

Hochleistungs-Faserverstärker und deren Anwendung in der Laserspektroskopie

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Christian Bohling
aus Bremen

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
13. Juli 2007

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verfassers ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem oder elektronischem Weg zu vervielfältigen.

Copyright 2007 Verlag Fingerhut Clausthal-Zellerfeld ISBN 978-3-935833-13-4

Die deutsche Bibliothek - CIP Einheitsaufnahme

Ein Titelsatz für diese Publikation ist bei der Deutschen Bibliothek erhältlich.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum Oktober 2003 bis April 2007 am Institut für Physik und Physikalische Technologien der Technischen Universität Clausthal angefertigt. Gefördert wurde das Projekt *Intelligente Laser-Minensuchnadel* durch das Wehrwissenschaftliche Institut für Werk- Explosiv- und Betriebsstoffe der Bundeswehr (WIWEB) unter der Projektnummer: 005/B-3D023/X5165.

Dekan:Prof. Dr. Wolfgang Schade

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Schade

Berichterstatter:Prof. Dr. Detlef Kip

Meiner Familie

Hochleistungs-Faserverstärker und deren Anwendung in der Laserspektroskopie, vorgelegt von Christian Bohling

Laserspektroskopische Methoden bieten für viele Anwendungsfelder, so auch für die Sicherheitstechnik, geeignete Lösungsansätze. Grundvoraussetzung für jede praktische Anwendung der Laserspektroskopie ist die Verfügbarkeit geeigneter Strahlquellen. Ein besonders kompakter Typ von Festkörperlasern ist der Microchiplaser. Ein einzelner, mit einem Diodenlaser gepumpter Kristall bildet mit den dielektrisch beschichteten Endflächen den Laserresonator. Durch Dotierung des Laserkristalls mit Ionen, welche als sättigbare Absorber wirken, lassen sich Microchiplaser passiv güteschalten. Pulse mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich werden generiert. Der in dieser Arbeit verwendete $\text{Cr}^{4+}\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -Microchiplaser erzeugt bei einer Emissionswellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$ Pulse mit einer Pulsenergie $E_p = 25 \mu\text{J}$ bei einer Pulsdauer $t_P = 1 \text{ ns}$. Durch Verwendung einer Pumpdiode im gepulsten Betrieb mit einer Pulsspitzenleistung $P_P = 30 \text{ W}$ kann die Pulsenergie auf $E_p = 700 \mu\text{J}$ erhöht werden, wobei jedoch die Wiederholrate auf $f_{rep} < 200 \text{ Hz}$ begrenzt ist.

Das *Master-Oscillator Fiber-Amplifier (MOFA)*-Konzept erlaubt die Erzeugung hoher Pulsenergien in Kombination mit hohen Wiederholraten. Die Pulse eines Seedlasers werden in einer mit Seltenen Erden dotierten optischen Faser nachverstärkt. Ein Pumplaser erzeugt innerhalb der Verstärkerfaser eine Besetzungsinversion. Verstärkungsfaktoren bis zu einem Faktor $V = 30$ werden bei der Nachverstärkung von Laserpulsen eines $\text{Cr}^{4+}\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -Microchiplasers bei einer Wiederholrate $f_{rep.} = 12 \text{ kHz}$ in einem MOFA-System beobachtet.

Bei Wiederholraten $f_{rep.} < 1 \text{ kHz}$ können Faserverstärker mit kontinuierlichen Pumplichtquellen nicht effektiv gepumpt werden. In dieser Arbeit wird zur Lösung dieses Problems ein synchronisiert gepulst gepumptes MOFA-System vorgestellt. Es werden Pulse mit Pulsenergien $E_p = 1,5 \text{ mJ}$ bei einer Wiederholrate $f_{rep.} = 200 \text{ Hz}$ erzeugt.

Für die Materialbearbeitung werden hohe Wiederholraten benötigt. Ein auf *saturable absorbing mirror*-Technologie (SAM-Technologie) basierender $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ -Festkörperlaser mit einer Wiederholrate $f_{rep.} = 130 \text{ kHz}$ wird in einem Ytterbium-Faserverstärker nachverstärkt. Es werden Pulse mit einer Pulsenergie $E_p = 25 \mu\text{J}$ erzeugt.

Die *laserinduzierte Breakdownspektroskopie (LIBS)* ermöglicht die Analyse der atomaren Zusammensetzung einer Probe. Ein hochenergetischer Laserpuls generiert auf einer Oberfläche ein Plasma, dessen Emission spektral und zeitlich charakterisiert wird.

Grundlagenuntersuchungen zur Eignung von LIBS zur qualitativen und quantitativen Analyse von Proben unterschiedlicher Materialgruppen werden durchgeführt.

Ein kompaktes fasergekoppeltes LIBS-System und dessen Anwendung im Bereich der Sicherheitstechnik wird vorgestellt. Die Detektion von Explosivstoffkontaminationen auf Oberflächen, von biologischen Gefahrstoffen, Drogen und Umweltverschmutzungen wird diskutiert.

