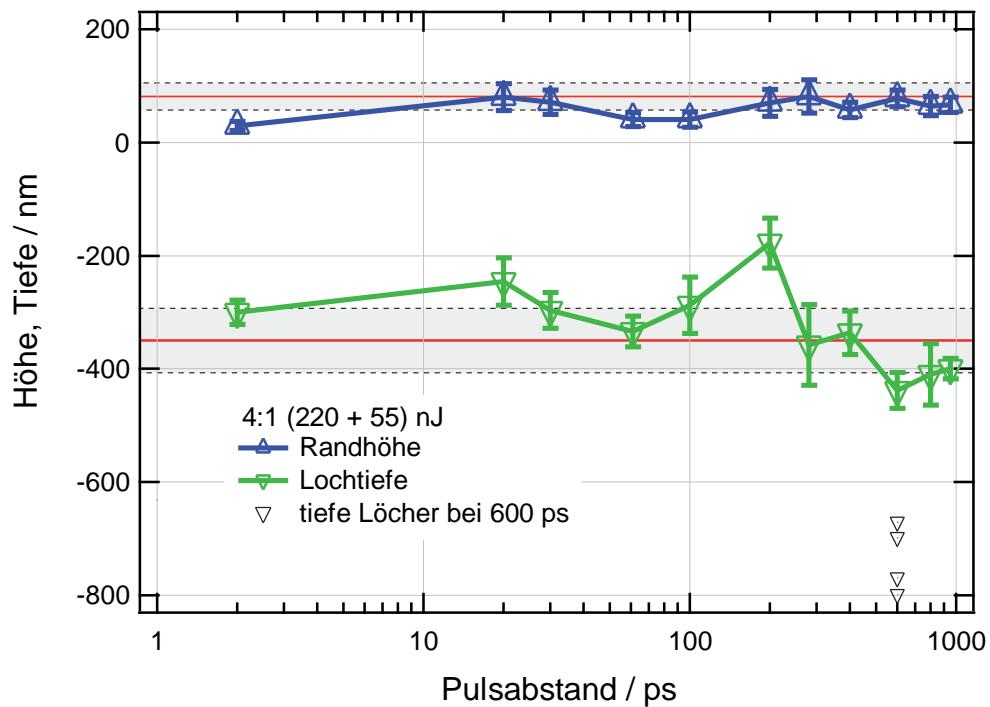


Abbildung 6.7: Zusammenstellung von 10 AFM-Aufnahmen der Ablationskrater in Saphir bei Bestrahlung mit fs-Doppelpulsen der Energie 270 nJ im Energieverhältnis 1:4 (links) und 4:1 (rechts) als Funktion der Pulsabstände. Die Lochtiefe ist in Falschfarben kodiert, dunkle Bereiche sind tiefer im Substrat. Die Farbkodierung ist für jede Aufnahme individuell skaliert, zum Vergleich der absoluten Lochtiefen siehe Abb. 6.8.

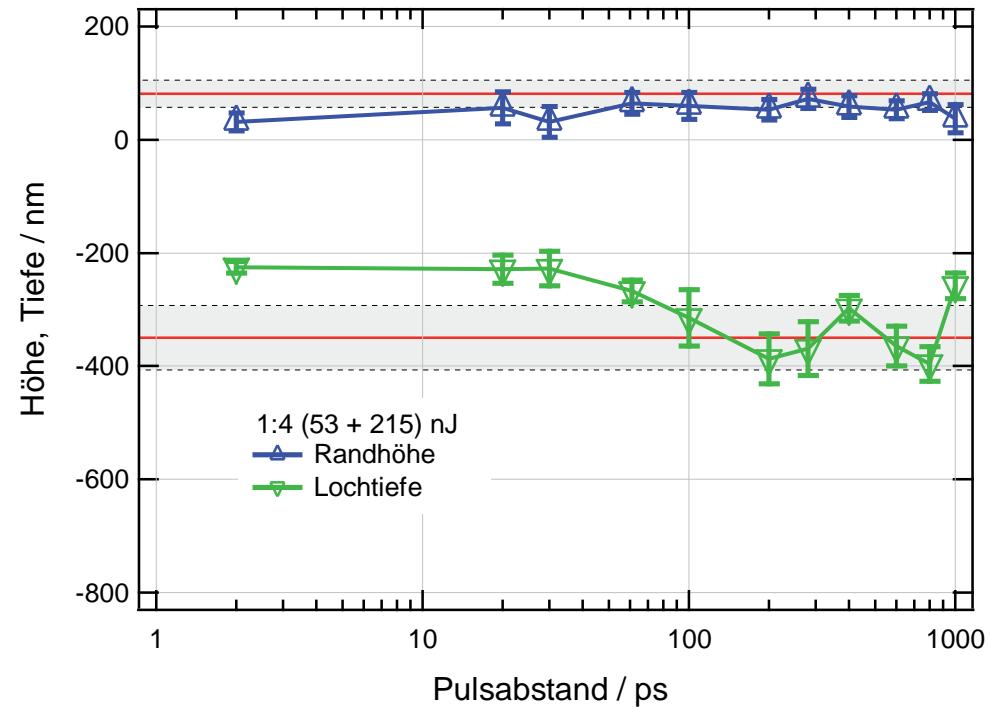
Gesamtenergie auf 650 ps bei 350 nJ Gesamtenergie. Das im Vergleich zur Einzelpulsanregung stärkste LIBS-Signal wird bei 220 nJ Gesamtenergie erreicht und beträgt das 2,4-fache der Einzelpuls-Signalstärke.

## 6.4 Analyse der Ablationsstrukturen

Die Saphirprobe mit den entstandenen Messfeldern wurde nach der Bearbeitung mit Elektronenmikroskopie untersucht (Hitachi S-4000). Zur Verbesserung der Leitfähigkeit wurden die Proben zuvor mit wenigen Nanometern Platin besputtert. In der Abbildung 6.6 sind neben den Transienten die elektronenmikroskopischen Bilder einzelner Ablationsstrukturen der jeweiligen Energie und Pulsverhältnisse für ausgewählte Pulsabstände dargestellt. Die äußereren Durchmesser der Strukturen weisen eine vergleichbare Energieabhängigkeit auf, wie sie bei der Einzelpulsablation beobachtet wurde. Auffällig ist neben den äußeren Abmessungen des Ablationskraters die innere Substruktur, welche in den Aufnahmen als zentraler dunkler Fleck erscheint und bei den verschiedenen Parametern unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Diese inneren Strukturen treten vorwiegend bei 1:4 Anregung auf, während die Ablationskrater



(a) Kraterrandhöhe und Lochtiefe bei der Doppelpuls-Ablation von Saphir mit Energieverhältnis **4:1** und einer Gesamtenergie von ca. 270 nJ



(b) Kraterrandhöhe und Lochtiefe bei der Doppelpuls-Ablation von Saphir mit Energieverhältnis **1:4** und einer Gesamtenergie von ca. 270 nJ

Abbildung 6.8: Ergebnisse der AFM-Analyse. Grau hinterlegt: Ergebnisse der Einzelpulsablation bei 250 nJ Gesamtenergie.

beim Energieverhältnis 4:1 flacher und „scheibchenförmiger“ erscheinen.

Eine Auswahl von Ablationsstrukturen der gleichen Probe wurde mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht. Die Bestimmung der geometrischen Parameter Lochtiefe  $T$ , Kraterrandhöhe  $H$ , äußerer Lochdurchmesser  $D_a$ , innerer Lochdurchmesser  $D_i$  und FWHM-Durchmesser  $D_{fwhm}$  erfolgten analog zu den ab Seite 55f beschriebenen Analysen bei der Einzelpulsablation von Saphir. Aufgenommen wurden jeweils fünf bis sieben unter gleichen Parametern erzeugte Ablationsstrukturen bei 11 Pulsabständen zwischen 2 ps und 1000 ps, den Energieverhältnissen 1:4 und 4:1 bei konstanter Laserpulsenergie von ca. 270 nJ. Jeder Ablationskrater wurde in zwei Richtungen vermessen.

Die Datenpunkte in den Abbildungen 6.8 und 6.9 stellen die gemittelten Größen dieser jeweils 10 AFM-Profile dar, die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung der Einzelmessung. Die horizontalen Linien zeigen zum Vergleich die für Einzelpulsanregung mit gleicher Gesamtenergie ermittelten Messgrößen aus Kapitel 4. Die AFM-Aufnahmen bestätigen die im Elektronenmikroskop sichtbaren Merkmale und erlauben zusätzlich die Abschätzung der Lochtiefe.

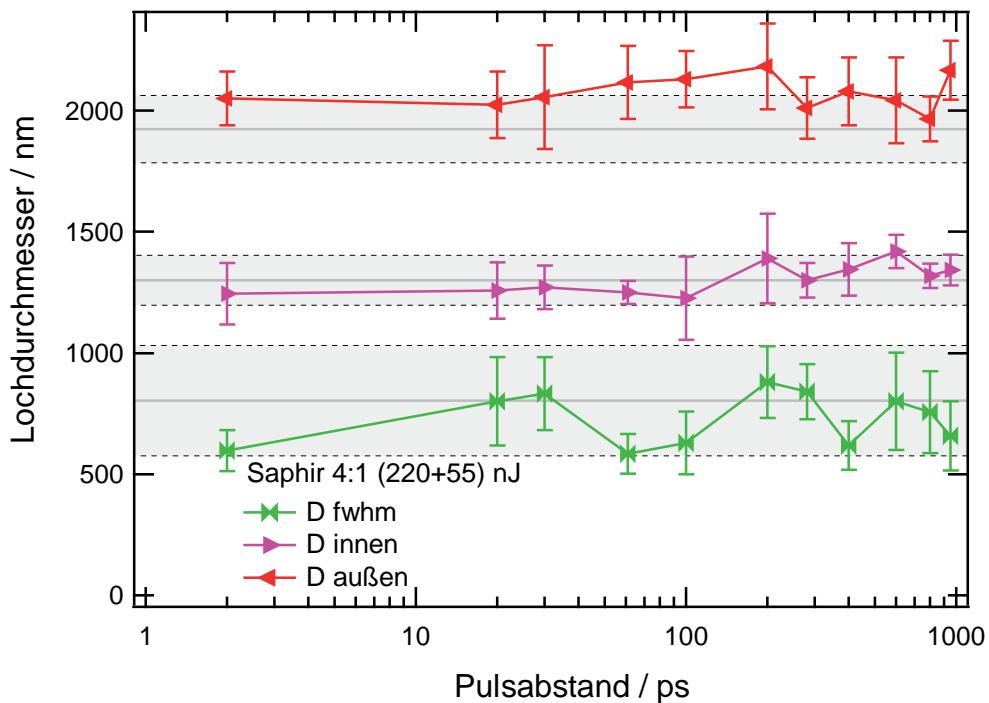
Durch numerische Integration der AFM-Profile unter Annahme einer Zylindersymmetrie kann das Ablationsvolumen unterhalb des Substrats sowie das Volumen des Kraterrands über dem Substrat abgeschätzt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.10 dargestellt.

### 6.4.1 Ablationsstrukturen bei 4:1 Doppelpulsanregung

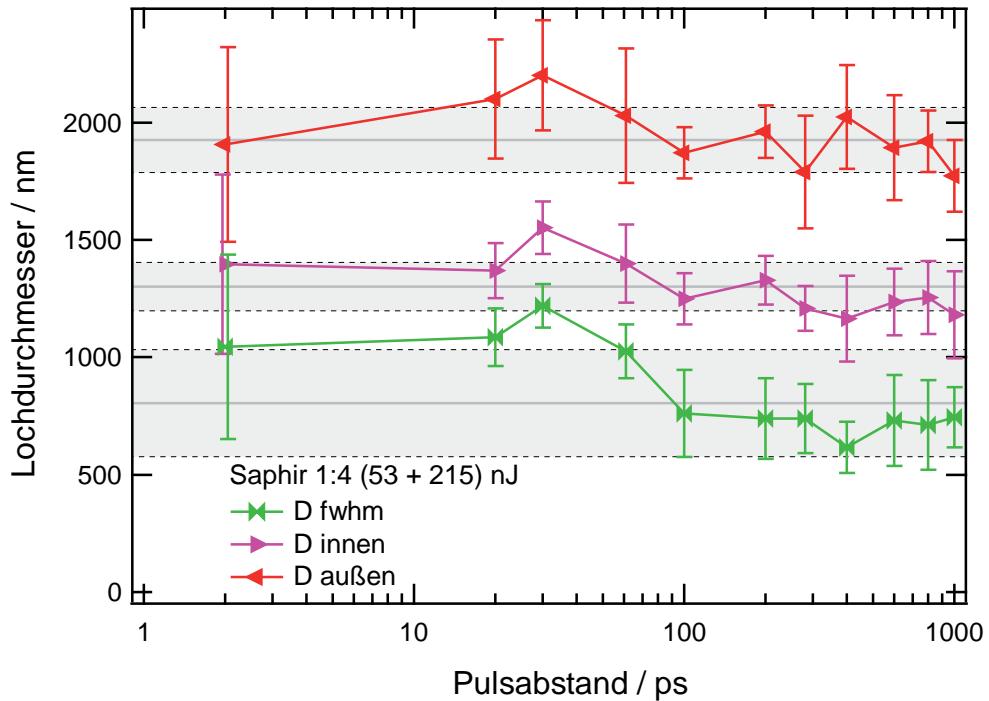
Bei der Bestrahlung der Saphirprobe mit doppelten fs-Laserpulsen im Energieverhältnis 4:1 entstehen in der Substratoberfläche kraterförmige Ablationsstrukturen. Die Strukturen sind den bei der Ablation mit Einzelpulsen beobachteten Ablationskratern sehr ähnlich und weisen einen geringen Einfluss des zeitlichen Abstands der beiden Laserpulse auf. Der äußere Durchmesser ist etwas größer als bei der Einzelpulsablation.

Auffällig sind vereinzelt auftretende abweichende Kraterstrukturen mit einer zentralen Vertiefung. Mit dem AFM wurden Lochtiefen bis zu 800 nm unter der Substratoberfläche gemessen. Da diese Strukturen einen FWHM-Durchmesser von ca. 600 nm aufweisen, kann die Spitze des AFM möglicherweise nicht tiefer eindringen. Die Strukturen könnten daher im Zentrum noch tiefer in das Substrat hineinreichen.

Diese tiefen inneren Strukturen entsprechen den im Elektronenmikroskop sichtbaren dunklen Flecken in der Lochmitte (Abb. 6.6). Großflächige elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen eine Veränderung der Häufigkeit des Auftretens der tiefen Strukturen in Abhängigkeit von Pulsabstand und Laserpulsenergie. Bei einer Gesamtenergie

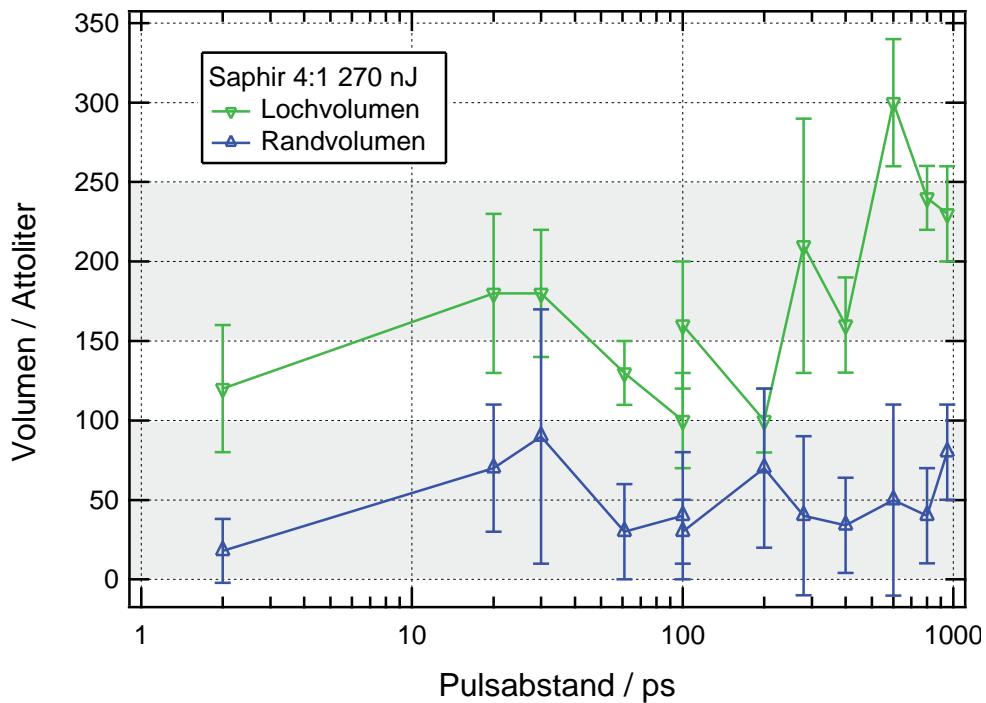


(a) Äußerer, innerer und FWHM-Durchmesser der Ablationsstrukturen in Saphir bei Einstrahlung von fs-Doppelpulsen mit Energieverhältnis **4:1** und einer Gesamtenergie von ca. 270 nJ

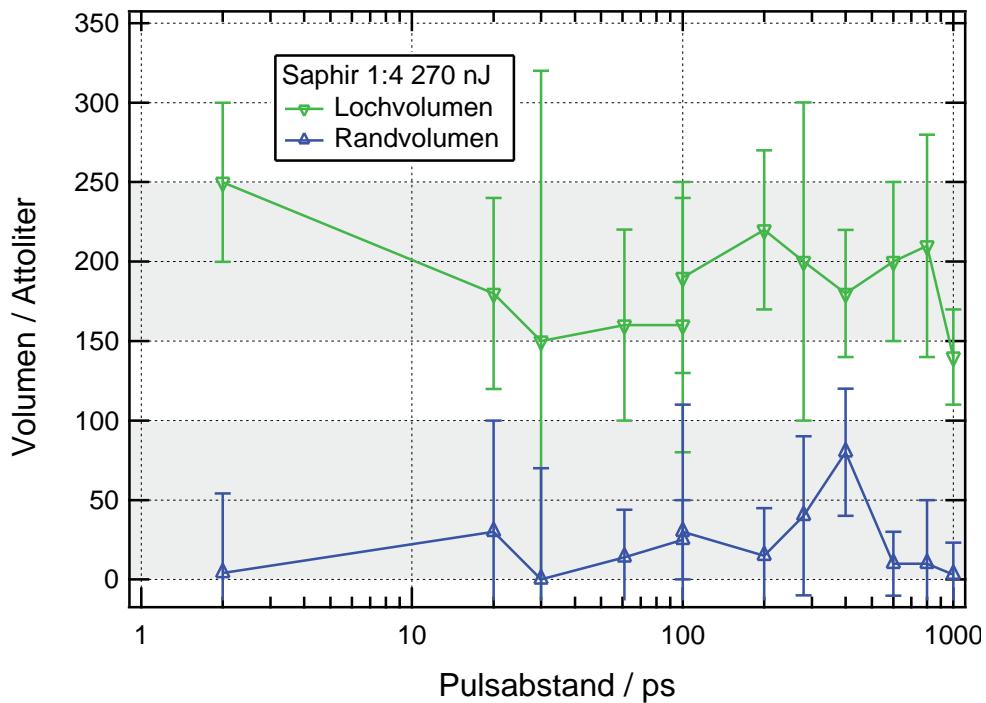


(b) Äußerer, innerer und FWHM-Durchmesser der Ablationsstrukturen in Saphir bei Einstrahlung von fs-Doppelpulsen mit Energieverhältnis **1:4** und einer Gesamtenergie von ca. 270 nJ

Abbildung 6.9: Ergebnisse der AFM-Analyse. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Einzelmessung aus der Auswertung von jeweils 8 AFM-Profilen dar. Grau hinterlegt: Ergebnisse der Einzelpulsablation bei 250 nJ Gesamtenergie.



(a) Volumen der Ablationskrater in Saphir bei Einstrahlung von fs-Doppelpulsen, Energieverhältnis **4:1** und Gesamtenergie 270 nJ



(b) Volumen der Ablationskrater in Saphir bei Einstrahlung von fs-Doppelpulsen, Energieverhältnis **1:4** und Gesamtenergie 270 nJ

Abbildung 6.10: Ergebnisse der AFM-Analyse: Volumen der Ablationskrater und Schmelzränder, berechnet durch Integration der einzelnen Lochprofile unter Annahme einer Zylindersymmetrie. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Einzelmessung aus der Auswertung von jeweils 8 AFM-Profilen dar. Grau hinterlegt: Volumina der Einzelpulsablation bei 250 nJ Gesamtenergie (vgl. Abb. 4.8).

von 150 nJ (zweiter Puls unterhalb der Schwelle für Materialbearbeitung) treten sie nicht auf und bei 350 nJ Gesamtenergie nur sehr selten. Hier überwiegt der flache Abtrag. Bei 270 nJ und Pulsabständen unter 100 ps ist die relative Häufigkeit kleiner als 10% und steigt im Bereich zwischen 100 ps und 200 ps an. Bei 200 ps bis 600 ps Pulsabstand treten die tiefen Strukturen mit einer relativen Häufigkeit von 50% bis 80% auf, bei größeren Pulsabständen wieder seltener.

Das Ablationsvolumen entspricht mit ca. 200 al den Beobachtungen bei der Einzelpulsablation. Um 600 ps Pulsabstand ist das Ablationsvolumen aufgrund der vereinzelten tiefen Löcher größer.

#### 6.4.2 Ablationsstrukturen bei 1:4 Doppelpulsanregung

Die Ablationsstrukturen bei der Bearbeitung der Saphirprobe mit Doppelpulsen des Energieverhältnisses 1:4 unterscheiden sich von den bei Einzelpulsen und den meisten beim Energieverhältnis 4:1 erzeugten Kraterstrukturen. Während die Ablationsstrukturen bei der Anregung mit 150 nJ Pulsen flach und scheibchenförmig erscheinen, ist bei den Energien 270 nJ und 350 nJ die zentrale Vertiefung, wie sie auch bei 4:1 Bestrahlung vereinzelt beobachtet wurde, stets vorhanden, jedoch nicht tiefer als bei der Einzelpulsablation. Je nach Abstand der beiden Laserpulse können bei diesen Energien zwei Bereiche unterschieden werden:

Bei Pulsabständen von bis zu 60 ps treten komplexe asymmetrische Ablationsstrukturen auf, welche auf einer Seite eine weitere sichelförmige Vertiefung aufweisen. Im AFM wurde sowohl für den Hauptkrater wie für die Sichel mit mindestens 230 nm eine ähnliche Tiefe gemessen, während die Krater bei Einzelpulsablation typischerweise ca. 350 nm tief sind. Diese Doppelstruktur erscheint in den AFM- und REM-Aufnahmen bei 2 ps bis 40 ps besonders ausgeprägt und scheint zunehmend aus der Oberfläche herauszutreten (Abb. 6.7). Die maximale Höhe der Strukturen liegt mit 30 nm bis 60 nm unterhalb der Randhöhe von 80 nm bei Einzelpulsablation.

Ab einem Pulsabstand von ca. 80 ps zeigen die AFM- und REM-Aufnahmen nur noch jeweils einen einzelnen runden Ablationskrater mit einem zentralen Loch. Randhöhe, Lochtiefe, Innendurchmesser und Ablationsvolumen sind vergleichbar mit den Ergebnissen der Einzelpulsablation (Tab. 6.2).

### 6.5 Modell: fs-DP-LIBS

Zum Verständnis des Zusammenwirkens der beiden Laserpulse auf das Materialsystem hilft die Betrachtung, in welchem Zustand sich das Materialsystem und die durch den ersten Puls induzierten dynamischen Prozesse zu dem Zeitpunkt befinden, wenn

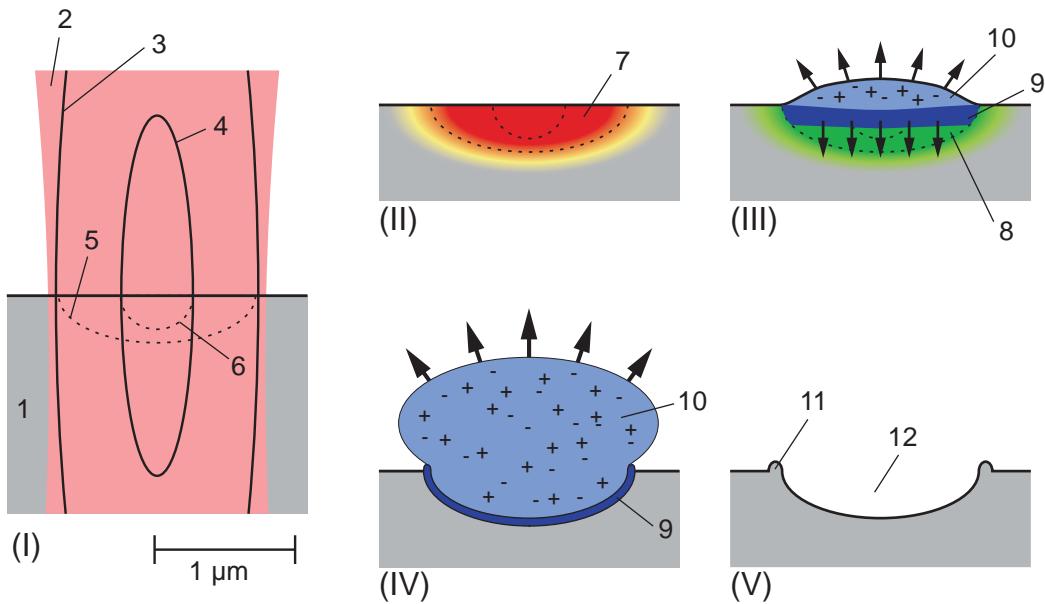


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung des Ablationsprozesses zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung. Bild (I)  $t = 0$  ps, (II) ca. 1 ps nach dem Laserpuls, (III) 50 ps, (IV) 500 ps, (V)  $t = \infty$ . Legende: 1 Substrat, 2 Strahlprofil ( $1/e^2$ ) der fokussierten Laserstrahlung, 3/4 Isointensitätslinien  $I = I_{th}$  für einzelne Laserpulse mit  $E = 200$  nJ bzw. 50 nJ, 5/6 spätere Ablationskrater für die Ablation mit  $E = 200$  nJ bzw. 50 nJ, 7 Elektron-Loch-Plasma (rot:  $n_e > n_{crit}$ , orange:  $n_e \approx n_{crit}$ , gelb:  $n_e < n_{crit}$ ), 8 überhitzter Festkörper, 9 flüssige Schmelzsicht, 10 freies Plasma, 11 Schmelzrand, 12 Ablationskrater.

der zweite Laserpuls eingestrahlt wird. In Abb. 6.11 ist der Ablationsprozess schematisch zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung durch einen einzelnen fs-Laserpuls dargestellt.

Die Größe des Ablationskraters ist abhängig von der Intensität der fokussierten Laserstrahlung. Nur dort, wo die lokale Intensität hoch genug ist, um die notwendige Anzahldichte  $n_e$  quasifreier Elektronen zu erzeugen, kann später Materialabtrag erfolgen. Der laterale Durchmesser dieses Gebiets an der Substratoberfläche ist gegeben durch den Isointensitätsellipsoiden  $I(r, 0) = I_{th}$ . In Abb. 6.11-(I) sind diese Ellipsoide zusammen mit den typischen Ablationsprofilen exemplarisch für die Laserenergien 50 nJ und 200 nJ im Verhältnis zum  $1/e^2$  Strahldurchmesser der fokussierten Laserstrahlung eingezeichnet (vgl. Kapitel 2.3 und 4.2.3). Diese Energien entsprechen dem jeweils ersten Laserpulse bei der hier untersuchten 1:4 und 4:1 Doppelpulsanregung mit der Gesamtenergie von 250 nJ.

Die Teilbilder in Abb. 6.11 skizzieren die unterschiedlichen Zustände des Materialsystems zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Laseranregung. Die zeitliche Abfolge der Ablationsprozesse, welche in Kapitel 4.1 vorgestellt wurden, wird im Folgenden kurz zusammengefasst und die Auswirkung eines zeitversetzten zweiten Laserpulses auf die Ablationsstrukturen und Plasmaemissionen am Beispiel der 4:1 und 1:4 Doppelpulsanregung beschrieben.

### 6.5.1 Ablationsprozess und Plasmaemission bei 4:1 Bestrahlung

Der erste fs-Laserpuls erzeugt durch nichtlineare Absorption innerhalb der Laserpulsdauer Elektron-Loch-Paare im Laserfokus (Kapitel 4.1). Zunächst werden durch Multiphotonenionisation Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband „ionisiert“. Die Elektronen absorbieren im Leitungsband weitere Laserstrahlung. Durch Stoßionisation wird die Anzahldichte freier Elektronen lawinenartig vervielfacht. Die gesamte absorbierte Energie, welche später für die Ablation zur Verfügung steht, befindet sich am Ende des fs-Laserpulses im Elektron-Loch-Plasma (Abb. 6.11-II).

Innerhalb der ersten Pikosekunden nach der Bestrahlung findet durch Elektron-Phonon-Kopplung ein Phasenübergang statt, die Elektronenenergie wird auf die Rumpfatome des Kristallgitters übertragen. Wird ein zweiter Laserpuls geringerer Intensität eingestrahlt, während im Anregungsvolumen noch genügend Elektronen im Leitungsband oder dicht unterhalb der Bandkante vorhanden sind, so kann die Elektronendichte  $n_e$  durch normale lineare Absorption weiter erhöht werden, ähnlich wie bei der Bestrahlung mit einem einzelnen fs-Laserpuls der gleichen Gesamtenergie. Die Überwindung der Bandlücke durch Multiphotonenionisation ist für den zweiten Puls nicht notwendig. Bei der Bestrahlung mit fs-Doppelpulsen mit zeitlichen Abständen bis ca. 10 ps, bevor das Material zu schmelzen beginnt, ist kein signifikanter Unterschied der Ablationsstrukturen und Plasmaemissionen im Vergleich zur Einzelpulsablation gleicher Gesamtenergie zu erwarten.

Aufgrund der Energieübertragung auf die Gitteratome kann der Festkörper temporär über die Schmelztemperatur überhitzt werden. Heterogenes Schmelzen beginnt etwa 10 ps bis 20 ps nach der Laseranregung und die Schmelzfront breitet sich ausgehend von der Substratoberfläche maximal mit Schallgeschwindigkeit (ca. 1000 m/s) in den Festkörper aus (Kapitel 4.1.3.2).

