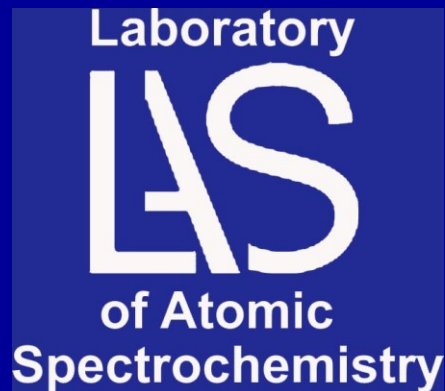


Instrumentace ve spektrometrii laserem buzeného plazmatu (LIBS)



Laboratoř atomové spektrochemie

Laboratoř fyziky plazmatu a plazmových zdrojů



*Přírodovědecká fakulta Masarykovy
University, BRNO*

Mgr. Karel Novotný PhD.

Základní komponenty

pulzní laser

zaostřovací optika

ablační komora

zařízení pro posun vzorku

zařízení pro pozorování povrchu vzorku

snímání emise mikroplazmatu

spektrometr

detektor

zařízení pro synchronizaci (delay generátor)

vyhodnocení signálu

Další komponenty

druhý pulzní laser (pro techniku „double pulse“)

laditelný laser (pro techniku LIFS)

vakuová technika (pro měření za sníženého tlaku)

kyvety (pro měření plynů a aerosolů)

speciální optika, průplach inertním plynem (pro měření ve vakuové UV oblasti)

teleobjektiv – pro měření na dálku

sondy s optickými vlákny

LASERY

Pevnolátkové (aktivní prostředí dopované krystaly)



Nd:YAG lasery – délka pulsu 5 – 10 ns, základní vlnová délka 1064 nm

Big Sky Laser (Quantel) – frekvence pulzů typicky 10 – 20 Hz (50 Hz)
energie pulzu 50 – 800 mJ,
Gaussovský profil paprsku



Brilliant Twins (dual oscillator system, double pulse)

Continuum (Powerlite, Surelite series)
energie pulzu až 3 J při 1064 nm



Coherent (až 5 J, při 532 nm, „flat top“ profil paprsku, použití pro čerpání
Ti:Safírového laseru)

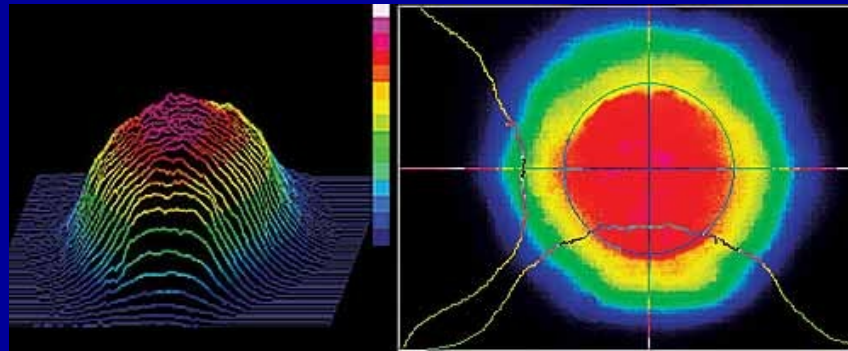
LASERY



Solar TII (LF 117) při 10 Hz, 860 mJ@1064 nm, 125mJ@266 nm)

Solar LQ série (LQ 129) při 10 Hz, 500 mJ@1064 nm

Profil paprsku



„ Flat top“ profil: vznik kráterů s plochým dnem, vyšší hloubkové rozlišení vhodnější pro čerpaní laditelných laserů

Laditelné lasery

pevnlátkové – vysoká energie pulzu – ablace, fluorescence (LIF)

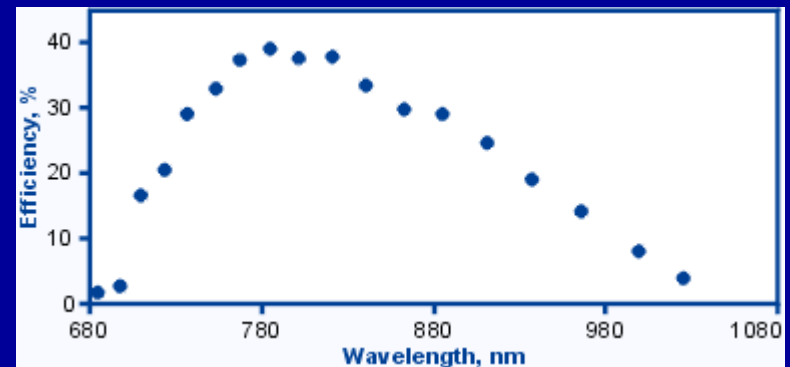
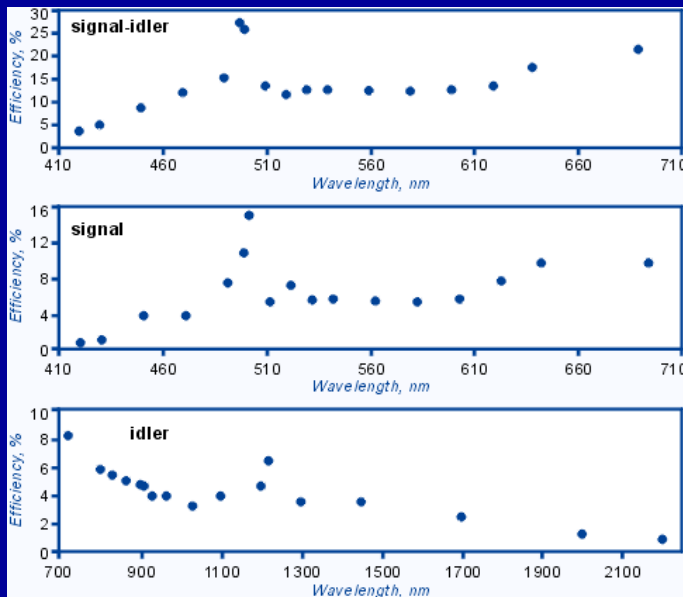


COPO2200 "CHAMELEON"

BBO krystal



Ti:Sapphire Laser model
CF125

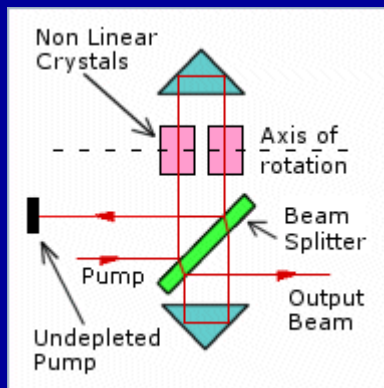
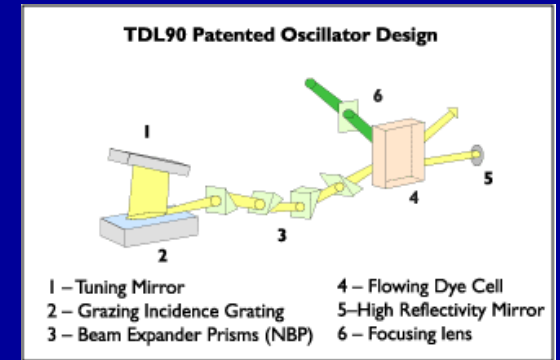


Laditelné lasery

Opotek - MagicPrism™



Barvivový laser TDL 90 (Quantel)



čerpání 355 nm (410 – 1200 nm)
čerpání 532 nm (680 – 1700 nm)

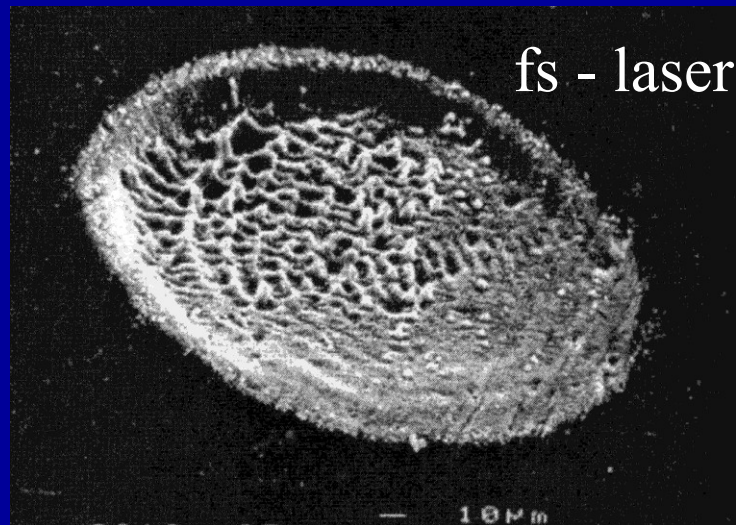
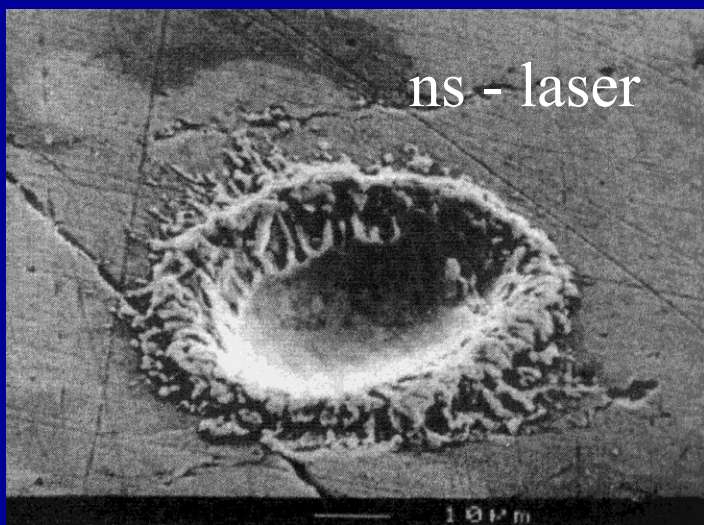
Twin OPO – Dual pulse system



Femtosekundové lasery

Vliv délky pulsu

- při kratších pulsech snižování tavení a napařování materiálu, minimalizace frakcionace selektivním vypařováním z taveniny
- menší energie mikroplazmatu – snižování atomizace materiálu ablatovaného ze vzorku



K. Niemax, Laser ablation – reflection on a very complex technique for solid sampling, Fresenius J. Anal. Chem. (2001) 370:332-340)

Femtosekundové lasery

Coherent (Legend)

multi wavelengths (760-840 nm,
frequency doubled, tripled and
quadrupled)

<40fs, <130fs nebo 0.5 - 2ps

1 – 2,5 mJ 1kHz

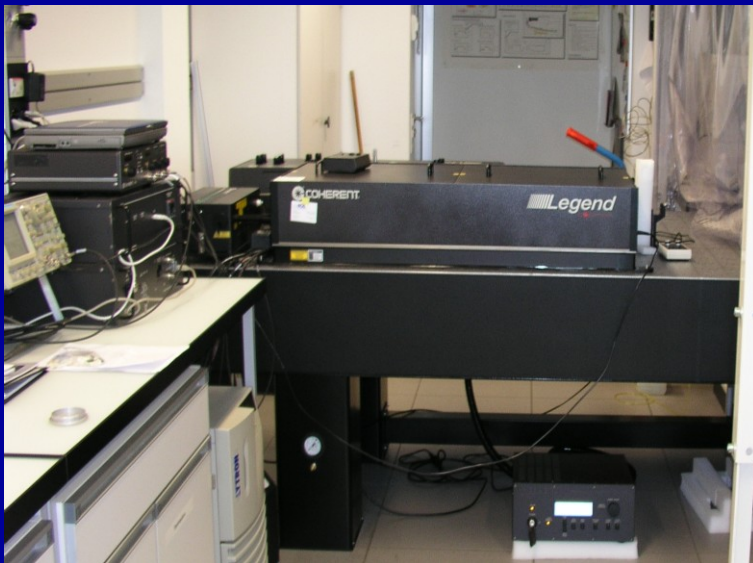
Spectra - Physics

Tsunami Ultrafast Ti:Sapphire Laser

700–1000 nm

<100 fs

~15 nJ 80 MHz



Excimerové lasery

aktivní prostředí	vlnová délka
ArF	193 nm
KrF	248 nm
XeCl	308 nm
XeF	351 nm



řada COMPexPro (200 – 400 mJ, 10-20 ns)



Geolas M, Microlas
ETH Curych
zařízení pro
homogenizaci
laserového paprsku



řada ExciStar TuiLaser (Coherent)
navíc F₂ 157 nm (1 mJ, 15 ns)

GAM LASER, INC.
EX100 Excimer Laser

Měření energie

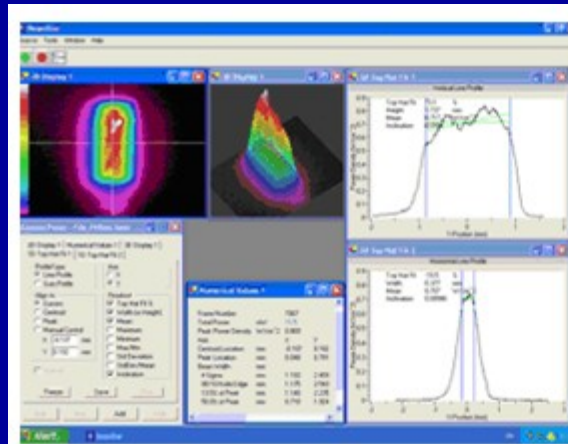
- optické (1 nW – 300 mW)
 - pyroelektrické (1 nJ – 300 J)
 - termočlávkové (10 μ W – 30 kW)
- (FieldMaxII-TOP Coherent)



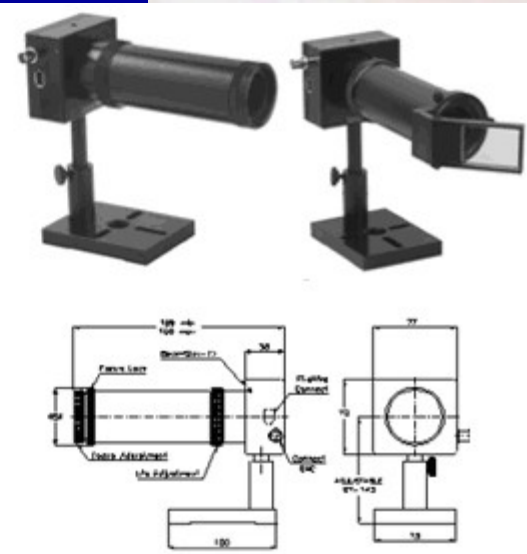
možnost měření energie jednotlivých pulzů
měření výkonu
statistika (průměr a odchylka jednotlivých pulzů)
USB připojení k PC
analogový výstup

měření profilu paprsku

Ophir
BeamStar FX
(CCD profilometr)



Shown here is a profile of a 248nm excimer laser beam



Laserová optika

hranoly

zrcadla (polopropustná)

čočky

beam expandery

optika na tvarování laserového paprsku

okénka (clony)

optická vlákna

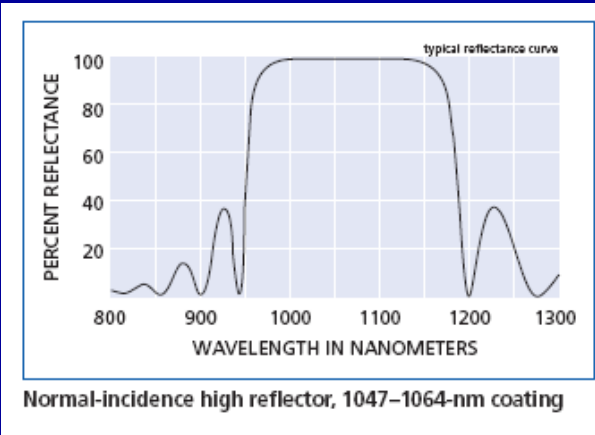
Laserová optika

hranoly



Melles Griot
ThorLabs

zrcadla



High-Energy Normal-Incidence High Reflectors

Wavelength (nm)	Laser Type	R_{avg}	Optical Material	Damage Threshold (pulsed)	Damage Threshold (cw)	Coating	ϕ (mm)	t (mm)	CA* (mm)	PRODUCT NUMBER
193	ArF	>98%	UVGSFS	2 J/cm ² in 10 nsec	—	Durable	50.0	10	45.0	16 MLQ 015
193	ArF	>98%	CaF ₂	2 J/cm ² in 10 nsec	—	Durable	50.0	10	45.0	16 MLC 015
248	KrF	>99%	UVGSFS	2 J/cm ² in 10 nsec	—	Ultrahard	50.0	10	45.0	16 MLQ 025
261–266	4th harmonic Nd	>99%	UVGSFS	12.5 J/cm ² in 10 nsec	—	Ultrahard	25.0	6	22.5	16 MLQ 262
308	XeCl	>99.5%	UVGSFS	2 J/cm ² in 10 nsec	—	Ultrahard	50.0	10	45.0	16 MLQ 035
351–355	3rd harmonic Nd	>99.5%	BK7	3 J/cm ² in 10 nsec	—	Ultrahard	25.0	6	22.5	16 MLB 133
400–700	Visible	>99%	BK7	—	1 kW/cm ²	Ultrahard	25.0	6	22.5	16 MLB 333
454–529	Ar	>99.5%	BK7	—	1 kW/cm ²	Ultrahard	25.0	6	22.5	16 MLB 353
523–532	Nd	>99.5%	BK7	9.7 J/cm ² in 10 nsec	50 kW/cm ²	Ultrahard	25.0	6	22.5	16 MLB 153
523–532 & 1047–1064	Nd	>99.5%	BK7	2 J/cm ² in 1 nsec @ 532 nm; 3 J/cm ² in 1 nsec @ 1064 nm	1 MW/cm ²	Ultrahard	25.0	6	22.5	16 MLB 173
610–870	Diode, Dye	>99.5%	BK7	2 J/cm ² in 10 nsec	—	Ultrahard	25.0	6	22.5	16 MLB 610
633	HeNe	>99.5%	BK7	—	1 kW/cm ²	Ultrahard	25.0	6	22.5	16 MLB 633
650–730	Ti:Sapphire	>99%	BK7	—	1 kW/cm ²	Ultrahard	25.0	6	22.5	16 MLB 513
647–876	Kr Diode, Dye	>99.5%	BK7	—	1 kW/cm ²	Ultrahard	25.0	6	22.5	16 MLB 483
700–1100	Ti:Sapphire	>98%	BK7	—	1 kW/cm ²	Ultrahard	25.0	6	22.5	16 MLB 503
1047–1064	Nd	>99.5%	BK7	23.7 J/cm ² in 20 nsec	5 MW/cm ²	Ultrahard	25.0	6	22.5	16 MLB 183