Auch bei der Detektion von im Boden verborgenden Anti-Personen-Minen kann die LIBS-Technologie zum Einsatz kommen. In die Spitze einer herkömmlichen Minensuchnadel wird ein faseroptischer LIBS-Sensor integriert. Der Minensucher penetriert mit der LIBS-Minensuchnadel den Boden. Stößt er auf einen Widerstand, so kann er, nach Öffnen eines Verschlusses in der Spitze der Suchnadel, eine LIBS-Analyse des verborgenen Objektes durchführen. LIBS-Intensitätsspektren, sowie der zeitliche Verlauf der Plasmaemission ausgewählter Spektrallinien, werden mit *Hauptkomponentenanalyse* und *Neuronalen Netzen* analysiert. Eine automatisierte Objekterkennung wird nach Abschluss einer Lernphase des Systems möglich. Es werden Laboruntersuchungen, sowie die Ergebnisse eines Feldtests an der Wehrtechnischen Dienststelle 52 (WTD 52) in Oberjettenberg vom Juni 2006 vorgestellt und diskutiert.

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

Infrared evanescent-field fiber sensor for in-situ mapping of volcano gases

Willer, U., Bohling, Ch., Geiser, P., Schade W.

Second European Workshop on optical Fiber sensors, Santander (2004)

Proceedings of SPIE , **5502**, 504-507, (2004)

Laser-induced plasma spectroscopy for mine detection and verification

Schade, W., Bohling, C., Hohmann K., Scheel, D.

Laser and Particle Beams, **24** (2), 241-247, (2006)

Fiber-optic laser sensor for mine detektion and verification

Bohling, C., Scheel, D., Hohmann, K., Schade, W., Reuter, M., Holl, G.

Appl. Opt., **45** (16), 3817-3825, (2006)

Mid-Infrared LIDAR for remote detection of explosives

Bauer, C., Burgmeier, J., Bohling, C., Schade, W., Holl, G.

H. Schubert and R. Rimski-Korsakov (eds.), Stand-off Detection of Suicide Bombers and Mobile Subjects, 127-133, Springer (2006)

Sprengstoffen auf der Spur

Schade, W., Bohling, C., Bauer, C.

Physik Journal, **6** (4), 25-30, (2007)

Photonic Sensors for security applications

Schade, W., Bohling, C., Hohmann, K., Bauer C.

Photonic international, (2007)

All-fiber coupled LIBS sensor for hazardous material analysis

Bohling, C., Hohmann, K., Scheel, D., Bauer, C., Schippes, W., Burgmeier, J., Willer, U., Schade, W.

Spectrochimi. Act., Part B, submitted, (2007)

Beiträge zu internationalen Konferenzen

3-dimensional mid-infrared remote sensing of gas concentrations in combustions

Bohling, C., Geiser, P., Willer, U., Schade, W.

Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), Baltimore, (2003)

Fiber-optic laser prodder for mine detection and verification

Schade, W., Bohling, C., Holl, G., Reuter, M.

MATEST 2004, Zagreb, (2004)

Fiber-optic laser sensor for mine detection and verification

Schade, W., Bohling, C., Hohmann, K., Reuter, M., Holl, G., Scheel, D., Bublitz,

J., Ziegler, E.,

NOSE2, Sensors for Security Workshop and Exhibition, Ispra, (2004)

A pulsed laser-source for MIR-LIDAR

Geiser, P., Bohling, C., Willer, U., Schade, W., Reich, M., Tünnermann, A.
Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), San Francisco, (2004)

Anti-Personnel-Mine Detection by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Bohling, C., Hohmann, K., Scheel, D., Schade, W., Reuter, M., Holl, G.
Photonic Applications Systems Technologies (PhAST), Baltimore, (2005)

*Fiber-Amplified Based THz-Source Using Difference-Frequency Generation in a
DAST Crystal*

Willer, U., Bohling, C., Hohmann, K., Schade, W., Kleine-Ostmann, T., Koch, M.
Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), Baltimore, (2005)

Real-time Detection of mines and explosives by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Bohling, C., Hohmann, K., Scheel, D., Nodop, D., Bauer, C., Burgmeier, J., Schade, W., Holl, G.

Photonic Applications Systems Technologies (PhAST), Long Beach, (2005)

Mid-infrared laser sensors for explosive detection

Schade, W., Bohling, C., Sharma, A. K., Börner, S. Bauer, C.
Indian National Laser Symposium (NLS), Velore, (2005)

LIBS for detection of explosives - potentials and limits

Schade, W., Bohling, C., Hohmann, K., Scheel, D.
EMSLIBS 2005, Aachen, (2005)

Fiber-optic LIBS sensor for mine detection

Hohmann, K., Bohling, C., Scheel, D., Reuter, M., Holl G., Schade, W.
EMSLIBS 2005, Aachen, (2005)

Fibre coupled LIBS sensor

Schade, W., Bohling, C.

JOURNEYS ON IED STAND OFF DETECTION, Madrid (2006)

Detection of mines and hazardous materials using a fiber coupled LIBS system

Bohling, C., Hohmann, K., Bauer, C., Scheel, D., Holl, G., Schade, W.
LIBS2006, Montreal, (2006)

Synchronised Pulsed Pumped Fiber Amplifiers

Bohling, C., Zimmermann, H., Hohmann, K., Schippes, W., Schade, W.
Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), Baltimore, (2007)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Microchiplaser	5
2.1	Grundlagen des Lasers	5
2.1.1	Passive Güteschaltung	9
2.1.2	Nd:YAG	13
2.1.3	Strahlqualität	14
2.1.4	Microchiplaser	15
2.2	Kontinuierlich gepumpter Microchiplaser	17
2.3	Gepulst gepumpter Microchiplaser	21
3	Master-Oszillator Fiber-Amplifier (MOFA)	27
3.1	Grundlagen	28
3.1.1	Lichtleitung in optischen Fasern	29
3.1.2	Aktive optische Fasern	32
3.1.3	Yb:GLAS	35
3.1.4	Faserdesign	36
3.2	Faserpräparation	39
3.3	Kontinuierlich gepumpter Faserverstärker	43
3.4	Gepulst gepumpter Faserverstärker	47