Etwa gleichzeitig beginnt die Verdampfung des Materials an der Grenzfläche zwischen geschmolzenem Material und der umgebenden Atmosphäre und bildet eine expandierende Ablationswolke aus einem Gemisch von Umgebungsluft mit flüssigen Tröpfchen und verdampftem Material. Die Phasenfront zwischen flüssigem und dampf- bzw. plasmaförmigem Material breitet sich als Verdünnungswelle von der Oberfläche in das geschmolzene Material aus [133, 167]. Die Geschwindigkeit der Verdünnungswelle ist ebenfalls durch die Schallgeschwindigkeit begrenzt, das Aufschmelzen und Verdampfen eines Ablationskraters mit einer typischen Tiefe von 300 nm benötigt daher mindestens 300 ps.

Bis das Ablationsvolumen vollständig geschmolzen ist, existieren im Ablationsgebiet gleichzeitig Bereiche aus überhitztem Festkörper, Schmelze, Dampf und freiem Plasma (Abb. 6.11-III). Ein zweiter Laserpuls im zeitlichen Abstand von 10 ps bis zu einigen 100 ps kann erneut durch nichtlineare Photoionisation ein Elektron-Loch-Plasma innerhalb der Schmelzsicht erzeugen und damit weitere Energie in das System einkoppeln. Möglicherweise wird der zweite Puls innerhalb der transienten Schmelze stärker absorbiert als in dem ungestörten Material [216], so dass eine höhere lokale

Aufheizung und somit in Folge stärkere Verdampfung, Plasmabildung und schliesslich LIBS-Emission stattfinden kann als bei vergleichbaren Einzelpulsen gleicher Gesamtenergie. Das LIBS-Signal nimmt daher bei grösseren Pulsabständen mit der Dicke der Schmelzsicht zu.

Die Strahlung des zweiten Laserpulses wird auch zum Teil innerhalb der Ablationswolke durch inverse Bremsstrahlung von den Elektronen absorbiert. Durch inelastische Stöße wird die kinetische Energie der Elektronen auf die Atome und Ionen im Plasma übertragen und führt zu einer elektronischen Anregung. Bei der späteren Relaxation der Atome und Ionen werden die elementspezifischen Spektrallinien emittiert. Dieser Beitrag zum LIBS-Signal nimmt bei grösseren Pulsabständen mit der Plasmaexpansion zu, bis die Ablationswolke das Fokusvolumen ausfüllt.

Ein Teil der Laserstrahlung des zweiten Pulses wird durch das Plasma transmittiert und erreicht das Substrat. Aufgrund der Elektronen im Plasma wird die Strahlung dabei etwas defokussiert. Bei Pulsabständen von mehreren 100 ps ist ein großer Teil des Materials der ersten Ablation aus dem Substrat ausgetreten und die Strahlung des zweiten Laserpulses kann tiefer in das Substrat eindringen. Möglicherweise befinden sich auch einige 100 nm unter der Oberfläche noch Elektronen aufgrund der Einwirkung des ersten Laserpulses in langlebigen Zuständen nahe der Bandkante, so dass eine effiziente Ein-Photonen-Anregung durch den zweiten Laserpuls möglich wird. Der zweite Laserpuls kann so in einem schmalen Raumbereich eine weitere Ablation bewirken.

Bei grösseren zeitlichen Abständen ist zum Zeitpunkt des zweiten Pulses das gesamte Material des späteren Ablationskraters verdampft und die Ablationswolke hat sich über den Fokusbereich hinaus ausgedehnt. Die Wechselwirkung des zweiten Pulses mit der Ablationswolke ist nun weniger effizient und das LIBS-Signal nimmt ab.

### 6.5.2 Ablationsprozess und Plasmaemission bei 1:4 Bestrahlung

Die durch den ersten Laserpuls induzierten Ablationsprozesse verlaufen bei der Bestrahlung mit Doppelpulsen im Energieverhältnis 1:4 grundsätzlich ähnlich wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, jedoch sind die Schmelz- und Verdampfungsprozesse des ersten Laserpulses aufgrund der geringeren Intensität auf ein deutlich kleineres Volumen begrenzt (Abb. 6.11-I, Pos. 3 bis 6). Das zunächst kleinere Volumen wird in einer kürzeren Zeit geschmolzen und ablatiert als bei 4:1 Bestrahlung.

Das erste Ablationsgebiet wird in etwa 100 ps geschmolzen und verdampft. Ein zweiter intensiver Laserpuls innerhalb dieser Zeit wird im Zentrum mit der Schmelze wechselwirken und im äusseren Bereich weiteres Material abtragen. Im Zentrum entstehen durch die aufeinandertreffenden Schmelzfronten der beiden Ablationen später komplexe Ablationstrukturen. Ein Teil der Strahlung des zweiten Pulses wird an dem zentralen Plasma gestreut oder durch nichtlineare Wechselwirkung mit Plasma oder Schmelze als SHG abgestrahlt. Die Energie steht damit nicht vollständig für

die Plasmabildung zur Verfügung und das LIBS-Signal ist zunächst geringer als bei vergleichbaren Einzelpulsen.

Von der fs-Laserablation von Metallen ist bekannt, dass das Material nicht vollständig verdampft wird, sondern in der Ablationswolke flüssige Tropfen und Cluster auftreten (Abschnitt 4.1.4). Das Zusammenwirken der beiden Laserpulse in der frühen Ablationsphase könnte auch hier den Fragmentierungsgrad der Phasenexplosion beeinflussen, so dass das Material aus der Oberfläche beispielsweise vermehrt in Form flüssiger Tröpfchen austritt. Aufgrund der damit geringeren Anzahl freier Atome und Ionen in der Ablationswolke würde die Intensität der LIBS-Emissionen abnehmen.

Bei größeren Pulsabständen trifft der zweite Puls auf den bereits bestehenden kleinen Ablationskrater und das expandierende Plasma. Im Randbereich wie auch innerhalb des ersten Kraters kann weiteres Material abgetragen werden. Aufgrund des zusätzlichen Materialabtrags wie auch der Anregung des freien Plasmas durch den zweiten intensiven Laserpuls steigt das LIBS-Signal.

## 6.6 Diskussion

Die untersuchten Plasmaemissionen weisen eine starke Abhängigkeit von der zeitlichen Abfolge des Energieeintrags auf. Beispielsweise wird die Intensität der LIBS-Linien des Aluminiums bei Einstrahlung von Femtosekunden-Doppelpulsen mit Zeitabständen um 500 ps signifikant erhöht. Die bei der LIBS-Analyse entstehenden Ablationskrater weisen hingegen nur geringfügige Veränderungen auf. Das abgetragene Volumen entspricht mit typischerweise 200 al dem Abtrag bei Einstrahlung von Einzelpulsen gleicher Gesamtenergie. Die LIBS-Signalerhöhung ist daher nicht primär auf eine Veränderung des Materialabtrags zurückzuführen und insbesondere nicht mit einer Erhöhung des Abtragsvolumens korreliert. Tabelle 6.2 fasst die wichtigsten Beobachtungen zusammen. Im Folgenden werden die beobachteten Effekte im Rahmen des vorgestellten Ablationsmodells diskutiert.

**Ablationsstrukturen** Das Abtragsvolumen ist wie bei der Materialbearbeitung mit Einzelpulsen im Wesentlichen durch die Fokussierung der Laserstrahlung und die Laserpulsesenergie bestimmt. Da sich die Größe der Ablationsstrukturen nicht durch einen der beiden Laserpulse allein erklären lässt, müssen beide Laserpulse gemeinsam mit dem festen oder geschmolzenen Substrat wechselwirken. Abschirmungseffekte durch das freie Plasma sind daher nicht signifikant.

Bei Pulsabständen bis 10 ps hat die Reihenfolge der Pulse keine Auswirkung auf die Ablation, beide Pulse tragen gemeinsam zur Bildung des Elektron-Loch-Plasmas bei und die Effekte addieren sich. Bei größeren Pulsabständen und 4:1 Bestrahlung wechselwirkt die Strahlung des zweiten Pulses mit der transienten Schmelze und dem

Merkmal $E_1:E_2$	$\Delta t:$ 0 ps ... 10 ps	10 ps ... 100 ps	100 ps ... 1 ns	
	$E/\text{nJ:}$ 150 270 350	150 270 350	150 270 350	
LIBS	4:1	$\approx$ $\approx$ -	+	++
	1:4	- $\approx$ -	-- -- --	-- ++ ++
SHG	4:1	o o o	o o o	o o o
	1:4	o o o	o ** **	o o o
IR	4:1	o o o	o o o	* * *
	1:4	o o o	o o o	o ** **
H	4:1	-	$\approx$	$\approx$
	1:4	-	$\approx$	$\approx$
T	4:1	$\approx$	$\approx$	$\approx$ (++) <sup>1</sup>
	1:4	-	-	$\approx$
$D_a$	4:1	$\approx$	+	+
	1:4	$\approx$	+	$\approx$
$D_i$	4:1	$\approx$	$\approx$	$\approx$
	1:4	$\approx$	$\approx$	$\approx$
V	4:1	-	$\approx$	+
	1:4	$\approx$	$\approx$	$\approx$
Form	4:1	S S S	S S S	S S+L S
	1:4	S D D	S D D	S S+L S+L

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der wichtigsten Beobachtungen bei Bestrahlung von Saphir mit fs-Doppelpulsen. Legende: H: AFM Randhöhe, T: AFM Lochtiefe,  $D_a$ : AFM Außen-durchmesser,  $D_i$ : AFM Innendurchmesser, V: AFM Ablationsvolumen. Form der Ablati-onsstruktur (REM, AFM): S: scheibchenartig, D: Doppelstruktur, L: ausgeprägtes zentrales Loch. -, -,  $\approx$ , +, ++: Merkmal ist viel kleiner, kleiner, ähnlich, größer oder viel größer als bei vergleichbarer Bestrahlung mit einzelnen fs-Laserpulsen. o, \*, \*\*: Merkmal ist nicht, wenig oder stark ausgeprägt. <sup>1</sup>: meistens ähnlich, manche Löcher jedoch viel tiefer als bei Einzelpulsen (siehe Text).

freien Plasma. Die geringe Intensität des zweiten Pulses hat keinen signifikanten Einfluss auf die Ablationsstruktur. Eventuelle Inhomogenitäten werden durch die flüssige Schmelze ausgeglichen. Von 200 ps bis 600 ps Pulsabstand kann durch Wechselwirkung des zweiten Pulses mit dem Substrat im Zentrum des Ablationskraters eine tiefe Substruktur auftreten, möglicherweise begünstigt durch Selbstfokussierung und Filamentbildung.

Bei der 1:4 Bestrahlung kann der zweite intensivere Puls auf einer größeren Fläche weiteres Material ablatieren, während die Strahlung im Zentrum mit der transienten Schmelze wechselwirkt. Dies führt durch hydrodynamische Effekte zu der Ausbildung komplexer Ablationsstrukturen. Bis 60 ps Pulsabstand treten die beobachteten Doppelstrukturen auf. Bei späterer Einstrahlung des zweiten Pulses ist das kleine Ablationsvolumen bereits geschmolzen und größtenteils verdampft und der zweite Puls trägt das vorhandene Loch weiter ab. Dabei entsteht eine zentrale Substruktur („Scheibe plus Loch“), diese ist nicht tiefer als bei der Einzelpulsbestrahlung.

**SHG-Emission** Um 40 ps Pulsabstand wird bei Bestrahlung mit 1:4 Laserpulsen eine intensive SHG-Emission detektiert. Durch nichtlineare resonante Anregung der Elektronen im Plasma durch den zweiten Laserpuls wird Licht mit der doppelten Frequenz der Laserstrahlung emittiert (*plasma induced second harmonic generation, SHG* [217, 218, 219]). Die Frequenzverdopplung ist aufgrund der Elektronendichte und Plasmaausdehnung bei 40 ps Pulsabstand am effektivsten. Möglicherweise wird die Frequenzverdopplung auch aufgrund des Bruchs der Kristallsymmetrie innerhalb der dünnen Schmelzsicht an der Substratoberfläche begünstigt.

Die nichtlineare Frequenzkonvertierung ist stark intensitätsabhängig. Die SHG-Emission wird daher hier vor allem in den 1:4 Messreihen beobachtet, wenn ein starker zweiter Laserpuls in dem räumlich begrenzten Plasma einer schwachen Ablation absorbiert wird. Das Spektrum der plasmaintduzierten Frequenzverdopplung ist winkel-abhängig [219], so dass unter dem hier verwendeten Detektionswinkel eine geringe Blauverschiebung beobachtet wird.

**IR-Streuung** Die Strahlung des zweiten Laserpulses wird zum Teil an dem expandierenden Plasma gestreut und erscheint in den LIBS-Spektren im infraroten Spektralbereich. Die Streuung ist jeweils bei einem Pulsabstand um 200 ps am stärksten ausgeprägt, das expandierende Plasma besitzt zu dieser Zeit nach der Erzeugung durch den ersten Puls vermutlich die optimale Größe innerhalb des Laserfokus, so dass der zweite Puls daran effizient zum Detektor gestreut werden kann. Dieser optimale Pulsabstand ist unabhängig von Laserpulsenergie und Energieverhältnis, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Expansionsgeschwindigkeit des freien Plasmas innerhalb der untersuchten Parameter im Wesentlichen konstant ist. Die IR-Streuung ist bei den 1:4 Messreihen entsprechend der höheren Intensität des gestreuten Pulses am intensivsten.

**LIBS-Signal** Bei der 4:1 Bestrahlung steigen die Linienemissionen ab 20 ps Pulsabstand an und erreichen die maximale Intensität je nach Laserenergie bei Pulsabständen von 200 ps bis 700 ps. Der zweite Laserpuls interagiert mit der transienten Schmelzsicht wie auch mit dem expandierenden Plasma und bewirkt eine effizientere Plasmaanregung als ein vergleichbarer Einzelpuls. Ein Teil der Strahlung des zweiten Laserpulses kann innerhalb der Ablationswolke absorbiert werden und führt zu einer zusätzlichen Aufheizung, Ionisation und Erhöhung des LIBS-Signals. Das LIBS Signal nimmt mit der Dicke der Schmelzsicht und dem expandierenden Plasma zu, bis sich das Plasma auf das gesamte Fokusvolumen ausgedehnt hat.

Bei 1:4 Bestrahlung kann der erste Pulse aufgrund der geringeren Intensität nur einen kleinen Bereich schmelzen. Der intensivere zweite Puls interagiert bei Pulsabständen bis etwa 100 ps im Zentrum mit der Schmelze und bewirkt im Randbereich weiteren Materialabtrag. Im Zentrum wird der zweite Puls am Plasma gestreut und die Energie steht nicht vollständig zur Plasmaerzeugung zur Verfügung. Das LIBS-Signal ist zunächst geringer als bei vergleichbaren Einzelpulsen und steigt erst ab etwa 100 ps

an, wenn der Ablationskrater geschmolzen ist und das freie Ablationsplasma zunehmend das Fokusvolumen ausfüllt. Der zweite Puls wechselwirkt nicht mehr mit der Schmelze, sondern ablatiert weiteres Material aus dem Substrat und regt zugleich die Elektronen in der Ablationswolke an. Das ponderomotive Potential der elektromagnetischen Strahlung des zweiten Laserpulses beträgt bei  $E_2 = \frac{4}{5} \cdot 250$  nJ nach Gl. (4.6) 19 eV und genügt zur direkten Ionisation der Aluminiumatome. Nach etwa 400 ps bis 500 ps füllt das freie Plasma das Fokalvolumen aus und die Linienemission erreicht die maximale Intensität.

Mit zunehmendem Pulsabstand wird bei 1:4 Bestrahlung möglicherweise die Fragmentierung beeinflusst und aus dem Material treten vermehrt Atome und Ionen aus. Denkbar wäre auch die Zersetzung von Tröpfchen in der Ablationswolke durch den zweiten Laserpuls [220], welche zu einer größeren Anzahl emittierender Atome und Ionen führt.

Bei großen Pulsabständen nimmt die Intensität der LIBS-Linien bei 1:4 wie auch bei der 4:1 Bestrahlung ab, wenn die Plasmagröße den Fokalbereich überschreitet.

**Verhältnis der Ionisationsstufen** Eine Analyse der aufgenommenen Emissionsspektren bei verschiedenen Energien und Pulsabständen zeigt keine Veränderung im Verhältnis der Intensitäten der atomaren und ionischen Emissionslinien, wie sie nach Gl. (2.8) bei einer Änderung der Plasmatemperatur zu erwarten wäre. Der zeitliche Abstand der Laserpulse hat offenbar keinen signifikanten Einfluss auf die Plasmatemperatur. Die Absorption des zweiten Pulses bewirkt gleichsam eine Zunahme der Intensitäten der atomaren wie auch ionischen Emissionslinien.

## 6.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden fs-LIBS-Experimente an Saphir vorgestellt mit dem Ziel, unter Beibehaltung der hohen räumlichen Auflösung durch zeitliche Formung der Laserstrahlung eine effizientere Energieeinkopplung und damit ein intensiveres LIBS-Signal zur spektrochemischen Analyse zu erhalten. Mit Hilfe eines Interferometers wurden fs-Laserpulse in zwei Teilpulse mit zeitlichen Pulsabständen von 1 ps bis 1000 ps und den Energieverhältnissen 1:4 und 4:1 aufgespalten und durch ein Mikroskopobjektiv auf die Proben fokussiert. Die Plasmaemissionen wurden in Abhängigkeit des Pulsabstands, der Laserpulsenergie und des Energieverhältnisses der beiden Teilpulse untersucht. Die Ablationsstrukturen in der Saphirprobe wurden nach der Bearbeitung mit Elektronen- und Rasterkraftmikroskopie untersucht.

Die untersuchten Plasmaemissionen weisen eine starke Abhängigkeit von der zeitlichen Abfolge des Energieeintrags auf. Zum Verständnis der beobachteten Effekte muss der Zustand des Ablationsprozesses, welcher durch den ersten Laserpuls induziert wird, zu dem Zeitpunkt betrachtet werden, wenn der zweite Laserpuls eingestrahlt wird. Die

## KAPITEL 6. ERHÖHUNG DER SPEKTROCHEMISCHEN SENSITIVITÄT DURCH FS-DOPPELPULSE

---

Strahlung des zweiten Laserpulses wechselwirkt mit transienten Phasenübergängen der Phasenexplosion.

Die Intensität der LIBS-Emissionen konnte gegenüber den Einzelpulsexperimenten bei gleicher eingestrahlter Gesamtenergie mehr als verdoppelt werden. Bemerkenswert ist dabei, dass die Untersuchung der Ablationsstrukturen an Saphir keine Vergrößerung des Ablationsvolumens gegenüber den Einzelpulsexperimenten aufweist. Das Ablationsvolumen beträgt bei den hier verwendeten Gesamtenergien von wenigen 100 nJ typischerweise etwa 200 al.

Bei Bestrahlung der Saphirprobe mit fs-Doppelpulsen im Energieverhältnis 1:4 und Pulsabständen von weniger als 60 ps wurden komplexe Ablationsstrukturen beobachtet, die auf hydrodynamische Effekte bei der Wechselwirkung des zweiten Laserpulses mit der durch den ersten Puls im Material erzeugten transienten Schmelze zurückzuführen sind. Bei der Bestrahlung mit fs-Doppelpulsen im Energieverhältnis 4:1 und Pulsabständen von 200 ps bis 600 ps wurden häufig Ablationsstrukturen mit einer Tiefe von mindestens 800 nm beobachtet, während die Ablationstiefe sonst typischerweise 300 nm bis 400 nm beträgt. Möglicherweise werden aufgrund von Selbstfokussierung Filamente ausgebildet.

Zusätzlich zu den von den Einzelpulsanalysen bekannten atomaren und ionischen Plasmaemissionen des ablatierten Materials werden bei der Bestrahlung mit fs-Doppelpulsen weitere Emissionen detektiert. Bei 1:4 Bestrahlung und Pulsabständen um 40 ps wird SHG-Strahlung emittiert, welche durch die nichtlineare Wechselwirkung des zweiten intensiven Laserpulses mit dem durch den ersten Puls induzierten freien Plasma oder an der Grenzschicht zwischen Plasma und einer transienten Schmelze erzeugt wird. Bei Pulsabständen um 200 ps wird sowohl bei 1:4 wie auch 4:1 Bestrahlung eine IR-Emission detektiert, da der zweite Laserpuls an dem durch den ersten Puls erzeugten freien Plasma gestreut wird.

Ähnliche Effekte wurden auch an einem anderen Materialsystem beobachtet: In Anhang C.1 werden Untersuchungen zu fs-DP-LIBS an Wasser mit gelöstem Calciumchlorid vorgestellt. Dabei wird ebenfalls bei 1:4 Bestrahlung und Pulsabständen von mehreren 100 ps die LIBS-Signalstärke gegenüber Einzelpuls-LIBS verdoppelt. Die 4:1 Bestrahlung ist weniger effizient. Bei Wasser wurden um 30 ps bis 100 ps Pulsabstand SHG sowie Weißlichterzeugung beobachtet.

Die Verdopplung der Intensität der LIBS-Emissionen erfolgt bei Saphir sowohl mit 1:4 als auch mit 4:1 Doppelpulsen. Die Ursache der Signalerhöhung ist die Wechselwirkung des zweiten Laserpulses sowohl mit der transienten Schmelzsicht im Substrat wie auch mit dem expandierenden freien Plasma, welche durch den ersten Laserpuls induziert wurden. Der zweite Laserpuls wird absorbiert und führt zu einer höheren Anzahl angeregter Atome und Ionen. Möglicherweise spielt die Dissoziation von Nanoteilchen oder flüssigen Tröpfchen in der Ablationswolke eine Rolle. Sobald die Größe des expandierenden Plasmas das Fokusvolumen des Objektivs übersteigt, ist die Anregung durch den zweiten Puls weniger effizient.

## 7 Zusammenfassung

Gegenstand dieser Dissertation waren Experimente zur laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS) mit Femtosekunden-Laserpulsen in Kombination mit hochauflösender Mikroskopie. Die Femtosekunden-laserinduzierte Plasmaspektroskopie (fs-LIBS) ermöglicht eine spektrochemische Elementanalyse mit hoher räumlicher Auflösung im Sub-Mikrometerbereich. Untersucht wurde fs-LIBS mit einzelnen Laserpulsen sowie zeitlich aufeinanderfolgenden kollinearen Doppelpulsen an den Materialsystemen Saphir, Wasser und biologischem Weichgewebe. Ziel der Arbeit war die Erhöhung der LIBS-Signalstärke durch Optimierung der zeitlichen Intensitätsverteilung der eingekoppelten Laserstrahlung unter Beibehaltung der hohen räumlichen Auflösung.

Zur Durchführung dieser Untersuchungen wurde eine neue experimentelle Anordnung entwickelt und in Kapitel 3 vorgestellt. Die gepulste Strahlung eines Multipass-CPA Lasersystems mit einer Pulsdauer von 35 fs wurde in einem Interferometeraufbau in Doppelpulse mit variabel einstellbarem zeitlichen Pulsabstand bis zu 1 ns aufgespalten, kollinear in ein Mikroskop eingekoppelt und auf die zu untersuchende Probe fokussiert. Im Fokus wird durch die Laserstrahlung ein freies Plasma gebildet. Die von den angeregten Atomen und Ionen im Plasma ausgehende optische Strahlung wurde kollimiert und mit einem Gitterspektrometer und einer ICCD-Kamera detektiert. Die Laserstrahlung wurde räumlich und zeitlich charakterisiert und die Eigenschaften des Detektionssystems wurden untersucht. Besonderes Merkmal dieses experimentellen Aufbaus war die Automatisierung des Messablaufs durch elektromechanische Aktuatoren und digitale Datenerfassungseinheiten. Der zeitliche Abstand, die Energien der Laserpulse, die Fokussierung und Probenpositionierung sowie die Datenakquisition der LIBS-Spektren und Einzelpulsenergien wurden durch die im Rahmen dieser Dissertation entwickelten Steuergeräte und Softwarekomponenten kontrolliert. Durch diese Automatisierung war es möglich, den Einfluss der verschiedenen experimentellen Parameter systematisch zu untersuchen.

In Kapitel 4 wurden fs-LIBS Experimente mit einzelnen Femtosekunden-Laserpulsen an Saphir vorgestellt. Bei Laserfluenzen nah der Ablationsschwellen ist eine Ablation kleiner der Beugungsbegrenzung des verwendeten Mikroskops möglich. Ablationskrater mit einem FWHM-Durchmesser von 400 nm wurden demonstriert, dies ist weniger als 1/3 des  $1/e^2$ -Durchmessers des verwendeten Objektivs. Bereits aus einem Ablationsvolumen von weniger als 100 Attolitern ( $0,1 \mu\text{m}^3$ ) konnten optische Emissionen detektiert werden. Mit zunehmender Laserpulsenergie steigt das detektierte LIBS-Signal, das Signal-zu-Rausch-Verhältnis und das Ablationsvolumen an und Schmelzeffekte am Rand des Ablationskraters nehmen zu. Phasenexplosion wur-

de als dominanter Abtragsmechanismus identifiziert.

Bei einer Laserpulsenergie von  $E=200\text{ nJ}$ , welche etwa der fünfachen Pulsennergie der Ablationsschwelle entspricht, wurde eine Einzelschuss-LIBS-Analyse mit einer räumlichen Auflösung von  $D_i = 1,3\text{ }\mu\text{m}$  lateral und 350 nm axial demonstriert. Dies ist die bislang höchste bekannte räumliche Auflösung einer LIBS-Mikroanalyse im Fernfeld.

Die fs-LIBS Technik ist für die spektrochemische Elementanalyse empfindlicher Proben attraktiv. Dies wurde am Beispiel der Calcium-Analyse an biologischem Weichgewebe in Kapitel 5 demonstriert. Calciumvorkommen in der nur  $2\text{ }\mu\text{m}$  dicken peripheren Zellwand von Pflanzenkeimlingen konnten mit fs-LIBS nachgewiesen und morphologische Eigenschaften der Zellen detektiert werden. Eine Tiefenauflösung von 150 nm wurde demonstriert.

In Kapitel 6 wurde die Erhöhung des LIBS-Signals durch Einstrahlung kollinearer fs-Doppelpulse mit zeitlichen Pulsabständen bis 1 ns und den Energieverhältnissen  $E_1 : E_2 = 1:4$  und 4:1 untersucht. Durch gezielte Ausnutzung der zeitlichen Abläufe der dem Abtrag zugrunde liegenden physikalischen Prozesse konnte die LIBS Signalarstärke gegenüber den Einzelpulsexperimenten mehr als verdoppelt werden, ohne einen signifikanten Einfluss auf die Größe der Ablationsstrukturen zu bewirken. Die Signalerhöhung und damit die Erhöhung der Empfindlichkeit der LIBS-Analyse erfolgte durch die Ausnutzung transienter Phasenübergänge auf der Pikosekundenzeitskala. Die Ablationsstrukturen weisen einen typischen Innendurchmesser von  $D_i = 1,3\text{ }\mu\text{m}$ , eine Tiefe von 300 nm bis 400 nm und ein Volumen von rund 200 Attolitern auf.

# Anhang A

## Formelzeichen und Abkürzungen

### A.1 Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
$a, b$		Dimensionslose Parameter
$\alpha$	$rad$	Winkel, halber Öffnungswinkel
$A(t)$	$V/m$	Zeitliche Amplitudenfunktion gepulster Laserstrahlung („Einhüllende“)
$c_0$	$m/s$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
$\Delta\lambda$	$nm$	Abstand zweier Spektrallinien, Auflösung eines optischen Gitters
$\Delta\nu$	$Hz$	Frequenzbandbreite gepulster Laserstrahlung
$\Delta t$	$s$	Zeitlicher Abstand zweier Laserpulse („Pulsabstand“)
$d$	$m$	Abstand, Durchmesser
$d_r, d_z$	$m$	Radialer und axialer Durchmesser eines Intensitätsellipsoiden
$E(t), E(\omega)$	$V/m$	Elektrische Feldstärke im Zeit- und Frequenzbereich
$E_g$	$eV$	Bandlücke eines Festkörpers
$\varepsilon_0$	$As/Vm$	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
$\epsilon$	$eV$	kinetische Energie eines Leitungsbandelektrons relativ zur LB-Unterkante
$\epsilon_{crit}$	$eV$	kritische kinetische Energie eines LB-Elektrons
$F$	$J/m^2$	Fluenz, Energiedichte
$F_{th}$	$J/m^2$	Schwellenfluenz für Materialbearbeitung
$f_{rep}$	$Hz$	Wiederholrate
$\Phi(t), \Phi(\omega)$		Zeitliche und spektrale Phase des elektrischen Feldes
$\Phi_n$		Taylor-Koeffizienten der spektralen Phase
$h$	$Js$	Plancksche Konstante
$\hbar$	$Js$	$\hbar = h/(2\pi)$
$I(t)$	$W/m^2$	Momentane Intensität gepulster Laserstrahlung
$I(\omega)$	$W/m^2$	Spektrale Intensität („Spektrum“)
$I$	$W/m^2$	Intensität
$I_0$	$W/m^2$	Maximale momentane Intensität gepulster Laserstrahlung

## ANHANG A. FORMELZEICHEN UND ABKÜRZUNGEN

---

$I_{th}$	$W/m^2$	Schwellenintensität für Materialbearbeitung
$J_1$		Besselfunktion erster Ordnung
$K$		Pulsform-Konstante im Bandbreiteprodukt
$\lambda$	$m$	Wellenlänge
$n$		Optischer Brechungsindex (Realteil)
$n_e$	$cm^{-3}$	Anzahldichte quasifreier Elektronen im Leitungsband
$n_{LI}, n_{PI}$	$cm^{-3}$	Teilmenge von $n_e$ durch Lawinen- bzw. Photoionisation
$NA$		Numerische Apertur
$m$		Anzahl der Photonen bei einem Mehrphotonenprozess
$m_e$	$kg$	Ruhemasse des Elektrons
$p$	$kg\ m/s$	Impuls
$q$	$As$	Ladung
$S_R(\lambda)$		Spektrum (Rohdaten der Kamera)
$S_t$		thermisches Rauschen der Kamera
$S_H(\lambda)$		Spektrum des Plasmahintergrunds
$\bar{S}(\lambda)$		Gemitteltes Spektrum
$s_i(\lambda)$		Emissionsspektrum einer einzelnen LIBS-Linie
$\tilde{s}_i$		Signalstärke (Intensität) einer LIBS-Linie
$\sigma(\lambda)$		Spektrale Meßunsicherheit eines Einzelspektrums
$\tilde{\sigma}_i$		Standardabweichung der Einzelmessung von $\tilde{s}_i$
$\sigma_s$	$As/m^2$	Oberflächenladungsdichte
$t_d$	$s$	Verzögerungszeit bis zum Einschalten des ICCD-Bildverstärkers („Delay“)
$t_g$	$s$	Belichtungszeit der ICCD-Kamera („Gate“)
$\tau_c$	$s$	Wechselwirkungszeit bei der Coulomb-Explosion
$\tau_p$	$s$	Halbwertsbreite (FWHM) der zeitlichen Intensitätsverteilung gepulster Laserstrahlung („Pulsdauer“)
$\omega$	$1/s$	Kreisfrequenz
$\omega_0$	$1/s$	Optische Zentrafrequenz gepulster Laserstrahlung („Trägerfrequenz“)
$\pi$		Kreiszahl
$x_0$	$m$	Nullposition des Interferometerstellisches
$x_s$	$m$	Position des Interferometerstellisches

## A.2 Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
Abb.	Abbildung
AFM	„Atomic Force Microscope“
bzw.	beziehungsweise
Ca	Kalzium
CPA	„Chirped Pulse Amplification“
CCD	„Charge Coupled Device“
d.h.	das heisst
eV	Elektronenvolt
FWHM	„Full Width at Half Maximum“ – Halbwertsbreite
fs	Femtosekunde ( $10^{-15} \text{ s}$ )
FT	Fouriertransformation
He-Ne	Helium-Neon
ICCD	„Intensified Charge Coupled Device“ – Intensivierte Kamera
IR	Infarot
LB	Leitungsband
LIBS	„Laser Induced Breakdown Spectroscopy“
MCP	„Multi Channel Plate“
$L/mm$	Linien pro Millimeter
$\mu\text{m}$	Mikrometer ( $10^{-6} \text{ m}$ )
ns	Nanosekunde ( $10^{-9} \text{ s}$ )
nm	Nanometer ( $10^{-9} \text{ m}$ )
ps	Pikosekunde ( $10^{-12} \text{ s}$ )
PMT	„Photomultiplier Tube“
PTG	„Programmable Timing Generator“
REM	Rasterelektronenmikroskop
SI	Spektrale Interferenz
Tab.	Tabelle
Ti:Saphir	Titan:Saphir
UV	Ultraviolett
VB	Valenzband
vgl.	vergleiche
willk. Einh.	willkürliche Einheiten
z.B.	zum Beispiel

## Anhang B

### Laser- und Materialparameter

Die folgende Tabelle fasst die wichtigsten Parameter des verwendeten Lasersystems und des verwendeten Probenmaterials zusammen. Die Laserparameter beziehen sich auf die Laserstrahlung im Fokus des beschriebenen experimentellen Aufbaus, als Laserpulsenergie wurde die in Kapitel 4 ermittelte Schwellenenergie für die Materialbearbeitung von Saphir gewählt.