Laserová optika

zaostření paprsku

- čočky
- mikroskopové objektivy
- objektivy na optická vlákna

beam expandery

- redukce divergence paprsku
- snížení hustoty výkonu pro další optické prvky
- v kombinaci s clonami výběr části paprsku (centrální část)
- v kombinaci s hranoly, zrcadly nebo čočkami možnost tvarování paprsku

Příklad: Nd:YAG 1064 nm

Materiál: Křemenné sklo

Vlnová délka: 1064 nm

Antireflexní vrstva

Odraz 0.1- 0.2%

Hustota výkonu 2 GW/cm²
(pro 20 ns, 20Hz)

Příklad: Excimer ArF 193 nm

Materiál: CaF₂

Vlnová délka: 193 nm

Antireflexní vrstva

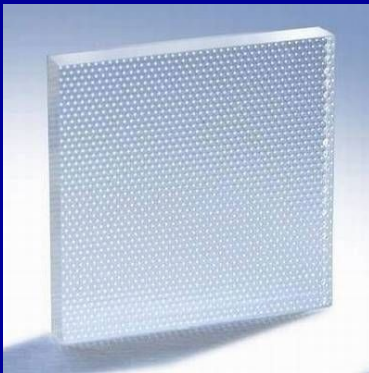
Odraz 0.5%

Hustota výkonu 400 MW/cm²
(pro 20 ns, 20Hz)



Laserová optika

optika na tvarování laserového paprsku – beam homogenizéry
pro dosažení plochého „flat top“ profilu

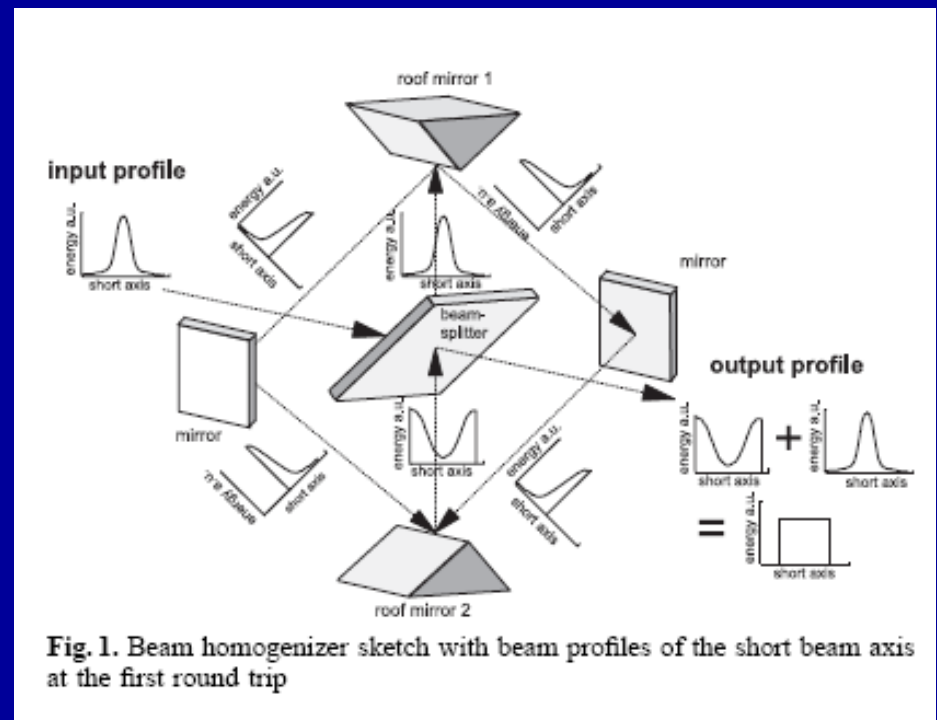


soustava mikročoček

holografické

LCD

s využitím zrcadel



Laserová optika

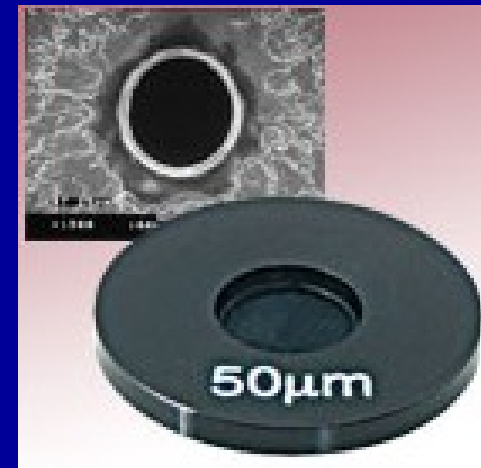
okénka – křemenné sklo, BK7 (borosilikátové sklo)

- antireflexní povrch,
- vysoká odolnost proti ablaci
- paralelní roviny



clony – „pinhole“ – výběr části profilu paprsku laseru

- výběr části emise mikroplazmatu (spatial resolved detection)
- přesné otvory (kruhové nebo stěrbiny)
- odolné proti ablaci



Laserová optika

Meopta Přerov – široká škála optických komponent, hranoly, čočky, zrcadla

Výzkumné a vývojové pracoviště

(cca 50 pracovníků)

Zkušenosti s širokou škálou opticko mechanických a optoelektrických aplikací a přístrojů

Výpočty optických sestav

Vývoj a výpočet supertenkých optických vrstev

Prototypová dílna

Zkušební laboratoře - všechny typy testů - optické, mechanické, životnostní

Vývojová optická dílna Akademie věd České republiky

(VOD AV ČR, Trutnov)

Laserová optika (kromě krystalových rezonátorů) například :

zrcadla rezonátorů, průhledy, zrcadla, čočky, díly rezonátorových trubic, Brewsterova okénka, rozšiřovače svazku, klasické polarizátory, kontinuální děliče svazku.

Optické prvky jsou optimalizované pro požadovanou vlnovou délku a obrobeny s maximální proleštěností a čistotou.

Laserová optika

optická vlákna

- transport laserového paprsku



FOLA: Fiber Optic Launch Adapter available for the Ultra (Big Sky Laser)

v současné době začínají nabízet výrobci laserů jako příslušenství

optické sondy využívající jedno optické vlákno k transportu paprsku i detekci záření zatím nejsou běžně dostupné

možnost výroby na zakázku (např. Applied Photonics)

- transport emise mikroplasmatu

poměrně široký výběr (často jako příslušenství k spektrometrům)

pro různé rozsahy vlnových délek (i do vakuové UV oblasti)

svazky s různým geometrickým uspořádáním

adaptéry pro zaostření na vstupní štěrbinu monochromátoru

s koncovými objektivy

dělené pro registraci referenčního signálu

pevné konce nebo možnost řezání na požadovanou délku

ztráty v závislosti na materiálu, délce vlákna a vlnové délce záření

Držáky, ablační komory

Jednoduché držáky vzorků při měření bez ochranné atmosféry

- uchycení různých tvarů a velikostí pevných vzorků
- jednoduchá manipulace a výměna vzorku
- snadná přístupnost
- práškové materiály – držáky tablet
- karusely pro sériové analýzy
- definovaná vzdálenost od čočky
- spojení se zařízením pro posun vzorku

Ablační komory

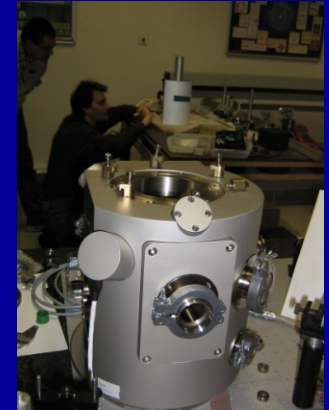
- měření v ochranné atmosféře (Ar, He) zvýšení signálu, snížení interferencí, zlepšení hloubkových profilů
- měření za sníženého tlaku
- měření v kombinaci s dalšími technikami

komerčně komory pro aparatury LA-ICP-AES/MS

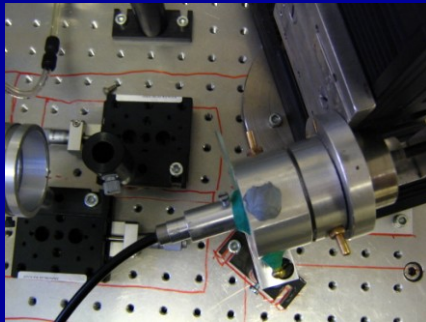
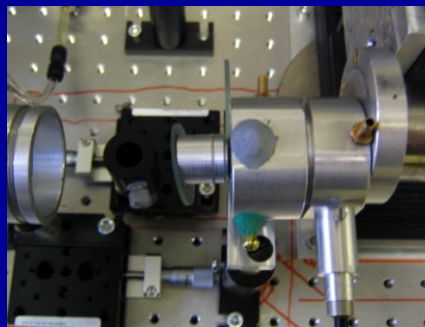
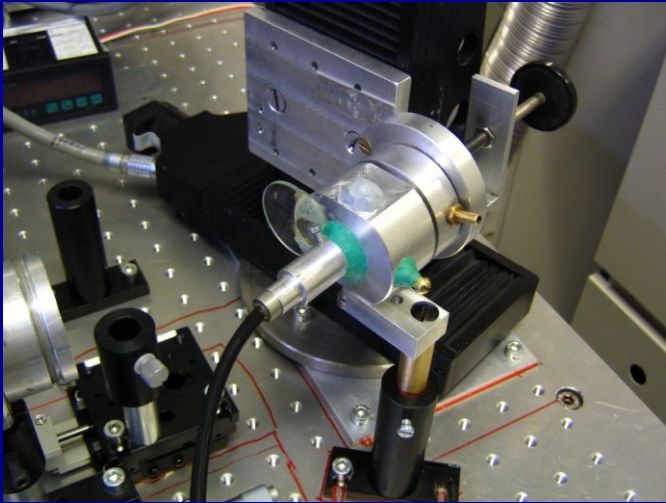
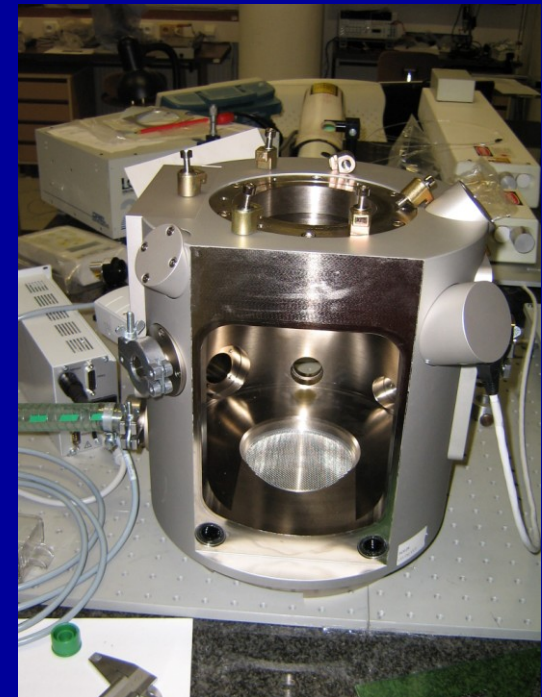
- možnost úpravy
- v komerčně dodávaných LIBS spektrometrech

Ablační komory

ablační komora
el. mikroskop
Tescan
(VUT Brno)

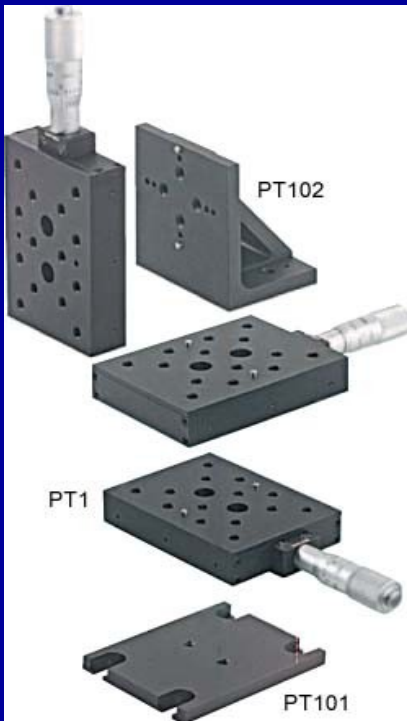


ablační komora
„home made“
(PřF MU Brno)



Zařízení pro posun vzorku

- pohyb ve třech osách (X, Y) – pohyb paprsku po povrchu vzorku
(Z) pro zaostření a doostřování paprsku
 - při zahlubování kráteru,
 - v případě tvarovaných vzorků – spojení s měřením vzdálenosti
- rozdílné nároky na X, Y posuny dle použití:
 - nejjednodušší – manuální pomocí mikrometrických šroubů (popř. mikroskopový stolek v kombinaci s mikroskopem)



nosnost až 5 kg
rozsah 15 mm
rozlišení 3 μm




nosnost 500g
rozsah hrubě 3 mm
rozsah jemně 300 μm
rozlišení hrubě 2 μm
rozlišení jemně 0,1 μm

Zařízení pro posun vzorku


- motorizované posuny – krokové motory, piezoelektrické pohony

- možnost naprogramování pohybu, tvar ablační stopy, rychlost posuvu
- kružnice pro bulk analýzu
- lineární scany – vrstevnaté vzorky
- rastry pro mapování povrchů
- synchronizace s laserovými pulsy (vhodný software např. LabView)

▶ High Quality Stepper Motor
▶ Few Micrometers Positioning Accuracy
▶ Compact, Low Profile Design






XYZ Configuration with NST100



NRT100

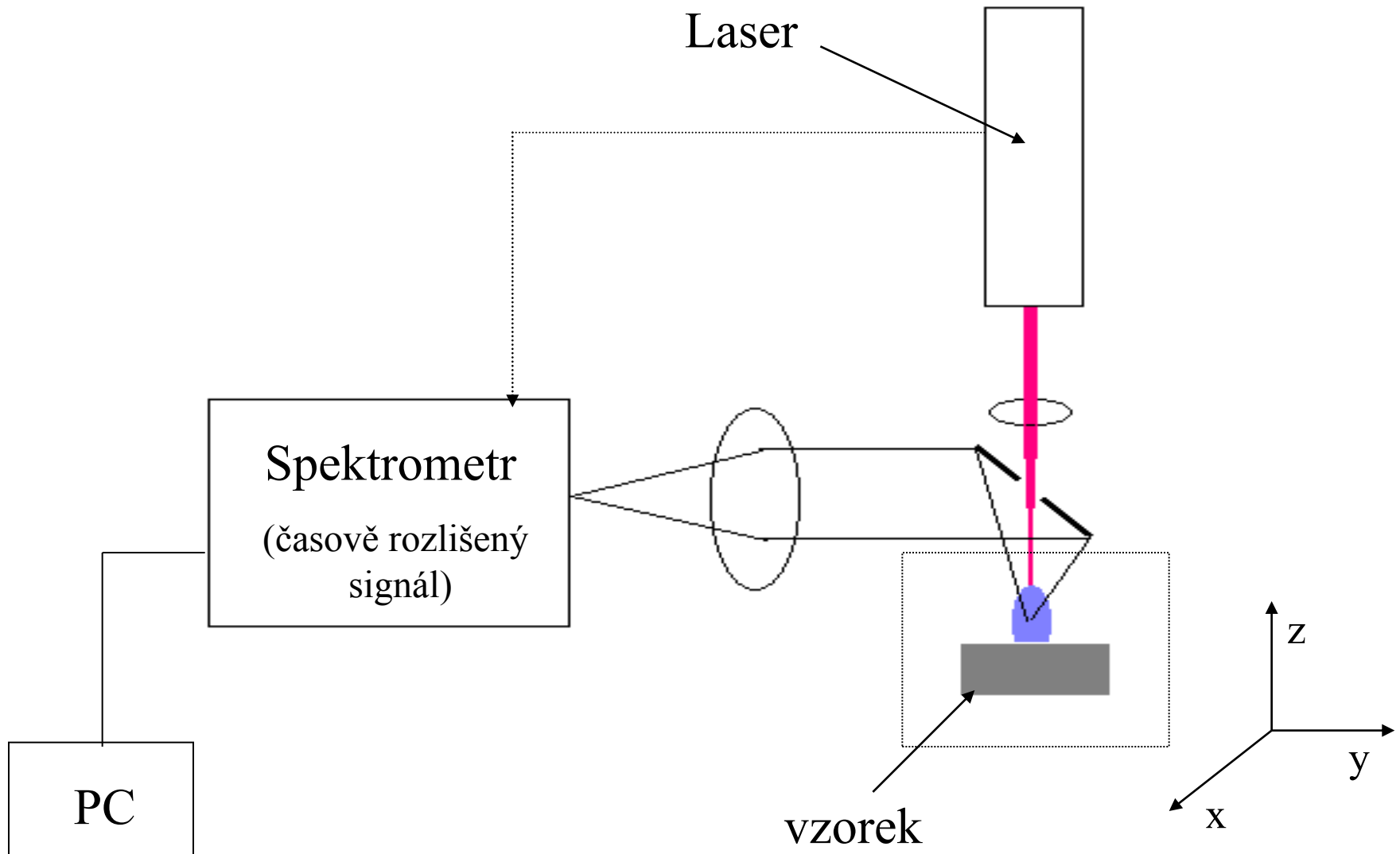
Related Products

 <p>Single-Channel Stepper Motor Controllers</p>	 <p>50mm Travel Stage Modularity</p>	 <p>360° Rotation Stages</p>
---	---	---