3.4.1	Vergleich von gepulst gepumptem und kontinuierlich gepumpten MOFA-System	49
3.4.2	Optimieren der Betriebsparameter	50
3.4.3	Charakterisierung	54
3.5	Verstärkung eines SAM-gütegeschalteten Nd:YVO ₄ - Lasers	57
4	Laserinduzierte Breakdownspektroskopie (LIBS)	61
4.1	Plasma	63
4.1.1	Charakterisierung von Plasmen	64
4.1.2	Laserinduzierte Plasmen	69
4.2	Spektroskopische Grundlagen	77
4.2.1	Linienverbreiterungseffekte	78
4.2.2	Signalverarbeitung in der LIBS	82
4.2.2.1	Qualitative LIBS	83
4.2.2.2	Quantitative LIBS	86
4.3	Grundlagenuntersuchungen	89
4.3.1	Strahlquellen und Detektoren	90
4.3.2	LIBS mit <i>Infinity</i> -Lasersystem und <i>OMA-4</i> -Detektionssystem	92
4.3.3	LIBS mit <i>Infinity</i> -Lasersystem und Kompaktspektrometer . .	94
4.3.4	LIBS mit Anregungsenergien im Millijoule-Bereich	100
4.3.5	LIBS mit Anregung durch ein MOFA-System	102
4.4	Zeitaufgelöste LIBS	108
4.4.1	Zeitaufgelöste LIBS zur Explosivstoffdetektion	109
4.4.2	Die Zeitinformation als <i>fingerprint 2. Ordnung</i>	112
4.4.3	Zeitliche Entwicklung eines laserinduzierten Plasmas bei Anregungsenergien im Millijoulebereich	113
4.4.4	Zeitaufgelöste LIBS zur automatisierten Unterscheidung verschiedener Substanzen bei Anregungsenergien im Millijoulebereich	117

4.5	Ausblick: LIBS zur Detektion gefährlicher Substanzen	118
4.5.1	Detektion von Explosivstoffspuren	119
4.5.2	Detektion von biologischen Gefahr- und Kampfstoffen	121
4.5.3	Umweltanalytik	122
5	Anwendung LIBS: Intelligente Laser Minensuchnadel	125
5.1	Derzeitiger Stand der Technik bei der Minensuche	126
5.2	Konzept einer LIBS-Minensuchnadel	129
5.3	Physikalisch-technische Realisierung	131
5.3.1	Lasersystem	131
5.3.2	Minensuchnadel	133
5.3.3	Detektionseinheit	136
5.3.4	Auswerteeinheit und Steuerungssoftware	137
5.4	Messungen	138
5.4.1	Labormessungen	138
5.4.1.1	LIBS-Spektren verschiedener Materialien	139
5.4.1.2	Automatisierte Erkennung mit Neuronalen Netzen	142
5.4.1.3	Erkennung von im Boden verborgenen Objekten	143
5.4.1.4	Stabilitätsprüfung der Optik in der Suchnadelspitze	144
5.4.2	Feldversuch	146
5.5	Weiterentwicklung und Ausblick	150
6	Zusammenfassung und Ausblick	155
	Anhang: Positionen ausgewählter LIBS-Spektrallinien	159
	Literaturverzeichnis	161
	Danksagung	177

1 Einleitung

Die Bedrohung durch terroristische Aktivitäten hat in den letzten Jahren deutlich zugenommen. Anschläge gehören im Irak und Afghanistan mittlerweile zum Tagesgeschehen. Aber auch in Europa sind, wie die Anschläge von London und Madrid gezeigt haben, jederzeit terroristische Aktivitäten möglich. Zur Bekämpfung der gesellschaftlichen Ursachen des Terrorismus kann es keine naturwissenschaftlich-technischen Lösungen geben, hier ist die Politik gefragt, derartigen Entwicklungen durch umsichtiges Handeln entgegenzusteuern.

Bei der Verhinderung einzelner terroristischer Aktionen, wie etwa Sprengstoffanschlägen, können technische Lösungen und insbesondere spektroskopische Methoden zur Detektion gefährlicher Substanzen eine wichtige Rolle spielen. Sowohl im zivilen als auch im militärischen Bereich wird die Forschung in diesem Gebiet vorangetrieben. Speziell laserspektroskopischen Methoden wird ein großes Potential für die Diagnostik von gefährlichen Stoffen eingeräumt, das erst seit einigen Jahren zunehmend erkannt wird [1]. Eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten unterschiedlicher laserspektroskopischer Methoden auf Fragestellungen der Sicherheitstechnik konnte im Labor erfolgreich demonstriert werden.

Grundvoraussetzung für die Umsetzung dieser Konzepte in praktisch einsetzbare Geräte ist jedoch nach wie vor die Verfügbarkeit kompakter, robuster und oftmals auch fasergekoppelter Laserstrahlquellen mit den für die jeweilige Anwendung erforderlichen Leistungsdaten. Im Rahmen dieser Arbeit werden daher innovative Laserstrahlquellen vorgestellt und deren Anwendung im Bereich der Laserspektroskopie für Sicherheitsanwendungen untersucht.