Parameter	Wert
1) Lasersystem	
Pulsdauer	40 fs
Zentralwellenlänge	790 nm
Zentralfrequenz	$\nu_0 = 380 \text{ THz}$
Bandbreite	18 THz bzw. 37 nm
Photonenenergie bei $\nu_0$	$h\nu_0 = 1,57 \text{ eV}$
2) Fokussierung mit Objektiv „Zeiss LD Epiplan 50x/0.5“	
Numerische Apertur	0,5
1/e <sup>2</sup> -Durchmesser der lateralen Intensitätsverteilung	1,4 $\mu\text{m}$
1/e <sup>2</sup> -Durchmesser der axialen Intensitätsverteilung	8,5 $\mu\text{m}$
3) Parameter an der Schwelle zur Materialbearbeitung von Saphir	
Pulsenergie	$E_{th} = 42 \text{ nJ}$
Fluenz	$F_{th} = 2,7 \text{ J/cm}^2$
Intensität	$I_{th} = 68 \text{ TW/cm}^2$
Elektrische Feldstärke	160 MV/cm
mittlere Leistung	1,05 MW
ponderomotives Potential nach Gl. (4.6)	4,0 eV
4) Materialparameter von Saphir	
Bandlücke	8,8 eV
kritische Leistung für Selbstfokussierung [221]	2,2 MW

Tabelle B.1: Laser- und Materialparameter

## Anhang C

### Ergänzende Messreihen

In Kapitel 5 wurden Experimente mit einzelnen fs-Laserpulsen an Pflanzenzellen vorgestellt. Mit fs-LIBS kann Calcium in der äußeren Zellwand von Sonnenblumensämlingen mit einer hohen räumlichen Auflösung von  $3 \mu\text{m}$  in lateraler und  $150 \text{ nm}$  in axialer Richtung nachgewiesen werden. Als Modellsystem für biologisches Gewebe wurden in einem Wasserstrahlexperiment Voruntersuchungen zur fs-LIBS Detektion von gelöstem Calciumchlorid durchgeführt. In Kapitel 6 wurde LIBS mit fs-Doppelpulsen an einer Saphirprobe untersucht. Bei der Bestrahlung der Probe mit Doppelpulsen im zeitlichen Abstand von einigen  $100 \text{ ps}$  konnte die LIBS-Signalstärke etwa verdoppelt werden, ohne dass das Ablationsvolumen signifikant vergrößert wird.

Aufgrund der in Kapitel 6 demonstrierten LIBS-Signalerhöhung bei der Doppelpuls-Bestrahlung von Saphir stellt sich die Frage, ob eine ähnliche Signalerhöhung auch an anderen Materialsystemen möglich ist.

Das im Folgenden dargestellte Experiment untersucht daher LIBS mit doppelten fs-Laserpulsen an wassergelöstem Calciumchlorid im Hinblick auf eine Steigerung der LIBS-Sensitivität bei der Untersuchung biologischer Proben.

In Abschnitt C.2 sind schließlich ergänzende Messdaten zu fs-DP-LIBS Experimenten an Saphir aufgeführt, um die Reproduzierbarkeit der in Kapitel 6 dargestellten Experimente zu demonstrieren.

#### C.1 fs-DP-LIBS an Wasser mit Calciumchlorid

##### C.1.1 Aufbau und Durchführung

Der experimentelle Aufbau entspricht dem Experiment „fs-LIBS an Wasser mit Calciumchlorid“ (Kapitel 5.2). Dabei wird die Strahlung nun durch beide Interferometerarme geführt, so dass ein Paar von Laserpulsen mit zeitlichen Pulsabständen von  $0 \text{ ps}$  bis  $1000 \text{ ps}$  entsteht. Der zeitliche und räumliche Überlapp der Laserpulse wird mittels spektraler Interferenz bzw. eines Beamprofilers sichergestellt. Die Strahlung

wird kollinear in das Mikroskop geführt und mit einem 50x/0.5 Objektiv in einen feinen Wasserstrahl einer Salzwasserlösung fokussiert.

Das Lasersystem wird bei 1 kHz Wiederholrate mit eingeschalteter Strahlstabilisierung betrieben. Die Laserpulsenergie wird im Experiment mit den beiden Abschwächer im Interferometer eingestellt und mit der Peakfinder-Box im Einzelschuss gemessen und mit den Messdaten digital gespeichert.

Für jeden Parametersatz werden 300 Spektren aufgenommen, wobei jedes Spektrum in der Kamera über 10 Laserschüsse akkumuliert wird („On-Chip-Averaging“). Vor der Kamera wird wie bei den Einzelpulseperimenten der Farbglasfilter *BG 38* eingesetzt, um die Streuung und Reflexion der eingestrahlten Laserpulse an der Wasseroberfläche auszublenden. Im Experiment werden automatisch 10 Energiekombinationen für 70 Pulsabstände aufgenommen.

Das Experiment wird mit einer 300 mmol/l  $\text{CaCl}_2$  Lösung durchgeführt und zum Vergleich mit destilliertem Wasser ohne Salzzugabe wiederholt.

### C.1.2 Experimentelle Ergebnisse

Die LIBS-Spektren bei Bestrahlung der  $\text{CaCl}_2$  Lösung mit fs-Doppelpulsen weisen die von den Einzelpulseperimenten in Kapitel 5.2 bekannten charakteristischen Linienemissionen des Calciums auf (Abb. C.1). Zusätzlich werden in den Spektren in Abhängigkeit vom zeitlichen Abstand der Laserpulse Emissionen im Bereich der halben Wellenlänge des Anregungslasers mit einer spektralen Breite von 20 nm bis 30 nm beobachtet. Diese Emissionen beginnen ab einem Pulsabstand von 5 ps mit einer Zentralwellenlänge von 400 nm und werden mit zunehmendem Pulsabstand weiter in den blauen Spektralbereich verschoben. Bei einem Pulsabstand von 260 ps beträgt die Zentralwellenlänge ca. 365 nm.

Die Ca (II) Linien sind stark durch diese breite Emission überlagert und werden daher hier nicht weiter analysiert. Die Auswertung des LIBS-Signals erfolgt anhand der Ca (I) Linie bei 422,7 nm. Bei Pulsabständen bis 50 ps reichen die Ausläufer der breiten Emission bis zu der Ca (I) Linie. Aus diesem Grund erfolgt die Approximation des Plasmahintergrunds bei der Datenauswertung der gesamten Doppelpulseperimente an Wasser nicht mit einer Ausgleichsgerade wie bei den bisher vorgestellten Messreihen (vgl. Abschnitt 4.3.2), sondern mit einer quadratischen Funktion. In Tabelle C.1 sind die verwendeten Spektralbereiche zur Extraktion der Datenkanäle aufgeführt. Mit dem SHG-Kanal wird nur der kurzwellige Anteil der spektral breiten Emission erfasst.

Die Plasmaemissionen des atomaren Calciums unterscheiden sich bei der Bestrahlung mit 1:4 und 4:1 Doppelpulsen mit Pulsabständen bis 10 ps nur unwesentlich

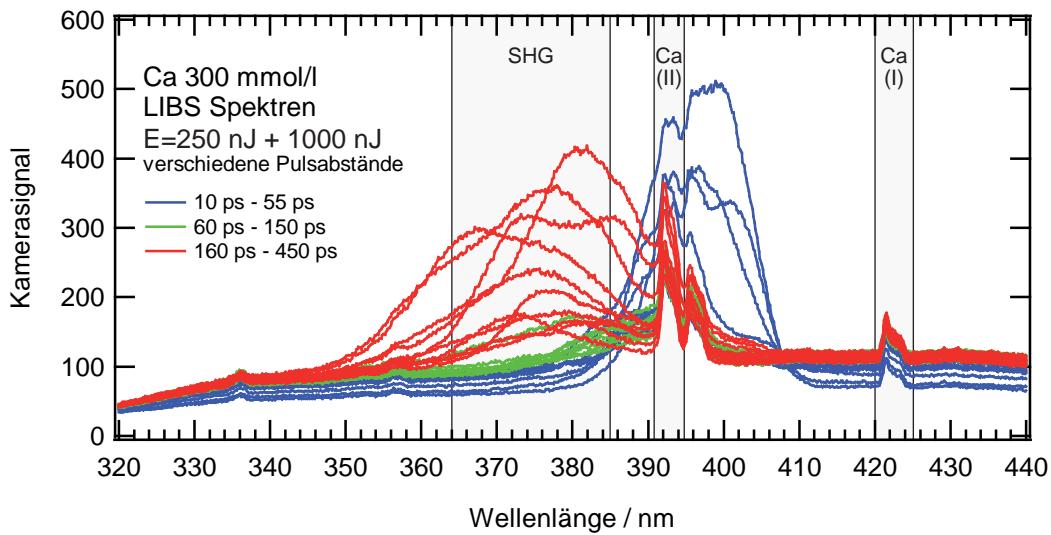


Abbildung C.1: LIBS-Spektren an Wasser mit 300 mmol/l  $\text{CaCl}_2$  mit fs-Doppelpulsen unterschiedlicher Pulsabstände. Die zur Extraktion der Datenkanäle verwendeten Spektralbereiche sind grau hinterlegt.

Bezeichnung	Bereiche/nm	Übergang	Referenz	Literatur
Ca (I) 422 nm	S: 420-425 H: 415-420; 425-430	Ca I, 4s4p $\rightarrow$ 4s <sup>2</sup>	422,6728 nm	[32, 78]
Ca (II) 393 nm	S: 391-393 H: 380-390; 498-403	Ca II, 4p $\rightarrow$ 4s	393,3663 nm	[32, 78]
Ca (II) 397 nm		Ca II 4p $\rightarrow$ 4s	396,8469 nm	[32, 78]
SHG	S: 364-385 H: 340-346; 415-420	SHG		[217, 218]

Tabelle C.1: Auswertungskanäle der gemessenen LIBS-Spektren an Wasser mit gelöstem Calciumchlorid. S und H sind die verwendeten Spektralbereiche für Signal- und Hintergrundfenster zur Ermittlung der Signalstärke bei der Auswertung der gemessenen Spektren.

von den Beobachtungen bei der Bestrahlung mit Einzelpulsen gleicher Gesamtenergie (Abb. C.2). Ab 10 ps bis 30 ps steigt die 4:1 Emission des atomaren Calciums mit dem Pulsabstand leicht an und übersteigt bei Pulsabständen um 100 ps bis 300 ps den Wert vergleichbarer Einzelpulse um bis zu 30%. Bei größeren Pulsabständen bis 1 ns fällt die Signalstärke wieder auf den Einzelpulswert ab.

Bei 1:4 Bestrahlung steigt die Calciumemission erst ab etwa 40 ps Pulsabstand an. Innerhalb des Messbereichs bis 1000 ps wird gegenüber Einzelpulsen gleicher Gesamtenergie eine Verdopplung der LIBS-Signalstärke erreicht.

Die breitbandigen optischen Emissionen werden besonders bei der Bestrahlung mit Doppelpulsen im Energieverhältnis 1:4 beobachtet (C.2). Bereits ab Pulsabständen von 3 ps wird in der Messreihe mit 5000 nJ Gesamtenergie ein Signal um 400 nm

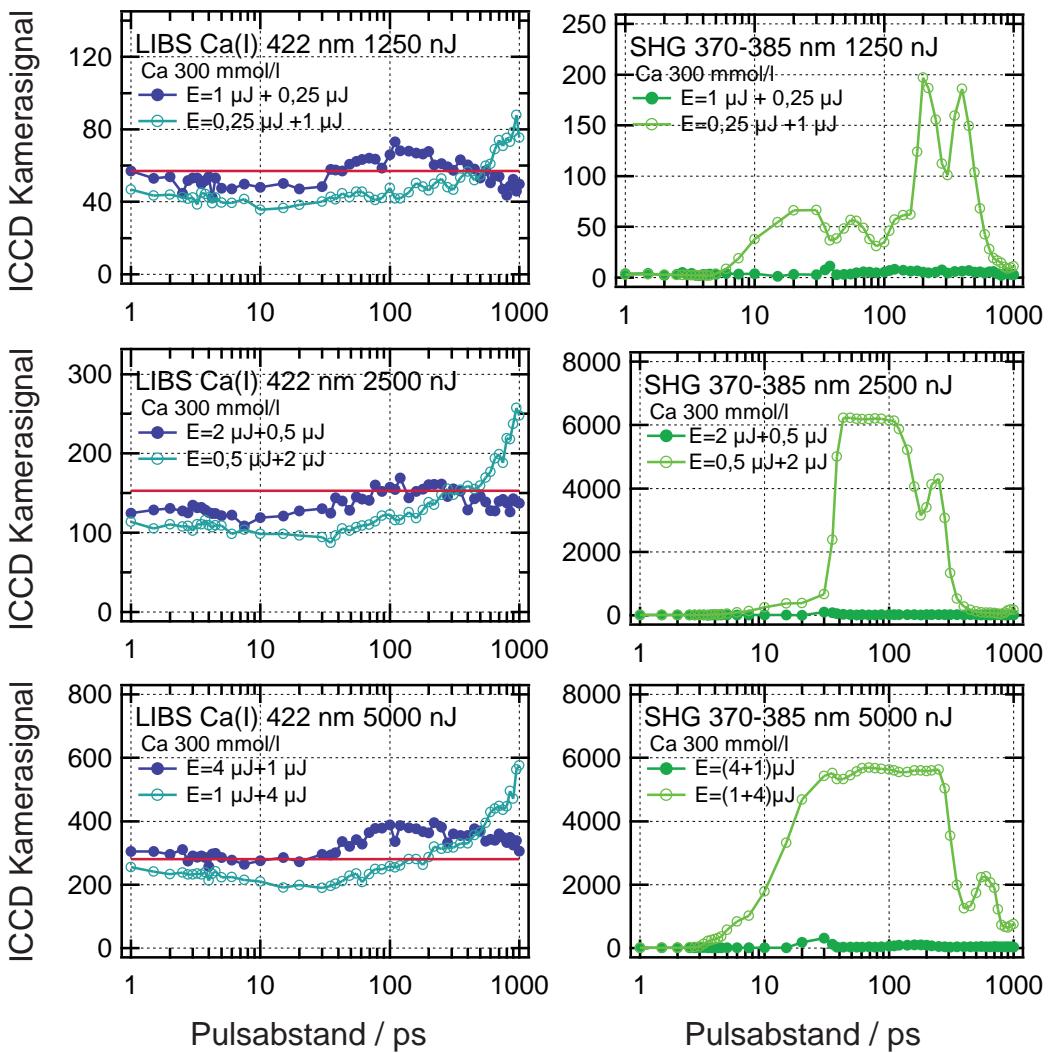


Abbildung C.2: fs-DP-LIBS an Wasser mit 300 mmol/l Calcium

Wellenlänge detektiert, dessen Intensität mit dem Pulsabstand ansteigt und zwischen 30 ps und 300 ps den Detektor sättigt. Zu größeren Pulsabständen bis 1 ns nimmt die Intensität des Signals stark ab. Bei gleichen Energien und umgekehrter Pulsreihenfolge ist die Signalstärke in diesem Kanal wesentlich geringer und nur um 30 ps Pulsabstand schwach nachweisbar.

Bei anderen Salzkonzentrationen wird die gleiche Abhängigkeit der Plasmaemissionen von Pulsabstand und Energieverhältnis beobachtet. Die Emissionen der Calciumatome und -ionen sind bei kleineren Konzentrationen entsprechend schwächer. Die Messreihen mit destilliertem Wasser weisen anstelle der LIBS-Emissionen nur den thermischen Plasmahintergrund sowie die SHG-Emissionen auf (Abb. C.3). Dabei ist die Intensität der SHG-Emissionen bei destilliertem Wasser geringer als in den Messreihen mit 300 mmol/l  $\text{CaCl}_2$ .

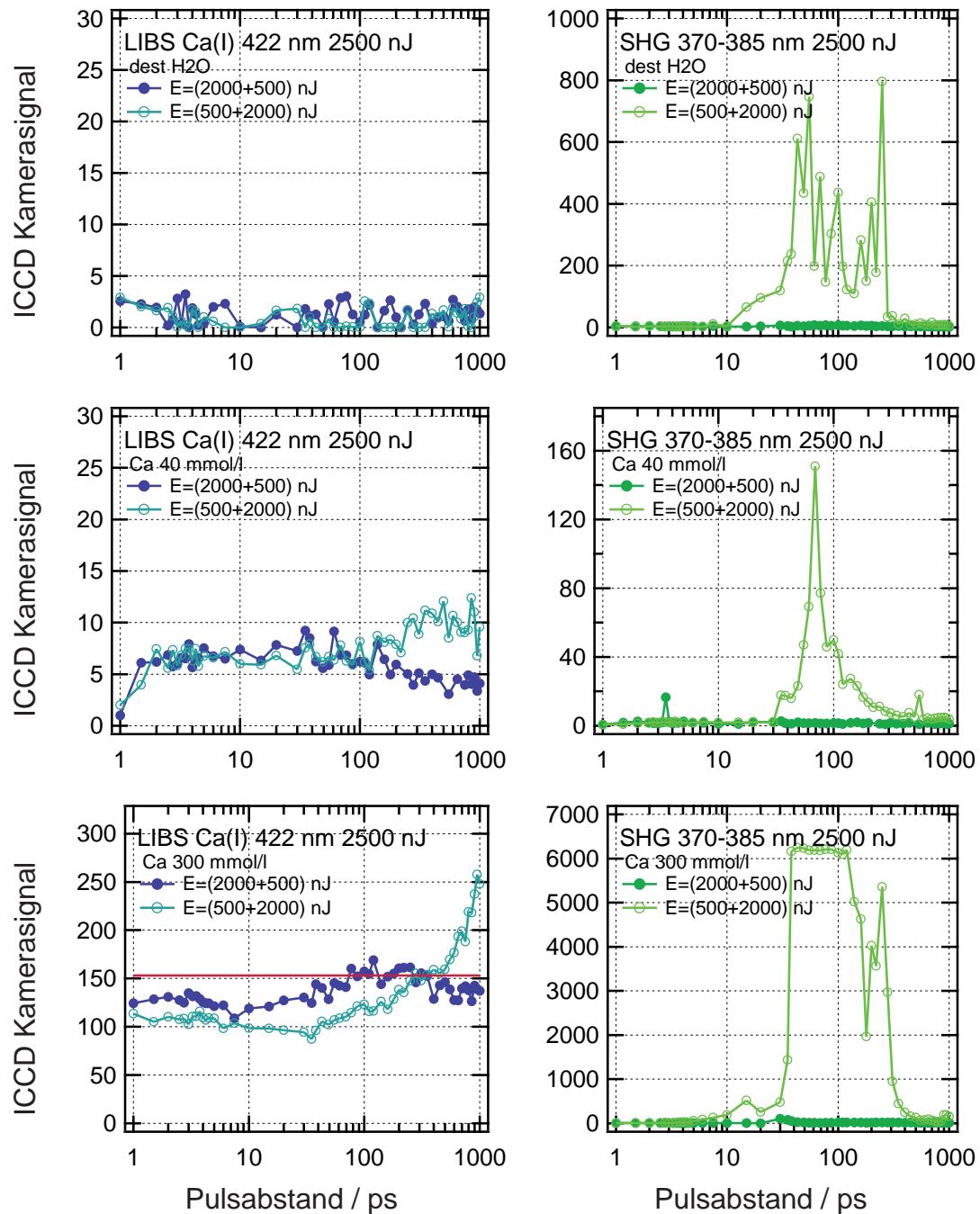


Abbildung C.3: fs-Doppelpuls-LIBS an Wasser, Auswertung Kanal Ca(I) 422 nm, 1:4/4:1, Gesamtenergie 2500 nJ bei verschiedenen Calcium-Konzentrationen

### C.1.3 Diskussion

Die Plasmaemissionen bei der Bestrahlung von Wasser mit fs-Doppelpulsen weisen eine ähnliche Abhängigkeit von den Energien der beiden Laserpulse und deren Pulsabstand auf, wie sie in den Saphirexperimenten beobachtet wurde. Analog zu den Saphirexperimenten können verschiedene Wechselwirkungsbereiche unterschieden werden. Der erste Laserpuls erzeugt in der Wasseroberfläche zunächst ein Elektron-Loch-Plasma. Die Verdampfung des Fokusvolumens erfolgt durch Phasenexplosion, beginnend mit der Bildung von kleinsten Kavitationsblasen von nur wenigen 100 nm Durchmesser [222]. Die Expansion eines freien Plasmas aus Wasserdampf, kleinsten Wassertröpfchen und ionisierten Wassermolekülen beginnt etwa 10 ps nach Einstrahlung des ersten Pulses [53, 61, 91].

Bis 10 ps Pulsabstand dominiert wie bei Saphir die Wechselwirkung mit dem Elektron-Loch-Plasma, die LIBS-Emissionen sind unabhängig von der Reihenfolge der Energieeinstrahlung und mit Einzelpuls-LIBS der gleichen Gesamtenergie vergleichbar.

Mit der Bildung der Kavitationsblasen und dem Austreten eines freien Plasmas aus der Wasseroberfläche kann der zweite Laserpuls besser absorbiert werden als im Wasser oder dem frühen Elektron-Loch-Plasma. Die Strahlung des zweiten Laserpulses wird an dem freien Plasma zum Teil reflektiert oder im Plasma absorbiert. Durch nichtlineare optische Effekte wird ein Teil der Strahlung in höhere Frequenzen konvertiert und führt zur Emission der zweiten Harmonischen sowie zu Weißlichterzeugung. Diese nichtlinearen Effekte treten wie bei Saphir aufgrund der starken Intensitätsabhängigkeit der Prozesse besonders bei der Bestrahlung mit 1:4 Pulsen in Erscheinung.

Mit zunehmendem Pulsabstand nimmt die Intensität der gemessenen LIBS-Linien zu. In den 1:4 Messreihen wird die Signalstärke gegenüber vergleichbaren Einzelpulsen verdoppelt. Während bei den Saphirexperimenten beide Energiekombinationen zu vergleichbaren Signalerhöhungen führen, fällt bei den Wasserexperimenten auf, dass die LIBS-Signalstärke bei 4:1 Bestrahlung kaum über das Einzelpulssignal steigt. Offenbar kann die höhere Energie während des ersten Pulses nicht gut in der Wasseroberfläche absorbiert werden. Wesentlich effizienter ist die 1:4 Bestrahlung, bei der zunächst nur durch den schwächeren Puls ein Plasma erzeugt wird. Die höhere Energie des zweiten Pulses führt bei der Absorption in dem freien Plasma zu einer höheren Anzahl angeregter Moleküle und damit zu einer höheren LIBS-Emission.

Bei größeren Pulsabständen nimmt die Intensität der LIBS-Linien wie auch der nichtlinearen Emissionen ab. Bei 4:1 Bestrahlung fallen die Signalstärken bereits ab etwa 100 ps Pulsabstand, da die Plasmaabmessungen über das Fokusvolumen hinaus wachsen sowie die Elektronendichte abnimmt, so dass die Absorption weniger effizient ist. In den 1:4 Messreihen steigt das Signal bis zu 1 ns Pulsabstand weiter an.

LIBS mit fs-Doppelpulsen und zeitlichen Abständen von einigen 100 ps ermöglicht auch bei Wasser eine signifikante Erhöhung des LIBS-Signals und damit der spektroskopischen Sensitivität gegenüber der Bestrahlung mit einzelnen fs-Laserpulsen.

## C.2 Ergänzende Messdaten zu fs-DP-LIBS an Saphir

In den folgenden Abbildungen sind ergänzende Daten zu den LIBS-Experimenten mit fs-Doppelpulsen (Kapitel 6) dargestellt. Die Messreihen in Abbildung C.4 zeigen die Reproduzierbarkeit an zwei weiteren, um mehrere Monate auseinander liegenden Messtagen und sind aufgrund einer anderen Kamerakalibrierung mit den Daten aus Kapitel 6 (Abb. 6.4 und 6.5) nur qualitativ vergleichbar.

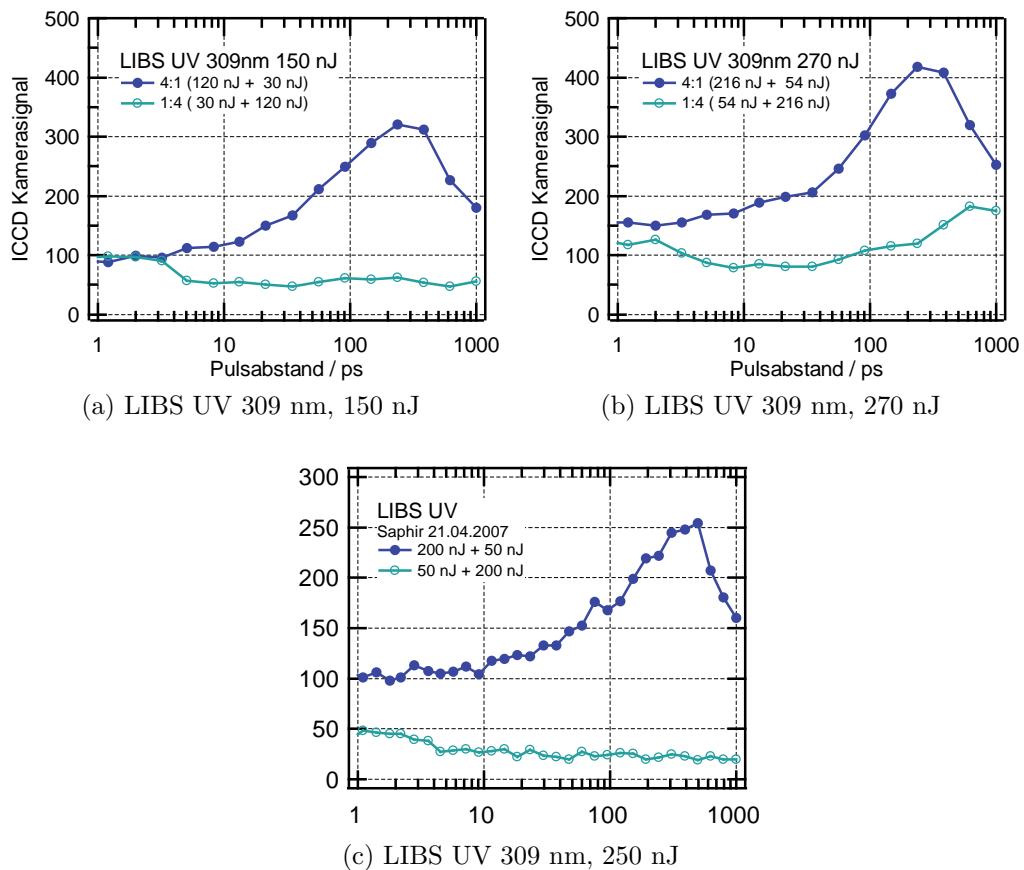


Abbildung C.4: Transiente LIBS-Emissionen an Saphir

## Anhang D

# Dokumentation der entwickelten LabView Programme

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden mehr als 300 LabView Programme und Unterprogramme (sub-VIs) entwickelt. Die Dokumentation jedes einzelnen Programms ist im Umfang dieser Arbeit nicht möglich, daher werden hier nur einige wichtige Programme vorgestellt. Bei der Programmierung wurde besonderer Wert auf eine übersichtliche Gestaltung sowie eine angemessene Dokumentation des „Quellcodes“<sup>1</sup> gelegt, so dass die Programme von fortgeschrittenen LabView Programmierern gewartet und weiterentwickelt werden können. Bei der Modellierung der Algorithmen und Datenstrukturen für die hier entwickelten Programme wurde – soweit es die Implementierung in der primitiven Sprache G mit angemessenen Mitteln zulässt – ein modulares Design verwendet. Die Schnittstellen („connector panes“) wurden möglichst einfach gestaltet und basieren nach Möglichkeit auf natürlichen und intuitiven Parametern. Diese Maßnahmen dienen dazu, eine nachhaltige Wiederverwendbarkeit der Programmmodulen und Modulpakete zu ermöglichen.