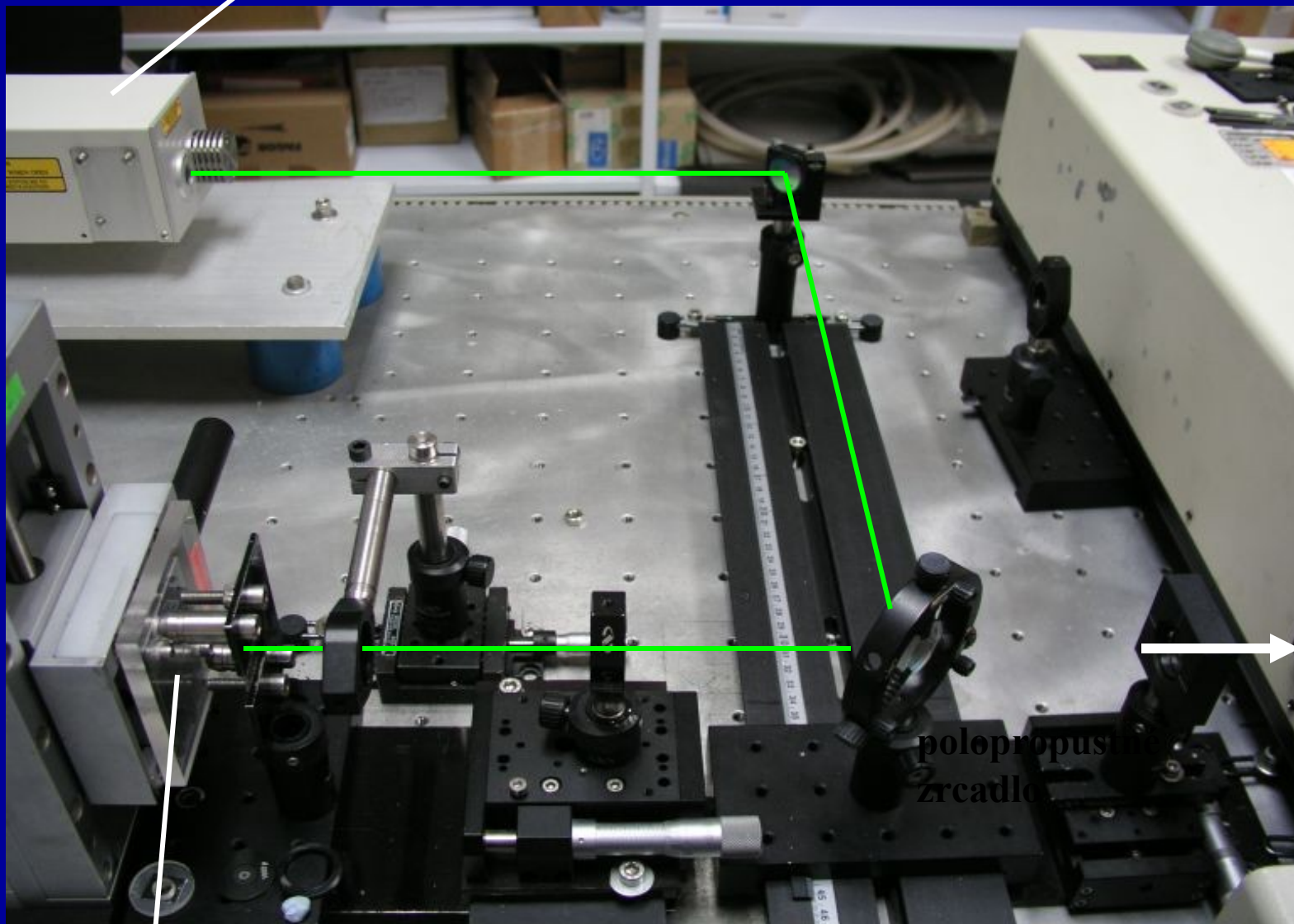
Snímání emise mikroplazmatu

- přímé zobrazení na štěrbinu monochromátoru (zrcadlo, čočky objektiv)
- použití optických vláken
- použití teleobjektivů (při měření na dálku)

Uspořádání s polopropustným zrcadlem (zrcadlem s otvorem)



Laser



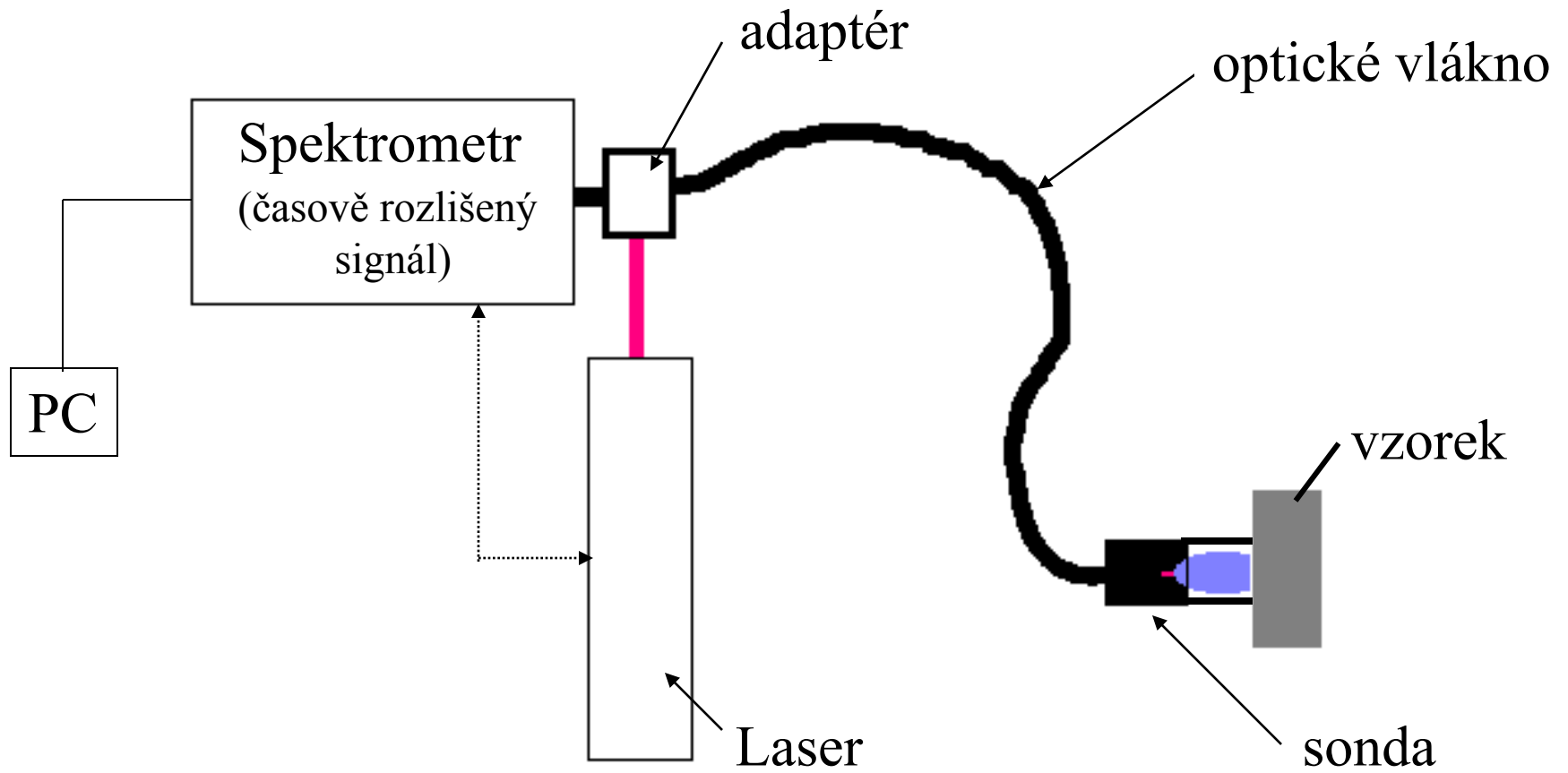
Vzorek

Detektor

polopropusne
zrcadlo

Uspořádání s optickými vlákny

přenosná mobilní zařízení – in-situ monitoring



Field-Portable LIBS Analyzer

Limity detekce (kovy v půdě)