Die Entwicklung leistungsfähiger Halbleiterlaser, die als Pumplichtquellen für Festkörperlaser geeignet sind und die Verfügbarkeit immer neuer Lasermaterialien sind Grundvoraussetzung für den zunehmenden kommerziellen Einsatz diodengepumpter Festkörperlaser. Sie finden vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in Industrie (Laserbohren, Laserschweißen, Lasersintern, Lithographie), Forschung (Mikroskopie, Mikromanipulation, Spektroskopie, Pumplichtquelle für Laser), Medizin, Umweltsanwendungen und in Zukunft auch in alltäglichen Produkten (Hochleistungs-DVD, Laser-TV, Datenübertragung) [2]. Auch Laserspektroskopiesysteme für Sicherheitsanwendungen stellen ein zukünftiges Einsatzgebiet für Dioden gepumpte Festkörperlaser dar.

Microchiplaser sind seit vielen Jahren aufgrund ihres monolithischen Aufbaus als besonders kompakte Bauform von Festkörperlasern bekannt. Mit Microchiplasern

lassen sich kurze Pulse mit hohen Wiederholraten bei einer ausgezeichneten Strahlqualität erzeugen. Eine Vielzahl unterschiedlicher Lasermaterialien erlaubt den Betrieb bei verschiedenen Emissionswellenlängen. Durch die Kombination von Nd:YAG mit Cr:YAG als passiven Absorber lassen sich passiv gütegeschaltete Microchiplaser bei einer Emissionswellenlänge $\lambda = 1064$ nm mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich und Wiederholraten von einige Kilohertz realisieren. In Kapitel 2 werden derartige Microchiplaser näher beschrieben und charakterisiert.

Wie bei anderen Festkörperlasern ist es auch bei Microchiplasern problematisch, hohe Wiederholraten in Kombination mit großen Pulsenergien in einem System zu vereinen [3]. Dies ist auf die thermische Belastung des aktiven Mediums zurückzuführen. Optische Fasern hingegen weisen ein besonders großes Oberflächen/Volumen-Verhältnis auf und sind deshalb gut zu kühlen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Kombination von Microchiplasern mit Faserverstärkern untersucht, welche die Verstärkung der im Microchiplaser erzeugten Pulse erlauben. Der *Master-Oscillator Fiber-Amplifier*-Aufbau (MOFA-Aufbau) ermöglicht die Erzeugung hoher Pulsenergien unter Beibehaltung der guten Eigenschaften, wie hohe Wiederholrate und kurze Pulsdauer eines zu verstärkenden Lasers (*Seedlaser*) [4].

Faserverstärker kamen bisher hauptsächlich für Telekommunikationsanwendungen im spektralen Bereich um $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$ bei relativ geringen Pulsenergien zum Einsatz. Mit der Verfügbarkeit moderner Herstellungsverfahren für optische Fasern erobern sie jedoch zunehmend auch den Bereich höherer Energien. Für derartige Verstärkersysteme sind die Entwicklungen im Bereich der fasergekoppelten Hochleistungsdiodenlaser eine entscheidende Voraussetzung. Die Verwendung hochdotierter Ytterbium-Verstärkerfasern zur Nachverstärkung von Laserpulsen bei der typischen Nd:YAG-Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm erlaubt die Erzeugung von Pulsspitzenleistungen in Megawattbereich und eröffnet für MOFA-Systeme eine Vielzahl neuer Anwendungen, z.B. in der Materialbearbeitung und der Laserspektroskopie. Innovative Faserkonzepte, wie das *Large-Mode-Area-Design* (LMA-Design), welches es ermöglicht, Singlemode-Fasern mit großen Kerndurchmessern zu realisieren oder das *Double-Clad-Design* (DC-Design), das die Verwendung von Hochleistungslaserdioden als Pumplichtquellen ermöglicht, sind entscheidende Voraussetzungen für die praktische Nutzbarkeit von Faserverstärkersystemen. Verschiedene MOFA-Systeme, in denen Microchiplaser als Seedlaser eingesetzt werden, werden in Kapitel 3 beschrieben.

Um die Gesamtleistungsaufnahme derartiger MOFA-Systeme zu senken, aber auch, um die durch thermische Effekte stark beeinflusste mechanische Stabilität und die maximal erzielbare Pulsspitzenleistung weiter zu erhöhen, wird in einem weiteren Schritt das Konzept des *gepulsten Pumpens* für MOFA-Systeme eingesetzt.

Während kontinuierlich gepumpte Yb-Faserverstärker bei Wiederholraten unterhalb $f_{rep.} = 1$ kHz nur eingeschränkt zu betreiben sind, können durch Synchronisation gepulster Pumpdioden mit der jeweiligen Seedlichtquelle Lasersysteme mit hohen Pulsspitzenleistungen realisiert werden. Aufbau und Charakterisierung eines gepulst gepumpten MOFA-Systems ist in Abschnitt 3.4 dargestellt.