Viele Programme wurden mit einer Kurzdokumentation versehen. Diese wird zusammen mit den beschrifteten Ein- und Ausgängen angezeigt, wenn das Programm im Schaltplan angewählt und die Schnellhilfe eingeschaltet ist. Die Kurzdokumentation kann auch über den Menüpunkt *File/VI-Properties/Documentation* abgerufen werden.

---

<sup>1</sup>Bei der verwendeten Programmierumgebung „LabView“ handelt es sich um eine grafische Programmiersprache. Die Programme besitzen zwei verschiedene Ansichten: das *Frontpanel* bildet die Bedienoberfläche (siehe nachfolgende Abbildungen), das *Backpanel* ähnelt einem elektrischen Schaltplan und stellt die Programmlogik dar. Im Vergleich zu herkömmlichen Programmiersprachen entspricht das Backpanel dem Quellcode.

## D.1 Bestimmung des Zeitnullpunkts mittels spektraler Interferenz

Bei den vorgestellten Doppelpulseperimenten wurde der zeitliche Abstand  $\Delta t$  der Pulse durch eine veränderliche Wegstrecke in einem Arm eines Interferometers realisiert. Die Endspiegel dieses Verzögerungsarms sind auf dem Schlitten eines Präzisionsstellisches montiert. Eine Pikosekunde Pulsabstand entspricht einem Fahrweg des Tisches von  $150 \mu\text{m}$ . Befindet sich der Schlitten an der Position  $x$ , so gilt für den Pulsabstand

$$\Delta t = \frac{2}{c_0}(x - x_0) \quad (\text{D.1})$$

Dabei ist  $c_0$  die Lichtgeschwindigkeit und  $x_0$  die Position des Tisches, bei der die Wegstrecken beider Interferometerarme gleich lang sind und die Laserpulse aus beiden Armen zeitlich überlappen. Die Position dieses „Zeitnullpunkts“ ist bei der Vorbereitung der Experimente zu bestimmen, so dass die Steuersoftware später aus dem in Gl. D.1 dargestellten Zusammenhang die Zielposition für einen vorgegebenen Pulsabstand an die Motorsteuerung senden kann.

Die Bestimmung dieses Zeitnullpunkts geschieht mittels *spektraler Interferenz* (SI): Das kombinierte Signal beider Arme wird dazu mit einem Interferometer aufgenommen. Im Strahlengang zwischen Interferometer und der Mikroskopeinkopplung wird dazu hinter einem dünnen Papier die Fasereinkopplung des Avantes-Spektrometers zusammen mit einer Streuscheibe platziert. In einem weiten Bereich um die Position  $x_0$  wird das angezeigte Laserspektrum durch zusätzliche Interferenzstreifen moduliert. Ist  $I_L(\omega)$  das Laserspektrum vor dem Interferometer, so gilt für das aufgenommene SI Spektrum [105]

$$I_{SI}(\omega) \sim I_L(\omega)[1 + \cos(\omega\Delta t)] \quad (\text{D.2})$$

Die Frequenz der Interferenzstreifen ist also proportional zur Entfernung des Tisches von der Position  $x_0$ . Gerade bei der Position  $x_0$  verschwinden allerdings die Streifen bzw. sind so breit, dass die genaue Position anhand des Spektrums nicht exakt zu erkennen ist. Das Messprogramm `move-delay-stage-and-acquire-avantes.vi` (Abb. D.1) berechnet daher den Zeitnullpunkt aus einer größeren Anzahl aufgenommener Spektren in der Nähe von  $x_0$ .

Das Programm bewegt den Tisch in kleinen Schritten und nimmt jeweils mit dem Avantes Spektrometer das Laserspektrum auf. Ist die Position  $x_0$  völlig unbekannt, so empfiehlt sich zunächst ein schneller Scan mit Schrittweiten von einigen  $100 \mu\text{m}$  über einen großen Bereich des Stellisches. Das Fenster links oben zeigt während des Scans das aktuelle Spektrum, das Fenster links in der Mitte zeigt die Spektren als Intensitätsplot über der Tischposition. Hier ist das Auftreten der Interferenzstreifen je nach Justage entsprechend deutlich zu erkennen. Für den Feinscan sollten Start- und Endposition etwa  $0,5 \text{ mm}$  um die vermutete Nullposition herum gewählt werden, eine Schrittweite von  $0,050 \text{ mm}$  ist ausreichend. Gegebenenfalls muss die Position

## ANHANG D. DOKUMENTATION DER ENTWICKELTEN LABVIEW PROGRAMME

---

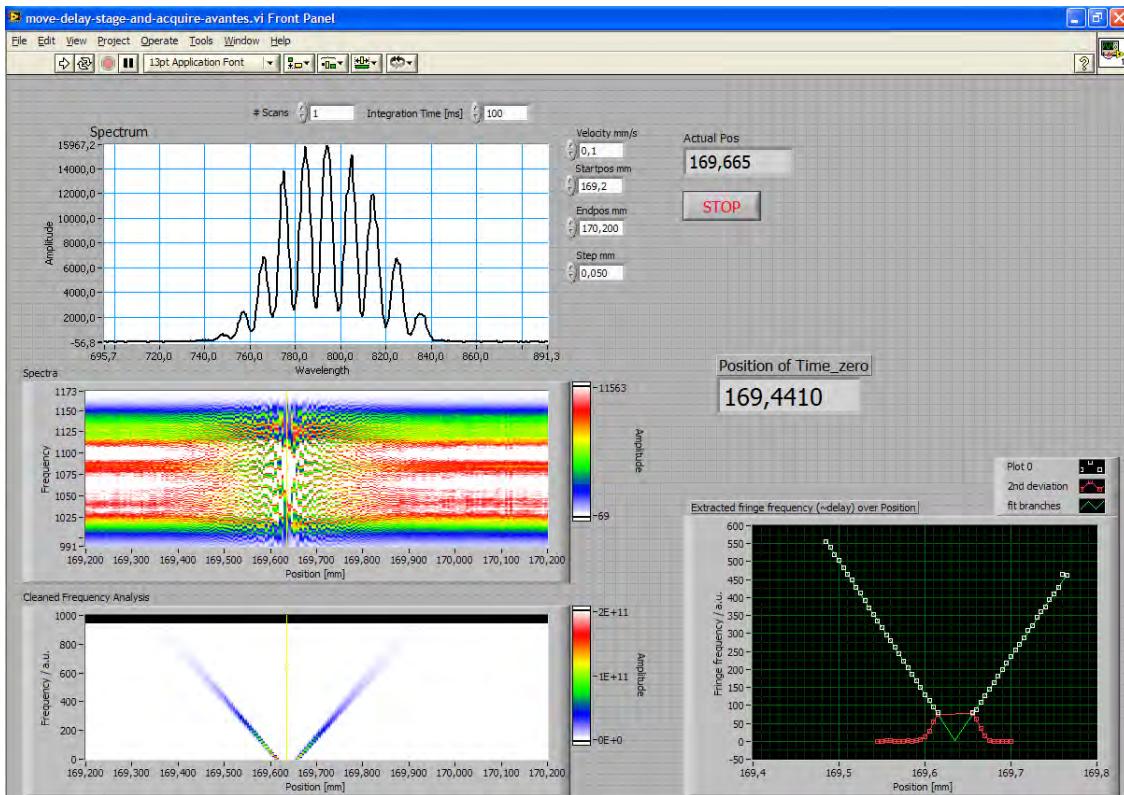


Abbildung D.1: Bildschirmfoto des LabView Programms `move-delay-stage-and-acquire-avantes.vi` zur Messung der spektralen Interferenz mit dem Avantes-Spektrometer. Links oben ist ein gemessenes Spektrum an der Tischposition 169,665 mm zu sehen. Das Fenster darunter zeigt eine große Zahl Spektren in Falschfarbendarstellung aufgetragen über der Position des Verschiebetisches. Deutlich ist das Auftreten der Interferenzstreifen um den Bereich des zeitlichen Strahlüberlapps zu erkennen. Links unten ist die Fourier-Analyse der Spektren über der Tischposition zu sehen, rechts daneben die daraus extrahierte Auswertung der Fringe-Frequenz zur Bestimmung der Tischposition des Zeitnullpunkts (hier bei 169,441 mm).

der Spektrometerfaser für einen guten Kontrast der Streifen optimiert werden, das Interferometer muss zuvor auf sehr guten räumlichen Strahlüberlapp justiert worden sein.

Das Messprogramm berechnet mittels Filterung und Fourier-Transformation (FT) aus den Spektren die Frequenz der Interferenzstreifen (in willkürlichen Einheiten). Die niederfrequenten Anteile der FT werden abgeschnitten. Das Ergebnis wird links unten angezeigt. Durch weitere Datenaufbereitung und zweifache Differentiation der ermittelten Streifenfrequenz in Abhängigkeit der Tischposition wird der Umkehrpunkt ermittelt, ab dem die Frequenz nach Überschreiten von  $x_0$  wieder größer wird. Beide Äste der so entstehenden Kurve (im Programm rechts unten) werden vereint, linear interpoliert und anhand des Nulldurchgangs die Position  $x_0$  des Zeitnullpunkts berechnet und angezeigt. Da hierbei alle aufgenommenen Spektren bis auf die wenigen unmittelbar um  $x_0$  verwendet werden, ist dieses Verfahren viel genauer als eine einfache Methode.

che Suche nach der Position, bei der die Streifen verschwinden - letzteres wäre maximal so genau wie die gewählte Schrittweite, vorausgesetzt, die Position könnte eindeutig identifiziert werden.

Die neue Nullposition muß anschließend in dem LabView Programm `GetDelayDevice.vi` im Eingabefeld „Time-zero pos. [mm]“ eingetragen und als neuer Standardwert gespeichert werden.

### **D.1.1 Ansteuerung des Interferometerstelltisches**

Der Interferometerstelltisch (*Micos High Precision Stage*) wird durch einen Schrittmotor angetrieben. Das Steuergerät *Micos SMC basic* ist über eine serielle Schnittstelle mit dem Rechner *exp3-shaper* verbunden und wird unter dem Namen „MCX-2eco“ durch den LDM bereitgestellt. Mit dem Programm `operate_delay_stage.vi` kann der Stelltisch bedient werden. Nach dem Einschalten der Steuerung muss über die Schaltfläche „Calibrate“ zunächst eine Endschaltersuche durchgeführt werden. Manchmal wird dabei die Länge des Tisches nicht korrekt von der Steuerung gemeldet. In diesem Fall muss die Länge von 203 mm im Feld „set limit B“ eingetragen und mit „set“ bestätigt werden. Danach kann im Feld „Target Pos [fs]“ die gewünschte Verzögerung relativ zum Zeitnullpunkt eingegeben werden, mit der Schaltfläche „Move!“ wird die Bewegung gestartet. Im aktuellen Aufbau sind maximale Verzögerungen von etwa -1100 ps bis +100 ps möglich. Die Vorzeichenkonvention ist dabei an der Motorsteuerung orientiert: Bei negativen Werten bewegt sich der Tisch auf den Koordinatenursprung zu, der sich am Kopfende (zum Motor hin) befindet - dabei wird die Weglänge gegenüber dem Referenzstrahl größer. In den Messprogrammen für Doppelpuls-LIBS wird das entgegengesetzte Vorzeichen verwendet!

Da der LDM konkurrierenden Zugriff ermöglicht, kann das Programm auch parallel zu den Messprogrammen laufen. Die Positionen werden regelmäßig ausgelesen, so dass immer die aktuelle Verzögerung angezeigt wird, auch wenn andere Programme lokal oder auf anderen Rechnern den Tisch bewegen.

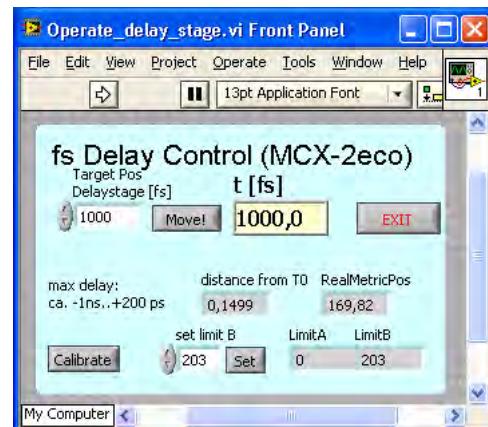


Abbildung D.2: Frontpanel des LabView Programms `operate_delay_stage.vi`

## D.2 Wellenlängenkalibrierung des Kamerasytems

Das ICCD Kamerasystem (*Roper Scientific PIMAX*) verfügt über einen Bildsensor von 1024x256 Bildpunkten. Beim Auslesen der Kamera erhält die Steuersoftware bei vollem vertikalem Binning ein Array von 1024 Punkten. Zur weiteren Verarbeitung der Spektraldaten muß das System nach jeder Veränderung der Spektrometereinkopplung, Kameraadjustage oder Wechsel des optischen Gitters neu kalibriert werden, um den Bildpunkten eine Wellenlängenskala zuzuordnen. Zu diesem Zweck wird die *Oriel Hg(Ar)* Kalibrierlampe [223] nahe der Sammelloptik des Fasersystems angebracht.

### Methode 1: Automatische Linienzuordnung

In früheren Arbeiten wurde die Wellenlängenkalibrierung der ICCD Kamera mit dem Programm `ICCDConfigDialog.vi` durchgeführt [66]. Die Kamera muß dazu unter „ICCD-Settings“ auf „Line-Trigger“, Gain 2, Belichtungszeit z.B. 200 ms eingestellt werden. Im Bereich „Wavelength Calibration“ wird dann das Spektrum angezeigt. An dem „Threshold“ Regler wird ein Schwellenwert für die automatische Erkennung der Spektrallinien festgelegt. Mit der Schaltfläche „Try Calibration“ wird ein Algorithmus gestartet, der mit Hilfe der eingespeicherten Positionen der Spektrallinien unserer Lampe versucht, eine möglichst gute Übereinstimmung mit einer Teilmenge der bekannten Linien zu finden. Die Intensität der Spektrallinien wird dabei mit einbezogen. Der Algorithmus erlaubt beispielsweise, dass schwächere Linien im gemessenen Spektrum fehlen dürfen. Für alle möglichen Kombinationen aus gemessenen und bekannten Linien wird jeweils eine lineare Regression berechnet. Nur wenn genau eine der Kombinationen sich vom Rest durch einen besonders geringen Fehler abhebt und das Ergebnis innerhalb sinnvoller Schranken liegt, wird die Linienzuordnung akzeptiert und die ermittelten Koeffizienten werden im Kameraserver eingespeichert, so dass die Wellenlängenskala für die verschiedenen Messprogramme zur Verfügung steht. Solange die Serversoftware auf dem Kamerarechner nicht neu gestartet wird, bleiben die Kalibrierdaten erhalten, auch wenn der Messrechner zwischendurch neu gestartet wird.

Oftmals gelingt dieses Verfahren jedoch nicht. Besonders bei hochauflösenden Gittern sind nur drei bis vier Hg-Linien im Spektrum zu sehen und die Zuordnung ist nicht eindeutig. Im Frühjahr 2007 wurde daher das soeben beschriebene Programm zur Wellenlängenkalibrierung durch ein alternatives Programm ergänzt.

### Methode 2: Manuelle Linienzuordnung

Das neue Programm `ICCD-Hg-Calibration2.vi` basiert auf einem von Marc Winter entwickelten Kalibrierverfahren für das in anderen Experimenten verwendete *Roper* Spektrometer.

## D.2. WELLENLÄNGENKALIBRIERUNG DES KAMERASYSTEMS

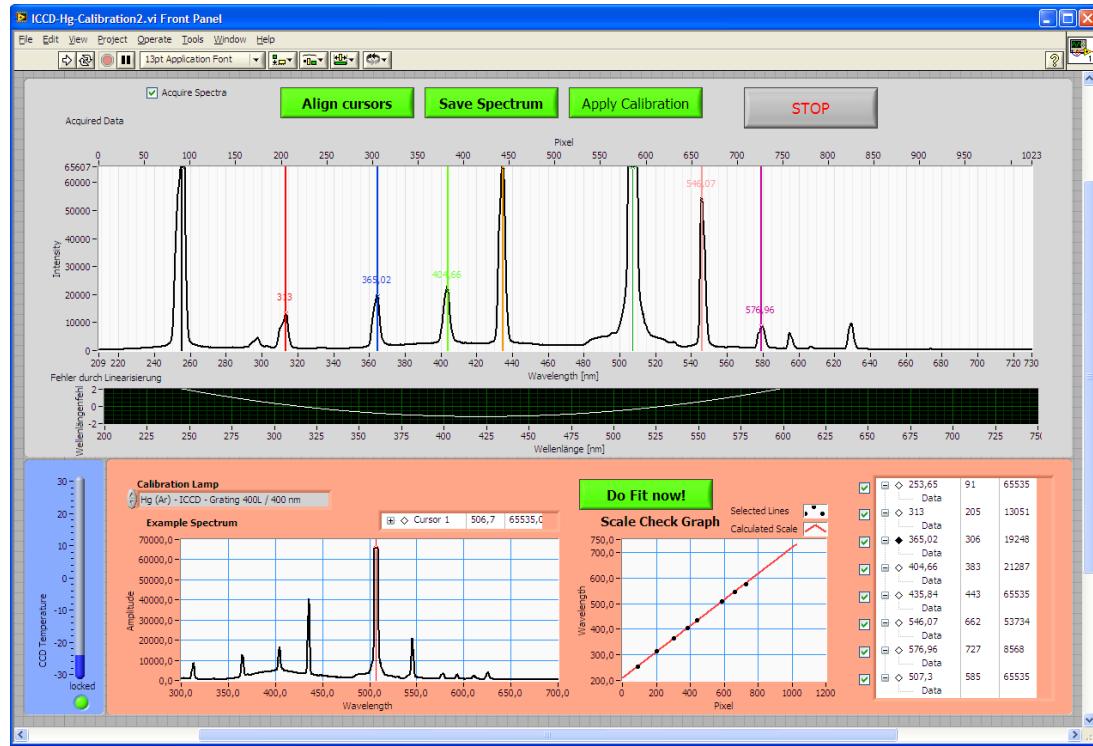


Abbildung D.3: Bildschirmfoto des LabView Programms ICCD-Hg-Calibration2.vi

Das Programm **ICCD-Hg-Calibration2.vi** initialisiert das Kamerasystem mit den oben beschriebenen Einstellungen und zeigt das aktuelle Spektrum laufend im oberen Fenster an (Abb. D.3). Im Fenster links unten wird zur Orientierung ein Referenzspektrum der Hg-Lampe dargestellt. Die Hg-Linien müssen hier manuell identifiziert werden und die Cursor, die mit den Referenzwellenlängen der Hg-Lampe beschriftet sind, müssen auf den Spektrallinien positioniert werden. Im Fenster rechts unten (Cursor-Legende) sind nur die Linien zu aktivieren, die im Spektrum sichtbar sind. Mit der Schaltfläche „Align cursors“ werden die Marker im oberen Fenster automatisch auf die Spektrallinie zentriert, sofern sie sich bereits grob in der Nähe der Linie befinden. Die Schaltfläche „Do Fit now!“ führt eine lineare Regression mit den Cursorpositionen und Referenzwellenlängen durch. Das Ergebnis wird mittleren Bereich des unteren Fensters angezeigt. Hier wird sofort deutlich, ob die markierten Linien mit den Referenzlinien übereinstimmen. Wenn bei der Regression einzelne Linien deutlich von der Regressionsgeraden abweichen, dann wurden die Linien vom Anwender falsch zugeordnet. Die inaktiven Linien werden nicht berücksichtigt, die Cursor können beliebig im oberen Fenster positioniert werden. Das Programm verwendet als Referenzwellenlängen die Namen der Cursor. Falls das Programm mit einer anderen Lampe verwendet werden soll, müssen lediglich in der Cursorlegende (rechts unten) die Namen der Cursor auf die anderen Wellenlängen geändert werden. Mit „Apply Calibration“ wird die Wellenlängenkalibrierung auf das obere Fenster angewandt und die Koeffizienten werden an den Kameraserver gesendet und dort sowie in der Einstellungsdatei C:\Temp\ICCD.cfg gespeichert.

### **Verbesserte Kalibrierung mit Polynom 2. Grades**

Bei Gittern geringer Linienzahl ist ein großer Wellenlängenbereich sichtbar. Hier werden Abweichungen der Wellenlängenskala von bis zu 2 nm aufgrund der linearen Näherung deutlich. Eine verbesserte Wellenlängenkalibrierung kann durch Hinzunahme des quadratischen Anteils im Ausgleichspolynom erreicht werden. Noch höhere Ordnungen bringen keinen weiteren Vorteil. Mit dem Programm `ICCD-Hg-Calibration2-From-File.vi` kann nachträglich aus einem gespeicherten Spektrum der Kalibrierlampe eine verbesserte Wellenlängenskala gewonnen werden.

## **D.3 Pulsenergiemessung und Abschwächerkalibrierung**

Mit der in Abschnitt E.2 vorgestellten Peakfinder-Box kann die Energie einzelner Laserpulse bestimmt werden. Zur Erfassung, Kalibrierung und Verarbeitung der Analogsignale dieser Box wurden verschiedene LabView-Programme entwickelt. Dabei sind grundsätzlich die experimentellen Aufbauten mit nur einem Abschwächer von den Interferometerexperimenten mit je einem Abschwächer in den beiden Armen zu unterscheiden. Zu jedem Aufbau gibt es Programme zur Kalibrierung, Umrechnung in Energieeinheiten, Steuerung der Energie sowie Regelung der Energie. Die Programme zur einmaligen bzw. kontinuierlichen Datenerfassung sind für beide Aufbauten gleich. Die LabView-Programme zur Energiemessung und -kalibrierung befinden sich im Ordner `EXP3-ALL/LabView-8/Microscope/energysetting`.

### **D.3.0.1 Digitale Datenerfassung der Peakfinder-Box Signale**

Der Ausgang „Peak Out“ der Box liefert ein Rechtecksignal, dessen Amplitude proportional zur Laserpulsenergie ist. Dieses Signal, das üblicherweise mit dem Analogkanal 5 der NIDAQ Karte verbunden ist, muss genau einmal pro Laserschuss gemessen (digitalisiert) werden, so dass später für die Auswertung alle experimentellen Parameter und Messdaten der Einzelereignisse richtig zugeordnet werden können. Dazu signalisiert die Box am Ausgang „Trigger Out“, der mit dem Eingang PFI0 verbunden werden muss, durch eine fallende Flanke den Abtastzeitpunkt. Die folgenden LabView Programme implementieren diese Messung:

#### **Peakfinder-Simple-DAQ.vi**

Dieses Programm verwendet die NIDAQ Treiber, um eine bestimmte Anzahl von Datenpunkten (Vorgabe: 50, maximal 10000) aufzunehmen. Die Trigger-einstellungen der Karte werden geeignet gesetzt, ein Datenerfassungspuffer eingerichtet und die Anzahl von Ereignissen (Laserschüssen) abgewartet. Rückgabewert des Programms ist die über alle Datenpunkte gemittelte Spannung in Volt. Dieses VI wird vor allem von den Kalibrierprogrammen verwendet.

#### **Peakfinder-Box-Prepare-DAQ.vi**

Dieses Programm bereitet eine asynchrone Messung von maximal 10000 Datenpunkten vor. Dabei können neben dem Analogkanal der Peakfinder-Box weitere Datenkanäle („AUX-Channels“) angegeben werden, die ebenfalls mit jedem Trigger erfasst werden. Intern wird dazu das Programm `clocked-daq-prepare-multi-channel.vi` verwendet. So könnten z.B. mit jedem Laserschuß zusätzlich die Signale von Photomultipliern (mittels Boxcars) erfasst werden. Nach dieser Vorbereitung kann das Hauptprogramm anderen Aufgaben nachgehen, z.B. Stelltische bewegen, Laserpulse auslösen etc. - die Datenerfassung erfolgt durch die Hardware im Hintergrund. Dies ist die Basis der Zeilenscanner zur LIBS-Messung an Festkörperoberflächen. Das Auslesen der Datenpuffer nach einer gewissen Zeit (z.B. am Ende der Lochzeile) muss im aufrufenden Messprogramm erfolgen, etwa mit dem Programm `clocked-daq-readout-multi-channel.vi`. Eine Referenzimplementierung ist in dem Programm `test-pfbox-daq.vi` zu finden.

#### D.3.0.2 Ophir Powermeter

Für die Kalibrierung wird das „Ophir Nova 2“ Powermeter benötigt. Der Photodiodenmesskopf wird direkt unter dem Mikroskopobjektiv positioniert. Einige Messprogramme, z.B. die „Microscope-Main-...“ Serie bieten hierfür eine Schaltfläche, um den Stelltisch an eine eingespeicherte Position zu fahren. Vor der ersten Verwendung dieser Funktion muss die Position unbedingt geprüft werden, z.B. indem die Position bei herausgeschraubtem Objektiv angefahren wird, um Kollisionen und Beschädigungen zu vermeiden! Wenn die Energien im Experiment unterhalb von  $1 \mu\text{J}$  liegen werden, sollte der Photodiodenmesskopf ohne Filter verwendet werden. Dabei ist der Einfluss von Streulicht sowie der Raumbeleuchtung zu berücksichtigen. In manchen Fällen bei sehr kleinen Energien ist die Position der Personen im Raum von Bedeutung. Diese sollten sich während der Kalibrierung nicht bewegen oder besser vorher den Raum verlassen.

#### D.3.0.3 Justage des Photodiodenmesskopsfs (Peakfinder-Box)

Der Messkopf der Peakfinder-Box basiert auf der Photodiode „OPT-101“ (siehe Abschnitt E.2 und [115]) hinter einer Kombination aus Abschwächern. Diese sind für die zu erwartenden Energien geeignet zu wählen. Die aktuelle Konfiguration besteht aus Streuscheibe, Neutralglasabschwächer mit 2% Transmission, Farbglasfilter RG 9, Neutralabschwächer mit 5 % Transmission und der Photodiode. Mit dieser Kombination können Energien von wenigen nJ bis etwa  $20 \mu\text{J}$  gemessen werden.

Zur Justage wird mit dem Drehabschwächer die maximal zu erwartende Energie eingestellt und das Ausgangssignal der Peakfinder-Box mit einem Voltmeter oder dem Programm `test-pfbox-daq.vi` gemessen. Der Messkopf misst den Reflex an dem 4-Wege Strahlteiler am konfokalen Detektor (BS 5.1 in Abb. 3.4, S. 27). Der Messkopf

wird nun mehr oder weniger weit in den Strahl gedreht, bis die maximale Ausgangsspannung bei etwa 5-8 V liegt.

### D.3.1 Aufbau mit einem drehbaren Abschwächer

In diesem Aufbau laufen die Laserpulse vom Verstärker nur durch einen motorisierten Drehabschwächer kurz vor dem Mikroskop. Zwischen Verstärker und Abschwächer können sich je nach Experiment verschiedene Teleskope, das Interferometer oder der Pulzformer befinden. Es kommt hier nur darauf an, dass sich zwischen Drehabschwächer und dem Photodiodenmesskopf der Peakfinder-Box keine Komponenten befinden, die die Laserenergie variabel beeinflussen. In der Regel steht zwischen beiden nur ein fester Abschwächer. Falls dieser im Laufe des Messtags verändert wird, ist eine erneute Energiekalibrierung notwendig. Der Abschwächermotor wird an die *Trinamic*-Schrittmotorsteuerung auf Kanal 0 angeschlossen.

#### D.3.1.1 Energiekalibrierung von Abschwächer und Peakfinder-Box

Die Energiekalibrierung erfolgt mit dem Programm *Kalibrierung-Peak-Finder-Box.vi* (Abb. D.4). Die Ansteuerung der *Trinamic*-Box sowie das Auslesen des *Ophir*-Powermeters erfolgen über den LabDeviceManager (LDM). Vor dem Programmstart sollte der Schalter „Cal-Motor“ aktiviert werden, so dass zunächst eine Kalibrierfahrt des Abschwächermotors durchgeführt wird. Der Steuercode im LDM sucht dabei nach dem Endschalter und definiert darüber die Nullposition. Der Abschwächer sollte so montiert werden, dass im normalen Betrieb die Nullposition nicht überschritten wird, also vorzugsweise mit der Kante des Gradientenabschwächers übereinstimmt.

Die Abschwächerposition wird in den „metrischen Einheiten“ des LDM gemessen, der Wert 1.0 entspricht einer vollen Umdrehung. Der Gradientenabschwächer O.D. 2 zeigt in der Nähe der Kante starke Abweichungen vom erwarteten Transmissionsverhalten. Im Bereich von 0.27 bis 0.73 ist er für unsere Zwecke gut nutzbar. Diese Werte werden in den Eingabefeldern „Steppos for min/max Transmission“ eingegeben. Der Abschwächer ist so montiert, dass kleinere Positions値e eine höhere Transmission bedeuten.