Be 10 ppm

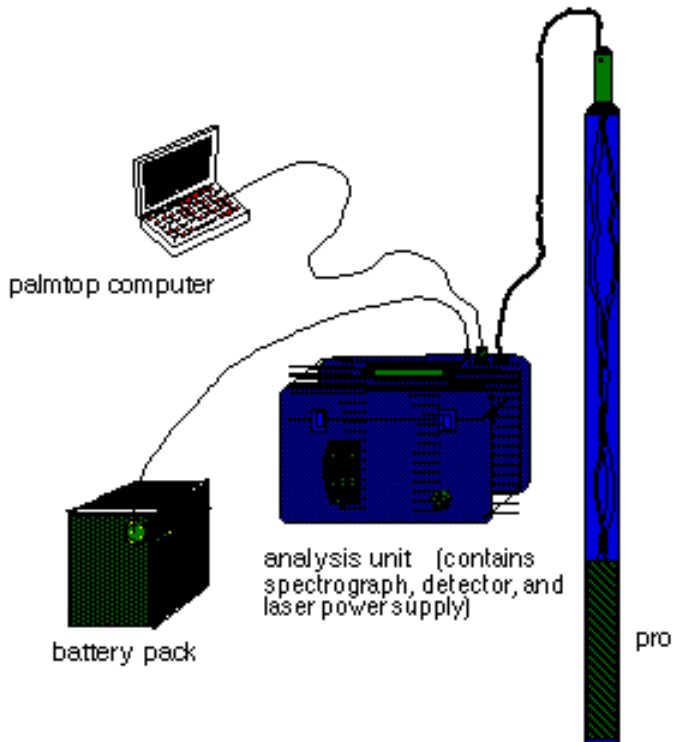
Ba 320 ppm

Pb 156 ppm

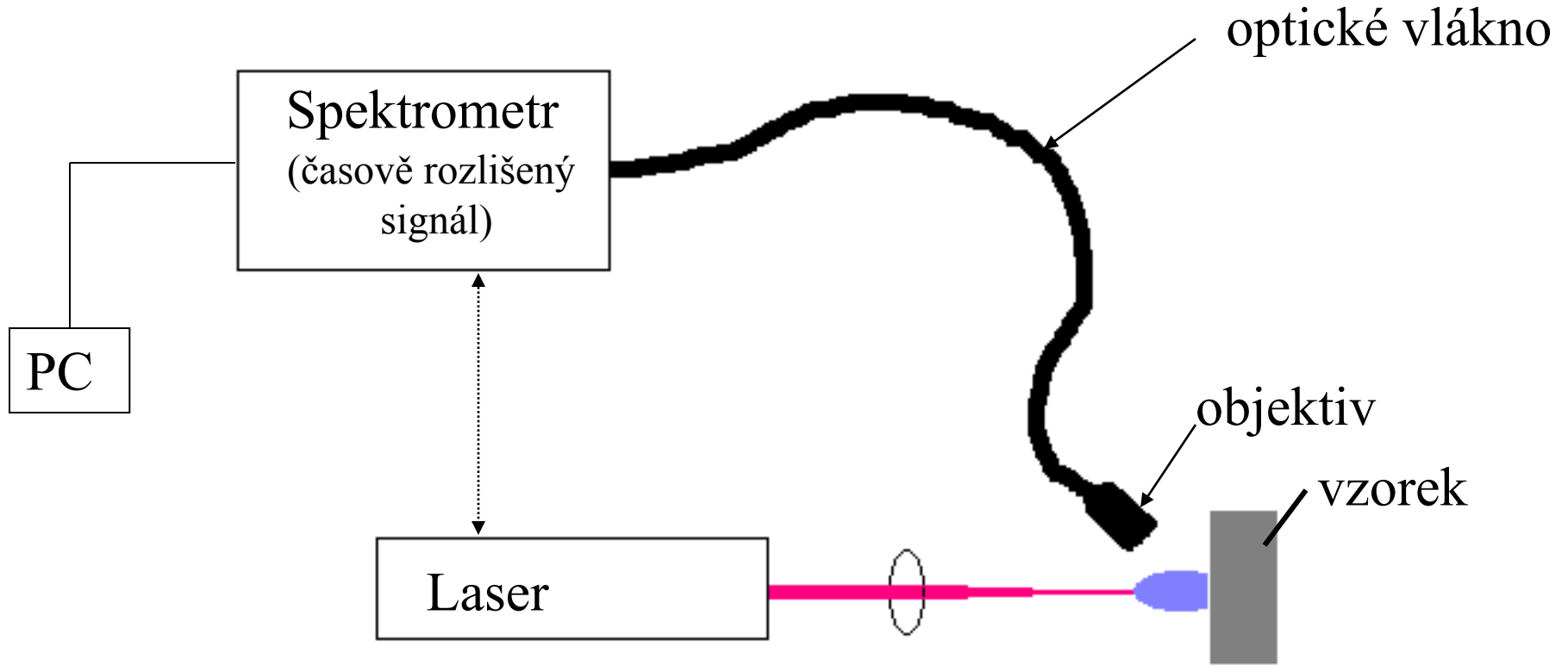
Cr 85 ppm



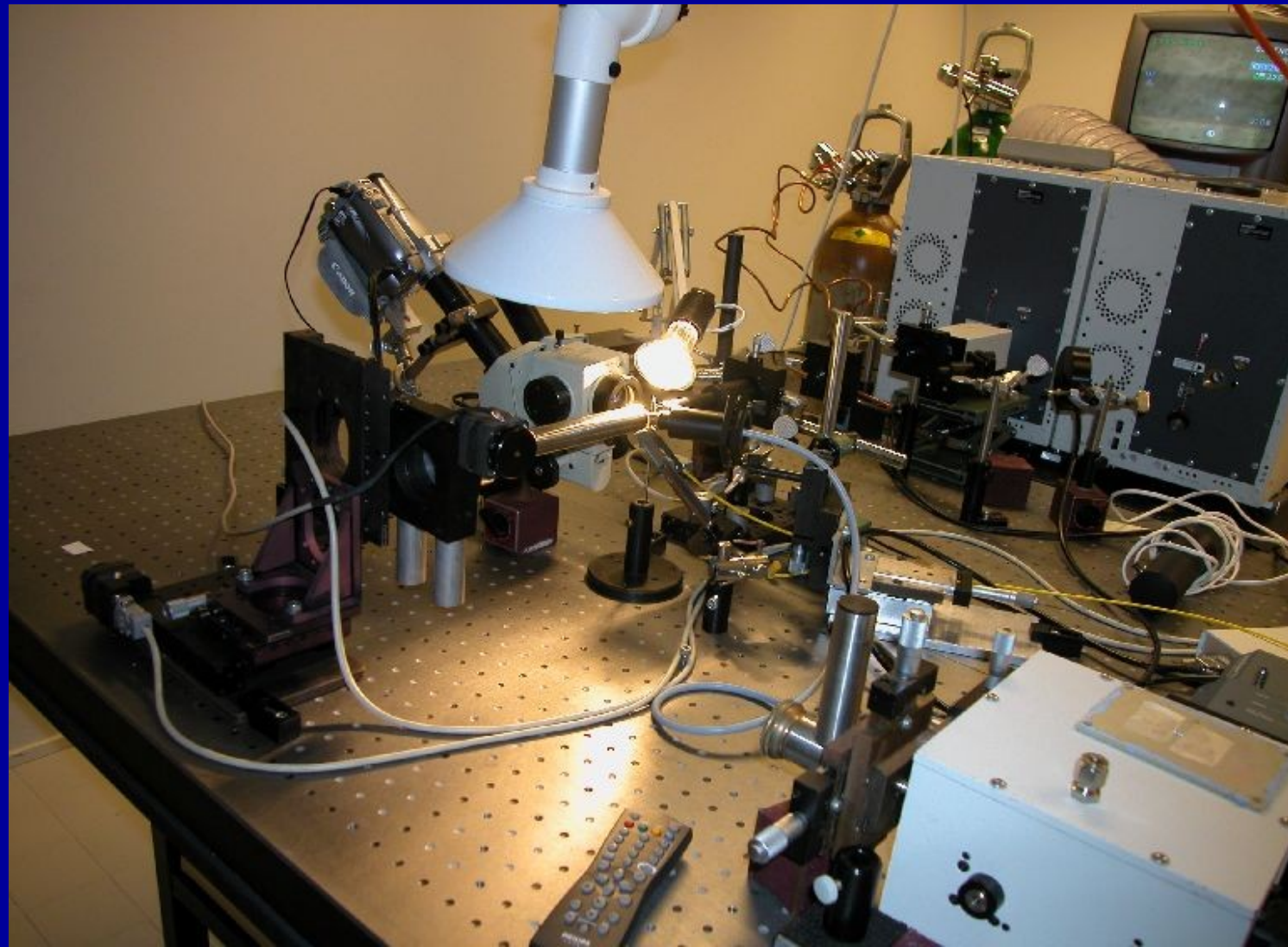
Detektor min



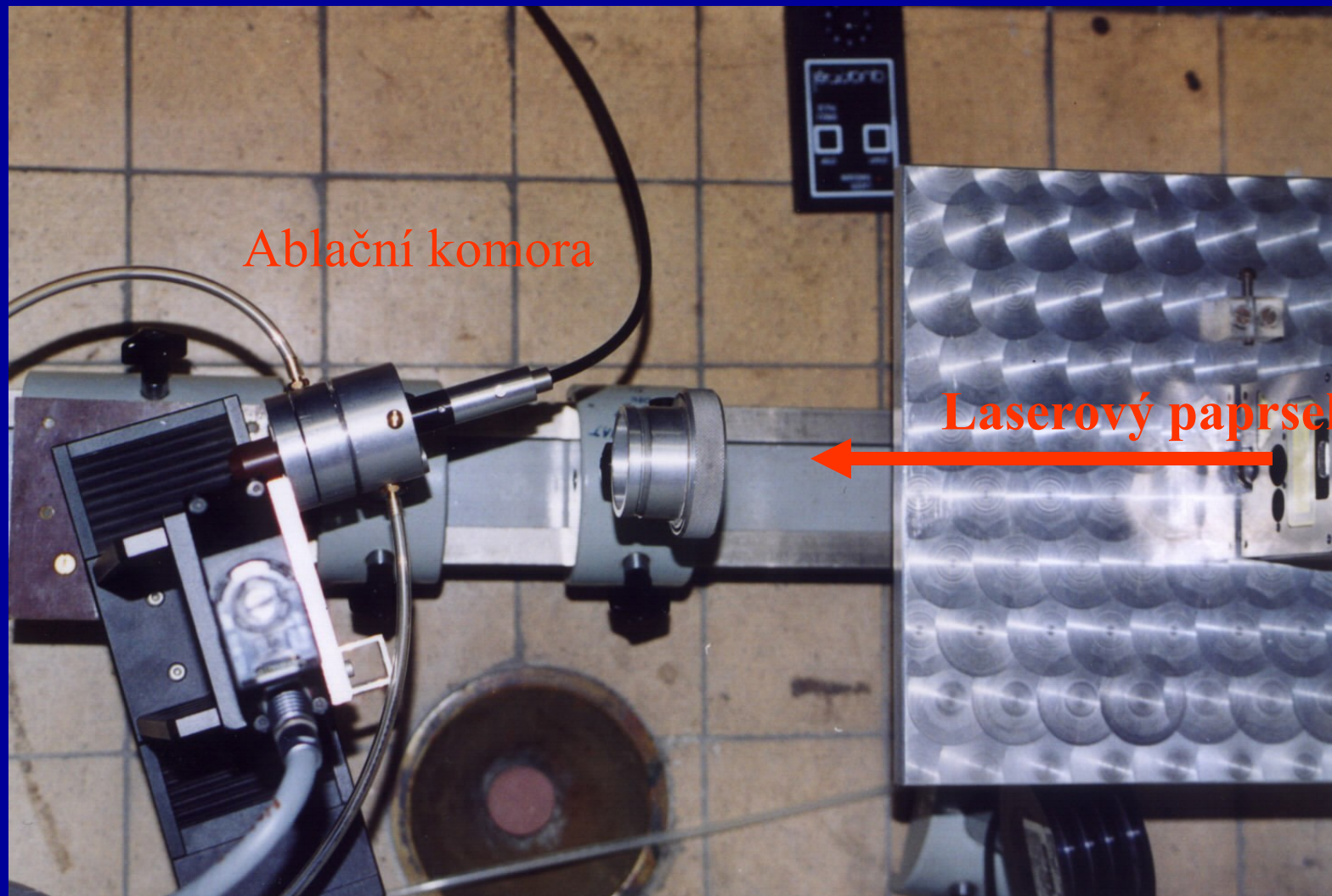
Detekce s využitím optického vlákna



Detekce s využitím optického vlákna



Detekce s využitím optického vlákna



ICP



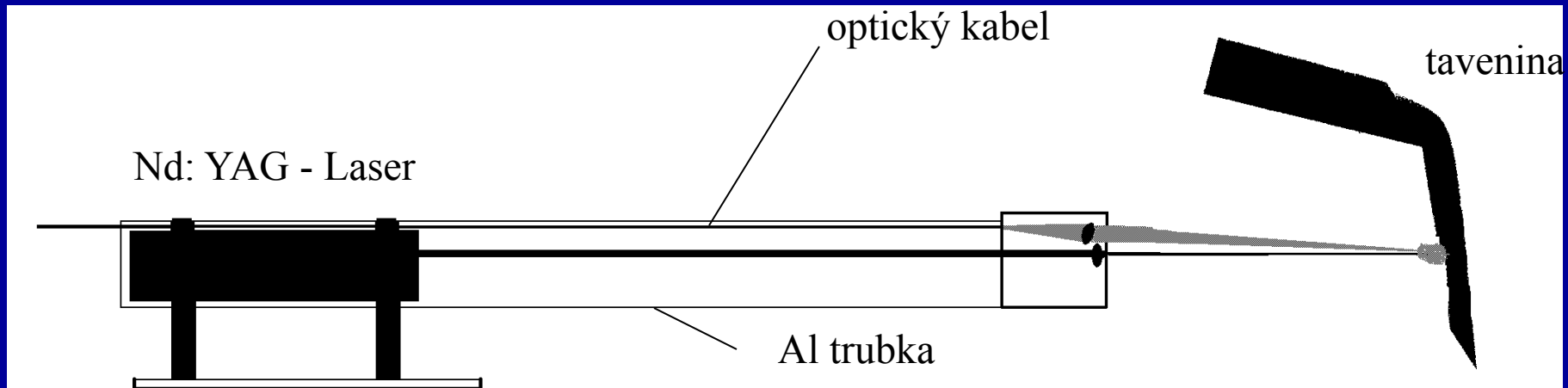
Ablační komora

Laserový paprsek

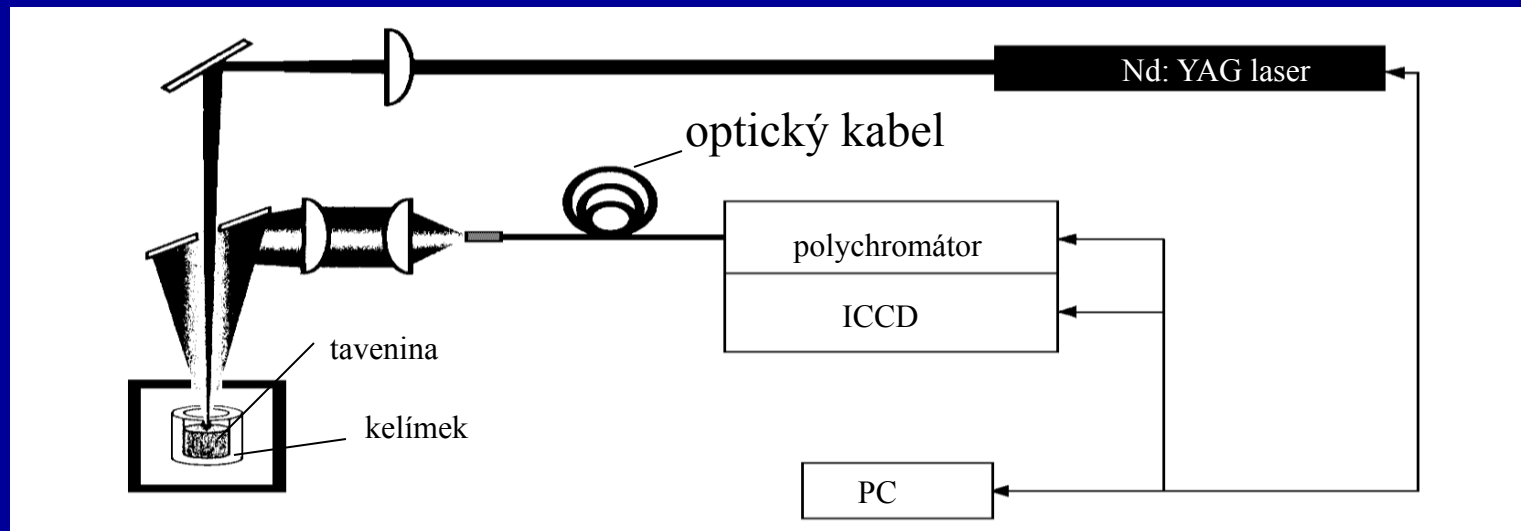


Ar

Uspořádání pro měření tavenin



U. Panne, R. E. Neuhauser, C. Haisch, Remote Analysis of a Mineral Melt by Laser – Induced Plasma Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* (2002) 56, (3) 375



J. Yun, R. Klenze, J. Kim, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the On-Line Multielement Analysis of Highly Radioactive Glass Melt, *Appl. Spectrosc.* (2002) 56, (4) 437

Monochromatizace záření

- interferenční filtry - používané zřídka – specializovaná zařízení
 - on line monitoring vybraných prvků
(kontrola výrobních procesů, surovin, produktů
sledování jednoho nebo několika málo prvků, stejná povaha vzorku)

zobrazení mikroplazmatu přes interferenční filtr

- možnost sledování prostorového rozložení daného prvku v čase
- studium fundamentálních procesů v mikroplazmatu
- optimalizace prostorového uspořádání

- levná jednoduchá konstrukce,
spojení s fotonásobičem

- spojení s fotodiodou –
miniaturizace detekčního systému

λ (nm)	Element	Filter type	D (mm)	MAX. t (mm)	Half bandwidth (nm)	Minimum transmittance (%)
214.0	Zn	7	ø25	4.0	10.0	12.0
228.0	Cd	7	ø25	4.0	10.0	15.0
232.0	Ni	7	ø25	4.0	10.0	15.0
239.0	Co	7	ø25	4.0	10.0	15.0
253.7	Hg	7	ø25	4.0	10.0	12.0

Monochromatizace záření

-monochromátory – uspořádání Czerny Turner
-(Jobin Yvon, Oriel, Solar TII)

široká nabídka na trhu:

požadavky na rozlišení (mřížka), optická délka

požadavky na rozsah (VUV, alkalické kovy)

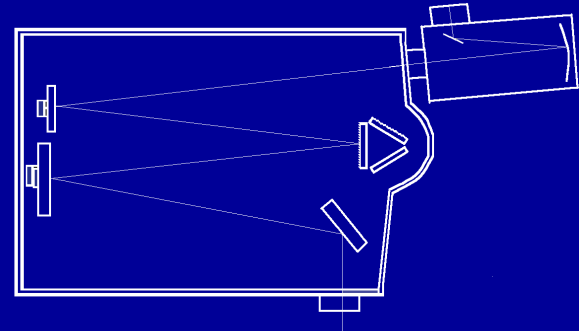
požadavky na cenu

kompatibilita s detektorem (pokud není stejný výrobce)

zpravidla není nutný spektrometr s vysokým rozlišením (desetiny nanometru)

dvoukanálové – referenční signál

polychromátory (spíše dříve, výjimečně)



Monochromatizace záření

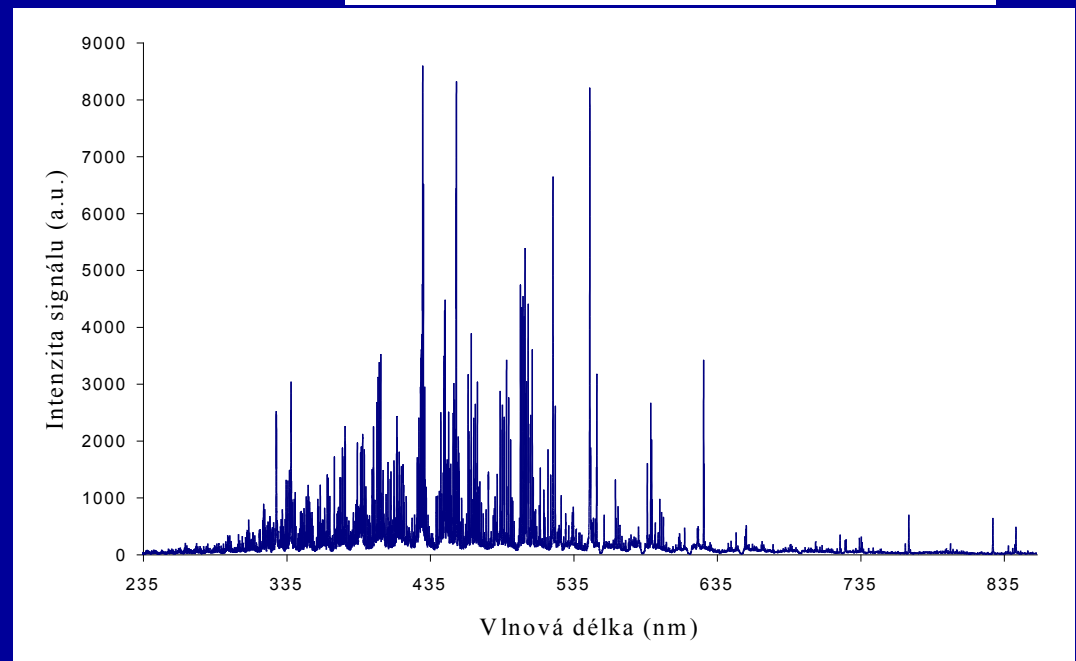
-monochromátory – uspořádání Echelle
(Andor, Solar TII, ...)

nižší rozlišení než „klasické“ monochromátory
rozlišení různé v různé části spektra
možnost snímání spektrálního okna
s širokým rozmezím (200 – 800 nm)
nižší citlivost



„double dispersion“

MSDD 1000



Detektory

- časově rozlišená detekce – synchronizace detektoru s pulsy laseru
- rychlá odezva, široký spektrální rozsah, vysoká citlivost
- rychlé zpracování signálu, možnost akumulace
(při malých intenzitách má signál charakter šumu)
- sekvenční systémy (fotonásobiče)
- simultání systémy – CCD detektory, ICCD detektory