Eine besonders vielversprechende laserspektroskopische Methode für Sicherheitsanwendungen ist die laserinduzierte Breakdownspektroskopie (LIBS), bei der ein hochenergetischer Laserpuls ein Plasma auf einer zu analysierenden Oberfläche erzeugt. Die spektral aufgelöste Analyse der vom Plasma emittierten Strahlung mit ihren charakteristischen Emissionslinien erlaubt die qualitative und quantitative Analyse der atomaren Zusammensetzung einer Probe [5]. Das in Kapitel 3 beschriebene MOFA-Laserkonzept eignet sich in idealer Weise zum Aufbau eines portablen, fasergekoppelten LIBS-Systems.

Neben vielen denkbaren Anwendungen in Industrie und Forschung, z.B. bei der Materialanalyse von Metallproben, werden in der Sicherheitstechnik schnelle Analyseverfahren benötigt, um etwa einen improvisierten Sprengsatz, *Improvised Explosive Device (IED)*, im Vorfeld erkennen zu können. Ein fasergekoppelter LIBS-Sensor könnte zukünftig zur onsite- und online-Detektion von gefährlichen Substanzen, wie Explosivstoffen oder biologischen Kampfstoffen, zum Einsatz kommen.

Bei einigen Anwendungen müssen Materialien ähnlicher atomarer Zusammensetzung analysiert werden. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn Explosiv- und Kunststoffe voneinander unterschieden werden sollen. Durch die Analyse des LIBS-Intensitätsspektrums (*fingerprint 1. Ordnung*) ist der Rückschluss auf die molekularen Strukturen einer Probe jedoch nur bedingt möglich. Für derartige Anwendungen kann die zeitaufgelöste LIBS angewendet werden. Die zeitliche Entwicklung einzelner Spektrallinien, als zusätzliche Information (*fingerprint 2. Ordnung*) erlaubt die Unterscheidung von Materialien ähnlicher atomarer, jedoch unterschiedlicher molekularer Zusammensetzung. Zur Messung des zeitlichen Verhaltens einzelner Spektrallinien werden Photomultiplier, die nach dem Prinzip des Photonenzählens ausgewertet werden, verwendet. Entscheidend für diese Methode ist eine hohe Anzahl von Messpunkten und somit von vielen Anregungslaserpulsen innerhalb der Messzeit. Die für eine Messung zur Verfügung stehende Zeit ist in der praktischen Anwendung jedoch limitiert. Als Strahlquellen für die zeitaufgelöste LIBS werden daher Laser benötigt, die bei hoher Wiederholrate eine für die Plasmaerzeugung ausreichende Pulsspitzenleistung aufweisen. Wie bereits oben dargelegt, entsprechen MOFA-Systeme in hervorragender Weise diesen Anforderungen. Der Einsatz dieser Systeme als Strahlquellen für fasergekoppelte, zeitaufgelöste LIBS-Analysesysteme bietet sich daher an. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu diesem Themenkomplex Grundlagenuntersuchungen durchgeführt, diese sind in Kapitel 4 zusammengestellt.

Eine Einsatzmöglichkeit von LIBS könnte zukünftig das Aufspüren von Landminen und speziell den schwer zu detektierenden Antipersonenminen mit Kunststoffgehäusen sein. Trotz der Erforschung moderner Räumverfahren arbeiten Minenräumspezialisten zumeist noch mit einer konventionellen Minensuchnadel [6]. Der Minensucher penetriert mit einem spitzen Metallstab nach einem Rasterverfahren den Boden. Stößt er auf einen Gegenstand, so muss dieser vorsichtig freigelegt werden, um festzustellen, ob es sich um eine Mine oder ein anderes Objekt handelt. Diese Prozedur ist äußerst gefährlich und zeitintensiv. Durch Integration eines fasergekoppelten LIBS-Sensors in eine herkömmliche Minensuchnadel kann direkt im Erdreich eine Analyse der Oberfläche eines vorgefundenen Objekts durchgeführt werden. Durch Vergleich mit den Signaturen von Objekten in einer Datenbank ist eine Erkennung des verborgenen Objektes möglich. Das Prinzip einer auf LIBS basierenden *Intelligenten Minensuchnadel* ist in Abb. 1.1 dargestellt.

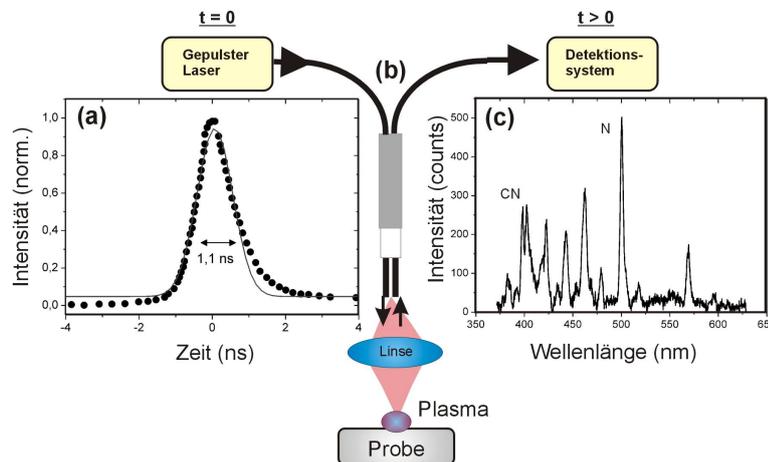


Abbildung 1.1: Komponenten eines fasergekoppelten LIBS-Systems, wie es z.B. für die Detektion von Landminen Verwendung finden kann: (a) Laserstrahlquelle erzeugt Pulse im Nanosekundenbereich, (b) LIBS-Sensor in Kontakt mit dem unbekannten Objekt und (c) Detektoreinheit zur Analyse des LIBS-Signals.