Aufgrund thermischer Effekte ist die Verstärkerleistung sowie das Timing des Pockelszellensteuergeräts von der Laserwiederholrate abhängig. Die Energiekalibrierung sollte daher mit der gleichen Wiederholrate durchgeführt werden, wie sie für das anschliessende Experiment geplant ist. Der Laser kann mit dem Programm *operate-triggerbox.vi* entsprechend eingestellt werden. Unterhalb von 100 Hz ist dieser Effekt gering, so dass auch Einzelpulsexperimente mit 100 Hz Wiederholrate kalibriert werden können. Der vom Leistungsmessgerät gelieferte Zahlenwert ist – im Gegensatz zu den Spannungswerten der Peakfinder-Box – ebenfalls von der Wiederholrate  $f_{rep}$

### D.3. PULSENERGIEMESSUNG UND ABSCHWÄCHERKALIBRIERUNG

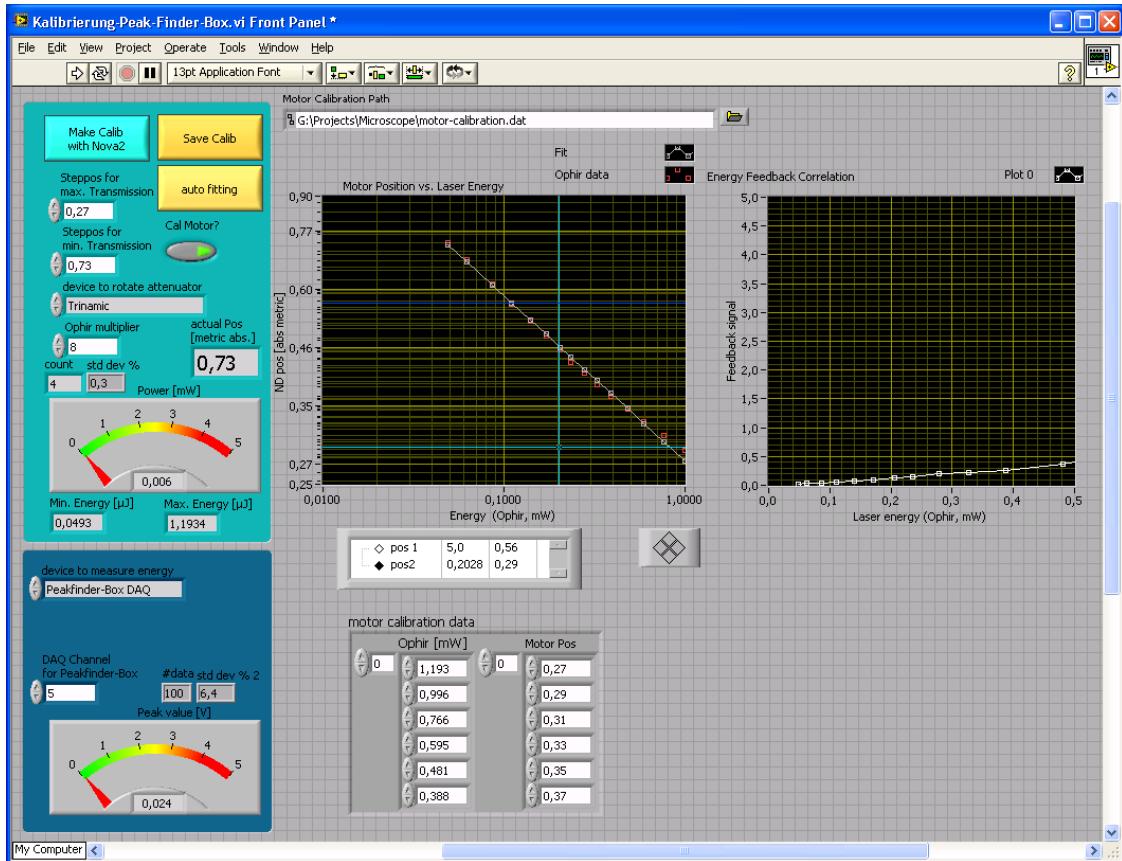


Abbildung D.4: Frontpanel des LabView Programms Kalibrierung-Peak-Finder-Box.vi

abhängig. Daher muss der „Ophir-Multiplier“ auf  $1000/f_{\text{rep}}$  eingestellt werden.

Nun wird das Programm gestartet. Nachdem die Endschaltersuche beendet ist, wird die Kalibrierprozedur mit der Schaltfläche „Make Calib with Nova2“ gestartet. Das Programm fährt in ansteigenden Schrittgrößen einige Abschwächerpositionen an und misst mit dem Powermeter und der Peakfinder-Box die Laserenergie. Am Ende werden die Daten durch Anklicken der Schaltfläche „auto fitting“ ausgewertet und angezeigt (Abb. D.4). Das linke Diagramm zeigt den Zusammenhang zwischen Abschwächerposition und der mit dem Leistungsmessgerät ermittelten Energie unter dem Objektiv. Diese Kennlinie kann später zur Ansteuerung des Abschwächers verwendet werden (*Open-Loop*-Betrieb, z.B. in `set_energy.vi`). Im rechten Diagramm wird die Abhängigkeit der Spannung der Peakfinder-Box von der ermittelten Energie angezeigt. Diese Daten werden später benutzt, um die Daten der Peakfinder-Box in Energiewerte umzurechnen (`Peakfinder-Box-Interpolate-Energy.vi`).

Mit der Schaltfläche „Save Calib“ werden beide Kennlinien in der unter „Motor Calibration Path“ angegebenen Datei in einem einfachen Tabellenformat abgelegt. Diese Daten werden später von dem Programm `Peakfinder-Box-Load-Calibration.vi` geladen.

### D.3.1.2 Energieregelung mit Drehabschwächer und Powermeter

Um die Energie schnell und präzise einzustellen, hat es sich bewährt, unmittelbar vor dem Experiment den Ophir Photodiodenmesskopf unter dem Objektiv zu platzieren und von einem Regelkreis den Abschwächer iterativ auf die gewünschte Zielenergie zu fahren. Dieses Verfahren wird von dem Programm `set_energy_with_ophir_feedback.vi` implementiert. Dabei wird berücksichtigt, dass die Transmission des verwendeten Gradientenabschwächers logarithmisch von der Position abhängt. Das Programm versucht, die gewünschte Zielenergie in maximal 40 Iterationen einzuregeln. Wenn dies gelingt, wird als akustisches Signal auf dem Systemlautsprecher ein kurzer, hoher Ton ausgegeben. Konnte die Zielenergie nicht eingeregelt werden, ertönt ein längeres, tiefes Signal.

### D.3.1.3 Beispielanwendung: Automatische Doppelpuls-LIBS-Messserien

Das Programm `_MASTER_control_log_delay_scans_2007.vi` verwendet die automatische Energieregelung, um eine längere Serie von LIBS-Messungen mit Doppel pulsen aufzunehmen. Dabei wird hintereinander automatisch der Messkopf angefahren, die Energie eingeregelt, die Energie gemessen und protokolliert, dann die Probe angefahren, ein Messmuster von LIBS-Doppelpulsspektren bei verschiedenen Pulsabständen aufgenommen, dann wieder der Messkopf angefahren, die Energie nochmals gemessen und protokolliert, die nächste Energie eingeregelt etc. Während des Wechsels zwischen Energiemesskopf und der Probe wird der Laser ausgeschaltet und blockiert, so dass die Geräte beim Durchfahren des Laserfokus nicht beschädigt werden und keine unerwünschten Reflexionen entstehen. Während der Messung wird die Einzel pulsenergie mit der Peakfinder-Box gemessen, anhand der Kalibrierkurve in Energieeinheiten umgerechnet und mit den LIBS-Spektren im ndat-File abgespeichert.

Durch die vollautomatische Energieregelung und -protokollierung können die einzelnen Messmuster schnell hintereinander aufgenommen werden, ohne dass sich die Rahmenbedingungen für das Experiment verändern. Die Daten sind daher untereinander sehr gut vergleichbar. Da der Abschwächer zwischen Interferometer und Mikroskop aufgebaut ist, können allerdings nur Messserien mit festem Pulsennergieverhältnis automatisch aufgenommen werden.

## D.3.2 Aufbau mit zwei drehbaren Abschwächern im Interferometer

Die späteren Doppelpuls-LIBS-Experimente an Saphir und Wasser verwenden anstatt eines Abschwächers zur Steuerung der Gesamtenergie zwei motorisierte Drehabschwächer in den Armen des Interferometers. So kann sowohl die Gesamtenergie wie auch das Energieverhältnis der Pulse präzise kontrolliert werden. Sofern die Pulse zeitlich

nicht interferieren ( $\Delta t \gg 50 \text{ fs}$ ), ist die Gesamtenergie die Summe der beiden Einzelpulsenergien. Die Kalibrierung der Abschwächerpositionen kann daher für beide Arme unabhängig voneinander durchgeführt werden. In den beiden Interferometerarmen sind jeweils Lasershutter installiert, so dass beide Arme getrennt vermessen oder im Experiment als Einzelpulsreferenz verwendet werden können.

Alle Energien, die später im Experiment verwendet werden sollen, werden im Rahmen der Energiekalibrierung `Kalibrierung-Interferometer-Abschwächer.vi` für jeden Arm nacheinander eingeregelt, während der andere Arm geblockt wird. Diese Paare aus Energien und eingeregelten Positionen („special Energies“) werden zusammen mit den Referenzdaten der Peakfinder-Box im Tagesordner abgelegt.

#### D.3.2.1 Programme und Datentypen

Aufgrund des geänderten Aufbaus und der Unterscheidung der Interferometerarme in den Referenz- und den verzögerten Strahl sind andere Programme zur Energiemessung, Kalibrierung, Laden und Speichern der Kalibrierdaten etc. notwendig. Diese LabView-Programme befinden sich im Unterordner `LabView-8\Microscope\energy-setting\Interferometer`. Die Kalibrierdaten bestehen für jeden der beiden Abschwächer aus den drei Arrays „motor position“, „ophir energy / $\mu\text{J}$ “ und „pfbox /V“ (analog zum Aufbau mit einem Abschwächer) sowie dem zusätzlichen Array „special Energies“. Sie werden durch den Datentyp `interferometer-energy-calibration.ctl` modelliert und mit den Programmen `load-` und `save_interferometer-energy_calibration.vi` im XML-Format geladen und gespeichert. Zur Laufzeit werden die Daten zusammen mit dem Pfad auf die XML-Datei in der globalen Variable `Global_interferometer_state.vi` gehalten. Das Programm `Interferometer-Init-Motors-and-Shutters.vi` initialisiert die Geräteschnittstellen zum Betrieb der Abschwächer und Shutter. Hier müssen gegebenenfalls für einen geänderten Aufbau die Parameter und die Kanalzuordnung angepasst werden. Diese Schnittstellen (LDM DCOM-Handles) werden durch den Datentyp `interferometer-parameters.ctl` modelliert.

#### D.3.2.2 Durchführung der Kalibrierprozedur

Das Labviewprogramm `Kalibrierung-Interferometer-Abschwächer.vi` entspricht dem Programm `Kalibrierung-Peakfinder-Box.vi` aus dem Aufbau mit einem Abschwächer. Die Triggerbox und der „ophir multiplier“ müssen wie oben beschrieben auf die geplante Laserwiederholrate eingestellt werden. Nach dem Programmstart werden die Geräte initialisiert und mit beiden Abschwächern die Endschalter angefahren. Für jeden Abschwächer werden dann zunächst die Ophir- und Peakfinder-Box Referenzdaten für verschiedene Abschwächerpositionen aufgenommen und danach die festen Energiepunkte eingeregelt, während der jeweils andere Arm im Interferometer geblockt ist. Intern wird dazu der angepasste Regelkreis `interferometer_set_en-`

ergy\_with\_ophir\_feedback.vi verwendet. Die Daten werden automatisch im Tagesordner als XML-Datei gespeichert.

#### D.3.2.3 Verwendung der vorberechneten Abschwächerpositionen

Die beiden Programme set-fixed-energy-delayed-beam.vi bzw....-ref-beam.vi verwenden die gespeicherten Abschwächerpositionen, um die zuvor festgelegten Einzelpulsenergien im jeweiligen Interferometerarm einzustellen. Für  $E = 0$  wird der Abschwächer auf minimale Transmission gedreht und zusätzlich durch den Shutter geblockt. Diese Programme können leicht in Messprogramme integriert werden, siehe z.B. LIBS-Waterjet-DAQ-ICCD-2008.vi.

Das Programm test\_manual\_drive\_interferometer\_attenuators\_DAQ.vi ist bei der Vorbereitung der Experimente von großem Nutzen: Über zwei Schieberegler können die Energien für die beiden Strahlengänge vorgegeben werden, gleichzeitig wird das Leistungsmessgerät ausgelesen und zusammen mit der Summe der ausgewählten Energien dargestellt. So kann die Funktion der Komponenten geprüft werden oder zum Justieren ein Energieverhältnis und die Gesamtenergie vorgegeben werden. test\_drive\_interferometer\_attenuators\_DAQ.vi stellt hingegen nacheinander alle Energiekombinationen ein und misst die Energie mit Leistungsmessgerät und Peakfinder-Box. Die Daten werden in einer Datei im Tagesordner protokolliert. Es kann zur Überprüfung der Energieinstellungen sowie zu Tests der Langzeitstabilität verwendet werden.

Schließlich berechnet das Programm Peakfinder-Box-Interpolate-Energy-using-Interferometer-Calibration.vi aus der Spannung der Peakfinder-Box anhand der Interferometerkalibrierung die Laserpulsenergie.

## D.4 Steuersoftware für das Mikroskopsystem

Das Hauptprogramm `Microscope-Main-light.vi` (Abb. D.5) ist ein Vertreter einer Serie von Programmen zur Ansteuerung des Mikroskopsystems. Viele der Messprogramme aus früheren Diplomarbeiten der Arbeitsgruppe wurden weiterentwickelt und in den `Microscope-Main-...`-Programmen zusammengefasst. Wichtige Programme sind:

`Microscope-Main-App-v16.vi` implementiert verschiedene Experimente, z.B. LIBS-Rasterverfahren, Materialbearbeitung anhand verschiedener Testmuster, Kombinationen von EZ-Scans mit phasengeformten Laserpulsen uvm.

`Microscope-Main-Helianthus-v3.vi` dient der Calciumanalyse an Sonnenblumen.

`Microscope-Main-light.vi` enthält nur die Steuerelemente zur allgemeinen Kontrolle des Mikroskops ohne spezielle Experimente.

Allen diesen Programmen gemeinsam sind die Steuerelemente für Initialisierung und Betrieb der Stelltische, Fokussierung, Auswahl und Ansteuerung der Laser, Photomultiplier und Energiekontrolle. Diese werden im Folgenden beschrieben.

### D.4.1.1 Ansteuerung des Micos Corvus 3-Achsen Stellsystems

Der linke obere Abschnitt des Hauptprogramms dient der Ansteuerung des Micos Corvus Systems (grün hinterlegt). Das 3-D Schrittmotorsystem verfügt über ein optisches Rückkopplungssystem und positioniert die Proben bis auf etwa  $0,5 \mu\text{m}$  reproduzierbar mit Geschwindigkeiten von bis etwa 40 mm/s unter dem Mikroskopobjektiv. Die Stellweite beträgt 110 mm in X- und 50 mm in Y- und 11 mm in Z-Richtung. Steht man vor dem Mikroskop, so zeigt die positive X-Achse nach links, Y auf den Experimentator und Z nach oben. Auf dem Stelltisch ist der PI Piezostelltisch montiert (siehe unten), darauf befinden sich in der Regel Proben, das Powermeter, die Zweiphotonendiode und die Hg-Kalibrierlampe. Die Positionen dieser Objekte sind fest eingespeichert, um einen schnellen Wechsel ohne langwierige Justagearbeiten zu ermöglichen. **Vor Verwendung der gespeicherten Positionen müssen diese unbedingt in einem Leerlauf bei herausgenommenem Mikroskopobjektiv überprüft werden, um Kollisionen und Beschädigungen zu vermeiden. Der Piezotisch darf in keinem Fall unter dem Mikroskopobjektiv eingeklemmt werden!**

ANHANG D. DOKUMENTATION DER ENTWICKELTEN LABVIEW PROGRAMME

---

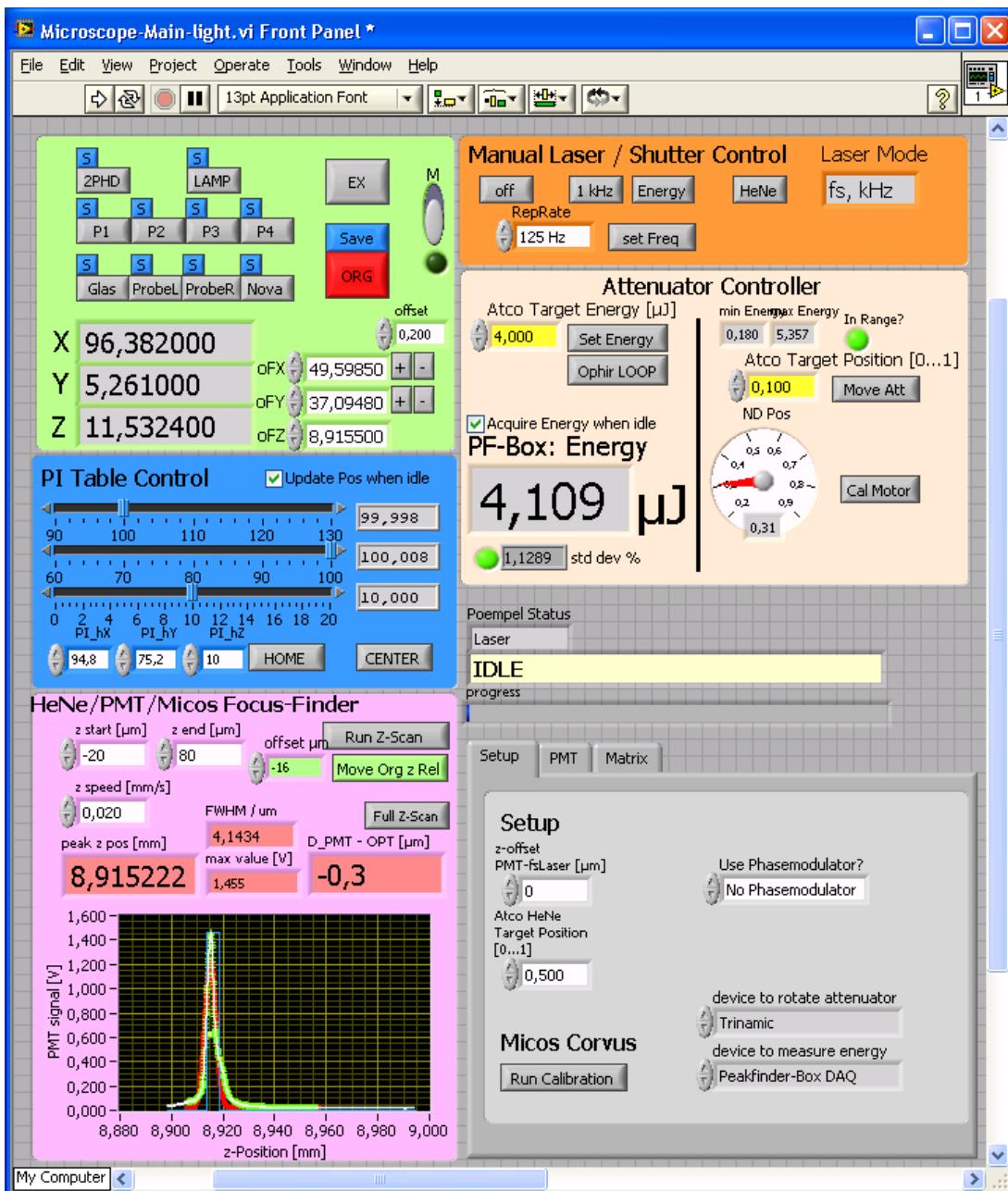


Abbildung D.5: Frontpanel des LabView Programms Microscope\_Main-light.vi zur Ansteuerung der Grundfunktionen des Mikroskops: Stelltische, Fokussierung, Energiesteuerung, Auswahl und Steuerung der Laser, Initialisierung der Tische und Detektorsysteme.

Die grauen Schaltflächen fahren die eingespeicherten Positionen an (siehe Tabelle D.1). Die kleinen blauen Schaltflächen darüber überschreiben die gespeicherte Position mit der aktuellen Position des Stelltischs. Die Änderungen werden zwar sofort wirksam, sind aber nicht persistent. Um die Werte dauerhaft zu speichern, muss zunächst das Programm beendet, in LabView die Menüfunktion „make current values default“ gewählt und das Programm gespeichert werden.

Position	Verwendungszweck
2PHD	Zweiphotonendiode
LAMP	Hg-Lampe
P1-P4, Glas, ProbeL, ProbeR	benutzerdefinierte Positionen für Proben
Nova	Photodiodenmesskopf
EX	Probenauswurf, Position (0 0 0)

Tabelle D.1: Verwendung der eingespeicherten Positionen für das Micos-Corvus Stellsystem

Die großen Anzeigen X, Y und Z zeigen stets die aktuelle Position der Tische in Millimetern an. Mit dem Schieber rechts oben kann der Motorstrom abgeschaltet werden (Position „M“), die Tische können dann manuell bewegt werden, z.B. zur visuellen Inspektion im Mikroskop oder für eine bestimmte Positionierung. Dies lässt sich auch erreichen, wenn der Taster „User A“ an der Steuerung betätigt wird (der LabDeviceManager fragt diesen Schalter ab und schaltet die Motoren aus) oder der Schieber des Mikroskops auf den Okularstrahlengang umgeschaltet wird (am Spiegel ist ein Mikroschalter, der vom Hauptprogramm abgefragt wird). Während die Motoren ausgeschaltet sind, wird der Programmhintergrund auf rot umgeschaltet. Dies soll den Experimentator daran erinnern, die Motoren wieder einzuschalten, bevor eine Positionierungsanforderung betätigt wird, da das Programm die Zielposition nie erreichen und damit festhängen würde. Sobald die Motoren eingeschaltet werden, fährt das Regelungssystem der Corvus-Steuerung zurück auf die zuletzt angeforderte Zielposition. Wenn die manuell eingestellte Position später Verwendung finden soll, muss also vor Einschalten der Motoren eine der blauen Schaltflächen betätigt werden.

Eine besondere Rolle spielt die Position „ORG“. Diese Position wird von einigen Programmteilen als Anfangsposition (engl.: Origin) für eine Messung oder für die Fokus-suche verwendet. Bei der Analyse von Sonnenblumen wird z.B. der Tisch auf manuellen Betrieb geschaltet, visuell eine geeignete Position auf der Probe angefahren, diese Position auf „ORG“ gespeichert (blaue Schaltfläche über der großen roten), die Motoren eingeschaltet, ggf. die Startposition angefahren (nicht zwingend notwendig, das Programm fährt sonst selbst dorthin) und eine Messung gestartet. Die Koordinaten der ORG-Position werden in den Feldern oFX, oFY und oFZ angezeigt und können dort auch bearbeitet werden, um eine gezielte Positionierung durchzuführen. Die Schaltflächen  $[+]$  und  $[-]$  daneben verstellen die Position gerade um den als „offset“ eingestellten Betrag (in Millimetern), z.B. um auf das nächste Messfeld zu fahren.

#### D.4.1.2 Ansteuerung des Piezostelltischs

Der PI 3-Achsen Piezostelltisch ist auf das Micos-Stellsystem montiert und wird über einen E710 Controller gleichzeitig über GPIB sowie über die schnelle PIO Schnittstelle und die PIO-Box angesteuert [115]. Mit dem PI-Tisch werden alle kleinen Messmuster bis 200  $\mu\text{m}$  Kantenlänge erzeugt, wie z.B. EZ-Scans, sowie die laserstrukturierten Beschriftungsrahmen und Freitextelemente. Mit den Steuerelementen in dem blau hinterlegten Bereich im Hauptprogramm kann der PI-Tisch manuell positioniert werden. „HOME“ fährt den Tisch auf eine vorgegebene Position, die auch nach Ablauf einer Messroutine angefahren wird. Damit lässt sich ein Versatz zwischen dem Fadenkreuz im Okular und der tatsächlichen Laserbearbeitungsposition ausgleichen. Die Schaltfläche „CENTER“ fährt alle drei Achsen in die Mitte.

#### D.4.1.3 Fokussierung

Der rosa hinterlegte Bereich des Hauptprogramms dient der konfokalen Probenpositionierung mit dem HeNe-Laser. Die Probe muss zunächst im Mikroskop grob auf die Oberfläche positioniert und diese Position in „ORG“ gespeichert werden. Mit der Schaltfläche wird eine konfokale Fokussuche im Bereich  $[z_{\text{start}} \dots z_{\text{end}}]$  um die ORG-Position durchgeführt. Die Koordinaten werden hier in Mikrometern eingegeben! Wenn die Oberfläche gefunden wurde, zeigt das Programm die z-Position in „peak z pos“ an, sowie die Halbwertsbreite des Reflexes, die Signalstärke und den Versatz zur ORG\_z Koordinate. Letzterer liegt in der Regel um 20  $\mu\text{m}$  für das Epiplan 50x/0.5 Objektiv.

**Die Startposition für die Experimente ergibt sich aus den x- und y-Koordinaten der ORG-Position sowie „peak z“ plus das „z-Offset PMT-fsLaser“ als z-Koordinate.**

#### D.4.1.4 Steuerung des Lasersystems

Die Funktionen im orange hinterlegten Bereich des Hauptprogramms entsprechen im wesentlichen dem Programm `operate_triggerbox.vi`. Die Schaltflächen steuern sowohl die Lasershutter zur Einkopplung des Femtosekunden- oder HeNe-Lasers sowie die Triggerbox zur Auswahl der Wiederholrate des fs-Lasers. Manchmal wird im experimentellen Aufbau der Shutter Nr. 4 zwischen dem Messpunkt der Peakfinder-Box und der Mikroskopeinkopplung eingesetzt. Bei eingeschaltetem Laser ist dieser dann geöffnet, außer bei der Einstellung „Energy“, welche zur Energieeinstellung ohne Einkopplung in das Mikroskop dient.

### D.4.1.5 Einstellung der Laserpulsenergie

Der beige hinterlegte Bereich „Attenuator Controller“ dient zur Energiemessung mit der Peakfinderbox sowie Einstellung und Regelung der Energie mit einem motorisierten Gradientenabschwächer. Dieser muss zuvor wie in Abschnitt D.3.1.1 beschrieben kalibriert werden. „Set Energy“ fährt den Abschwächer auf eine berechnete Position anhand der Kalibrierkurve. „Ophir Loop“ verwendet den Photodioidenmesskopf und das Ophir Nova Powermeter unter dem Mikroskopobjektiv, um die Energie mit dem Abschwächer einzuregeln. In dem großen Feld wird die aktuelle Laserpulsenergie angezeigt, gemessen mit der Peakfinder-Box. Rechts wird die Position des Abschwächers grafisch angezeigt. „Cal Motor“ führt die Endschaltersuche durch. Dies ist notwendig, wenn der Abschwächer von Hand verdreht wurde. Mit „Move Att“ kann der Abschwächermotor auf eine Zielposition gefahren werden (in LDM-Koordinaten, 1.0 entspricht einer vollen Umdrehung).

### D.4.1.6 Grundeinstellungen und Initialisierung

Im Bereich „Setup“ können einige Grundeinstellungen vorgenommen werden. Zum Teil werden diese Steuerelemente auch aus Unterprogrammen über einen speziellen Suchmechanismus referenziert.

„**z-offset PMT-fsLaser [μm]**“ ist die Differenz der Fokuspositionen zwischen dem maximalen konfokalen Reflex des HeNe-Lasers und der optimalen Fokussierung des fs-Lasers auf die Oberfläche, gemessen mit der EZ-Scan Methode (Abschnitt ??). Dieser Wert wird automatisch auf die Koordinate „peak z pos“ addiert und die Micos Tische werden an die Position (ORG\_X|ORG\_Y|Peak-z + z-offset) gefahren, bevor das eigentliche Experiment beginnt. „**Atco HeNe Target Position**“ gibt die Position an, auf die der Abschwächer gefahren wird, bevor der Algorithmus zur konfokalen Fokussierung beginnt. „**Use Phasemodulator**“ wählt einen der Pulsformer aus, welcher dann beim Programmstart initialisiert und in Unterprogrammen verwendet wird.

Mit der Schaltfläche „Micos Corvus: Run calibration“ wird die Endschaltersuche des Micos Corvus Stellsystems aufgerufen. Dabei wird zunächst die z-Achse heruntergefahren und die Nullposition in x- und y-Richtung angefahren. An dieser Position findet normalerweise der Probeneinbau statt, dort sollte also Platz nach oben sein. Hier wird die z-Achse bis zum Endschalter nach oben und zurückgefahren, und dann die Maximalposition in x- und y-Richtung gesucht. Während dieser Kalibrierfahrt, die immer einmal nach Einschalten der Corvus-Steuerung durchgeführt werden muss, sollten zur Sicherheit das Objektiv herausgeschraubt und unnötige Objekte vom Probenstiel entfernt werden.

Im Bereich „PMT“ befindet sich die Ansteuerung der Photomultiplier über den Eltec E5 Rechner. Hier können auf einfache Weise die in [114] beschriebene Boot-Prozedur und die Einstellung der Multiplierhochspannung vorgenommen werden.

## D.5 Das ndat3 Dateiformat

Um die vielfältigen Parameter und die große Anzahl der bei einigen Experimenten anfallenden Spektren für die spätere Auswertung abzuspeichern, wurde das universelle ndat Dateiformat entwickelt. Das Format wurde mehrfach geändert und erweitert und liegt seit Januar 2007 in der dritten Version vor. Die Einführung eines vielseitigen Dateiformats erleichtert sowohl die Entwicklung der Messprogramme wie auch die Auswertung der Messdaten. So werden die Daten einer Messserie, die z.B. eine große Zahl von Spektren für zeilenweise verschiedene Pulsabstände aufnimmt, im gleichen Format gespeichert wie die Spektren bei der Einzelschußmaterialbearbeitung in einem Raster mit verschiedenen Energien und Fokushöhen oder wie die Messdaten, die während einer Optimierung der Laserpulsform auf bestimmte spektrale Merkmale mittels Phasenmodulator und evolutionären Algorithmen erfasst werden. Da das Datenformat gleich ist, können alle diese Daten mit den gleichen Programmen bearbeitet werden, um die große Zahl von Spektren in einer Messserie (bei den Doppelpulsexperimenten oft einige Hunderttausend) nach bestimmten Parametern zu filtern, in Gruppen zu mitteln oder spektrale Kanäle zu extrahieren.

Alle Daten werden in Dateien mit der Dateiendung „.ndat“ abgelegt. Die meisten Messprogramme speichern aus Performancegründen die Daten zunächst lokal auf dem Messrechner in einer temporären Datei. Diese wird am Ende der Messserie automatisch zur Platzersparnis mit dem ZIP-Algorithmus komprimiert und in den Tagesordner auf dem Fileserver kopiert.

Das in Abbildung D.6 dargestellte LabView-Programm zeigt, wie die ndat-Dateien eingelesen und weiterverarbeitet werden können. Ausgehend von dieser Struktur können neue Auswertungsprogramme für zukünftige Experimente erstellt werden.