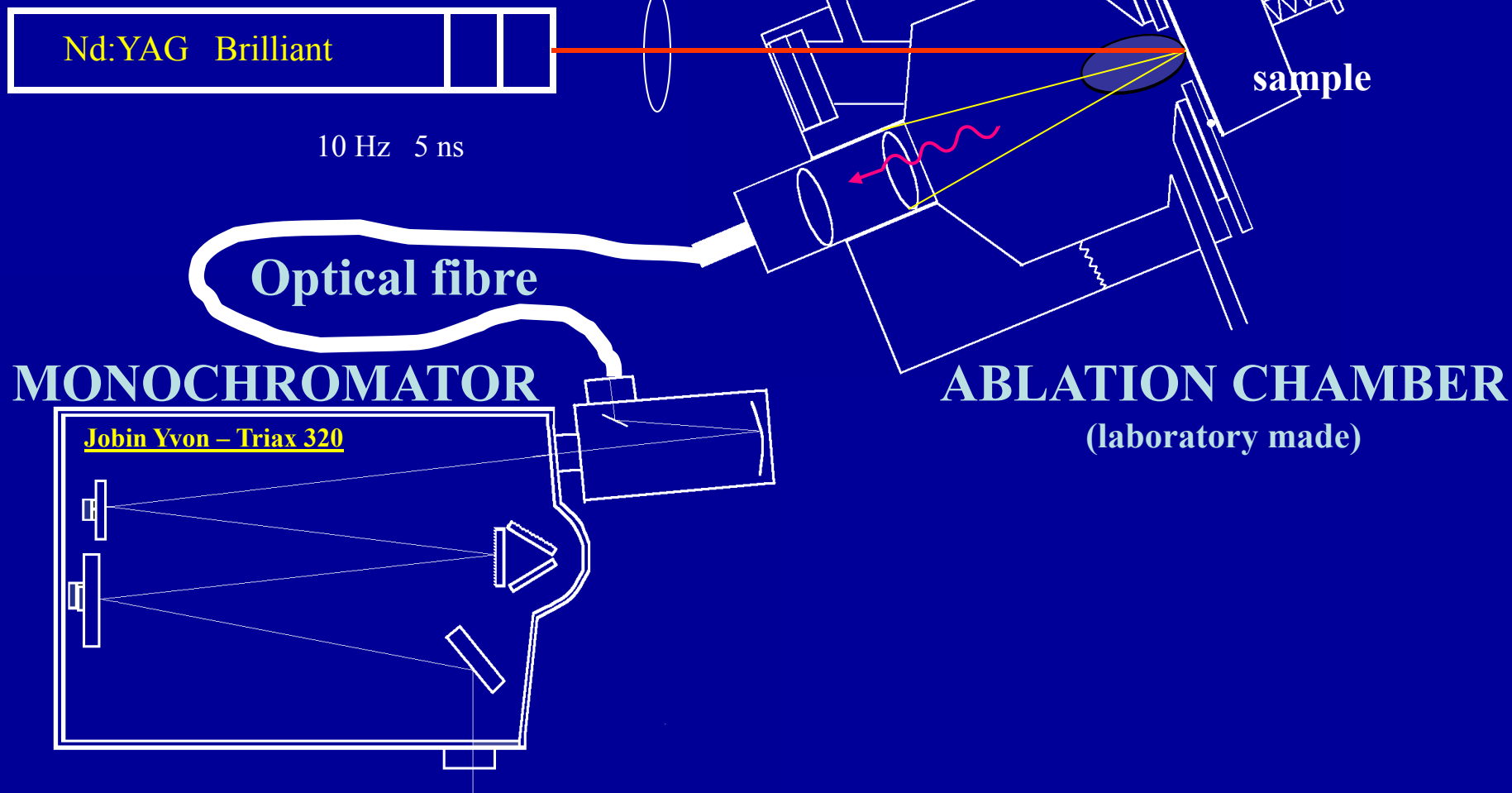
LASER

1064 nm 266 nm

Nd:YAG Brilliant

10 Hz 5 ns

LIBS sekvenční



Nd:YAG Brilliant

10 Hz 5 ns

Optical fibre

MONOCHROMATOR

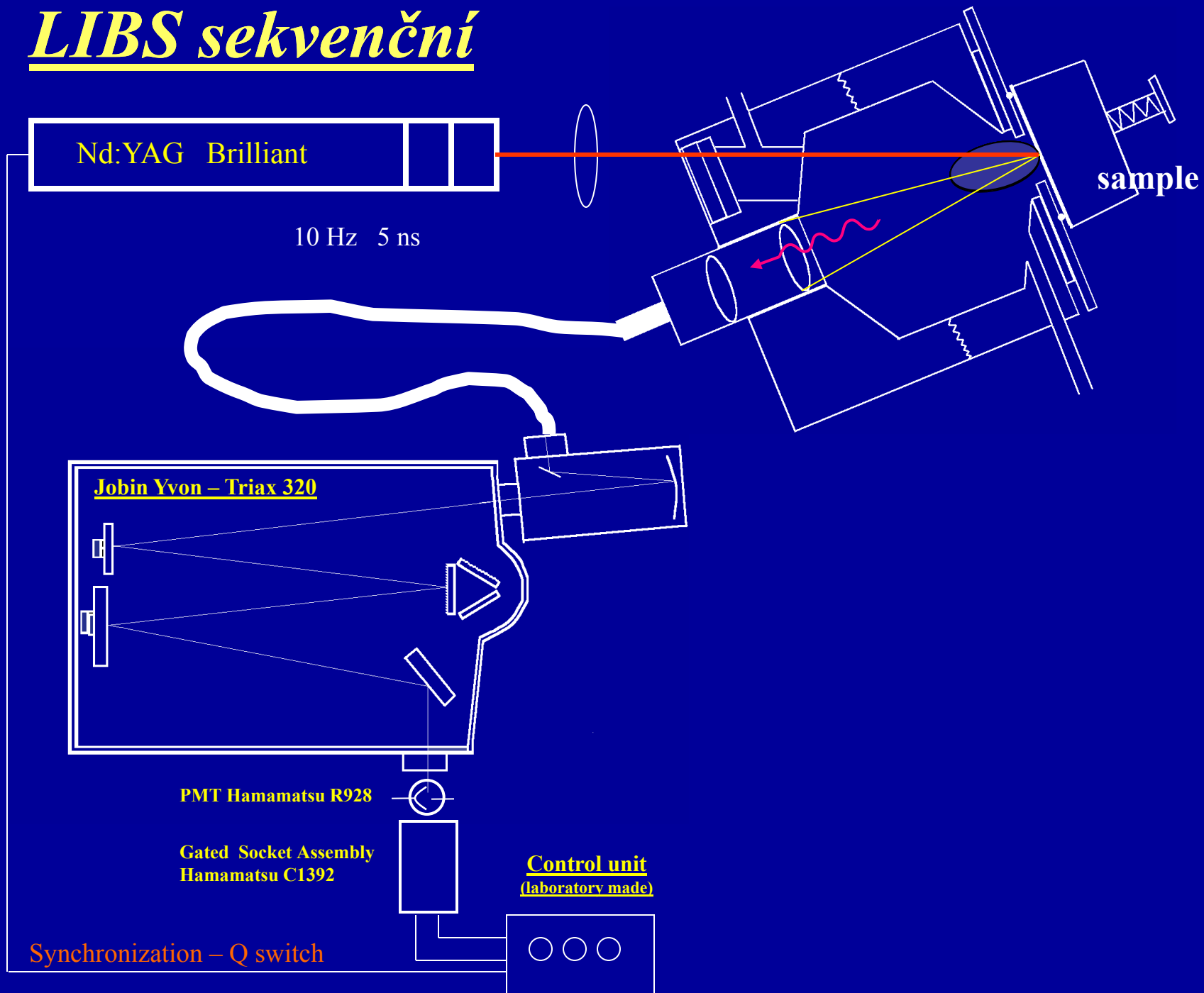
Jobin Yvon - Triax 320

ABLATION CHAMBER

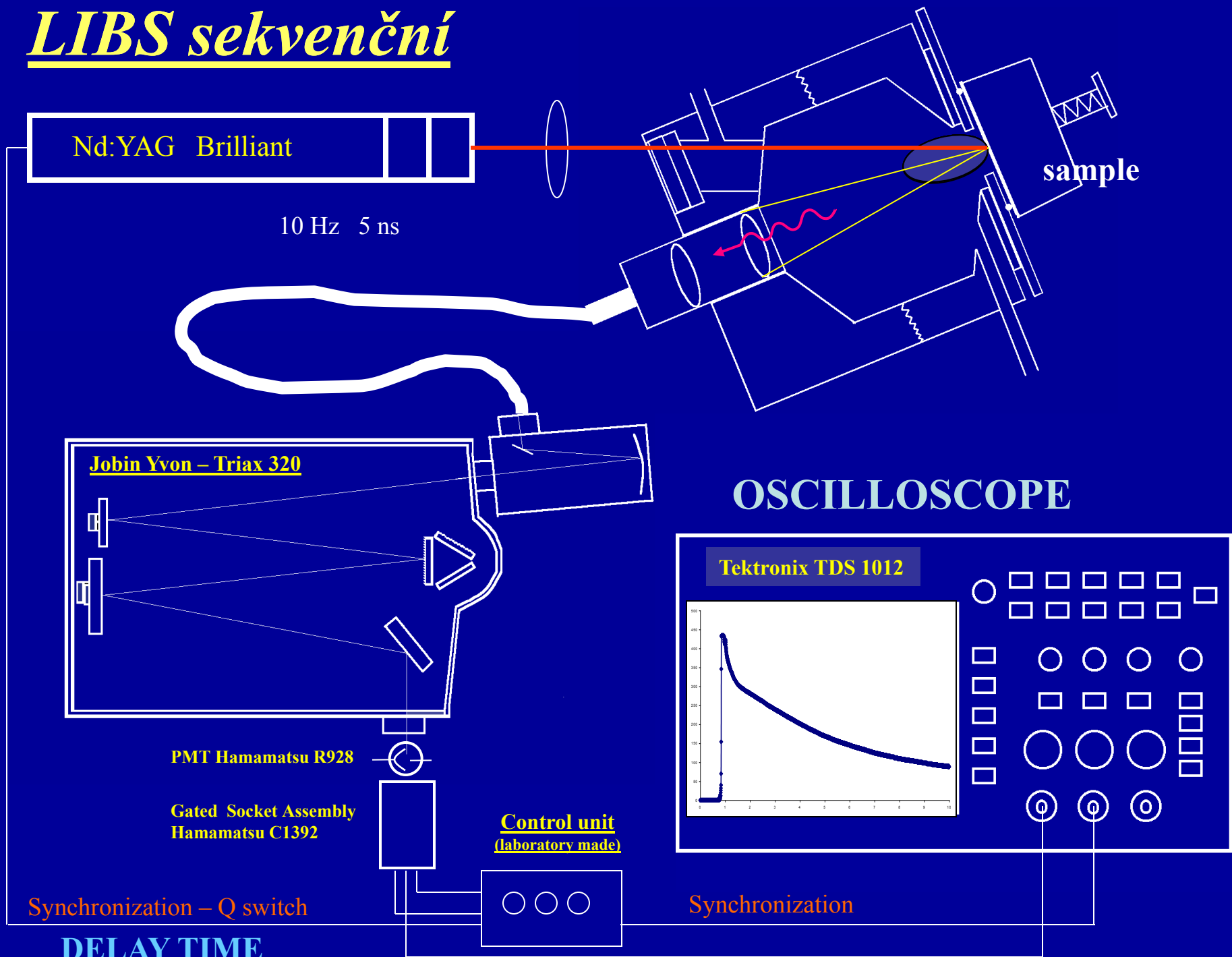
(laboratory made)

sample

LIBS sekvenční



LIBS sekvenční



Nd:YAG Brilliant

10 Hz 5 ns

sample

Jobin Yvon - Triax 320

OSCILLOSCOPE

Tektronix TDS 1012

PMT Hamamatsu R928

Gated Socket Assembly
Hamamatsu C1392

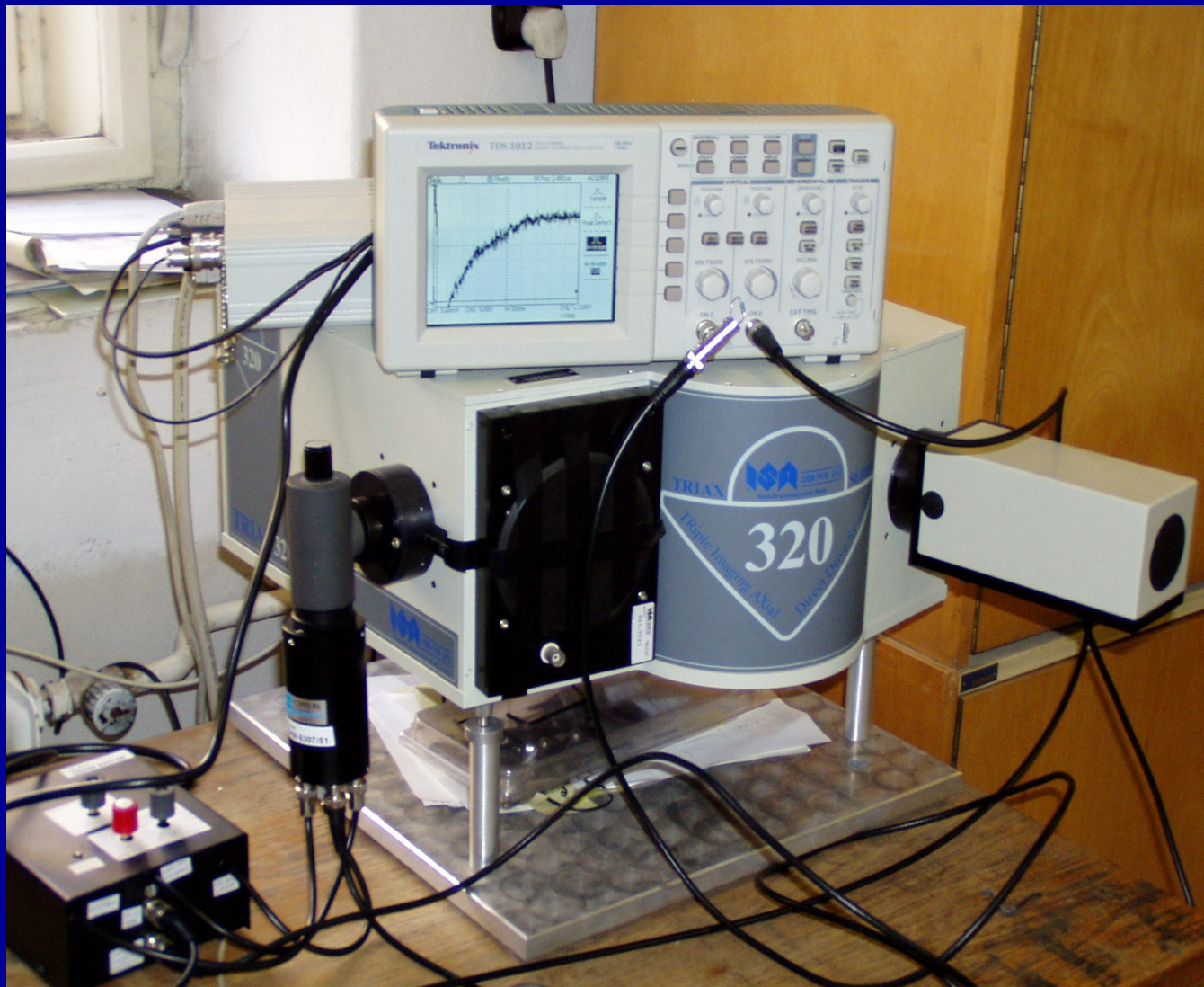
Control unit
(laboratory made)

Synchronization - Q switch

Synchronization

DELAY TIME

Instrumentace: Monochromátor TRIAX 320 (Czerny – Turner 320 mm),
3 mřížky (1200, 2400 a 3600 vrypů/mm), vstupní a výstupní štěrbinina 0-2mm



Fotonásobič
Hamamatsu R928

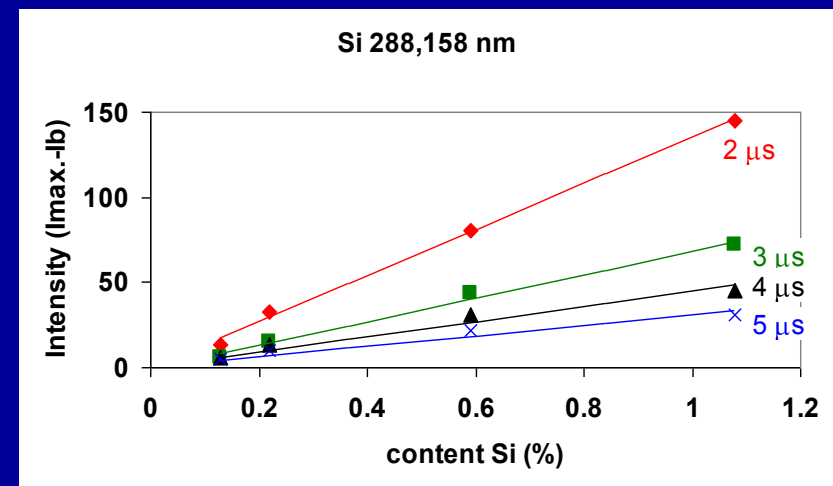
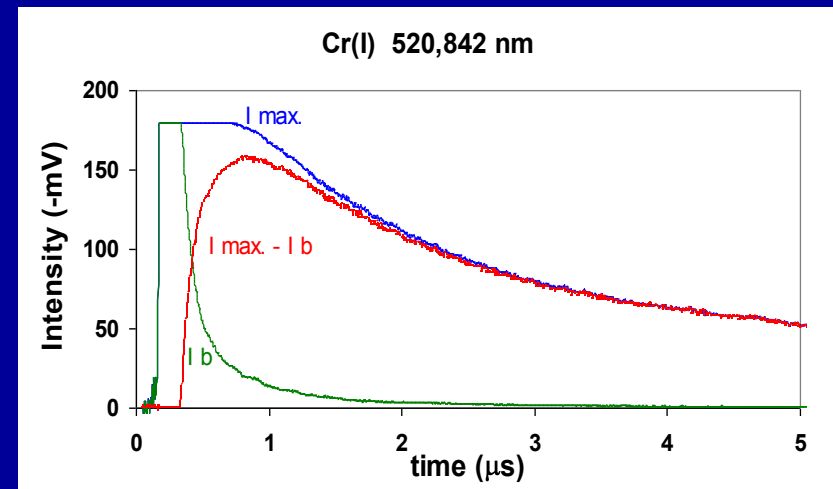
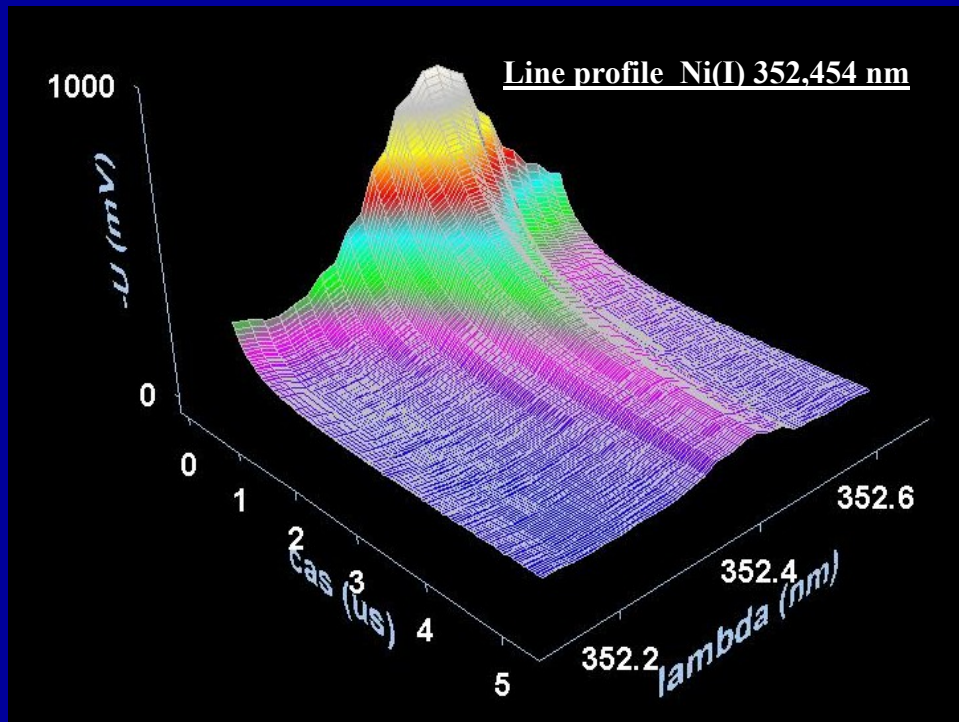
Klíčovací patice
C1392 – 56 (off-typ)

Přídavná elektronika
řízení fotonásobiče
impulsem Q – switch
délka okna 5 až 25 [redacted]
zpoždění 50 ns - 10 [redacted]
zdroje napětí pro patici
a fotonásobič