Durch die Kombination der LIBS-Technologie mit dem herkömmlichen Räumverfahren wird zum einen eine signifikante Steigerung der Räumgeschwindigkeit erreicht, zum anderen ist durch die gesunkene Fehlalarmrate ein Sicherheitsgewinn für den Minensucher zu verzeichnen.

Auch bei dieser Anwendung ist die Bereitstellung einer geeigneten Strahlquelle, hier in Form eines MOFA-Systems, der entscheidende Entwicklungsschritt für die praktische Umsetzbarkeit des Konzeptes. In Kapitel 5 wird ein derartiges System zur Minensuche beschrieben. Es werden Labor- und erste Feldmessungen mit diesem System vorgestellt. Die Eignung des Systems für die Detektion verborgener Objekte, insbesondere Minen, wird anhand der Ergebnisse dieser Versuche diskutiert.

2 Microchiplaser

Lasers sind aus unserem Alltagsleben nicht mehr wegzudenken. Viele täglich verwendete Geräte (CD/DVD-Player, optische Netzwerke, Barcode-Scanner, Entfernungsmesser) basieren auf der Verfügbarkeit geeigneter, aber auch kostengünstiger und kompakter Laserstrahlquellen. Die Grundelemente des Lasers sind ein aktives Medium, eine Pumpe und ein optischer Resonator. Im aktiven Medium wird durch eine geeignete Pumplichtquelle eine Besetzungsinversion, d.h. eine vom thermischen Gleichgewicht abweichende Besetzung der Energieniveaus, erzeugt. Stimulierte Emission ermöglicht die Erzeugung kohärenter Strahlung. Durch einen optischen Resonator wird die Ausbildung eines stabilen Modenfeldes innerhalb des aktiven Mediums ermöglicht.

Bei Festkörperlasern wird ein dotierter Wirtskristall oder Glas als aktives Medium eingesetzt. Es entstehen äußerst leistungsfähige, schmalbandige Strahlquellen. Die Verwendung von Laserdioden als Pumpelaser ermöglicht aufgrund der guten Anpassung des Emissionsspektrums an das Absorptionsspektrum des aktiven Mediums hohe Pumpeffizienz und somit geringe thermische Belastung des Lasermaterials. Trotz ihrer hervorragenden prinzipiellen Eignung für Anwendungen in Alltagsprodukten, Industrie und Forschung stehen Größen wie Kosten, Abmessungen und Energieaufnahme oftmals einer Nutzung herkömmlicher Festkörperlaser im Wege.

Ein besonders kompakter Festkörperlasertyp ist der *Microchiplaser*. Der Resonator wird durch dielektrische Beschichtungen der Kristallendflächen realisiert. Als hocheffiziente Pumplichtquellen für Microchiplaserkristalle werden Diodenlaser verwendet.

2.1 Grundlagen des Lasers

Grundlage für die Funktion des Lasers ist die optische Verstärkung, welche im Folgenden näher beschrieben ist.

Als einfaches Modell wird ein physikalisches System (z.B. ein Atom) mit zwei diskreten Zuständen Ψ_1 und Ψ_2 und den diesen Zuständen zugeordneten Energien E_1 und E_2 , $E_2 > E_1$, betrachtet. Es kann ein Übergang zwischen diesen Zuständen durch Emission oder Absorption eines Photons der Frequenz ν_{21} erfolgen [7]:

$$\nu_{21} = \frac{E_1 - E_2}{h}. \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet h das plancksche Wirkungsquantum $h \approx 6,626 \cdot 10^{-31}$ Js [8].

Im thermischen Gleichgewicht ist die Besetzung der Zustände (N_1 und N_2) durch die Boltzmann-Verteilung gegeben:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{(E_2-E_1)}{kT}}, \quad (2.2)$$

mit der Temperatur T , der Entartung der Zustände g_i und der Boltzmann-Konstante $k \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$.

Ein Übergang zwischen den beiden Zuständen erfolgt durch Absorption, spontane Emission oder stimulierte Emission. Unter Verwendung der Einstein-Koeffizienten B_{12} für die Absorption, A_{21} für die spontane Emission und B_{21} für die stimulierte Emission, sowie der Strahlungsdichte $\varrho(\nu)$ lässt sich die Änderung der Besetzungen N_1 und N_2 der Energieniveaus E_1 und E_2 wie folgt darstellen [9]:

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = -\frac{\partial N_2}{\partial t} = B_{21}\varrho(\nu)N_2 - B_{12}\varrho(\nu)N_1 + A_{21}N_2. \quad (2.3)$$

Im thermischen Gleichgewicht ist die Anzahl der Übergänge vom unteren in das obere Niveau und zurück gleich. Es findet keine Änderung in den Besetzungsdichten statt:

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \frac{\partial N_2}{\partial t} = 0. \quad (2.4)$$

Aus Gl. 2.3 und Gl. 2.4 folgt:

$$N_2 [A_{21} + B_{21}\varrho(\nu)] = N_1 B_{12}\varrho(\nu). \quad (2.5)$$

Unter Verwendung der Boltzmann-Verteilung (Gl. 2.2) folgt somit:

$$\varrho(\nu_{12}) = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{\frac{g_1}{g_2} \frac{B_{12}}{B_{21}} \cdot e^{-\frac{(E_2-E_1)}{kT}} - 1}. \quad (2.6)$$