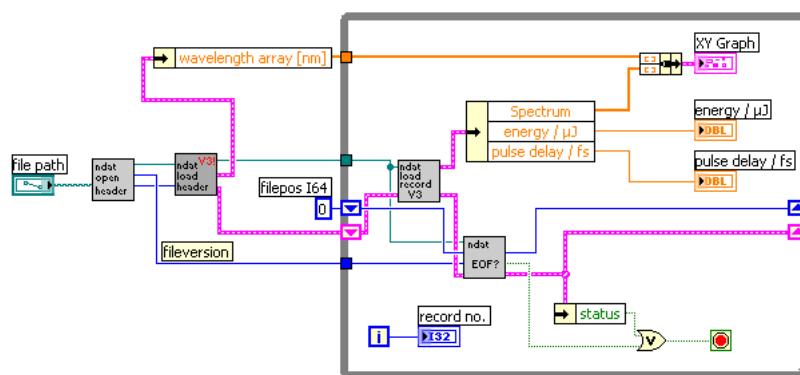


Abbildung D.6: LabView Beispielprogramm zum Einlesen von ndat-Dateien

### **D.5.1 Aufbau der .ndat Dateien**

Die ndat-Dateien der ersten Version wurden in einem reinen Textformat abgelegt. Mit der größer werdenden Zahl von zusätzlichen Parametern (Kameraeinstellungen, Phasenmasken, Energie, Probenposition, Pulsabstand, etc.) wurde ein flexibleres Speicherformat notwendig. Version 2 und 3 verwenden daher ein binäres Speicherformat, die Parameter werden in XML-Blöcken abgelegt. Hier wird die Dateiversion 3 beschrieben. Die Datei besteht aus einem Dateiheader und einer Abfolge von Datensätzen. Für jedes während der Messung aufgenommene Spektrum wird ein solcher Datensatz mit den Pulsparametern und dem von der ICCD-Kamera erhaltenen Spektrum abgelegt.

#### **Dateiheader**

Jede ndat-Datei beginnt mit einer Textzeile, bestehend aus zwei ASCII-kodierten Dezimalzahlen, getrennt von einem Tabulatorzeichen und beendet durch einen Zeilenumbruch. Die erste Zahl stand in Version 1 für die Anzahl der Datensätze. Bei Version 3 steht hier immer eine „0“. Die zweite Zahl ist die Versionsnummer, also „3“. Der Rest der Datei ist eine Abfolge von Labview-Zeichenketten mit Längeninformation, welche sequentiell mit der LabView-Funktion „read from binary file“ unter Angabe des Datentyps „string“ gelesen werden können, bis das Dateiende erreicht ist.

Die erste Zeichenkette enthält den erweiterten Dateiheader als LabView-Cluster in XML-Kodierung. Er besteht aus einer DBL-Zahl und einem DBL-Array. Die Zahl enthält bei Experimenten an kalibrierten Lösungen die Konzentration der Lösung in mmol/l, sonst 0. Das Array enthält die Wellenlängen der einzelnen Kamerapixel nach der Kalibrierung in Nanometern. Im Anschluß an den Dateiheader folgen die Datensätze.

#### **Datensätze**

Jeder Datensatz besteht aus zwei binär kodierten Labview-Zeichenketten, einem Datensatzheader und einem kodierten Spektrum. Der Datensatzheader enthält die in Tabelle D.2 aufgeführten Elemente als XML-kodierten LabView-Cluster.

Die zweite Zeichenkette enthält das Spektrum als Abfolge binär kodierter Datenpunkte. Die Anzahl der Datenpunkte im Spektrum ist durch die Länge des Wellenlängen-Arrays im Dateiheader bestimmt. Jeder Datenpunkt kodiert die Intensität eines Kamerapixels. Die Kamera besitzt einen Dynamikbereich von 16 Bit, häufig ist die Intensität vieler Punkte im Spektrum jedoch geringer. Da das ndat-Format auch zur Speicherung akkumulierter Spektren verwendet wird, muss das Dateiformat auch Punkte mit 24-Bit Dynamik ablegen können.

Zur Optimierung der Dateigröße wird für jeden Datenpunkt zwischen einer 15-Bit oder 24-Bit Kodierung unterschieden. Ist der Zahlenwert kleiner als  $2^{15} - 1 = 32767$ , so wird der Punkt 15-Bit kodiert. Dazu werden zunächst die höherwertigen 8 Bits geschrieben (das höchste Bit ist hier immer 0), gefolgt von den unteren 8 Bits des Zahlwerts. Größere Zahlenwerte werden als vier mal 8 Bit (4 Bytes) in die Datei geschrieben. In Version 3 ist das erste Byte immer 255. In späteren Versionen könnten hier weitere Flags kodiert werden. Wichtig ist, dass zur Unterscheidung das höchste Bit gesetzt ist. Darauf folgen drei Bytes mit dem Zahlenwert des Datenpunkts in absteigender Wertigkeit.

Datentyp	Elementname	Verwendung
U32	lfdNr	laufende Nummer innerhalb einer Messreihe
DBL	energy / $\mu\text{J}$	Einzelpulslaserenergie
DBL	delay / ns	Kameraeinstellung „Delay“
DBL	gate / ns	Kameraeinstellung „Gate“
U32	HWaccum	Anzahl Laserschüsse pro Spektrum
[DBL]	xyz Positions	Koordinaten des PI-Stelltisches
U32	timeout	0: okay, sonst Kamera-Timeout
[DBL]	Polynomial Modulation	Polynomkoeffizienten bei Phasenmasken, sonst 0 oder leeres Array
[DBL]	Sinus Modulation	Koeffizienten bei Sinusphasenmodulation, sonst 0 oder leeres Array
DBL	pulse delay / fs	Pulsabstand bei Doppelpulsexperimenten, sonst 0
[DBL]	Aux DAQ Channels	Optionale weitere Datenkanäle, z.B. Photomultiplier, oder sonstige experimentelle Parameter zur freien Verwendung

Tabelle D.2: Elemente des ndat-Datensatzheaders mit zugehörigen LabView-Datentypen. Die Kodierung erfolgt als LabView-Cluster im XML-Format.

## D.5.2 Hilfreiche Programme zum Umgang mit .ndat Dateien

Die im folgenden beschriebenen Programme befinden sich auf dem Fileserver der Arbeitsgruppe im Verzeichnis /EXP3-ALL/Lab-View-8/Microscope/DataAnalysis oder im Verzeichnis /exp3-all/Projects/Microscope/LIBS/Auswertung-Doppelpulse-2007 und darunter.

`ndat2-conversion-tools/Concat-ndat-files-v3.vi`

Mit diesem Programm können mehrere Einzelmessungen in eine neue .ndat-Datei zusammengeführt werden.

`ndat2-conversion-tools/ndat-rescale-energies.vi`

Mit diesem Programm können alle gespeicherten Energien einer Messung mit einem Faktor skaliert werden. Die Datensätze werden anschließend in eine neue .ndat-Datei ausgegeben.

`ausw_extract_spectral_ranges_Saphir_BG-Interpol.vi`

`ausw_extract_spectral_ranges_Saphir_BG-Interpol_LargeFiles.vi`

`ausw_extract_spectral_ranges_FUSED_SILICA_BG-Interpol.vi`

`ausw_extract_spectral_ranges_TiAl.vi` (und andere)

Diese Programme lesen ndat-Files ein, extrahieren mehrere Spektralkanäle und erzeugen eine neue „.nranges.dat“-Datei in einem einfachen Tabellenformat, das zur weiteren Datenauswertung z.B. mit LabView, Excel, Origin, Igor, Perl etc. weiterverarbeitet werden kann. Für die einzelnen Kanäle können ein oder mehrere Spektralbereiche eingestellt werden. Um die Kanäle besser einstellen zu können, werden die einzelnen Spektren und am Ende des Programmelaufs die Summe aller Spektren angezeigt, wobei die Bereiche der Kanäle farbig hervorgehoben werden. Bei den Programmen mit einem Material im Dateinamen sind die Bereiche mit typischen spektralen Merkmalen bereits voreingestellt. Die neue Datei enthält pro ndat-Datensatz (entspricht einem Spektrum und meist einem einzelnen Laserschuß) eine Zeile mit Energie, Pulsverzögerung oder anderen Parametern sowie pro Kanal eine Spalte mit dem Maximal- oder Mittelwert des Bereichs. Die genaue Zuordnung der Ausgabekanäle kann im Backpanel leicht angepasst werden. Die Programme „...BG-Interpol.vi“ interpolieren die Hintergrundbereiche nach dem in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Verfahren in jeweils einen eigenen Ausgabekanal.

# Anhang E

## Dokumentation zu entwickelten Geräten

### E.1 Zusatzplatine für das Pockelszellensteuergerät

Das Pockelszellensteuergerät (Lasermetrics *Pulse Slicing System, model 5046*) dient der Synchronisation des Oszillatormasers (Wiederholrate 80 MHz) mit dem Pumpmaser des Verstärkersystems (Wiederholrate 1 kHz). Das Gerät erzeugt die Steuersignale für die Pockelszelle im Laserverstärker, um geeignete Pulse des Oszillators zur Verstärkung auszuwählen. Durch Unterdrückung von Triggersignalen des Pumpasers durch die von uns entwickelte Triggerbox kann die Wiederholrate des Lasersystems reduziert werden [114, 115]. Auch ein Einzelschussbetrieb oder komplexe Synchronisationsabläufe zusammen mit dem PI-Nanostelltisch sind möglich.

Das Pockelszellensteuergerät ist die einzige Quelle für einen elektronischen Mastertrigger zur Auslösung der Detektorsysteme mit einem festen Zeitabstand zum Laserpuls. Das Gerät besitzt daher serienmäßig den Ausgang „Pulse Width Mon“, der oft als das „Pockelszellen Monitorsignal“ bezeichnet wird. Ein Spannungspuls von ca. 1,2 V signalisiert an diesem Ausgang ein Triggerereignis etwa 100 ns bevor der Laserpuls das Verstärkersystem verlässt (Abb. E.1d).

Um ein aufwändiges Detektorsystem wie z.B. das LaVision Kamerasystem mit vorgeschaltetem Delay Generator (SRS DG-535) auszulösen, genügt diese Vorlaufzeit nicht, wenn der Detektor bereits vor oder während dem Laserpuls ausgelöst werden soll. Bei den Experimenten in [114] wurde dies durch eine mehrere Meter lange optische Verzögerungsstrecke gelöst. Bei einigen Experimenten wurde der Detektor auch auf den „schwachen Vorpuls“ getriggert. Des Weiteren ist der Triggerpegel für einige Geräte zu schwach und muß nachverstärkt werden, was eine weitere Verzögerung einführt. Wünschenswert war daher ein starkes Triggersignal, dass deutlich vor dem Laserpuls zur Ansteuerung der Detektoren zur Verfügung steht.

Wir haben das Steuergerät untersucht und auf der Hauptplatine am Testpunkt „TP4“ ein Signal gefunden, dass den Ansprüchen an das Timing genügt, allerdings bei unge-

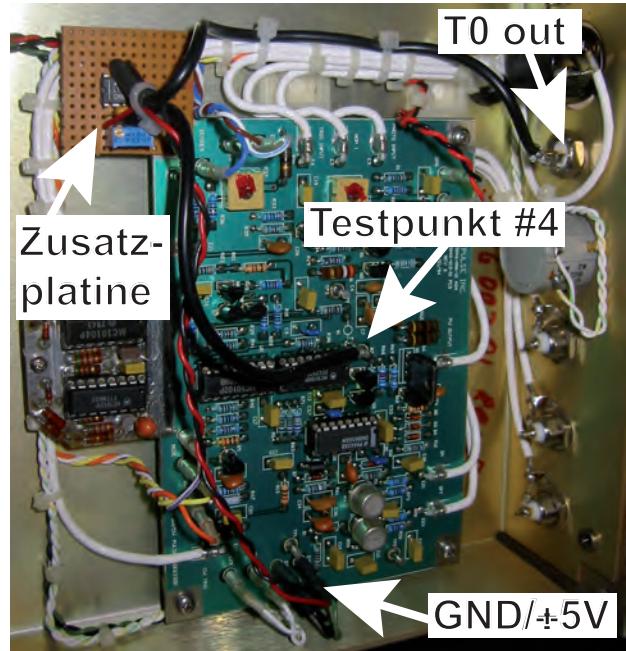
## E.1. ZUSATZPLATINE FÜR DAS POCKELSZELLENSTEUERGERÄT

wöhnlichen Signalpegeln (siehe Abb. E.1d). Vermutlich entspricht die fallende Flanke an TP4 dem internen Zeitpunkt der Lasersynchronisation, bevor die einstellbare Verzögerung für die Erzeugung des Hochspannungspulses abläuft. Die in Abb. E.1 dargestellte Zusatzschaltung auf Basis des LT1016 von Linear Technology ist als schneller invertierender Komparator aufgebaut. Über das  $10\text{ k}\Omega$  Potentiometer wird die Vergleichsspannung auf ca. 3,5 V eingestellt, also zwischen die beiden Signalpegel an TP4. Der hochohmige Eingang des LT1016 beeinflußt die Funktion des Steuergeräts nicht. Am Ausgang des LT1016 steht damit ein Triggersignal mit einem Pegel von fast 6 V zur Verfügung, das an dem von uns hinzugefügten BNC Anschluß „ $T_0$  out“ an der Gerätefront herausgeführt wurde. Die steigende Flanke signalisiert bereits 12 ns nach dem Zeitpunkt der internen Lasersynchronisation und damit mehr als 600 ns früher als bisher das Triggerereignis. Der Baustein treibt Ausgangslasten bis zu 20 mA.

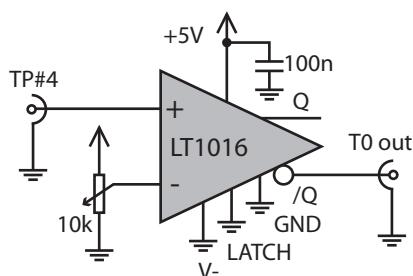
Die genaue Zeitdifferenz zwischen dem Signal an „ $T_0$  out“ und dem Austritt des Laserpulses aus dem Verstärker ist abhängig von der Einstellung der Pockelszellenverzögerung sowie geringfügig von der Laserwiederholrate.



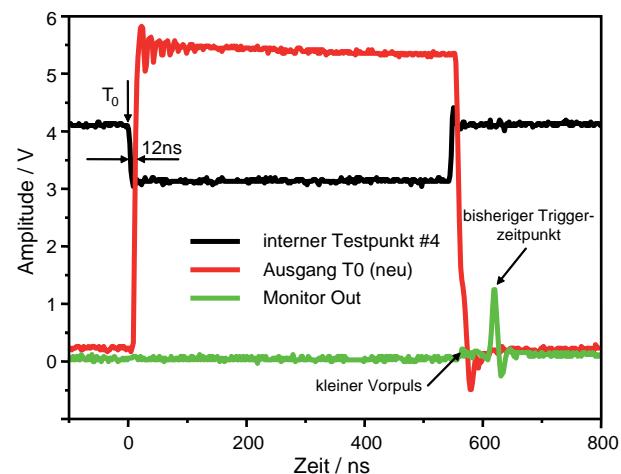
(a) Frontansicht des Pockelszellensteuergeräts



(b) Innenansicht: Haupt- und Zusatzplatine



(c) Schaltplan der Zusatzplatine



(d) Zeitlicher Signalverlauf

Abbildung E.1: Lasermetrics Steuergerät zur Lasersynchronisation und Ansteuerung der Pockelszelle im Verstärkersystem des Femtopower Pro. Die Zusatzplatine und der Anschluß „T<sub>0</sub> out“ wurden von uns hinzugefügt, um ein besseres Triggersignal zum Auslösen der Detektorsysteme zu erhalten.

## E.2 Entwicklung der „Peakfinder-Box“ zur Laserpulsenergiemessung

Die Peakfinder-Box dient zur Messung der Pulsesnergie einzelner Laserpulse mit einer Wiederholrate bis zu 1 kHz auf drei unabhängigen Kanälen. Typische Anwendungen sind Stabilitätsmessungen des Verstärkersystems oder Messung der Laserpulsesnergie während eines Experiments. Zu diesem Zweck wird eine kleine Reflexion der Laserstrahlung auf einen Photodiodenmesskopf geleitet. Der ursprünglich für die ATCO-Box gemeinsam mit L. Englert entwickelte Messkopf basiert auf der Photodiode OPT101 [115]. Diese Diode im DIL-8 Chip-Gehäuse besitzt einen eingebauten Verstärker und benötigt 15 V Betriebsspannung, die über das dreipolare Anschlußkabel von der Peakfinder-Box zur Verfügung gestellt wird (s. Abb. E.2 und E.4-E.5).

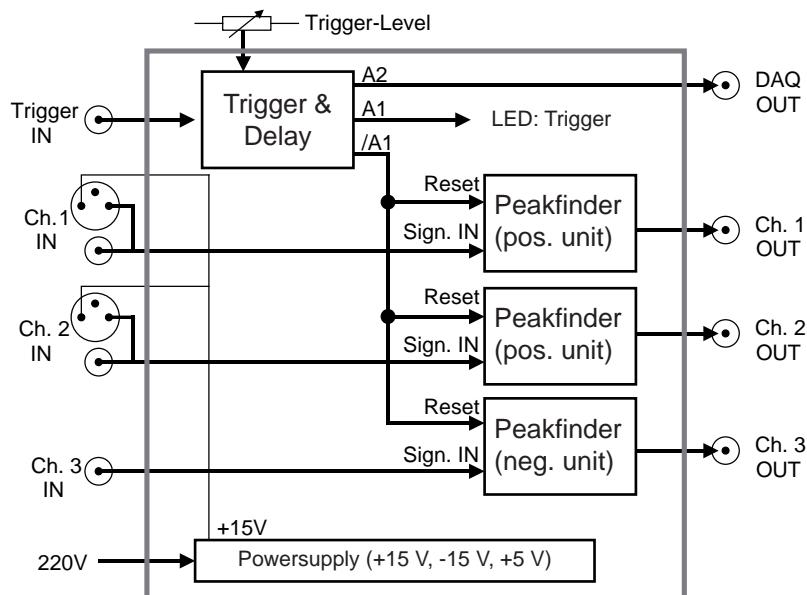


Abbildung E.2: Schematischer Aufbau der Peakfinder-Box.

Die Photodiode liefert einen Spannungsimpuls, dessen Höhe proportional zur Laserpulsesnergie ist. Um das Signal besser mit dem Messrechner erfassen zu können, wird der Maximalwert des Spannungspulses mittels der integrierten Schaltung PKD01 (*Analog Devices*) ermittelt. Der Ausgang des Bausteins folgt der ansteigenden Flanke des Photodiodensignals und hält den Maximalpegel, bis er ein Reset-Signal erhält.

Die Box erhält hierzu über den Eingang „Trigger IN“ einen externen Trigger von der YLF-Photodiode. Das Timing der Box ist damit unabhängig von der zu messenden Laserintensität. Abbildung E.3 zeigt den zeitlichen Ablauf: Der Komparator IC1 (LT1016) vergleicht den Triggereingang mit der über P1 eingestellten Trigger-

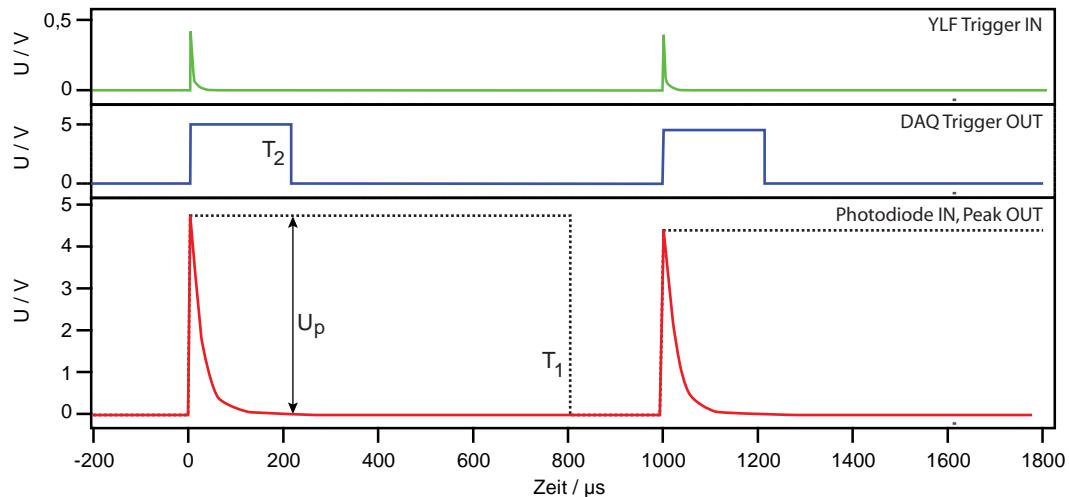


Abbildung E.3: Schematischer Verlauf der Signale an der Peakfinder-Box. Oben: Als Trig-  
gereingang dient das Monitor-Signal der Pockelszelle mit einem Pegel von ca. 450 mV.  
Mitte: Die Box erzeugt daraus ein TTL-Triggersignal der Pulsbreite  $T_2$ . Unten: Signal der  
Photodiode und Peakfinder-Ausgang. Die rote Kurve zeigt den typischen Signalverlauf der  
Photodiode am Eingang der PF-Box (die Puls-zu-Puls Intensitätsschwankung ist hier über-  
trieben dargestellt). Das Signal erreicht den maximalen Pegel nach ca. 5  $\mu\text{s}$  (intensitätsab-  
hängig) und fällt danach mit einer Halbwertsbreite von 20  $\mu\text{s}$  ab. Die gestrichelte Linie zeigt  
den Ausgang der Peakfinder-Box: Der maximale Spannungspiegel  $U_p$  wird für die Dauer  $T_1$   
gehalten.

schwelle. Wenn die Schwelle überschritten wird, werden an dem Baustein 74123N  
zwei einstellbare Verzögerungen gestartet. Mit dem Potentiometer P2 kann die erste  
Verzögerung  $T_1$  zwischen 500 und 1100  $\mu\text{s}$  gewählt werden, aktuell sind  $T_1 = 810 \mu\text{s}$   
eingestellt. Während dieser Zeit ist der Eingangskomparator inaktiv und möglicher-  
weise eingehende weitere Triggerpulse werden ignoriert. Am Ende von  $T_1$  werden die  
Maximalwertfinder PKD01 zurückgesetzt.

Die zweite Verzögerung  $T_2$  wird mit P3 zwischen 0 und 200  $\mu\text{s}$  eingestellt, aktuell ist  
 $T_2 = 220 \mu\text{s}$ . Am Ausgang „Trigger Out“ liegt vom Triggerzeitpunkt bis zum Ablauf  
von  $T_2$  ein TTL High Pegel an. Dieser Ausgang wird verwendet, um den PFI0 Eingang  
der NIDAQ Datenerfassungskarte des Messrechners zu triggern. Pro Laserschuß wird  
so für jeden Kanal ein Datenpunkt aufgenommen und kann mit geeigneten LabView-  
Programmen weiterverarbeitet werden.

### E.2.1 Schaltpläne der Peakfinder-Box

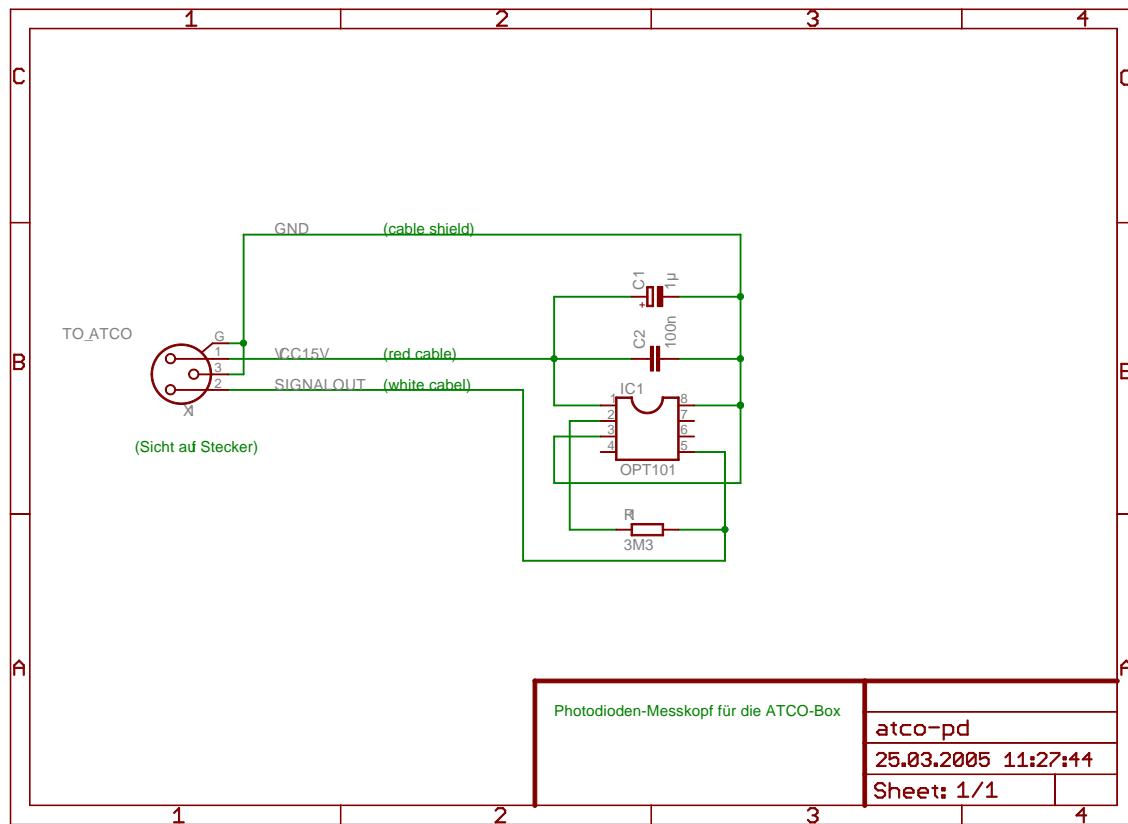


Abbildung E.4: Schaltpläne des Photodiodenmesskopfs für die ATCO- bzw. Peakfinderbox (aus [115] mit freundlicher Genehmigung von L. Englert).

## ANHANG E. DOKUMENTATION ZU ENTWICKELTEN GERÄTEN

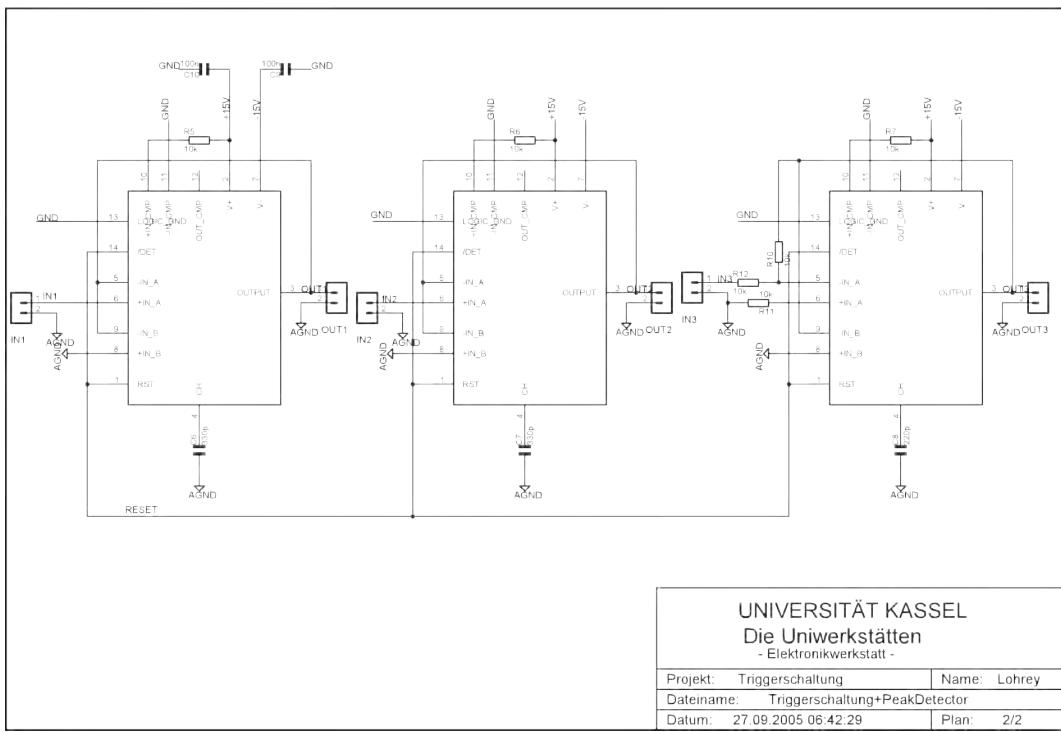
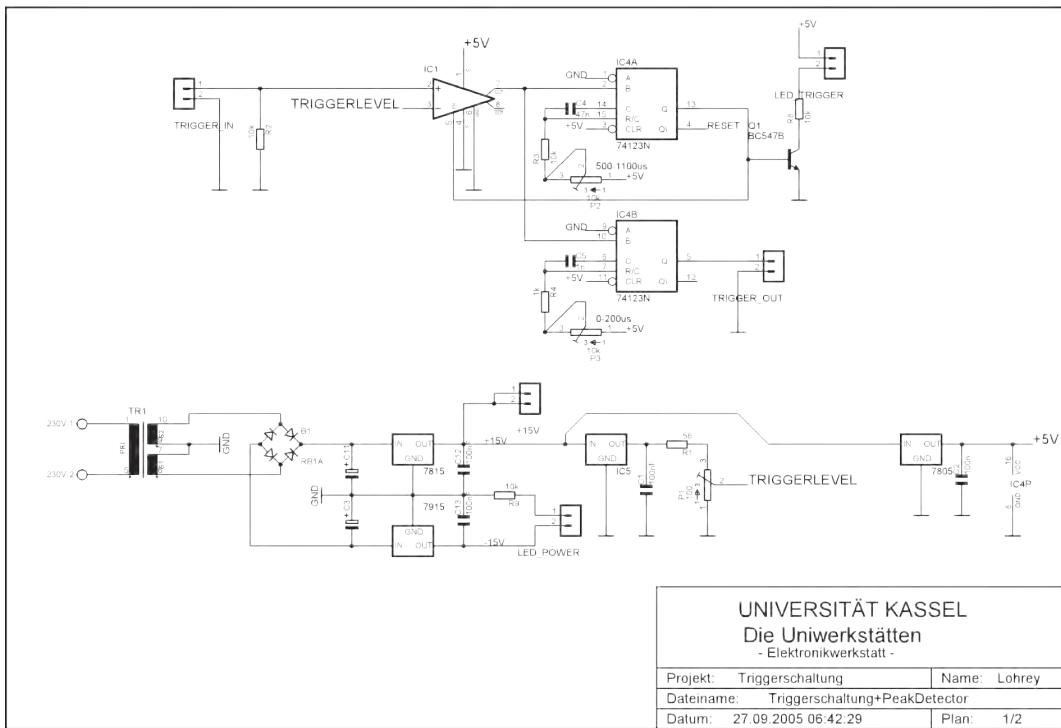


Abbildung E.5: Schaltpläne der Peakfinder-Box. oben: Spannungsversorgung und Triggerlogik. unten: Schaltungen basierend auf dem Baustein AD PKD01 zur Maximalwertbestimmung mit Reset für drei Energiekanäle.