Osciloskop TDS 1012
propojení přes sběrnici
RS-232C s PC
software Scope 6.1

Sekvenční měření

„jednokanálové“ - časový průběh
pro jednu vlnovou délku, jeden pulz



LIBS - simultánní

Nd:YAG Brilliant

10 Hz 5 ns

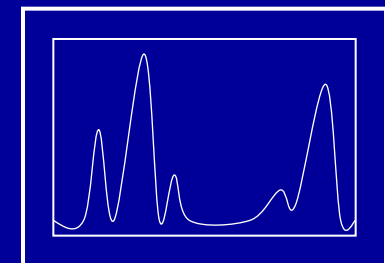
vzorek

Jobin Yvon – Triax 320

ICCD Jobin Yvon Horiba

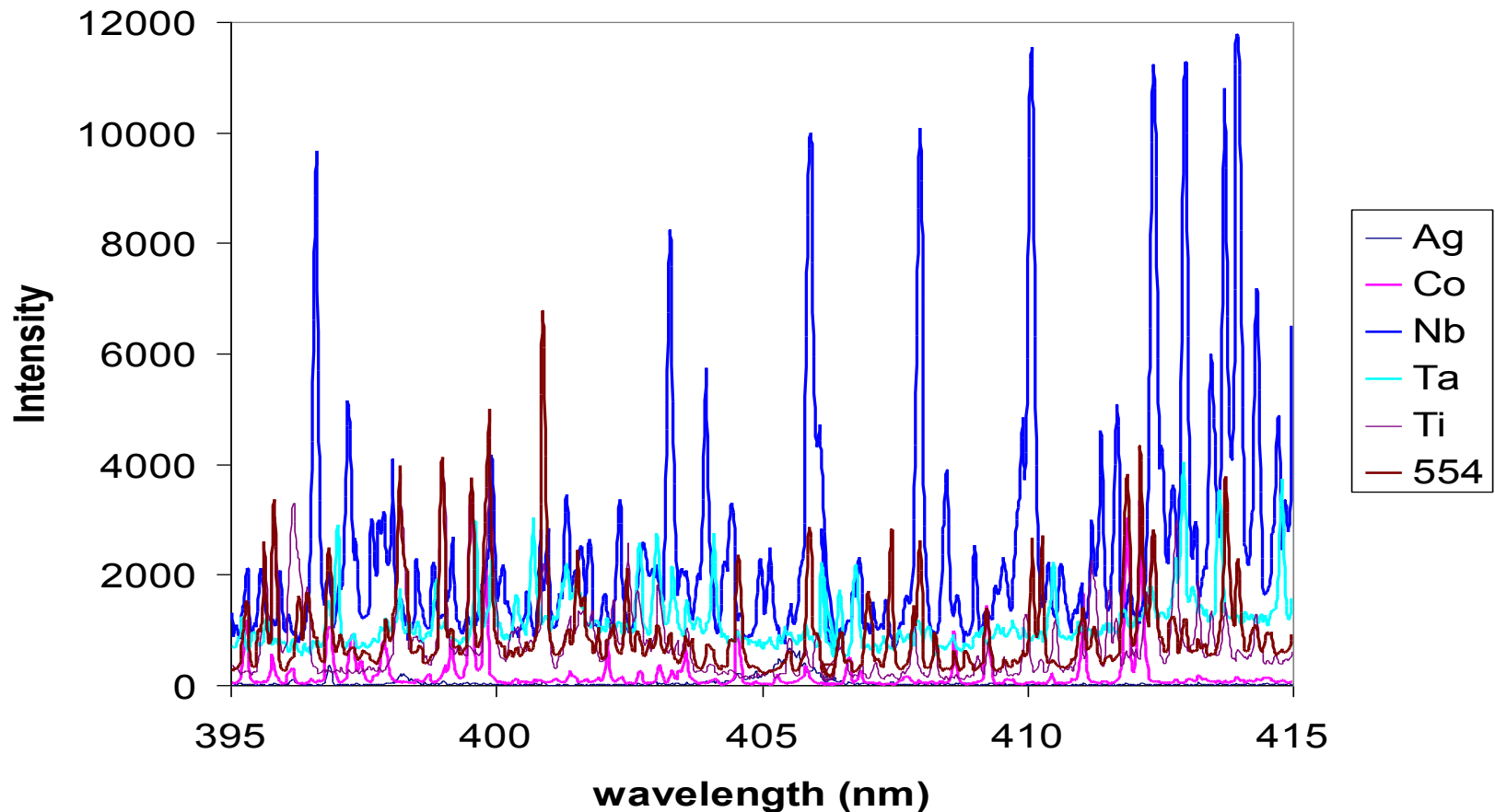
Řízení Xe výbojky

Řízení Q – switch



Simultánní měření

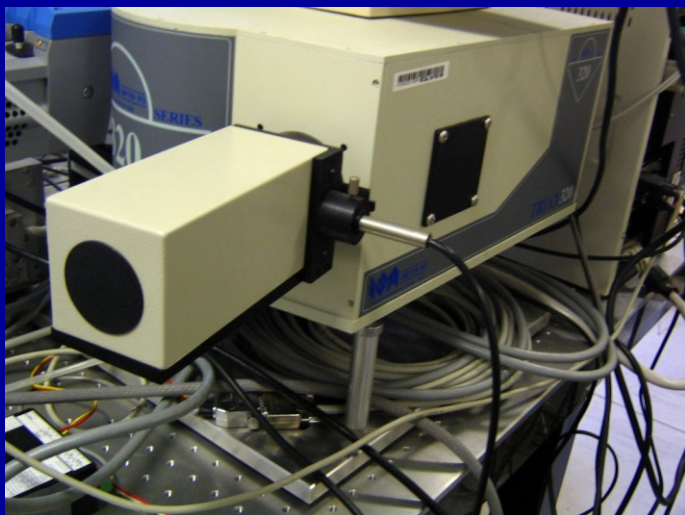
„vícekanálové“ – spektrum pro dané časové okno, jeden pulz



Optický systém

Monochromátor
Jobin Yvon Triax 320

Optické vlákno

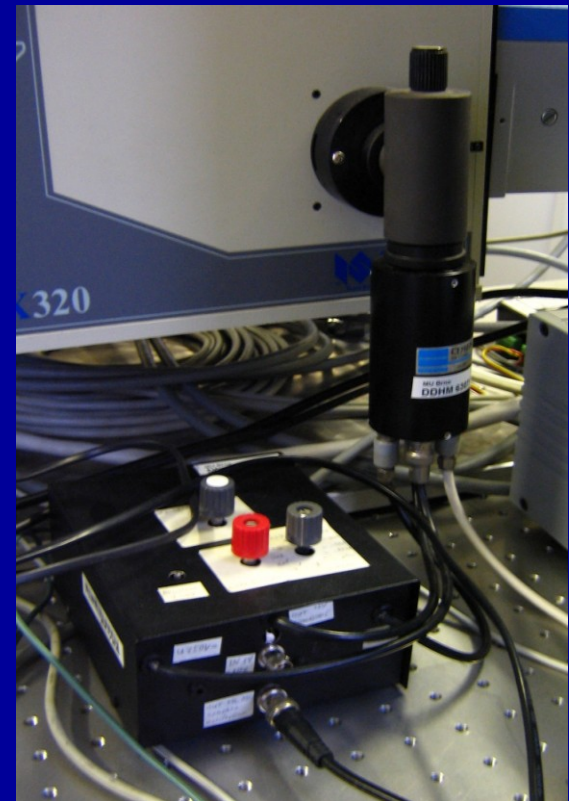


Detekční systémy

sekvenční

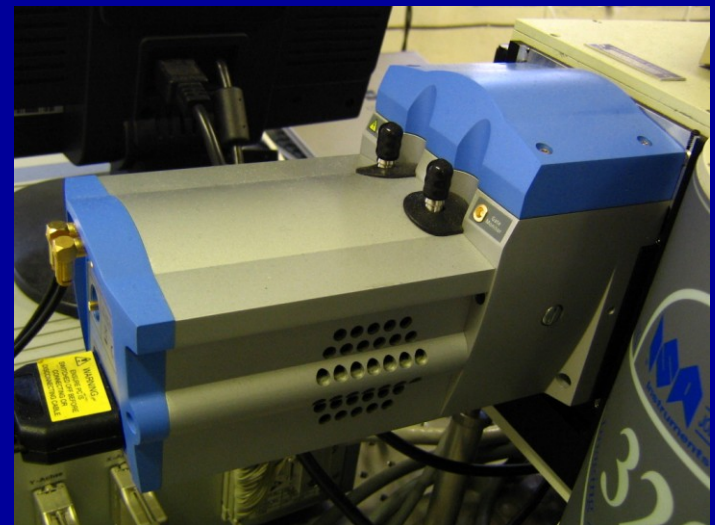
fotonásobič Hamamatsu

osciloskop Tektronix (TDS 1012)



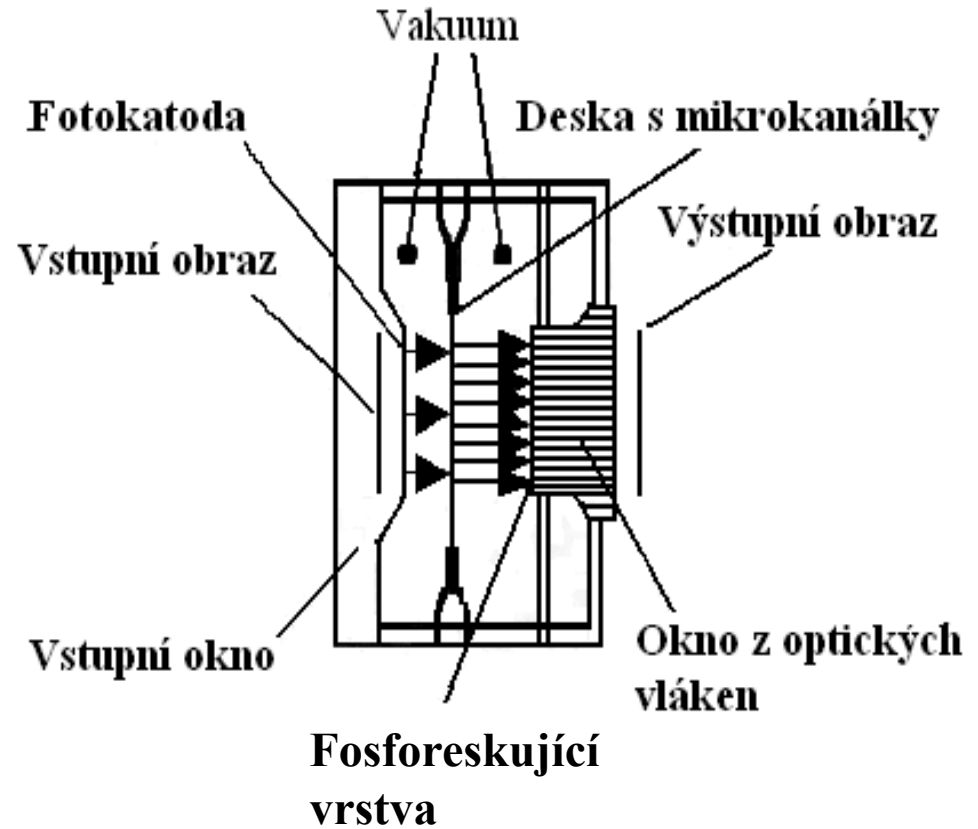
simultánní

ICCD Jobin Yvon Horiba

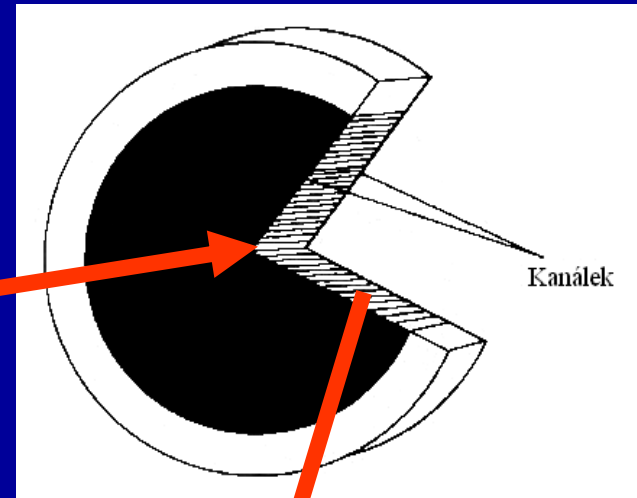
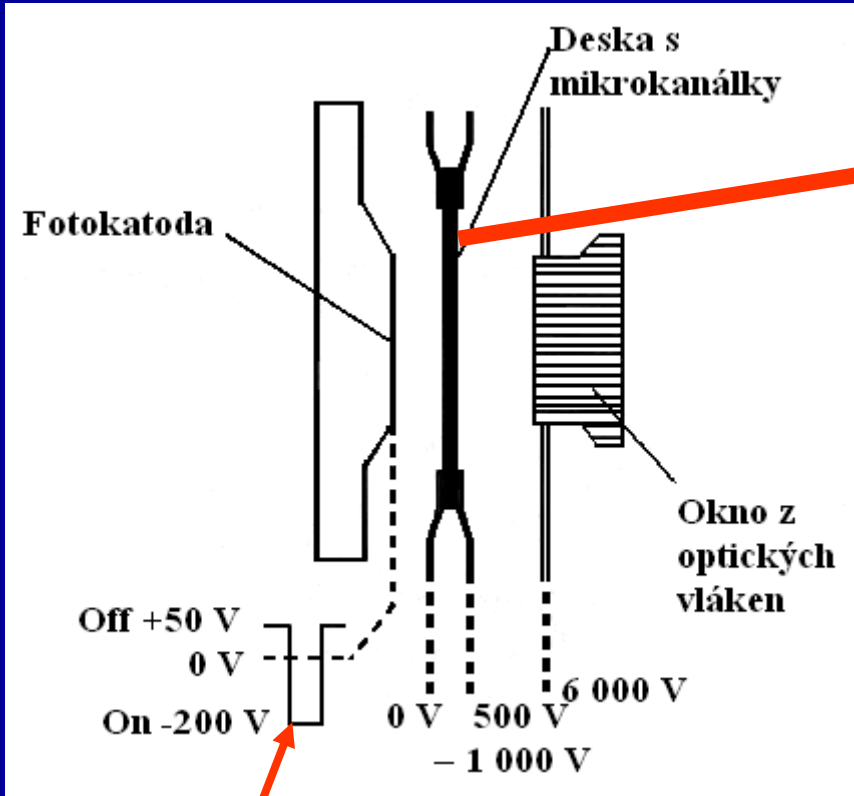


Intenzifikovaný CCD detektor (ICCD)