Der Vergleich von Gl. 2.6 mit dem Strahlungsfeld, das von einem Schwarzkörper mit der Temperatur T ausgesandt wird [10]:

$$\varrho(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{-\frac{(E_2-E_1)}{kT}} - 1}, \quad (2.7)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit im Medium mit der Brechzahl n : $c = \frac{c_0}{n}$, Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 , so ergeben sich für die Beziehungen der Einsteinkoeffizienten untereinander die als Einsteinrelationen bekannten Gleichungen:

$$A_{21} = B_{21} \frac{8\pi\nu^3 h}{c^3}, \quad (2.8)$$

$$B_{21} = \frac{g_1}{g_2} \cdot B_{12}. \quad (2.9)$$

Gelingt es, die Besetzung des oberen Niveaus gegenüber dem niedrigeren zu erhöhen:

$$\Delta N = N_2 - N_1 > 0, \quad (2.10)$$

so lässt sich im Medium die Energie:

$$E = \Delta N h \nu_{21} \quad (2.11)$$

speichern. Durch stimulierte Emission wird ein das Medium durchlaufendes Strahlungsfeld verstärkt. Die Verstärkung wird durch die auf die Länge bezogene Kleinsignalverstärkung beschrieben:

$$g_0(\nu) = \Delta N \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_{21}} \Phi(\nu), \quad (2.12)$$

mit der Lebensdauer des oberen Niveaus $\tau_{21} = \frac{1}{A_{21}}$, der Wellenlänge im Medium $\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$ und der normierten Formfunktion des Überganges $\Phi(\nu)$.

Für die Verstärkung G beim Durchgang eines Strahlungsfeldes mit der Anfangsintensität I_0 durch ein gepumptes Verstärkungsmedium mit der Länge L gilt unter Vernachlässigung von Verlustmechanismen:

$$G_o = \frac{I_L}{I_0} = e^{g_0 L}, \quad (2.13)$$

mit der Intensität I_L des Strahlungsfeldes nach dem Durchlauf der Verstärkungsstrecke L .

Entsprechend der Kleinsignalverstärkung g_0 für die Verstärkung wird der Gütefaktor q definiert, welcher die Verluste innerhalb des Resonators beschreibt. Die Verstärkung ist unter Berücksichtigung dieser Verluste:

$$G = \frac{I_L}{I_0} = e^{(g_0 - q)L}. \quad (2.14)$$

Zur Charakterisierung der Stärke eines Laserüberganges wird häufig der Wirkungsquerschnitt der Emission σ angegeben:

$$\sigma(\nu) = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_{21}} g_0(\nu). \quad (2.15)$$

Aufgrund der Boltzmann-Verteilung lässt sich in dem oben beschriebenen einfachen Zwei-Niveau-System keine Besetzungsinversion erzeugen, da im Grenzfall unendlicher Temperatur eine Gleichverteilung der Besetzung ($N_2 = N_1$) beider Zustände erreicht wird. In einem realen Laser wird die Besetzungsinversion z.B. durch Verwendung eines Drei- oder Vier-Niveau-Systems generiert [11].

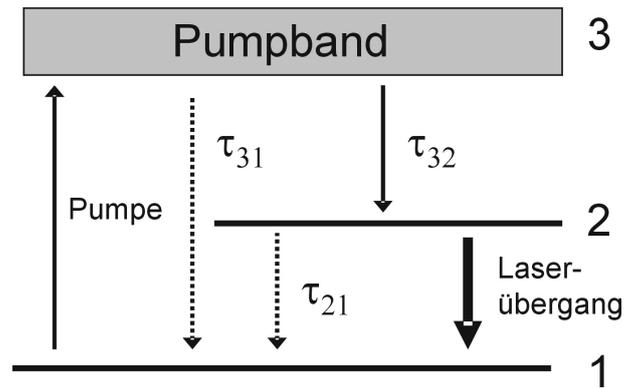


Abbildung 2.1: Vereinfachtes Termschema eines Drei-Niveau-Lasers.

Drei-Niveau-System Im Drei-Niveau Lasersystem sind Grundzustand und unteres Laserniveau identisch. In Abb. 2.1 ist ein vereinfachtes Termschema eines Drei-Niveau-Lasers dargestellt. Durch Pumpen werden die Atome aus dem Grundzustand (1) in das spektral breite Pumpband (3) angeregt. Durch schnelle, strahlungslose Prozesse findet ein Transfer in das obere Laserniveau (2) statt. Da die Wahrscheinlichkeit für spontane Emission $\frac{1}{\tau_{21}}$ gering ist ($\tau_{21} \gg \tau_{32}$), wird bei ausreichender Pumpleistung eine Besetzungsinversion zwischen (2) und (1) erzeugt. Zwischen diesen Energieniveaus ist Lasertätigkeit durch stimulierte Emission eines Strahlungsfeldes möglich [9].

Aufgrund des schnellen Übergangs τ_{32} in das obere Laserniveau (2) kann die Anzahl der Atome im Zustand (3) vernachlässigt werden, es gilt daher:

$$N_{tot} \approx N_1 + N_2. \quad (2.16)$$

Um eine Besetzungsinversion zu erzeugen, müssen mehr als die Hälfte der Atome in den oberen Zustand überführt werden. Durch die Vielzahl der Atome, die den (3) \rightarrow (2)-Transfer ausführen, wird eine hohe Leistung in Form von Phononen an das Gitter des Lasermaterials abgegeben. Dies bewirkt eine starke thermische Belastung des Kristalls. Ein typischer Vertreter eines Drei-Niveau-Lasers ist der Rubin-Laser [12].

