

Diss. ETH No. 25873

**A deeper insight into LA-ICP-MS: exploring its challenges
and extending its capabilities**

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

Presented by

DEBORA BRIGITTE KÄSER

MSc Chemistry, ETH Zurich

Born on 13.04.1990

Citizen of Untersiggenthal (AG)

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Detlef Günther, examiner
Prof. Dr. Thomas Lippert, co-examiner
Dr. Joachim Koch, co-examiner

2019

Abstract

Over the past years, Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) has become a well-established technique for the direct and quantitative elemental analysis of main, major and trace analytes in solid samples. In LA-ICP-MS, sampling is performed by ablation of a solid specimen by impact of a pulsed laser. The sample is usually placed in an airtight ablation chamber and via a gas stream the LA-generated aerosol is transferred into the ICP, where it is vaporized, atomized, and ionized. Finally, the ions are recorded by a mass spectrometer, where they are separated according to their mass-to-charge ratio and subsequently counted.

Despite the fast developments towards high-speed, high-resolution elemental imaging by LA-ICP-MS and tackling of all the encountered pitfalls throughout many years of research, one of the biggest challenges still remains: the analysis is highly material dependent. Not only LA- but also ICP-related elemental fractionation, i.e. the difference between the measured composition of the ablated material and the actual bulk composition of the sample, render accurate quantification constantly demanding. Moreover, matrix-matched analysis, an often-employed strategy to overcome these limitations, may not always be appropriate, as has been discovered in the context of the first part of this thesis. We approached the question of matrix-matched analysis from a different point of view than normally done: the importance of the solid phase, e.g. glassy or powder, rather than a miss-match in the overall compositions of sample and reference was investigated. Due to the importance and natural abundance of silicates in rock-forming minerals, we concentrated on the analysis of silicates and report on elemental fractionation phenomena for the respective matrix elements. Their accurate quantification becomes essential when LA-ICP-MS is utilized as imaging technique, whereby so-called 100% mass normalization quantification approaches are typically applied.

Indeed, the nature of LA-ICP-MS turns characterization of the origin of elemental fractionation into a multi-dimensional problem. As a consequence, we investigated the effect of different parameters, such as wet plasma conditions, mass load or pulse duration on

the accuracy of the measurement. In addition, the LA-generated aerosol was studied using both SEM and an optical particle counter to obtain the aerosol morphology and the particle size distribution, respectively. Finally, an extensive comparison between different natural silicate reference materials processed into two different phases – glass and pressed nano-powders – was performed. These reference materials were based on various igneous (basalt, granite, diorite and gabbro) and metamorphic rocks (serpentinite). Using this series of different reference materials, we were able to compare the effect of matrix-matched and phase-matched analysis. In addition, these specific reference materials were used to quantify different mineral samples, such as Topaz (30 wt-% SiO₂), Wollastonite (50 wt-% SiO₂), Anorthite (60 wt-% SiO₂), Clinocllore (30 wt-% SiO₂) and Clintonite (20 wt-% SiO₂). Overall, we discovered important elemental fractionation patterns for Si in silicate based samples, and were able to elucidate different origins thereof.

Most frequently, if LA-ICP-MS is used as elemental imaging technique, research would focus on the lateral dimensions. For example, the LA process by ns-LA can result in compositional changes in depth due to heat effects, and thereby render high-resolution analysis in depth challenging. However, by switching from ns-LA to ultrashort LA (i.e. femtosecond) such heat effects are generally mitigated and imaging in depth at increased resolution may become more manageable. A further, general prerequisite for high-resolution depth analysis is the presence of a homogenized laser beam profile. While in the case of ns-lasers a homogenized beam delivery set-up was already introduced in 1997, no versatile system was available for fs lasers. Hence the aim of the second part of this thesis was to develop and investigate an alternative strategy for homogenizing the laser beam profile for fs lasers. We studied the applicability of a pinhole imaging system and found well-defined craters in both non-conducting and conducting materials with diameters of 25 μm . In a next step, investigations interrogated the applicability of near (N)UV-fs-LA using this homogenization scheme for depth profile analysis of metal thin films by ICP-MS, specifically, for single layers of chromium (Cr) deposited on different substrates. By comparison of these measurements to simulated depth profiles for Gaussian and Super-Gaussian laser beam profiles, evidence for the latter on the sample surface was obtained. In addition, depth resolution data were specified according to ISO guidelines. The results indicated

a depth-dependent depth resolution for multi-layer samples ranging from < 50 nm for near-surface to > 100 nm further in the sample.