Jobin Yvon Horiba

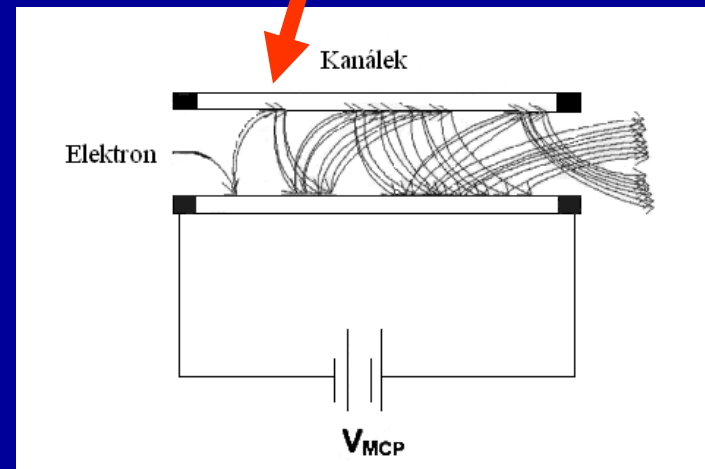


Andor



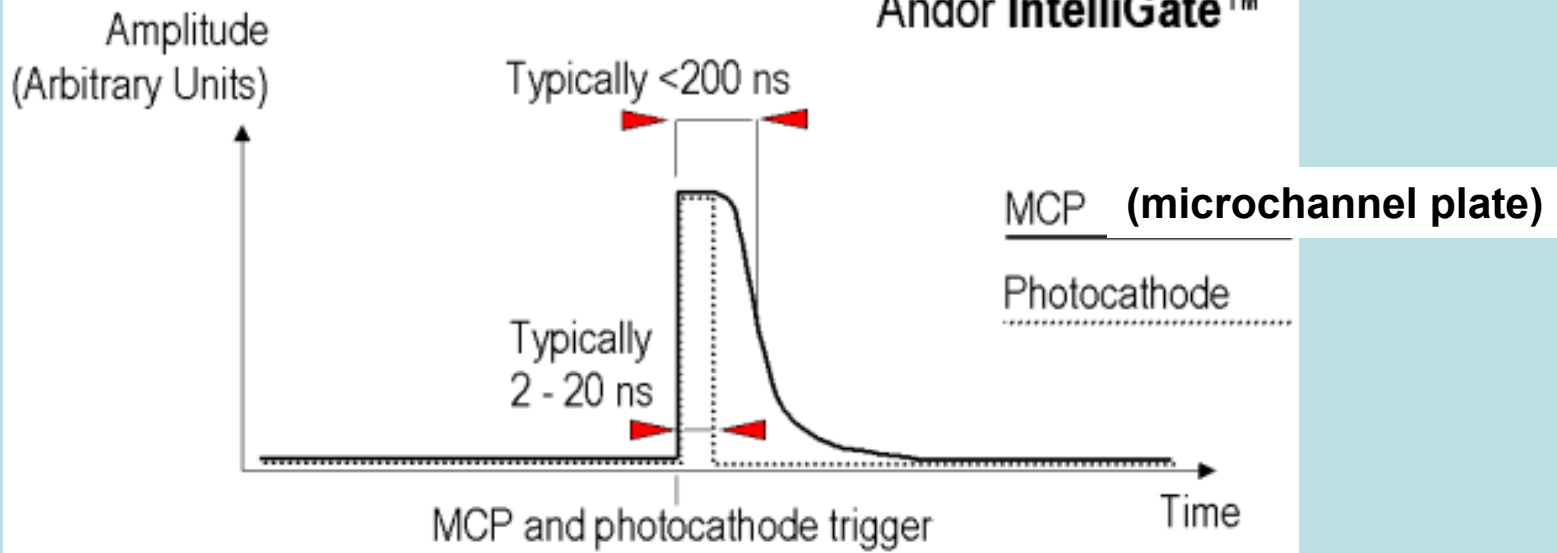
**tloušťka
cca 1 mm**

**průměr
cca 10 μm**

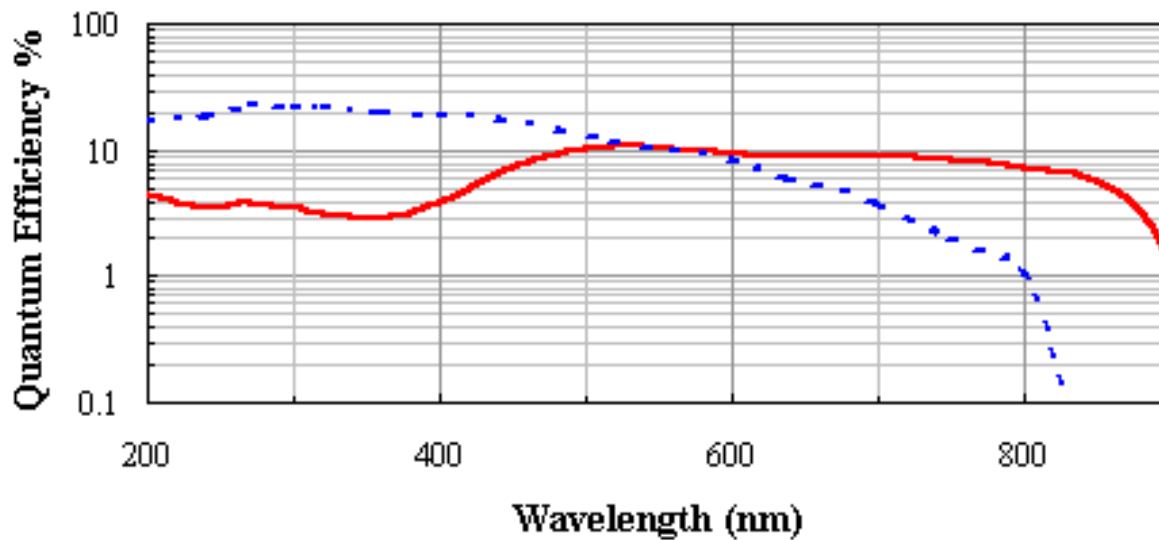


**Minimální časové okno
5 ns**

**potenciálový spád 500 až 1000 V
zesílení až 10^4**



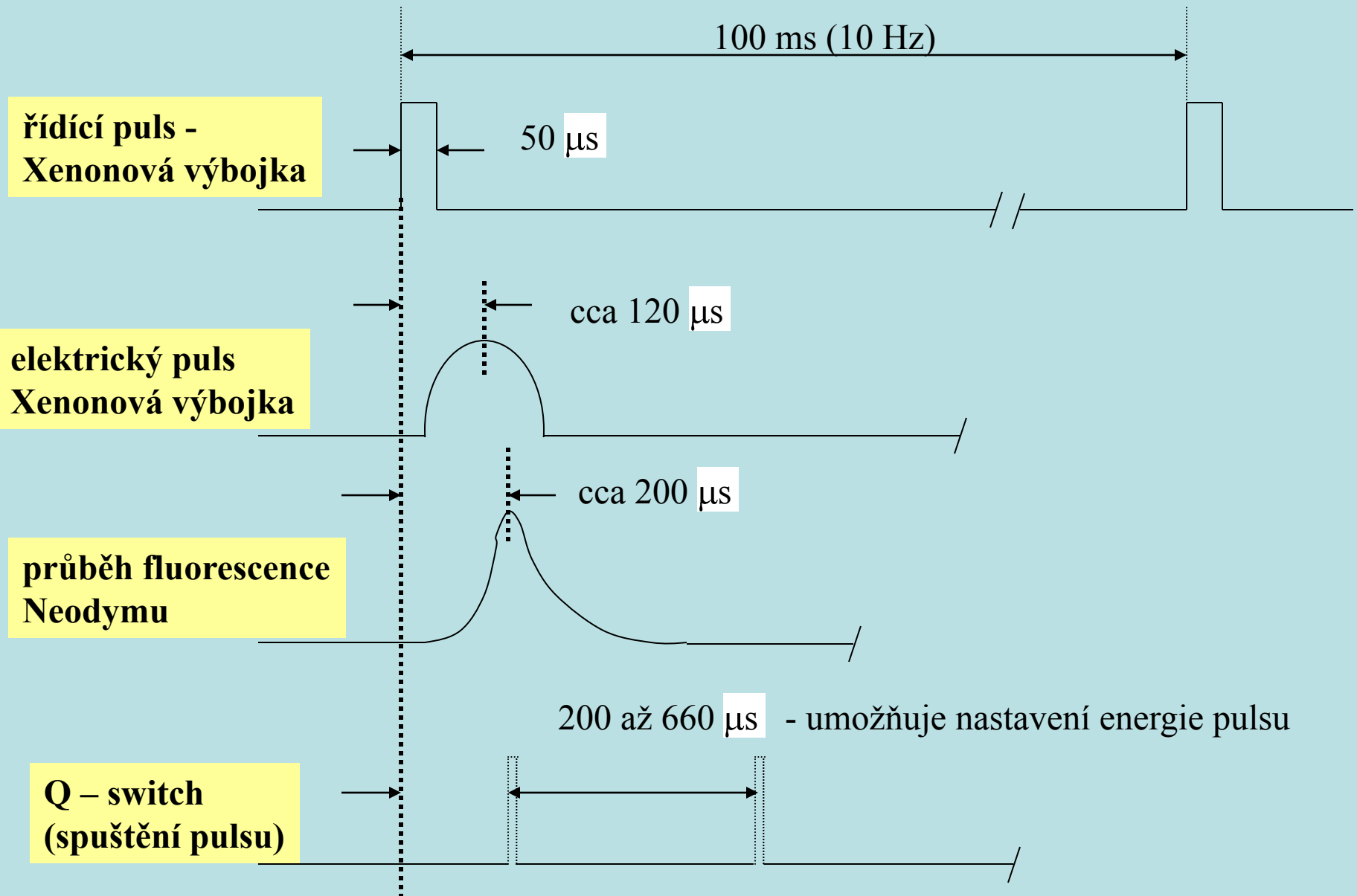
QE of Intensifier Photocathodes



Režimy řízení

- řízení detektoru přes PCI kartu, software LabSpec (současně ovládá monochromátor Triax 320)
- řízení externím signálem (výstup z laseru)
- řízení laseru detektorem (výbojka, Q-switch)
- vstup pro přímé klíčování (direct gate) – delay generátor

Časový režim laseru



Časový režim měření

**Q – switch
(spuštění pulsu)**

$2 \mu\text{s}$

cca 35 ns

Výstupní puls laseru

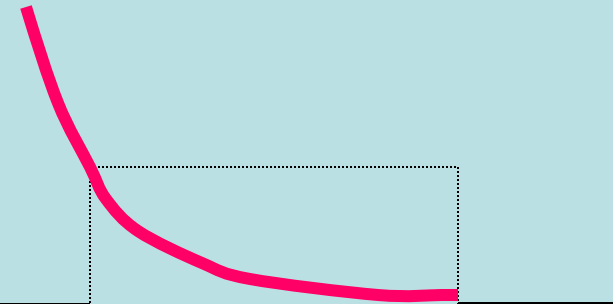
cca 5 ns

**Vlastní měření signálu
(zapnutí fotonásobiče klíčovací patičí)
„vzorkovací okno“**

$50 \text{ ns} - 10 \mu\text{s}$

$5 \mu\text{s} - 25 \mu\text{s}$

**SIGNÁL
I vs. t (λ)**



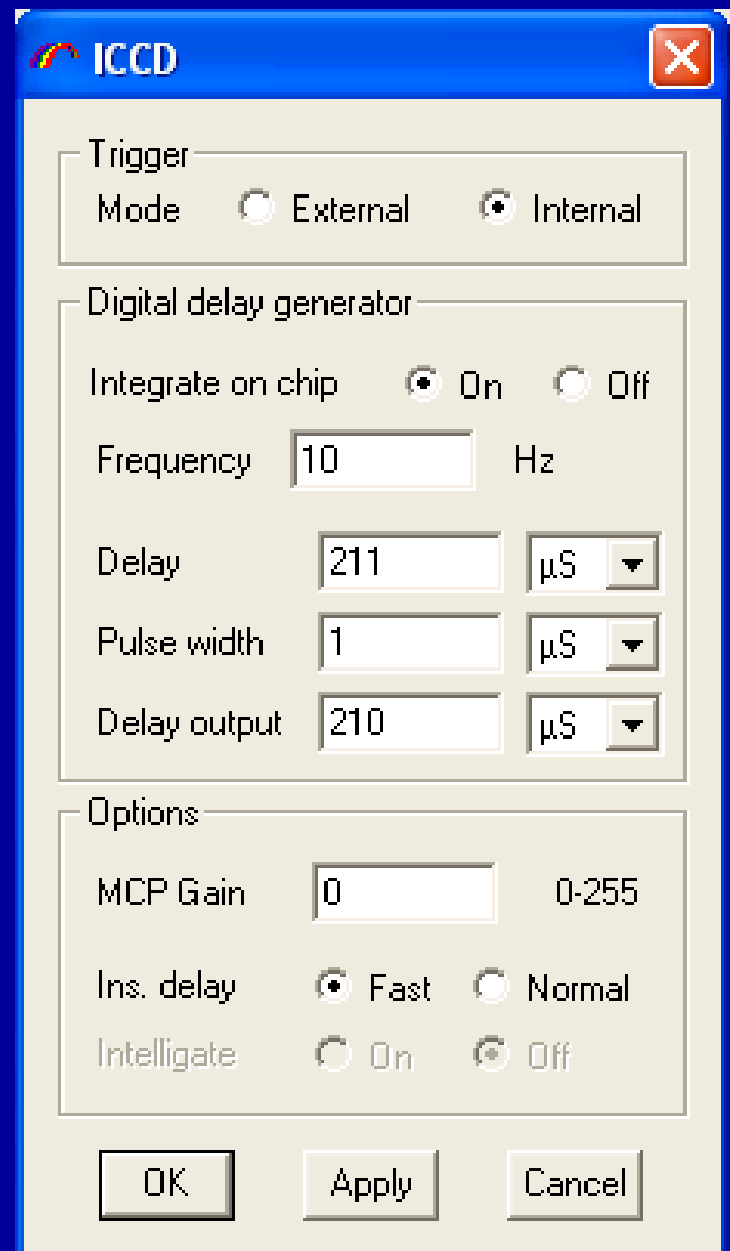
Nastavení energie laseru a detekčního okna

Delay output – zpoždění
Q-switch po pulsu výbojky

Delay – zpoždění detekce
záření po pulsu výbojky v
 μs

Pulse width – detekční okno v μs

MCP Gain - zesílení



Nastavení detektoru

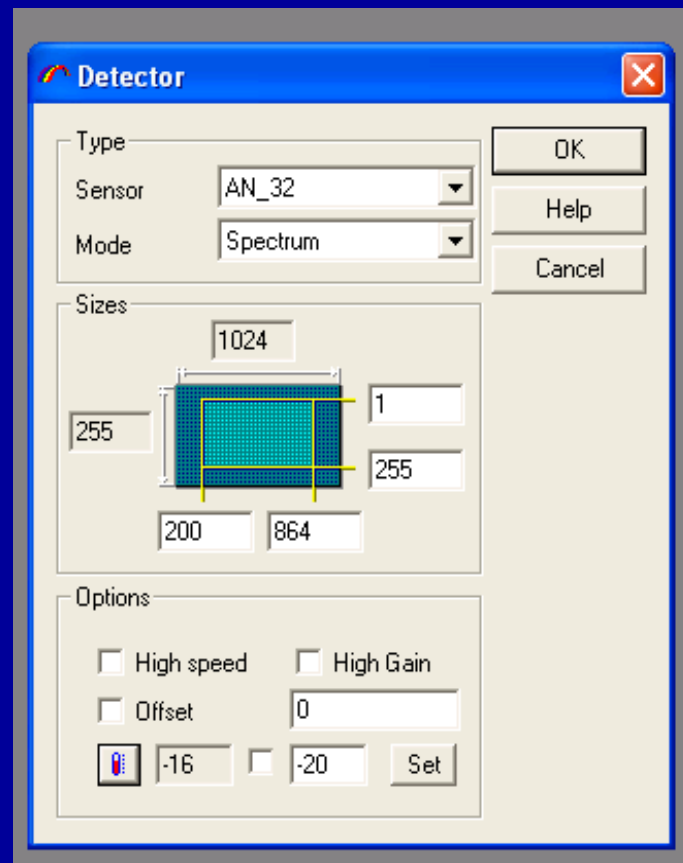
- nastavení aktivní plochy CCD

(menší plocha intenzifikátoru)

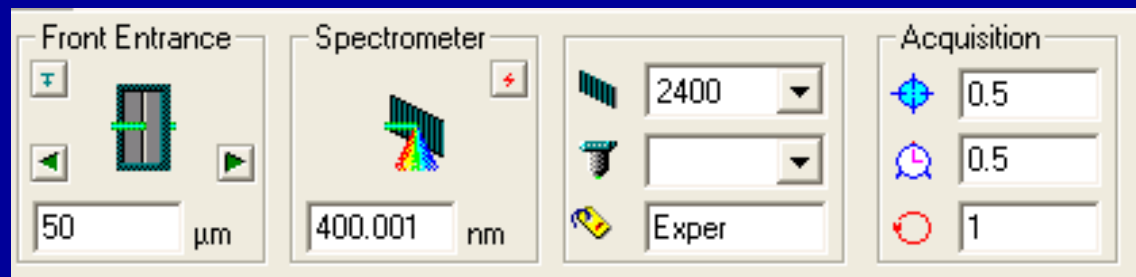
- možnost „ořezu“ okrajů

- nastavení teploty

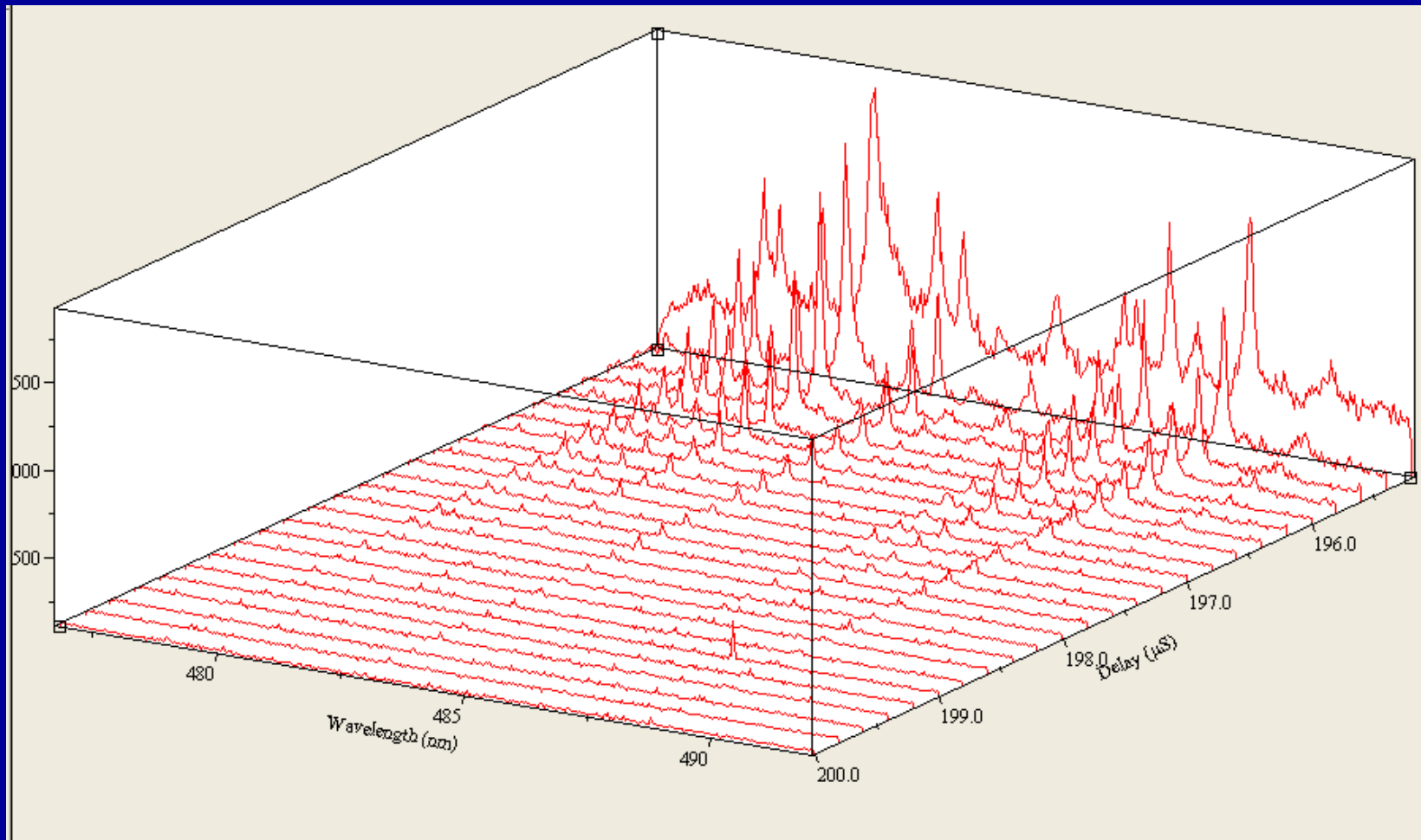
(chlazení – snížení šumu)