# Anhang F

## Publikationen

Teile der in dieser Dissertation behandelten Ergebnisse wurden in folgenden Publikationen veröffentlicht:

- ASSION, A.; WOLLENHAUPT, M.; HAAG, L.; MAYOROV, F.; SARPE-TUDORAN, C.; WINTER, M.; KUTSCHERA, U.; BAUMERT, T.: *Femtosecond laser-induced breakdown spectrometry for Ca<sup>2+</sup> analysis of biological samples with high spatial resolution.* Appl. Phys. B, 77(4):391-397, 2003.
- MOTOYASHIKI, Y.; BRÜCKNER-FOIT, A.; ENGLERT, L.; HAAG, L.; WOLLENHAUPT, M.; BAUMERT, T.: *Use of femtosecond laser technique for studying physically small cracks.* Int. J. Fracture, 139(3-4):561-568, 2006
- ENGLERT, L.; RETHFELD, B.; HAAG, L.; WOLLENHAUPT, M.; SARPE-TUDORAN, C.; BAUMERT, T.: *Control of ionization processes in high band gap materials via tailored femtosecond pulses.* Opt. Express, 15(26):17855-17862, 2007
- ENGLERT, L., WOLLENHAUPT, M., RETHFELD, B., HAAG, L., SARPE-TUDORAN, C., BAUMERT, T.: *Tailored Femtosecond Pulses for Nanoscale Laser Processing of Dielectrics.* Proceedings of the Fourth International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing 2007, 2007
- ENGLERT, L.; WOLLENHAUPT, M.; HAAG, L.; SARPE-TUDORAN, C.; RETHFELD, B.; BAUMERT, T.: *Material processing of dielectrics with temporally asymmetric shaped femtosecond laser pulses on the nanometer scale.* Appl. Phys. A, 92(4):749-753, 2008
- ENGLERT, L.; WOLLENHAUPT, M.; HAAG, L.; SARPE-TUDORAN, C.; RETHFELD, B.; BAUMERT, T.: *Tailored Femtosecond Pulses for Nanoscale Laser Processing of Dielectrics.* LPM Proceedings (2008)
- HUBENTHAL, F.; MORARESCU, R.; ENGLERT, L.; HAAG, L.; BAUMERT, T.; TRÄGER, F.: *Parallel generation of nanochannels in fused silica with a single femtosecond laser pulse: Exploiting the optical near fields of triangular nanoparticles.* Appl. Phys. Lett, 95(5):063101, 2009
- ENGLERT, L.; WOLLENHAUPT, M.; HAAG, L.; SARPE-TUDORAN, C.; RETHFELD, B.; BAUMERT, T.: *Tailored Femtosecond Pulses for Nanoscale Laser*

- Processing of Dielectrics.* Ultrafast Phenomena XVI, Springer, 2010
- WESSEL, W.; BRÜCKNER-FOIT, A.; MILDNER, J.; ENGLERT, L.; HAAG, L.; HORN, A.; WOLLENHAUPT, M.; BAUMERT, T.: *Use of femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy (fs-LIBS) for micro-crack analysis on the surface.* Eng. Fract. Mech., 77:1874-1883, 2010.

# **Anhang G**

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. T. Baumert, der mir diese Arbeit ermöglicht und dabei den Freiraum für die Verwirklichung eigener Ideen gegeben hat. Seine Unterstützung, zahlreiche Ideen und die ständige Offenheit für hilfreiche Gespräche haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Des Weiteren gilt mein Dank Dr. A. Horn für die hilfreiche Unterstützung und die wissenschaftlichen Diskussionen sowie Dr. M. Wollenhaupt für die vielen fruchtbaren Gespräche, Ideen und Denkanstöße.

L. Englert, R. Bäumner und J. Mildner danke ich für die stets gute Zusammenarbeit, hilfreiche Diskussionen, tatkräftige Unterstützung im Labor (auch zu mancher frühen oder später Stunde) und nicht zuletzt für die angenehme und humorvolle Büroatmosphäre. Ich danke C. Sarpe-Tudoran für seine Hilfe beim Betrieb des Lasersystems und die kompetente Beratung in vielen technischen Fragen. C. Horn danke ich für seine guten Fragen, die mir häufig weiterhelfen konnten.

Mein Dank geht an alle weiteren aktuellen und ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe „Experimentalphysik 3“, die bei einem stets gutem Arbeitsklima immer mit Rat und Tat bei Seite standen: P. Kasper, U. Meier-Diedrich, S. Reinhard, E. Brühl, F. Mayorov, Dr. A. Assion, O. Graefe, D. Liese, A. Prækelt, sowie an die „Teerunde“ mit T. Bayer, L. Englert, C. Horn, M. Krug, J. Köhler, J. Schneider und M. Winter.

Der Arbeitsgruppe Ehresmann – insbesondere T. Weis und H. Klein – danke ich für die Bereitstellung des Rasterkraftmikroskops und Unterstützung bei den Analysen. Für die Hilfe bei den Arbeiten am Rasterelektronenmikroskop danke ich W. Scholz und H. Rühling. Ich danke Prof. Dr. U. Kutschera für die gute Zusammenarbeit bei den pflanzenphysiologischen Untersuchungen und P. Paschke für die Anzucht der Pflanzenkeimlinge und die tatkräftige Unterstützung im Labor. Weiterer Dank gilt den mechanischen Werkstätten und der Elektronikwerkstatt der Universität Kassel für die zuverlässige Erledigung der Aufträge. Besonderer Dank gilt M. Schwesig für die Beratung in elektronischen Fragen.

## ANHANG G. DANKSAGUNG

Besonderer Dank geht schließlich nochmals an L. Englert, C. Sarpe-Tudoran, M. Winter und Dr. M. Wollenhaupt für die angenehme Zeit bei unseren „Jam-Sessions“.

Meiner Familie danke ich für die persönliche Unterstützung während der Promotion. Ein großes Dankeschön geht auch an meine Frau Lucia, die mich stets liebevoll unterstützt und mir in manchen schwierigen Zeiten Kraft gegeben hat.

# Anhang H

## Literatur

- [1] ABBE, E.: *Abhandlungen über die Theorie des Mikroskops*, Band 1. Fischer, Jena, 1904. Nachdr. d. Ausg., Olms, Hildesheim, 1989.
- [2] CORLE, T. and G. KINO: *Confocal scanning optical microscopy and related imaging systems*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [3] RADZIEMSKI, L. J. and D. A. CREMERS (editors): *Laser-Induced Plasmas and Applications*. Optical Engineering. Dekker, New York, 1989.
- [4] MIZIOLEK, A., V. PALLESCHI, and I. SCHECHTER (editors): *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*. Cambridge university press, New York, 2006.
- [5] BRECH, F. and L. CROSS: *Optical microemission stimulated by a ruby laser*. Appl. Spectrosc., 16:59, 1962.
- [6] KASPARIAN, J., M. RODRIGUEZ, G. MÉJEAN, J. YU, E. SALMON, H. WILLE, R. BOURAYOU, S. FREY, Y.-B. ANDRÉ, A. MYSYROWICZ, R. SAUERBREY, J. P. WOLF, and L. WÖSTE: *White-light filaments for atmospheric analysis*. Science, 301:61–64, 2003.
- [7] MENUT, D., P. FICHET, J. L. LACOUR, A. RIVOALLAN, and P. MAUCHIEN: *Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples*. Appl. Optics, 42(30):6063–6071, 2003. 2nd International Conference on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Orlando, Florida, 2002.
- [8] KAUTEK, W., J. KRÜGER, M. LENZNER, S. SARTANIA, C. SPIELMANN, and F. KRAUSZ: *Laser ablation of dielectrics with pulse durations between 20 fs and 3 ps*. Appl. Phys. Lett., 69(21):3146–3148, 1996.
- [9] LENZNER, M., J. KRÜGER, S. SARTANIA, Z. CHENG, CH. SPIELMANN, G. MOUROU, W. KAUTEK, and F. KRAUSZ: *Femtosecond optical breakdown in dielectrics*. Phys. Rev. Lett., 80(18):4076–4079, 1998.
- [10] ZENG, X., X. L. MAO, R. GREIF, and R. E. RUSSO: *Experimental investigation of ablation efficiency and plasma expansion during femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon*. Appl. Phys. A, 80(2):237–241, 2005.

- [11] ENGLERT, L., B. RETHFELD, L. HAAG, M. WOLLENHAUPT, C. SARPE-TUDORAN, and T. BAUMERT: *Control of ionization processes in high band gap materials via tailored femtosecond pulses*. Opt. Express, 15(26):17855–17862, 2007.
- [12] ASSION, A., M. WOLLENHAUPT, L. HAAG, F. MAYOROV, C. SARPE-TUDORAN, M. WINTER, U. KUTSCHERA, and T. BAUMERT: *Femtosecond laser-induced breakdown spectrometry for  $\text{Ca}^{2+}$  analysis of biological samples with high spatial resolution*. Appl. Phys. B, 77(4):391–397, 2003.
- [13] SCHILL, A. W., D. A. HEAPS, D. N. STRATIS-CULLUM, B. R. ARNOLD, and P. M. PELLEGRINO: *Characterization of near-infrared low energy ultra-short laser pulses for portable applications of laser induced breakdown spectroscopy*. Opt. Express, 15(21):14044–14056, 2007.
- [14] KIM, B.-M., M. D. FEIT, A. M. RUBENCHIK, B. M. MAMMINI, and L. B. DA SILVA: *Optical feedback signal for ultrashort laser pulse ablation of tissue*. Appl. Surf. Sci., 127-129:857–862, 1998.
- [15] LUBATSCHOWSKI, H., G. MAATZ, A. HEISTERKAMP, U. HETZEL, W. DROMMER, H. WELLING, and W. ERTMER: *Application of ultrashort laser pulses for intrastromal refractive surgery*. Graef. Arch. Clin. Exp. Oph., 238(1):33–39, 2000.
- [16] VOGEL, A., J. NOACK, G. HÜTTMAN, and G. PALTAUF: *Mechanism of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues*. Appl. Phys. B, 81:1015–1047, 2005.
- [17] CARR, J. W. and G. HORLICK: *Laser vaporization of solid metal samples into an inductively coupled plasma*. Spectrochim. Acta Part B, 37(1):1–15, 1982.
- [18] ISHIZUKA, T. and Y. UWAMINO: *Atomic emission spectrometry of solid samples with laser vaporization-microwave induced plasma system*. Anal. Chem., 52(1):125–129, 1980.
- [19] WALTERS, J. P.: *Spark discharge: Application multielement spectrochemical analysis*. Science, 198(4319):787–797, 1977.
- [20] RADZIEMSKI, L. J.: *From LASER to LIBS, the path of technology development*. Spectrochim. Acta Part B, 57(7):1109–1113, 2002.
- [21] RADZIEMSKI, L. J., T. R. LOREE, D. A. CREMERS, and N. M. HOFFMAN: *Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols*. Anal. Chem., 55(8):1246–1252, 1983.
- [22] WINEFORDNER, J. D., B. I. GORNUSHKIN, T. CORRELL, E. GIBB, B. W. SMITH, and N. OMENETTO: *Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star*. J. Anal. Atom. Spectrom., 19(9):1061–1083, 2004.
- [23] FICHET, P., M. TABARANT, B. SALLE, and C. GAUTIER: *Comparisons between libs and icp/oes*. Anal. Bioanal. Chem., 385(2):338–344, 2006.
- [24] PAKSY, L., B. NÉMET, A. LENGYEL, L. KOZMA, and J. CZEKKEL: *Production control of metal alloys by laser spectroscopy of the molten metals. part i*.

---

*preliminary investigations: Solid sampling colloquium - 6.* Spectrochim. Acta Part B, 51(2):279–290, 1996.

- [25] BULAJIC, D., G. CRISTOFORIETTI, M. CORSI, M. HIDALGO, S. LEGNAIOLI, V. PALLESCHI, A. SALVETTI, E. TOGNONI, S. GREEN, D. BATES, A. STEIGER, J. FONSECA, J. MARTINS, J. MCKAY, B. TOZER, D. WELLS, R. WELLS, and A. M. HARITH: *Diagnostics of high-temperature steel pipes in industrial environment by laser-induced breakdown spectroscopy technique: the libsgain project.* Spectrochim. Acta Part B, 57(7):1181–1192, 2002.
- [26] COLAO, F., R. FANTONI, V. LAZIC, and V. SPIZZICHINO: *Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks—application on multi-layered ceramics and copper based alloys.* Spectrochim. Acta Part B, 57(7):1219–1234, 2002.
- [27] GIAKOUUMAKI, A., K. MELESSANAKI, and D. ANGLOS: *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science—applications and prospects.* Anal. Bioanal. Chem., 387(3):749–760, 2007.
- [28] BARBINI, R., F. COLAO, V. LAZIC, R. FANTONI, A. PALUCCI, and M. ANGELONE: *On board LIBS analysis of marine sediments collected during the xvi italian campaign in antarctica.* Spectrochim. Acta Part B, 57(7):1203–1218, 2002.
- [29] COLAO, F., R. FANTONI, V. LAZIC, and A. PAOLINI: *LIBS application for analyses of martian crust analogues: search for the optimal experimental parameters in air and CO<sub>2</sub> atmosphere.* Appl. Phys. A, 79(1):143–152, 2004.
- [30] GRASSENBAUER, M., H. J. DUDEK und M. F. EBEL: *Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS, Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie, AES, Auger-Elektronen-Spektrometrie, XPS, Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie.* Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1986.
- [31] DEMTRÖDER, W.: *Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation.* Springer, Heidelberg, 1996.
- [32] RALCHENKO, YU., A. E. KRAMIDA, J. READER, and NIST ASD TEAM: *NIST atomic spectra database (version 3.1.5).* online: <http://physics.nist.gov/asd3>, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, October 2008.
- [33] Peak<sup>TM</sup>. online: <http://www.systematix.se>, Software for searching, identifying and plotting elements and molecules in a spectrum, Systematix AB, Enskede, Sweden, 2004.
- [34] SABSABI, M., V. DETALLE, M. A. HARITH, W. TAWFIK, and H. IMAM: *Comparative study of two new commercial echelle spectrometers equipped with intensified CCD for analysis of laser-induced breakdown spectroscopy.* Appl. Optics, 42(30):6094–6098, 2003.
- [35] TOGNONI, E., V. PALLESCHI, M. CORSI, and G. CRISTOFORIETTI: *Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches.* Spectrochim. Acta Part B, 57(7):1115–1130, 2002.

- [36] KOSSAKOVSKI, D. and J. L. BEAUCHAMP: *Topographical and chemical micro-analysis of surfaces with a scanning probe microscope and laser-induced breakdown spectroscopy*. Anal. Chem., 72(19):4731–4737, 2000.
- [37] SAMEK, O., A. KUROWSKI, S. KITTEL, S. KUKHLEVSKY, and R. HERGENRÖDER: *Ultra-short laser pulse ablation using shear-force feedback: Femtosecond laser induced breakdown spectroscopy feasibility study*. Spectrochim. Acta Part B, 60(7-8):1225–1229, 2005.
- [38] HWANG, D. J., A. CHIMMALGI, and C. P. GRIGOROPOULOS: *Ablation of thin metal films by short-pulsed lasers coupled through near-field scanning optical microscopy probes*. J. Appl. Phys., 99(4):044905–044911, 2006.
- [39] BABUSHOK, V. I., F. C. DELUCIA, J. L. GOTTFRIED, C. A. MUNSON, and A. W. MIZIOLEK: *Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement*. Spectrochim. Acta Part B, 61:999–1014, 2006.
- [40] ARAGÓN, C. and A. J. AGUILERA: *Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods*. Spectrochim. Acta Part B, 63(9):893–916, 2008.
- [41] EVANS, E. H., J. A. DAY, C. D. PALMER, and C. M. M. SMITH: *Atomic spectrometry update: Advances in atomic spectrometry and related techniques*. J. Anal. Atom. Spectrom., 24(6):711–733, 2009.
- [42] BLOEMBERGEN, N.: *Laser-induced electric breakdown in solids*. IEEE J. Quantum Elect., QE-10(3):375–386, 1974.
- [43] NOACK, J. and A. VOGEL: *Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: Calculation of thresholds, absorption coefficients and energy density*. IEEE J. Quantum Elect., 35(8):1156–1167, 1999.
- [44] CASTLE, B. C., K. VISSER, B. W. SMITH, and J. D. WINEFORDNER: *Level populations in a laser-induced plasma on a lead target*. Spectrochim. Acta Part B, 52:1995–2009, 1997.
- [45] VOGEL, A., J. NOACK, K. NAHEN, D. THEISEN, S. BUSCH, U. PARLITZ, D. X. HAMMER, G. D. NOOJIN, B. A. ROCKWELL, and R. BIRNGRUBER: *Energy balance of optical breakdown in water at nanosecond to femtosecond time scales*. Appl. Phys. B, 68:271–280, 1999.
- [46] BULGAKOVA, N. M.: *Possibility of rarefaction shock wave under short pulse laser ablation of solids*. Phys. Rev. E, 60(4), 1999.
- [47] MERMILLOD-BLONDIN, A., J. BONSE, A. ROSENFELD, I. V. HERTEL, YU. P. MESHCHERYAKOV, N. M. BULGAKOVA, E. AUDOUARD, and R. STOIAN: *Dynamics of femtosecond laser induced voidlike structures in fused silica*. Appl. Phys. Lett., 94(4):041911–3, 2009.
- [48] ARNOLD, N., J. GRUBER, and J. HEITZ: *Spherical expansion of the vapor plume into ambient gas: an analytical model*. Appl. Phys. A, 69([Suppl]):S87–S93, 1999.

- 
- [49] NOLL, R., R. SATTMANN, V. STURM, and S. WINKELMARM: *Space- and time-resolved dynamics of plasmas generated by laser double pulses interacting with metallic samples*. J. Anal. Atom. Spectrom., 19(4):419–428, 2004.
- [50] GORNUSHKIN, I. B., S. V. SHABANOV, N. OMENETTO, and J. D. WINEFORDNER: *Nonisothermal asymmetric expansion of laser induced plasmas into vacuum*. J. Appl. Phys., 100:073304, 2006.
- [51] BURAKOV, V., N. TARASENKO, M. NEDELKO, and S. ISAKOV: *Time-resolved spectroscopy and imaging diagnostics of single pulse and collinear double pulse laser induced plasma from a glass sample*. Spectrochim. Acta Part B, 63(1):19–26, 2008.
- [52] GROJO, D., J. HERMANN, and A. PERRONE: *Plasma analyses during femtosecond laser ablation of Ti, Zr, and Hf*. J. Appl. Phys., 97(6):063306–063306–9, 2005.
- [53] ABRAHAM, E., K. MINOSHIMA, and H. MATSUMOTO: *Femtosecond laser-induced breakdown in water: time-resolved shadow imaging and two-color interferometric imaging*. Opt. Commun., 176(4-6):441–452, 2000.
- [54] HORN, A., E. W. KREUTZ, and R. POPRAWE: *Ultrafast time-resolved photography of femtosecond laser induced modifications in bk7 glass and fused silica*. Appl. Phys. A, 79(4-6):923–925, 2004.
- [55] KUDRYASHOV, S. I., V. D. ZVORYKIN, A. A. IONIN, V. KIZEIKIS, S. JUODKAZIS, and H. MISAWA: *Acoustic monitoring of microplasma formation and filamentation of tightly focused femtosecond laser pulses in silica glass*. Appl. Phys. Lett., 92:101916–101916–3, 2008.
- [56] HONG, M. H., M. L. KOH, S. ZHU, Y. F. LU, and T. C. CHONG: *Steam-assisted laser ablation and its signal diagnostics*. Appl. Surf. Sci., 197:911–914, 2002.
- [57] CHOI, T. Y. and C. P. GRIGOROPOULOS: *Plasma and ablation dynamics in ultrafast laser processing of crystalline silicon*. J. Appl. Phys., 92(9):4918–4925, 2002.
- [58] ZENG, X., X. MAO, S. MAO, S. B WEN, R. GREIF, and R. E. RUSSO: *Laser-induced shockwave propagation from ablation in a cavity*. Appl. Phys. Lett., 88:061502–061502–3, 2006.
- [59] THEOBALD, W., R. HÄSSNER, R. KINGHAM, R. SAUERBREY, R. FEHR, D. O. GERICKE, M. SCHLANGES, W. D KRAEFT, and K. ISHIKAWA: *Electron densities, temperatures, and the dielectric function of femtosecond-laser-produced plasmas*. Phys.Rev.E, 59(3):3544–3553, 1999.
- [60] HECHT, EUGENE: *Optik*. Addison-Wesley, Bonn, 1989.
- [61] SARPE-TUDORAN, C., A. ASSION, M. WOLLENHAUPT, M. WINTER, and T. BAUMERT: *Plasma dynamics of water breakdown at a water surface induced by femtosecond laser pulses*. Appl. Phys. Lett., 88:261109–261109–3, 2006.

- [62] CAPITELLI, M., F. CAPITELLI, and A. ELETSKII: *Non-equilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas*. Spectrochim. Acta Part B, 55:559–574, 2000.
- [63] GIACOMO, A. DE, M. DELL'AGLIO, A. SANTAGATA, and R. TEGHIL: *Early stage emission spectroscopy study of metallic titanium plasma induced in air by femtosecond- and nanosecond-laser pulses*. Spectrochim. Acta Part B, 60:935–947, 2005.
- [64] GORNUSHKIN, I. B., A. Y. KAZAKOV, N. OMENETTO, B. W. SMITH, and J. D. WINEFORDNER: *Radiation dynamics of post-breakdown laser induced plasma*. Spectrochim. Acta Part B, 59(4):401–418, 2004.
- [65] GORNUSHKIN, B. I., M. J. ANZANO, L. A. KING, B. W. SMITH, N. OMENETTO, and J. D. WINEFORDNER: *Curve of growth methodology applied to laser-induced plasma emission spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part B, 54(3-4):491–503, 1999.
- [66] BÄUMNER, R.: *Femtosekunden-laserinduzierte Plasmaspektroskopie an biologischem Weichgewebe*. Diplomarbeit, Fachbereich Naturwissenschaften, Institut für Physik der Universität Kassel, 2006.
- [67] MERMET, M. J., P. MAUCHIEN, and L. J. LACOUR: *Processing of shot-to-shot raw data to improve precision in laser-induced breakdown spectrometry microprobe: A collection of papers presented at the euro mediterranean symposium on laser induced breakdown spectroscopy (emslibs 2007)*. Spectrochim. Acta Part B, 63(10):999–1005, 2008.
- [68] RUSSO, R. E., X. L. MAO, and S. S. MAO: *The physics of laser ablation in microchemical analysis*. Anal. Chem., 74(3):70A–77A, 2002.
- [69] LE DROGOFF, B., M. CHAKER, J. MARGOT, M. SABSABI, O. BARTHÉLEMY, T. W. JOHNSTON, S. LAVILLE, and F. VIDAL: *Influence of the laser pulse duration on spectrochemical analysis of solids by laser-induced plasma spectroscopy*. Appl. Spectrosc., 58:122–129, 2004.
- [70] CRAVETCHI, I. V., M. T. TASCHUK, Y. Y. TSUI, and R. FEDOSEJEVS: *Evaluation of femtosecond libs for spectrochemical microanalysis of aluminium alloys*. Anal. Bioanal. Chem., 385(2):287–294, 2006.
- [71] MERMET, M. J.: *Limit of quantitation in atomic spectrometry: An unambiguous concept?* Spectrochim. Acta Part B, 63(2):166–182, 2008.
- [72] HARZIC, R. LE, D. BREITLING, S. SOMMER, C. FÖHL, K. KÖNIG, F. DAUSINGER, and E. AUDOUARD: *Processing of metals by double pulses with short laser pulses*. Appl. Phys. A, 81(6):1121–1125, 2005.
- [73] ANGEL, S. M., D. N. STRATIS, K. L. ELAND, T. S. LAI, M. A. BERG, and D. M. GOLD: *Libs using dual- and ultra-short laser pulses*. Fresen. J. Anal. Chem., 369(3-4):320–327, 2001.
- [74] GUREVICH, E. L. and R. HERGENRÖDER: *Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy: Physics, applications, and perspectives*. Appl. Spectrosc., 61(10):233A–242A, 2007.

- 
- [75] SAMEK, O., V. MARGETIC, and R. HERGENRÖDER: *Sampling of material using femtosecond pulses*. Anal. Bioanal. Chem., 381(1):54–56, 2005.
- [76] DROGOFF, B. LE, J. MARGOT, M. CHAKER, M. SABSABI, O. BARTHÉLEMY, T. W. JOHNSTON, S. LAVILLE, F. VIDAL, and Y. von KAENEL: *Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminium alloys*. Spectrochim. Acta Part B, 56:987–1002, 2001.
- [77] MARGETIC, V., A. PAKULEV, A. STOCKHAUS, M. BOLSHOV, K. NIEMAX, and R. HERGENRÖDER: *A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples*. Spectrochim. Acta Part B, 55:1771–1785, 2000.
- [78] BAUDELET, M., L. GUYON, J. YU, J. P. WOLF, T. AMODEO, E. FREJAFON, and P. LALOI: *Femtosecond time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy for detection and identification of bacteria: A comparison to the nanosecond regime*. J. Appl. Phys., 99(8), 2006.
- [79] BOSSU, M., Z. Q. HAO, M. BAUDELET, J. YU, Z. ZHANG, and J. ZHANG: *Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy for detection of trace elements in sophora leaves*. Chin. Phys. Lett., 24(12):3466–3468, 2007.
- [80] ROHWETTER, P., J. YU, G. MEJEAN, K. STELMASZCZYK, E. SALMON, J. KASPARIAN, J. P. WOLF, J. P., and L. WÖSTE: *Remote libs with ultra-short pulses: characteristics in picosecond and femtosecond regimes*. J. Anal. Atom. Spectrom., 19(4):437–444, 2004.
- [81] MILDNER, J., L. HAAG, L. ENGLERT, W. WESSEL, A. HORN, A. BRÜCKNER-FOIT und T. BAUMERT: *Topologie von Oberflächen-Mikrorissen an TiAl mittels Femtosekunden-Laserinduzierter Breakdown-Spektroskopie*. In: *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Frühjahrstagung des Fachverbands Kurzzeitphysik*, Greifswald, 2009.
- [82] WESSEL, W., A. BRÜCKNER-FOIT, J. MILDNER, L. ENGLERT, L. HAAG, A. HORN, M. WOLLENHAUPT, and T. BAUMERT: *Use of femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy (fs-libs) for micro-crack analysis on the surface*. Eng. Fract. Mech., (accepted), 2010.
- [83] SCAFFIDI, J., S. M. ANGEL, and D. A. CREMERS: *Emission enhancement mechanisms in dual-pulse LIBS*. Anal. Chem., 78(1):24–32, 2006.
- [84] SCAFFIDI, J., J. PENDER, W. PEARMAN, S. R. GOODE, B. W. COLSTON, J. C. CARTER, and S. M. ANGEL: *Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with combinations of femtosecond and nanosecond laser pulses*. Appl. Optics, 42(30):6099–6106, 2003.
- [85] CRISTOFORETTI, G., S. LEGNAIOLI, L. PARDINI, V. PALLESCHI, A. SALVETTI, and E. TOGNONI: *Spectroscopic and shadowgraphic analysis of laser induced plasmas in the orthogonal double pulse pre-ablation configuration*. Spectrochim. Acta Part B, 61(3):340–350, 2006.

- [86] SANTAGATA, A., A. DE BONIS, P. VILLANI, R. TEGHIL, and G. P. PARISI: *Fs/ns-dual-pulse orthogonal geometry plasma plume reheating for copper-based-alloys analysis.* Appl. Surf. Sci., 252(13):4685–4690, 2006.
- [87] BENEDETTI, P. A., G. CRISTOFORIETTI, S. LEGNAIOLI, V. PALLESCHI, L. PARDINI, A. SALVETTI, and E. TOGNONI: *Effect of laser pulse energies in laser induced breakdown spectroscopy in double-pulse configuration.* Spectrochim. Acta Part B, 60(11):1392–1401, 2005.
- [88] CRISTOFORIETTI, G.: *Orthogonal double-pulse versus single-pulse laser ablation at different air pressures: A comparison of the mass removal mechanisms.* Spectrochim. Acta Part B, 64(1):26–34, 2009.
- [89] IIDA, Y.: *Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples.* Spectrochim. Acta Part B, 45(12):1353–1367, 1990.
- [90] CRISTOFORIETTI, G., S. LEGNAIOLI, V. PALLESCHI, A. SALVETTI, and E. TOGNONI: *Characterization of a collinear double pulse laser-induced plasma at several ambient gas pressures by spectrally- and time-resolved imaging.* Appl. Phys. B, 80(4):559–568, 2005.
- [91] SCHAFFER, C. B., N. NISHIMURA, E. N. GLEZER, A. M. T KIM, and E. MAZUR: *Dynamics of femtosecond laser-induced breakdown in water from femtoseconds to microseconds.* Opt. Express, 10(3):196–203, 2002.
- [92] SPENCE, D. E., P. N. KEAN, and W. SIBBETT: *60-fsec pulse generation from a self-mode-locked ti:sapphire laser.* Opt. Lett., 16(1):42, 1991.
- [93] KELLER, U.: *Recent developments in compact ultrafast lasers.* Nature, 424(6950):831–838, 2003.
- [94] DIELS, J. C. and W. RUDOLPH: *Ultrashort Laser Pulse Phenomenon: Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale (Optics and Photonics Series).* Academic Press, San Diego, 1996.
- [95] WOLLENHAUPT, M., A. ASSION, and T. BAUMERT: *Femtosecond laser pulses: Linear properties, manipulation, generation and measurement.* In TRÄGER, F. (editor): *Springer Handbook of Lasers and Optics*, pages 937–983. Springer Science and Business Media, New York, 2007.
- [96] WEINER, A.: *Ultrafast Optics.* Wiley Series in Pure and Applied Optics. Wiley, J., New York, 1st edition, 2009.
- [97] MOULTON, P. F.: *Spectroscopic and laser characteristics of Ti : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* J. Opt. Soc. Am. B, 3(1):125–133, 1986.
- [98] STRICKLAND, D. and G. MOUROU: *Compression of amplified chirped optical pulses.* Opt. Commun., 55(6):447–449, 1985.
- [99] RULLIÈRE, C. (editor): *Femtosecond laser pulses: principles and experiments.* Springer, Heidelberg, 1998.
- [100] TREBINO, R.: *Frequency-resolved optical gating: The measurement of ultra-short laser pulses.* Kluwer Academic Publ., Boston, 2002.