In summary, the presented thesis dealt with two key issues still inherent to state-of-the-art LA-ICP-MS measurements and its set-up: (1) selection of appropriate reference materials, with a specific focus on solid-phase sensitivity, in order to mitigate elemental fractionation, as well as, (2) beam profile homogenization in femtosecond (fs) laser ablation applications to allow for high-resolution depth profiling.

Zusammenfassung

Eine hohe Empfindlichkeit zur Messung von Ultrapurenelementen, sowie die Möglichkeit Isotopenverhältnisse zu bestimmen, haben dazu beigetragen, dass Induktiv gekoppelte Plasma – Massenspektrometrie (ICP-MS) heutzutage in vielen Bereichen der Wissenschaft Anwendung findet. Insbesondere im Bereich der Geologie wird ICP-MS mit Laserablation (LA) als Probennahemsystem als meist gebrauchte Methode beschrieben. Sie bietet die Möglichkeit, einen Feststoff direkt quantitativ und orts aufgelöst zu analysieren. LA basiert auf dem Probenabtrag eines Feststoffes durch intensive Laserpulse. Die Probe befindet sich dabei in einer Probenkammer und mittels eines Gasstroms wird das abgetragene Material zur ICP-MS geführt. Im ICP wird die Probe dann verdampft, atomisiert und ionisiert. Die dabei entstandenen Ionen werden ins Massenspektrometer überführt, in welchem sie nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) aufgetrennt und anschliessend detektiert werden.

Eine wiederkehrende Herausforderung in LA-ICP-MS ist die Elementfraktionierung. Sie beschreibt den Zusammensetzungsunterschied zwischen der Probe und dem Gemessenen durch die Materialabhängigkeit des Laserabtrages oder durch Vorgänge im Plasma. Diese Materialabhängigkeit macht eine akkurate Quantifizierung zu einer von Experiment zu Experiment unterschiedlichen Aufgabe. Im ersten Teil dieser Arbeit wird aufgezeigt, dass auch die typisch angewendete matrixangepasste Messstrategie nicht immer eine akkurate Quantifizierung erreicht. Deshalb wurde die matrixangepasste Analyse hinsichtlich dem Einfluss der Phase des Feststoffes, d.h. Glas oder Pulver, auf die Quantifizierung untersucht. Da Silikate das Grundgerüst vieler Erdgesteine sind, haben wir uns auf die Analyse der Matrixelemente solcher Proben konzentriert. In vielen Anwendungen, bei denen LA-ICP-MS als bildgebende Methode Anwendung findet, wird eine sogenannte 100% Massennormierungsmethode zur Quantifizierung verwendet. Daher ist es wichtig, die Matrixelemente akkurat zu bestimmen.

Die Art des Laserabtrages macht die Charakterisierung des Ursprungs der Elementfraktionierung zu einem multi-dimensionalen Problem. In dieser Arbeit wurden die Effekte verschiedenster Parameter auf die Richtigkeit der Matrixelemente untersucht. Zum Beispiel