Nastavení vstupní štěrbiny, vlnové délky a mřížky:

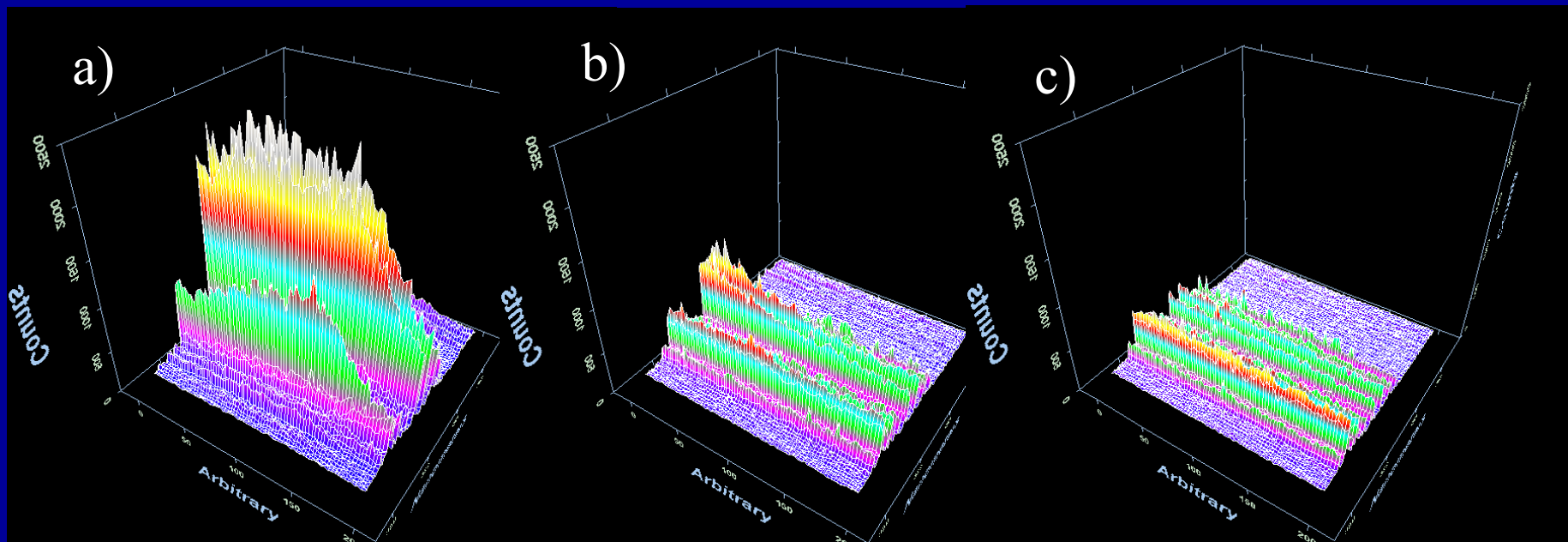


Vliv zpoždění na signál – keramická dlaždice (Delay output 195 μs , pulse width 500 ns)



Hloubkový profil

keramická dlaždice

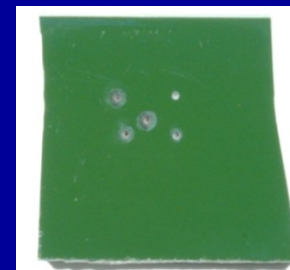


Čáry chromu Cr(I)

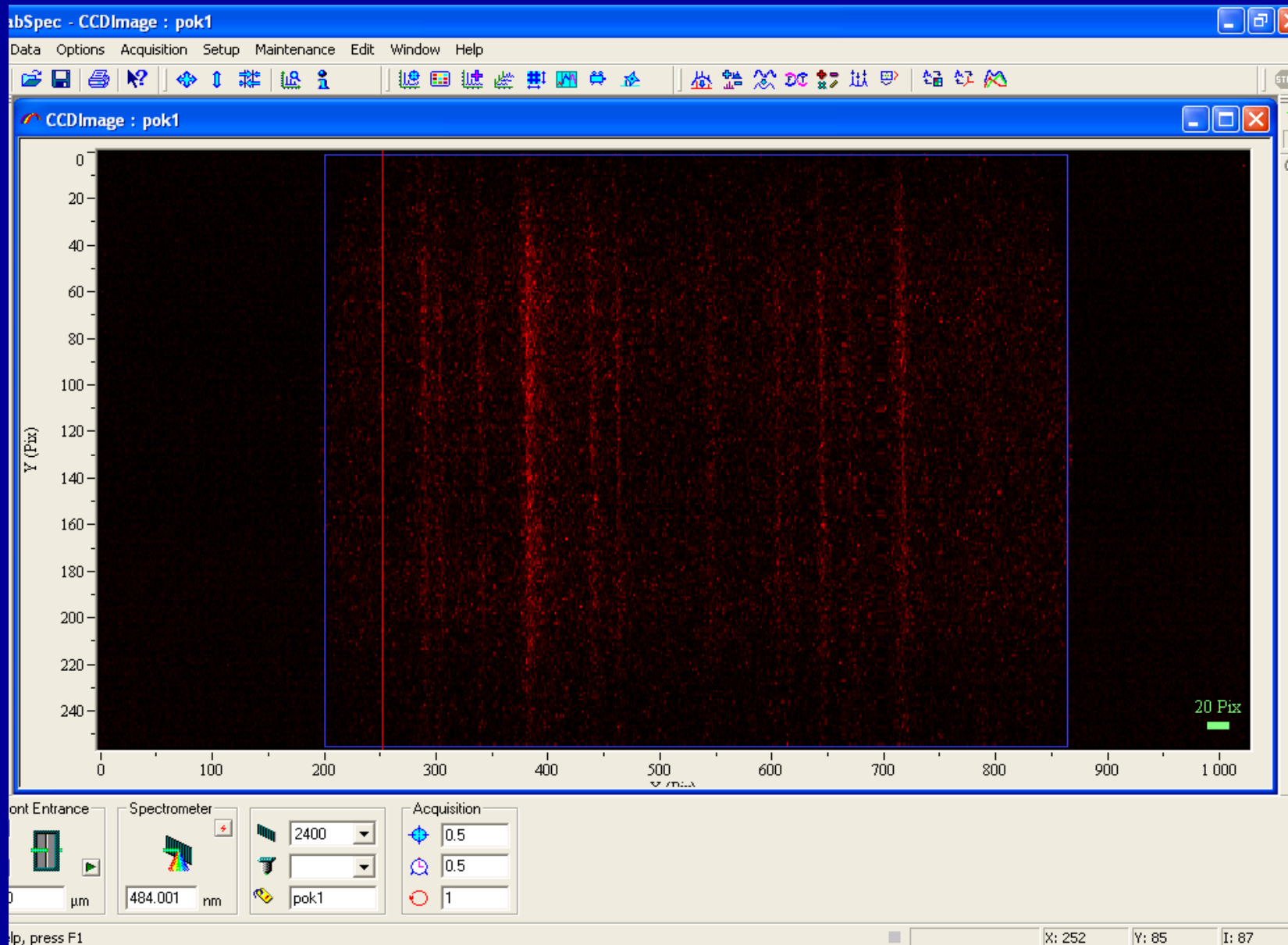
a) 1- 200 pulzů, b) 2001-400 pulzů, c) 401- 600 pulzů

zelená glazura, 6 % Cr v glazuře, 0 % Cr v substrátu

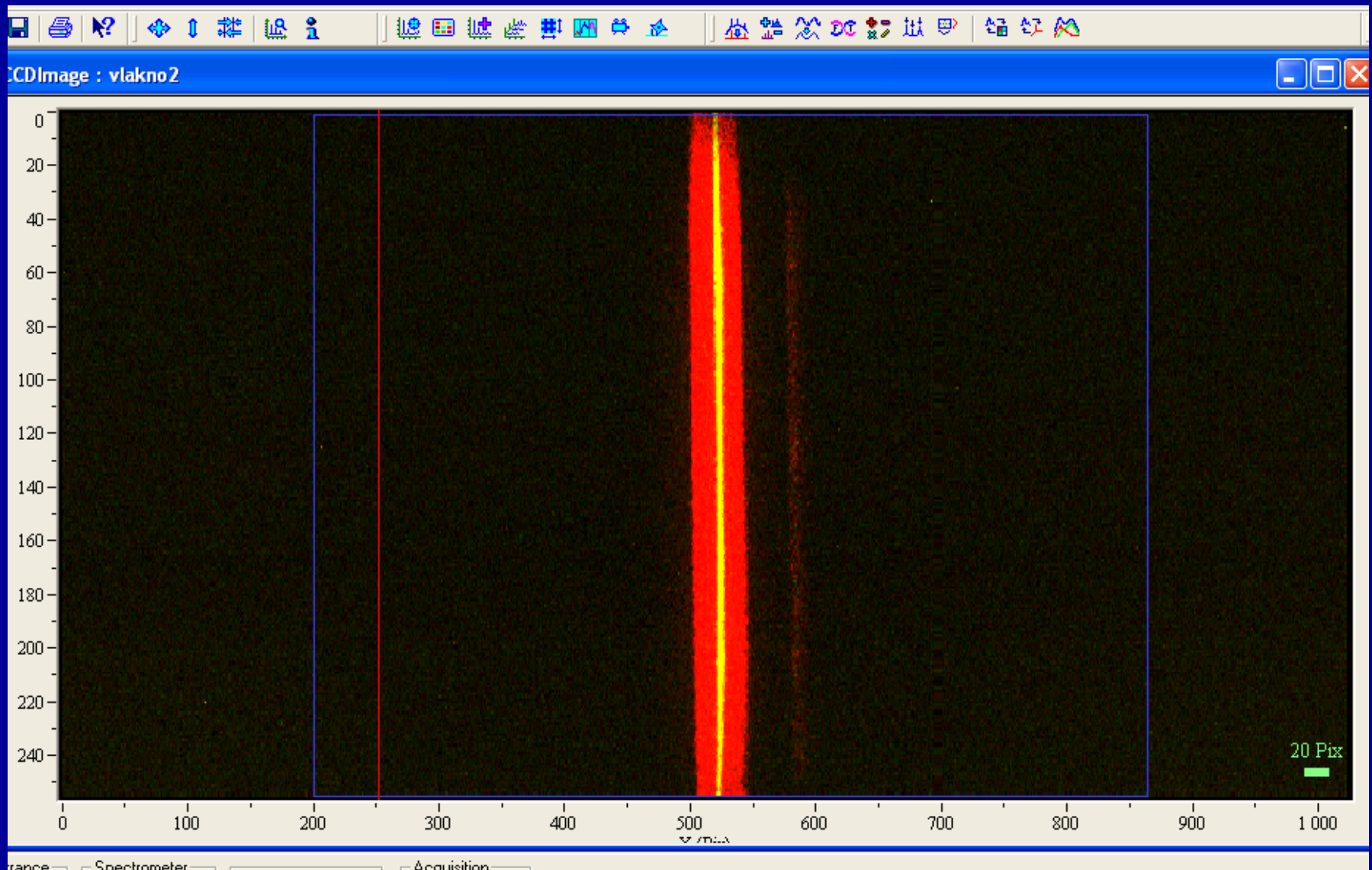
IR 1064 nm, 60 mJ, tloušťka glazury 100-150  m



Příklad obrazu spektra, možnost „ořezu“ (snížení šumu z neosvětlených okrajů detektoru)



Obraz optického vlákna při nastavení nulového řádu (šířka vstupní šterbiny 2 a 0,1 mm)



Možnosti využití ICCD detektoru pro detekci časově proměnných signálů:

- možnost akumulace nebo průměrování více pulzů při stejných podmínkách
- sledování změny signálu v čase (hloubkové profily)
- sledování změny signálu v závislosti na podmínkách měření (zpoždění, délka časového okna, šířka štěrbiny
- snímání 2D obrazu CCD detektorem při daných podmínkách
- možnost použití snímání prostorového obrazu mikroplazmatu při nastavení mřížky na nulový řád
- možnost skládání spekter do 3D grafů

Spectrolaser 1000HR

Hloubka: 38cm
Délka: 72cm
Výška: 30cm
Váha: 25kg
Laser: Nd:YAG 1064nm

Optika: 4 Czerny-Turner Spektrografy
Detektory: 4 CCD (simultánní režim)
Rozsah: 180 - 930nm
Rozlišení: ~ 0.15nm
Doba Analýzy: 20 s



PharmaLIBS™ 250

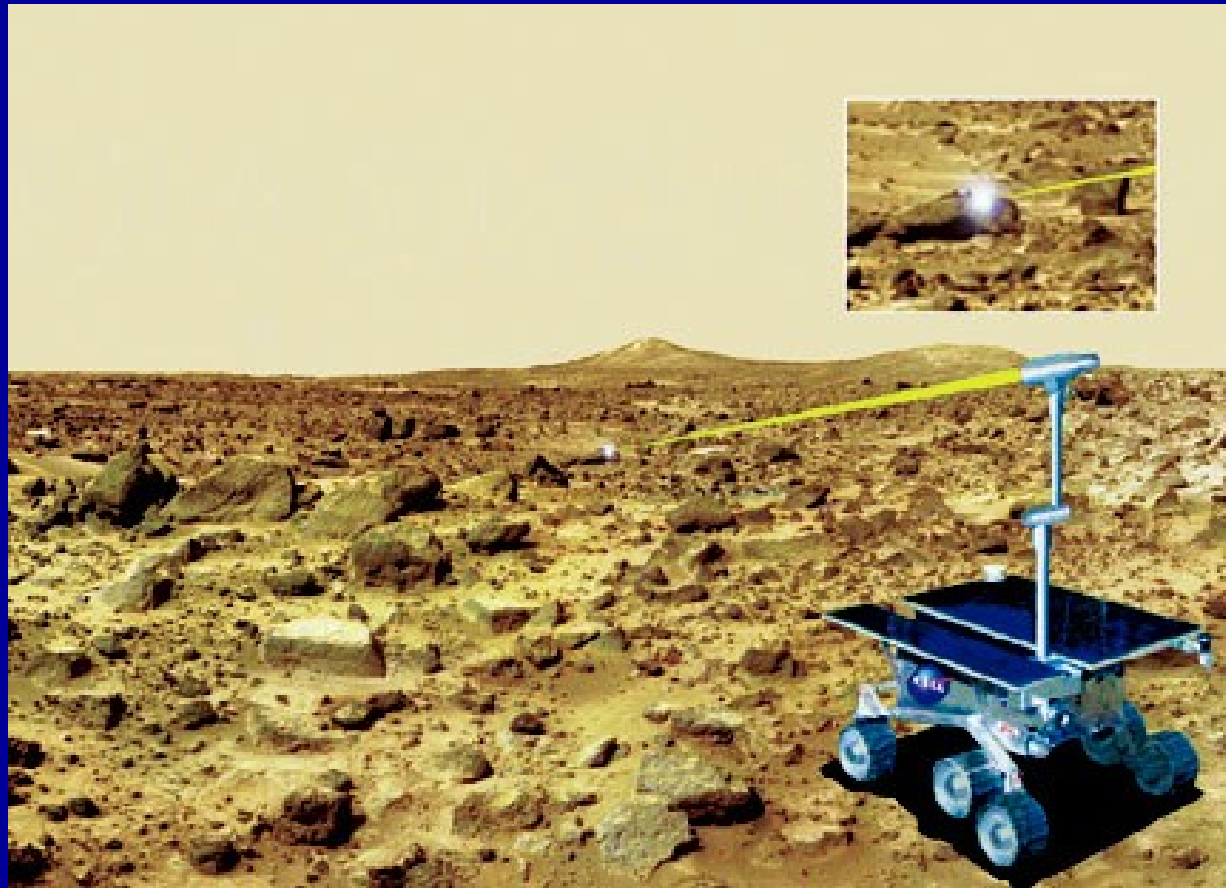


Los Alamos National Laboratory

kontrola nožů na bobech: Zimní Olympijské Hry v Salt Lake City 2002



NASA - vývoj marsovského vozítka vybaveného LIBS analyzátorom



V současné době aktuální a rozvíjející se technika:

pokrok ve vývoji laserů (spolehlivost, cena, velikost)

relativně jednoduchá instrumentace (kompaktní přenosná zařízení)

in-situ a on-line monitoring (sondy s optickými vlákny)

měření „na dálku“ (remote monitoring)

aplikace na širokou škálu materiálů – průmysl, životní prostředí, medicína ...

vývoj komerčních přístrojů

výzkum a vývoj nových metod stanovení

Mezinárodní konference

LIBS 2000 (Pisa, Itálie)

EMSLIBS 2001 (Cairo, Egypt)

LIBS 2002 (Orlando, USA)

EMSLIBS 2003 (Hersonissos, Kréta)

LIBS 2004 (Malaga, Španělsko)

EMSLIBS 2005 (Aachen, Německo)

LIBS 2006 (Montreal, Kanada)