- 
- [101] WINTER, M.: *Charakterisierung von Femtosekundenlaserpulsen*. Diplomarbeit, Fachbereich Physik der Universität Kassel, 2002.
  - [102] TREBINO, R., K. W. DELONG, D. N. FITTINGHOFF, J. N. SWEETSER, M. A. KRUMBÜGEL, B. A. RICHMAN, and D. J. KANE: *Measuring ultra-short laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating*. Rev. Sci. Instr., 68(9):3277–3295, 1997.
  - [103] O’SHEA, P., M. KIMMEL, X. GU, and R. TREBINO: *Highly simplified device for ultrashort-pulse measurement*. Opt. Lett., 26(12):932–934, 2001.
  - [104] DIETEL, W., E. DÖPEL, K. HEHL, W. RUDOLPH, and E. SCHMIDT: *Multilayer dielectric mirrors generated chirp in femtosecond dye-ringlasers*. Opt. Commun., 50(3):179–182, 1984.
  - [105] PRÄKELT, A., M. WOLLENHAUPT, A. ASSION, C. HORN, C. SARPE-TUDORAN, M. WINTER, and T. BAUMERT: *Compact, robust and flexible setup for femtosecond pulse shaping*. Rev. Sci. Instr., 74(11):4950–4953, 2003.
  - [106] GERTH, K.: *Ernst Abbe : 1840 - 1905 ; scientist, entrepreneur, social reformer*. Bussert und Stadeler, Jena; Quedlinburg, 2005.
  - [107] BORN, M. and E. WOLF: *Principles of Optics*. Cambridge university press, London, 7th expanded edition, 1999.
  - [108] PAWLEY, J. B. (editor): *Handbook of biological confocal microscopy*. Plenum Press, New York, 2nd edition, 1995.
  - [109] LINFOOT, E. H. and E. WOLF: *Phase distribution near focus in an aberration-free diffraction image*. Proc. Phys. Soc. B, 69(8):823–832, 1956.
  - [110] FEMTOLASERS PRODUKTIONS GMBH: *User’s Manual for Mirror-Dispersion-Controlled Ti:Sapphire Oscillator: Femtosource Scientific SPro*. Wien, 2000.
  - [111] COHERENT INC.: *Operator’s Manual Verdi V-2/V-5 Diode-Pumped Lasers*. Santa Clara, 1999.
  - [112] FEMTOLASERS PRODUKTIONS GMBH: *User’s Manual for Femtosecond Multi-pass Amplifier: Femtopower Pro*. Wien, 2000.
  - [113] B. M. INDUSTRIES: *621-D CW pumped doubled Multi-kHz Nd:YLF Laser, Users Manual*.
  - [114] HAAG, L.: *Femtosekunden-laserinduzierte Plasmamikroskopie und -spektroskopie*. Diplomarbeit, Fachbereich Physik der Universität Kassel, 2003.
  - [115] ENGLERT, L.: *Nano- und Mikrolasermaterialbearbeitung mit geformten Femtosekunden-Laserpulsen*. Diplomarbeit, Fachbereich Physik der Universität Kassel, 2005.
  - [116] SHEPPARD, J. R. and D. M. SHOTTON: *Confocal laser scanning microscopy*. BIOS Scientific, Oxford, 1997.
  - [117] LOT-ORIEL GMBH & Co. KG: *The Book of Photon Tools*. Darmstadt, 2002.

- [118] SABSABI, M., R. HEON, and L. ST-ONGE: *Critical evaluation of gated CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy analysis*. Spectrochim. Acta Part B, 60(7-8):1211–1216, 2005.
- [119] Box, D.: *Essential COM*. The Addison-Wesley object technology series. Addison Wesley Longman, Reading, 13. edition, 2005.
- [120] STROUSTRUP, B.: *The C++ Programming Language: Special Edition*. Addison Wesley Longman, Amsterdam, 2000.
- [121] KRUGLINSKI, D. J.: *Inside Visual C++, Version 5*. Microsoft Press Deutschland, Unterschleißheim, 1997.
- [122] MAO, S. S., F. QUÉRÉ, S. GUIZARD, X. MAO, R. E. RUSSO, G. PETITE, and P. MARTIN: *Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics*. Appl. Phys. A, 79:1695–1709, 2004.
- [123] WINKLER, S. W., I. M. BURAKOV, R. STOIAN, N. M. BULGAKOVA, A. HUSAKOU, A. MERMILLOD-BLONDIN, A. ROSENFELD, D. ASHKENASI, and I. V. HERTEL: *Transient response of dielectric materials exposed to ultra-fast laser radiation*. Appl. Phys. A, 84(4):413–422, 2006.
- [124] HONG, M. H., B. LUK'YANCHUK, S. M. HUANG, T. S. ONG, L. H. VAN, and T. C. CHONG: *Femtosecond laser application for high capacity optical data storage*. Appl. Phys. A, 79(4):791–794, 2004.
- [125] NIEMZ, M. H.: *Laser-tissue interactions: Fundamentals and applications ; with 33 tables*. Biological and medical physics, biomedical engineering. Springer, Berlin, 3., enl. ed., 2. print. edition, 2007.
- [126] STUART, B. C., M. D. FEIT, S. HERMAN, A. M. RUBENCHIK, B. W. SHORE, and M. D. PERRY: *Nanosecond to femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics*. Phys. Rev. B, 53(4):1749–1761, 1996.
- [127] HERTWIG, A., S. MARTIN, J. KRÜGER, and W. KAUTEK: *Surface damage and color centers generated by femtosecond pulses in borosilicate glass and silica*. Appl. Phys. A, 79(4):1075–1077, 2004.
- [128] ASHKENASI, D., H. VAREL, A. ROSENFELD, F. NOACK, and E. E. B. CAMPBELL: *Pulse-width influence on the laser-induced structuring of CaF<sub>2</sub> (111)*. Appl. Phys. A, 63:103–107, 1996.
- [129] RETHFELD, B.: *Free-electron generation in laser-irradiated dielectrics*. Phys. Rev. B, 73:035101–035101–6, 2006.
- [130] LINDE, D. VON DER and H. SCHÜLER: *Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser-solid interaction*. J. Opt. Soc. Am. B, 13(1):216–222, 1996.
- [131] RETHFELD, B., O. BRENK, N. MEDVEDEV, H. KRUTSCH, and D. H. H. HOFFMANN: *Modellings laser-induced dielectric breakdown: application of kinetic approach and multiple rate equation*. Appl. Phys. A, submitted 2010.
- [132] SIMEONSSON, J. B. and A. W. MIZIOLEK: *Spectroscopic studies of laser-produced plasmas formed in co and co<sub>2</sub> using 193, 266, 355, 532 and 1064 nm laser radiation*. Applied Physics B: Lasers and Optics, 59(1):1–9, 1994.

- 
- [133] RETHFELD, B., K. SOKOLOWSKI-TINTEN, D. VON DER LINDE, and S. I. ANISIMOV: *Timescales in the response of materials to femtosecond laser excitation*. Appl. Phys. A, 79(4-6):767–769, 2004.
- [134] TEMNOV, V. V., K. SOKOLOWSKI-TINTEN, P. ZHOU, A. EL-KHAMHAWY, and D. VON DER LINDE: *Multiphoton ionization in dielectrics: Comparison of circular and linear polarization*. Phys. Rev. Lett., 97:237403–237403–4, 2006.
- [135] RETHFELD, B.: *Unified model for the free-electron avalanche in laser-irradiated dielectrics*. Phys. Rev. Lett., 92(18):187401–1–187401–4, 2004.
- [136] KAISER, A., B. RETHFELD, M. VICANEK, and G. SIMON: *Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses*. Phys. Rev. B, 61(17):11437–11450, 2000.
- [137] PETITE, G., P. DAGUZAN, S. GUIZARD, and P. MARTIN: *Conduction electrons in wide-bandgap oxides: a subpicosecond time-resolved optical study*. Nucl. Instr. Meth. B, 107:97–101, 1996.
- [138] ASHKENASI, D., H. VAREL, A. ROSENFELD, F. NOACK, and E. E. B. CAMPBELL: *Pulse-width influence on laser structuring of dielectrics*. Nucl. Instr. Meth. B, 122(1):359–363, 1997.
- [139] KELDYSH, L. V.: *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*. Sov. Phys. JETP, 20:1307, 1965.
- [140] AMMOSOV, M. V., N. B. DELONE, and V. P. KRAINOV. *Zh. Éksp. Teor. Fiz.*, 91:2008, 1986. [Sov. Phys. JETP 64:1191, 1986].
- [141] JONES, H. D. and H. R. REISS: *Intense-field effects in solids*. Phys. Rev. B, 16(6):2466, 1977.
- [142] DU, D., X. LIU, and G. MOUROU: *Reduction of multi-photon ionization in dielectrics due to collisions*. Appl. Phys. A, 63:617–621, 1996.
- [143] TIEN, A. C., S. BACKUS, H. C. KAPTEYN, M. M. MURNANE, and G. MOUROU: *Short-pulse laser damage in transparent materials as a function of pulse duration*. Phys. Rev. Lett., 82(19):3883–3886, 1999.
- [144] JOGLEKAR, A. P., H. LIU, G. J. SPOONER, E. MEYHÖFER, G. MOUROU, and A. J. HUNT: *A study of the deterministic character of optical damage by femtosecond laser pulses and applications to nanomachining*. Appl. Phys. B, 77(1):25–30, 2003.
- [145] LIU, D., Y. LI, M. LIU, H. YANG, and Q. GONG: *The polarization-dependence of femtosecond laser damage threshold inside fused silica*. Appl. Phys. B, 91(3–4):597–599, 2008.
- [146] ROSENFELD, A., D. ASHKENASI, H. VAREL, M. WÄHMER, and E. E. B. CAMPBELL: *Time resolved detection of particle removal from dielectrics on femtosecond laser ablation*. Appl. Surf. Sci., 127-129:76–80, 1998.
- [147] DAGUZAN, Ph., P. MARTIN, S. GUIZARD, and G. PETITE: *Electron relaxation in the conduction band of wide-band-gap oxides*. Phys. Rev. B, 52(24):17099, 1995.

- [148] KITTEL, Ch.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, München, 12. Auflage, 1999.
- [149] PACCHIONI, G., L. SKUJA, and D. L. GRISCOM: *Defects in SiO<sub>2</sub> and related dielectrics: science and technology: [proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Defects in SiO<sub>2</sub> and Related Dielectrics: Science and Technology; Erice, Italy, April 8 - 20, 2000]; Erice, Italy, April 8 - 20, 2000]*, volume 2 of *NATO science series, Mathematics, physics and chemistry*. Kluwer, Dordrecht, 2000.
- [150] QUÉRÉ, F., S. GUIZARD, and P. MARTIN: *Time-resolved study of laser-induced breakdown in dielectrics*. Europhys. Lett., 56(1):138–144, 2001.
- [151] AUDEBERT, P., P. DAGUZAN, A. DOS SANTOS, J. C. GAUTHIER, J. P. GEINDRE, S. GUIZARD, G. HAMONIAUX, K. KRASTEV, P. MARTIN, G. PETITE, and A. ANTONETTI: *Space-time observation of an electron-gas in sio2*. Phys. Rev. Lett., 73(14):1990–1993, 1994.
- [152] STOIAN, R., M. BOYLE, A. THOSS, A. ROSENFELD, G. KORN, I. V. HERTEL, and E. E. B. CAMPBELL: *Laser ablation of dielectrics with temporally shaped femtosecond pulses*. Appl. Phys. Lett., 80(3):353–355, 2002.
- [153] LI, M., S. MENON, P. NIBARGER, and G. N. GIBSON: *Ultrafast electron dynamics in femtosecond optical breakdown of dielectrics*. Phys. Rev. Lett., 82(11):2394–2397, 1999.
- [154] PETITE, G., S. GUIZARD, P. MARTIN, and F. QUÉRÉ: *Comment on „ultrafast electron dynamics in femtosecond optical breakdown of dielectrics“*. Phys. Rev. Lett., 83(24):5182–5182, 1999.
- [155] JIA, T. Q., Z. Z. XU, X. X. LI, R. X. LI, B. SHUAI, and F. L. ZHAO: *Microscopic mechanisms of ablation and micromachining of dielectrics by using femtosecond lasers*. Appl. Phys. Lett., 82(24):4382–4384, 2003.
- [156] ASHKENASI, D., A. ROSENFELD, H. VAREL, M. WAHMER, and E. E. B. CAMPBELL: *Laser processing of sapphire with picosecond and sub-picosecond pulses*. Appl. Surf. Sci., 120(1-2):65–80, 1997.
- [157] ASHKENASI, D., M. LORENZ, R. STOIAN, and A. ROSENFELD: *Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses: the role of incubation*. Appl. Surf. Sci., 150(1-4):101–106, 1999.
- [158] TAM, A. C., J. L. BRAND, D. C. CHENG, and W. ZAPKA: *Picosecond laser sputtering of sapphire at 266 nm*. Appl. Phys. Lett., 55(20):2045–2047, 1989.
- [159] STOIAN, R., D. ASHKENASI, and A. ROSENFELD: *Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Phys. Rev. B, 62(19):13167–13173, 2000.
- [160] VAREL, H., M. WÄHMER, A. ROSENFELD, D. ASHKENASI, and E. E. B. CAMPBELL: *Femtosecond laser ablation of sapphire: time-of-flight analysis of ablation plume*. Appl. Surf. Sci., 129:128–133, 1998.
- [161] BULGAKOVA, N. M., R. STOIAN, A. ROSENFELD, I. V. HERTEL, W. MARINE, and E. E. B. CAMPBELL: *A general continuum approach to describe*

- 
- fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: The problem of coulomb explosion.* Appl. Phys. A, 81(2):345–356, 2005.
- [162] AXENTE, E., S. NOEL, J. HERMANN, M. SENTIS, and IN MIHAILESCU: *Correlation between plasma expansion and damage threshold by femtosecond laser ablation of fused silica.* J. Phys. D, 41(10), 2008.
- [163] KAPLAN, A., M. LENNER, and R. E. PALMER: *Emission of ions and charged clusters due to impulsive coulomb explosion in ultrafast laser ablation of graphite.* Phys. Rev. B, 76(7):073401–073404, 2007.
- [164] CAVALLERI, A., K. SOKOLOWSKI-TINTEN, J. BIALKOWSKI, M. SCHREINER, and D. VON DER LINDE: *Femtosecond melting and ablation of semiconductors studied with time of flight mass spectroscopy.* J. Appl. Phys., 85(6):3301–3309, 1999.
- [165] LORAZO, P., L. J. LEWIS, and M. MEUNIER: *Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation.* Phys. Rev. B, 73(13):134108–134122, 2006.
- [166] RETHFELD, B., K. SOKOLOWSKI-TINTEN, D. VON DER LINDE, and S. I. ANISIMOV: *Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation.* Phys. Rev. B, 65(9):092103, 2002.
- [167] BURAKOV, I. M., N. M. BULGAKOVA, R. STOIAN, A. ROSENFELD, and I. V. HERTEL: *Theoretical investigations of material modification using temporally shaped femtosecond laser pulses.* Appl. Phys. A, 81(8):1639–1645, 2005.
- [168] BEN-YAKAR, A., A. HARKIN, J. ASHMORE, R. L. BYER, and H. A. STONE: *Thermal and fluid processes of a thin melt zone during femtosecond laser ablation of glass: the formation of rims by single laser pulses.* J. Phys. D, 40(5):1447–1459, 2007.
- [169] BONSE, J., G. BACHELIER, J. SIEGEL, J. SOLIS, and H. STURM: *Time- and space-resolved dynamics of ablation and optical breakdown induced by femtosecond laser pulses in indium phosphide.* J. Appl. Phys., 103:054910–054910–6, 2008.
- [170] AMORUSO, S., G. AUSANIO, A. C. BARONE, R. BRUZZESE, L. GRAGNIELLO, M. VITIELLO, and X. WANG: *Ultrashort laser ablation of solid matter in vacuum: a comparison between the picosecond and femtosecond regimes.* J. Phys. B, 38(20):L329–L338, 2005.
- [171] COLOMBIER, J. P., P. COMBIS, A. ROSENFELD, I. V. HERTEL, E. AUDOUARD, and R. STOIAN: *Optimized energy coupling at ultrafst laser-irradiated metal surfaces by tailoring intensity envelopes: Consequences for material removal from al samples.* Phys. Rev. B, 74:224106–224106–16, 2006.
- [172] SANTAGATA, A., V. MAROTTA, S. ORLANDO, R. TEGHIL, M. ZACCAGNINO, and A. GIARDINI: *Emission spectroscopy of aluminum nitride plasma plume induced by ultra-short pulsed laser ablation.* Appl. Surf. Sci., 208-209:101–106, 2003.

- [173] ELIEZER, S., N. ELIAZ, E. GROSSMAN, D. FISHER, I. GOUZMAN, Z. HENIS, S. PECKER, Y. HOROVITZ, M. FRAENKEL, S. MAMAN, and Y. LEREAH: *Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses.* Phys. Rev. B, 69(14):144119, Apr 2004.
- [174] SCUDERI, D., O. ALBERT, D. MOREAU, P. P. PRONKO, and J. ETCHEPARE: *Interaction of a laser-produced plume with a second time delayed femtosecond pulse.* Appl. Phys. Lett., 86(7):071502–071503, 2005.
- [175] LIU, J. M.: *Simple technique for measurements of pulsed gaussian-beam spot sizes.* Opt. Lett., 7(5):196–198, 1982.
- [176] *Gwyddion - Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software, Version 2.11.* online: <http://gwyddion.net>, December 2008.
- [177] ROSENFELD, A., M. LORENZ, D. ASHKENASI, P. RUDOLPH, J. KRÜGER, and W. KAUTEK: *Morphological and mechanical investigations of bariumalumoborosilicate glass surfaces processed with 700-fs laser pulses.* Appl. Phys. A, 69(0):S759–S761, 1999.
- [178] FICHET, P., P. MAUCHIEN, J. F. WAGNER, and C. MOULIN: *Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy.* Anal. Chim. Acta, 429(2):269–278, 2001.
- [179] BRONSTEIN, I. N., K. A. SEMENDJAJEW, G. MUSIOL und H. MÜHLIG: *Taschenbuch der Mathematik.* Harri Deutsch, Thun, 5., überarb. und erw. Auflage, 2001.
- [180] MARTIN, S., A. HERTWIG, M. LENZNER, J. KRUGER, and W. KAUTEK: *Spot-size dependence of the ablation threshold in dielectrics for femtosecond laser pulses.* Appl. Phys. A, 77(7):883–884, 2003.
- [181] ZHAO, Y., N. ZHANG, J. YANG, and X. ZHU: *Laser-induced air ionization microscopy.* Appl. Phys. Lett., 88:241102–241102–3, 2006.
- [182] COUAIRON, A. and A. MYSYROWICZ: *Femtosecond filamentation in transparent media.* Phys. Rep., 441(2-4):47–189, 2007/3.
- [183] SCHIFFERN, J. T., D. W. DOERR, and D. R. ALEXANDER: *Optimization of collinear double-pulse femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of silicon.* Spectrochim. Acta Part B, 62(12):1412–1418, 2007.
- [184] YAROSHCHYK, P., R. J.S. MORRISON, D. BODY, and B. L. CHADWICK: *Theoretical modeling of optimal focusing conditions using laser-induced breakdown spectroscopy in liquid jets.* Appl. Spectrosc., 58(11):1353–1359, 2004.
- [185] KUTSCHERA, U.: *Cell-wall synthesis and elongation growth in hypocotyls of helianthus annuus l.* Planta, (181):316, 1990.
- [186] SAMEK, O., D. C. S. BEDDOWS, H. H. TELLE, G. W. MORRIS, M. LISKA, and J. KAISER: *Quantitative analysis of trace metal accumulation in teeth using laser-induced breakdown spectroscopy.* Appl. Phys. A, 69(Suppl.):S179–S182, 1999.

- 
- [187] KIM, T., Z. G. SPECHT, P. S. VARY, and C. T. LIN: *Spectral fingerprints of bacterial strains by laser-induced breakdown spectroscopy*. J. Phys. Chem. B, 108(17):5477–5482, 2004.
  - [188] KUMAR, A., F. Y. YUEH, J. P. SINGH, and S. BURGESS: *Characterization of malignant tissue cells by laser-induced breakdown spectroscopy*. Appl. Optics, 43(28):5399–5403, 2004.
  - [189] FEIT, M. D., A. M. RUBENCHIK, B. M KIM, L. B. DA SILVA, and M. D. PERRY: *Physical characterization of ultrashort laser pulse drilling of biological tissue*. Appl. Surf. Sci., 127-129:869–874, 1998.
  - [190] LOESEL, F. H., M. H. NIEMZ, J. F. BILLE, and T. JUHASZ: *Laser-induces optical breakdown on hard and soft tissues and its dependence on the pulse duration: Experiment and model*. IEEE J. Quantum Elect., 32(10):1717–1722, 1996.
  - [191] FENG, Q., J. V. MOLONEY, A. C. NEWELL, E. M. WRIGHT, K. COOK, P. K. KENNEDY, D. X. HAMMER, B. A. ROCKWELL, and C. R. THOMPSON: *Theory and simulation on the threshold of water breakdown induced by focused ultrashort laser pulses*. IEEE J. Quantum Elect., 33(2):127–137, 1997.
  - [192] SAMEK, O., J. LAMBERT, R. HERGENRÖDER, M. LISKA, J. KAISER, K. NOVOTNY, and S. KUKHLEVSKY: *Femtosecond laser spectrochemical analysis of plant samples*. Laser Phys. Lett., 3(1):21–25, 2006.
  - [193] CARR, C. W., H. B. RADOUSKY, A. M. RUBENCHIK, M. D. FEIT, and S. G. DEMOS: *Localized dynamics during laser-induced damage in optical materials*. Phys. Rev. Lett., 92(8):087401–087401–4, 2004.
  - [194] SCHOTT AG: *Berechnungsprogramm „Filter 2004“*. online: [http://www.schott.com/advanced\\_optics/german/filter/index.html](http://www.schott.com/advanced_optics/german/filter/index.html) abgerufen am 13.11.2009, Mainz, 2004.
  - [195] KUTSCHERA, U.: *Prinzipien der Pflanzenphysiologie*. Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, 2. Auflage, 2002.
  - [196] LÖFFLER, G.: *Basiswissen Biochemie: Mit Pathobiochemie*. Springer Medizin Verlag Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 6. komplett überarbeitete und aktualisierte Auflage, 2005.
  - [197] STRASBURGER, E. und P. SITTE: *Lehrbuch der Botanik für Hochschulen*. Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, 35. Auflage, 2002.
  - [198] HELDT, H.-W., B. PIECHULLA und F. HELDT: *Pflanzenbiochemie*. Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, 4. Auflage, 2008.
  - [199] GIACOMO, A. DE, M. DELL'AGLIO, O. DE PASCALE, R. GAUDIUSO, R. TEGHIL, A. SANTAGATA, and G. P. PARISI: *ns- and fs-libs of copper-based-alloys: A different approach*. Appl. Surf. Sci., 253(19):7677–7681, 2007.
  - [200] WEINER, A. M.: *Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators*. Rev. Sci. Instr., 71(5):1929–1960, 2000.

- [201] ASSION, A., T. BAUMERT, M. BERGT, T. BRIXNER, B. KIEFER, V. SEYFRIED, M. STREHLE, and G. GERBER: *Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses*. Science, 282:919–922, 1998.
- [202] STOIAN, R., A. MERMILLOD-BLONDIN, S. W. WINKLER, A. ROSENFELD, I. V. HERTEL, M. SPYRIDAKI, E. KOUDOUMAS, P. TZANETAKIS, C. FOTAKIS, I. M. BURAKOV, and N. A. BULGAKOVA: *Temporal pulse manipulation and consequences for ultrafast laser processing of materials*. Opt. Eng., 44(5):000–1–000–10, 2005.
- [203] STOIAN, R., M. WOLLENHAUPT, T. BAUMERT, and I. V. HERTEL: *Temporal pulse tailoring in ultrafast laser manufacturing technologies*, chapter 5. Springer series in materials science. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010 (in print).
- [204] DENG, Y. P., X. H. XIE, H. XIONG, Y. X. LENG, C. F. CHENG, H. H. LU, R. X. LI, and Z. Z. XU: *Optical breakdown for silica and silicon with double femtosecond laser pulses*. Opt. Express, 13(8):3096–3103, 2005.
- [205] LOUZON, E., Z. HENIS, S. PECKER, Y. EHRLICH, D. FISHER, M. FRAENKEL, and A. ZIGLER: *Reduction of damage threshold in dielectric materials induced by negatively chirped laser pulses*. Appl. Phys. Lett., 87(24):241903–241903–3, 2005.
- [206] WOLLENHAUPT, M., L. ENGLERT, A. HORN, and T. BAUMERT: *Temporal femtosecond pulse tailoring for nanoscale laser processing of wide-bandgap materials*. Proc. SPIE: Ultrafast Phenomena in Semiconductors and Nanostructure Materials XIV, 7600(1):76000X, 2010.
- [207] HOMMES, V., M. MICLEA, and R. HERGENRÖDER: *Silicon surface morphology study after exposure to tailored femtosecond pulses*. Appl. Surf. Sci., 252(20):7449–7460, 2006.
- [208] SPYRIDAKI, M., E. KOUDOUMAS, P. TZANETAKIS, C. FOTAKIS, R. STOIAN, A. ROSENFELD, and I. V. HERTEL: *Temporal pulse manipulation and ion generation in ultrafast laser ablation of silicon*. Appl. Phys. Lett., 83(7):1474–1476, 2003.
- [209] CHOWDHURY, I. H., X. XU, and A. M. WEINER: *Ultrafast double-pulse ablation of fused silica*. Appl. Phys. Lett., 86(15):151110–151110–3, 2005.
- [210] STOIAN, R., M. BOYLE, A. THOSS, A. ROSENFELD, G. KORN, and I. V. HERTEL: *Dynamic temporal pulse shaping in advanced ultrafast laser material processing*. Appl. Phys. A, 77(2):265–269, 2003.
- [211] CHOWDHURY, I. H., A. Q. WU, X. XU, and A. M. WEINER: *Ultra-fast laser absorption and ablation dynamics in wide-band-gap dielectrics*. Appl. Phys. A, 81(8):1627–1632, 2005.
- [212] SHVERDIN, M. Y., S. N. GODA, G. Y. YIN, and S. E. HARRIS: *Coherent control of laser-induced breakdown*. Opt. Lett., 31(9):1331–1333, 2006.

- 
- [213] GUNARATNE, T., M. KANGAS, S. SINGH, A. GROSS, and M. DANTUS: *Influence of bandwidth and phase shaping on laser induced breakdown spectroscopy with ultrashort laser pulses*. Chem. Phys. Lett., 423:197–201, 2006.
- [214] SCAFFIDI, J., W. PEARMAN, J. C. CARTER, and S. M. ANGEL: *Observations in collinear femtosecond-nanosecond dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy*. Appl. Spectrosc., 60(1):65–71, 2006.
- [215] HU, Z., S. SINGHA, Y. M. LIU, and R. J. GORDON: *Mechanism for the ablation of Si<111> with pairs of ultrashort laser pulses*. Appl. Phys. Lett., 90(13):131910, Mar 2007.
- [216] SINGHA, S., Z. HU, and R. J. GORDON: *Ablation and plasma emission produced by dual femtosecond laser pulses*. J. Appl. Phys., 104(11):113520, 2008.
- [217] BASOV, N. G., V. YU. BYCHENKOV, O. N. KROKHIN, M. V. OSIPOV, A. A. RUPASOV, V. P. SILIN, G. V. SKLIZKOV, A. N. STARODUB, V. T. TIKHONCHUK, and A. S. SHIKANOV: *Second harmonic generation in a laser plasma*. Sov. J. Quant. Electron., 9(9):1081–1102, 1979.
- [218] CARR, C. W., M. D. FEIT, A. M. RUBENCHIK, P. DE MANGE, S. O. KUCHEYEV, M. D. SHIRK, H. B. RADOUSKY, and S. G. DEMOS: *Radiation produced by femtosecond laser-plasma interaction during dielectric breakdown*. Opt. Lett., 30(6):661–663, 2005.
- [219] LINDE, D. VON DER, H. SCHULZ, T. ENGERS, and H. SCHÜLER: *2nd harmonic-generation in plasmas produced by intense femtosecond laser-pulses*. IEEE J. Quantum Elect., 28(10):2388–2397, 1992.
- [220] SCHOOLCRAFT, T. A., G. S. CONSTABLE, L. V. ZHIGILEI, and B. J. GARRISON: *Molecular dynamics simulation of the laser disintegration of aerosol particles*. Anal. Chem., 72(21):5143–5150, 2000.
- [221] ASHKENASI, D., H. VAREL, A. ROSENFELD, S. HENZ, J. HERRMANN, and E. E. B. CAMBELL: *Application of self-focusing of ps laser pulses for three-dimensional microstructuring of transparent materials*. Appl. Phys. Lett., 72(12):1442–1444, 1998.
- [222] VOGEL, A., N. LINZ, S. FREIDANK, and G. PALTAUF: *Femtosecond-laser-induced nanocavitation in water: Implications for optical breakdown threshold and cell surgery*. Phys. Rev. Lett., 100:038102, 2008.
- [223] LOT-ORIEL GMBH & Co. KG: *Handbuch „Quecksilber Kalibrierlampe 6035 Hg(Ar)“*. Darmstadt, 2001.