wurde der Effekt der Probenmasse im ICP, der Feuchtigkeit im ICP, und der Pulslänge des Laserpulses untersucht. Desweiteren wurde das Aerosol aus der Laserablation mit Hilfe von Rasterelektronenspektroskopie charakterisiert und dessen Partikelverteilung gemessen. Eine umfangreiche Studie verschiedenster Referenzmaterialien, prozessiert in Glasphase und als Presslinge aus Nanopulvern, hat gezeigt, dass matrixangepasste Quantifizierungen nicht immer zu richtigen Resultaten führt. Darauf basierend, wurden dieselben Referenzmaterialien benutzt, um verschiedene Mineralproben, wie Topas (30 wt-% SiO₂), Wollastonit (50 wt-% SiO₂), Anorthit (60 wt-% SiO₂), Klinochlor (30 wt-% SiO₂) and Clintonit (20 wt-% SiO₂) zu quantifizieren, wobei der Effekt einer fehlerbehafteten Quantifizierung der Matrixelemente auf die Spurenelemente spezielle Beachtung fand. Diese Arbeit liefert daher wichtige Kenntnisse über das Auftreten von Elementfraktionierung bezüglich Silizium und zeigt die multi-dimensionalen Schwierigkeiten dieser Fraktionierung auf.

Neben eines lateral aufgelösten Bildes einer Probe kann man LA-ICP-MS auch nutzen um Informationen eines Feststoffes in der Tiefe zu gewinnen. Beispiele für solche Tiefenprofile sind Schichtprofile in Speichermedien oder bestimmte Mineralien. Um solche Strukturen zu charakterisieren braucht man eine empfindliche analytische Methode mit hoher Tiefenauflösung, wie dies der Fall ist für LA-ICP-MS. Durch konventionelle Lasersysteme in LA-ICP-MS kommt es durch den verhältnismässig langen Laserpuls zu Wärmetransport in der Probe. Dies führt zu Umverteilung im Material, wodurch die Zusammensetzung in der Tiefe verändert wird. Dies besonders bei leitenden Materialien, welche häufig in moderenen Technologien gebraucht werden. Wenn man von Nanosekunden- zu Femtosekundenpulsen wechselt, wird dieser Wärmetransport im Material minimiert. Zusätzlich braucht man für ein hochaufgelöstes Tiefenprofil ein homogenes Strahlprofil, welches einen gleichmässigen Abtrag des Materials erlaubt. Obwohl man im Zusammenhang mit Nanosekundenlasern seit 1997 bereits solch eine Homogenisierung verwirklicht hat, gibt es bis anhin keine Möglichkeit für Femtosekundenlaser im Bereich fs-LA-ICP-MS. Das Ziel des zweiten Teiles dieser Arbeit war deshalb einen homogenen Laserstrahl für Femtosekundenlaser zu erreichen. Dafür wurde das Prinzip der abbildenden Optik angewendet. Durch das Abbilden einer Lochblende in der Bildebene einer optischen Linse wurden gut definierte Krater mit flachem Kraterboden erzeugt. Anschliessend wurden die analytischen

chen Eigenschaften dieses Aufbaus ausgewertet. Dafür wurden verschiedene Proben mit genau definierten Schichtdicken gemessen. Die ersten Tiefenprofilmessungen von Chromschichten auf verschiedenen Substraten wurden mit simulierten Tiefenprofilen basierend auf Gauss und Super-Gauss Lasersintensitätsprofilen verglichen. Dabei wurde gezeigt, dass sich das gemessene Tiefenprofil dem simulierten Tiefenprofil mit einem Super-Gauss Laserintensitätsprofil annähert. Durch den bekannten Aufbau der gemessenen Proben und den scharfen Übergängen zwischen den Schichten konnte die Tiefenauflösung des Systems nach ISO Standard bestimmt werden. Dabei wurden Tiefenauflösungen in Abhängigkeit der Tiefe bestimmt, wobei für oberflächennahe Übergänge eine Auflösung von < 50 nm und für jene in tieferen Lagen eine Auflösung > 100 nm bestimmt wurden.

Zusammenfassend beschäftigt sich diese Arbeit mit zwei Schlüsselproblemen der modernen LA-ICP-MS bezüglich Quantifizierung und Aufbau. Zum einen der Auswahl der richtigen Referenzmaterialien, mit einem spezifischen Fokus auf die Festphasensensitivität, um Elementfraktionierung vorzubeugen. Zum Anderen mit der Homogenisierung von Laserstrahlen für Femtosekundenlaser für Laserablationsanwendungen um hochauflösende Tiefenprofile zu erreichen.