Vier-Niveau-System Beim Vier-Niveau-System wird, ausgehend vom Grundzustand, in ein relativ breites Pumpband angeregt. Durch schnelle Relaxation in das obere Laserniveau wird eine Besetzungsinversion erzeugt. Im Gegensatz zum Drei-Niveau-Laser dient im Vier-Niveau-Laser jedoch nicht der Grundzustand als unteres Laserniveau. Durch schnelle Relaxation vom unteren Laserniveau in den Grundzustand kann dieses Niveau entleert werden, wodurch eine deutlich höhere Effizienz

im Vergleich zum Drei-Niveau-Laser erreicht wird. In Abb. 2.2 ist ein vereinfachtes Termschema eines Vier-Niveau-Lasers dargestellt.

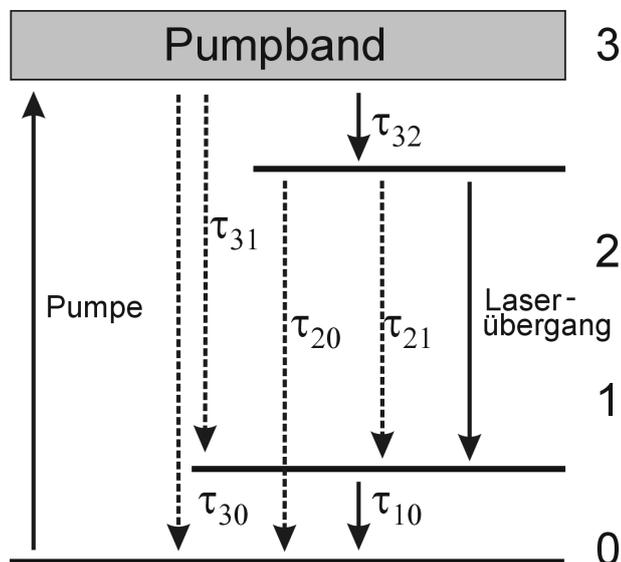


Abbildung 2.2: Vereinfachtes Termschema eines Vier-Niveau-Lasers.

Die Pumpe regt aus dem Grundzustand (0) in das Pumpband (3) an, von hier findet ein schneller Übergang in das obere Laserniveau (2) statt. Die Wahrscheinlichkeit für spontane Emission, verbunden mit einem Übergang zwischen Pumpband (3) und unterem Laserniveau (1), bzw. Grundzustand (0) ist sehr klein. Die Wahrscheinlichkeiten für spontane Emission zwischen den am Laserübergang beteiligten Niveaus (2) und (1) sowie dem oberen Laserniveau (2) und dem Grundzustand (0) müssen klein sein. Damit das untere Laserniveau im ungepumpten Zustand möglichst nicht besetzt ist, wird ein ausreichender energetischer Abstand zwischen (0) und (1) benötigt:

$$(E_1 - E_0) \gg kT. \quad (2.17)$$

Die Entleerung des unteren Laserniveaus muss schnell erfolgen, um eine möglichst hohe Besetzungsinversion zwischen (1) und (2) zu erreichen. Die bei ausreichender Pumpleistung auftretende Besetzungsinversion zwischen (1) und (2) kann durch stimulierte Emission zur Lasertätigkeit benutzt werden.

Vier-Niveau-Systeme treten häufig bei mit Seltenen Erden dotierten Laserkristallen oder bei Farbstoffen auf.

2.1.1 Passive Güteschaltung

Für viele Anwendungen sind gepulste Laserstrahlquellen erforderlich. Während die Durchschnittsleistungen P_{av} dieser Laser vergleichsweise gering sind, können hohe

Pulsspitzenleistungen P_p erreicht werden. Bei Annahme eines Rechteckprofils ist für die Pulsenergie E_p , die Pulsdauer t_p und die Pulsspitzenleistung P_p folgender Zusammenhang gültig:

$$P_p = \frac{E_p}{t_p}. \quad (2.18)$$

Für die Durchschnittsleistung gilt:

$$P_{av} = E_p f_{rep.}, \quad (2.19)$$

mit der Wiederholrate des Lasers $f_{rep.}$.

Gepulste Anregung, passive und aktive Güteschaltung, sowie Modenkopplung, sind bekannte Verfahren, um einen gepulsten Laserbetrieb herbeizuführen [13]. Zur Erzeugung von Pulsen mit Pulsdauern im Bereich von Nanosekunden bietet sich die passive Güteschaltung (*passive Q-switching*) an. Die Modulation der Verluste in einem Laserresonator, z.B. durch Verwendung eines sättigbaren Absorbers in Form eines dotierten Kristalls, erlaubt den gepulsten Betrieb von Festkörperlasern. Ein einfaches Modell eines sättigbaren Absorbers ist ein Zwei-Niveau-System. Im ungesättigten Zustand kann Strahlung zu einem Übergang zwischen Grundniveau und oberem Zustand führen, das Strahlungsfeld wird absorbiert. Im Falle der Sättigung gilt: $N_2 = N_1$, der Absorber ist *ausgebleicht*. Ein Strahlungsfeld kann den sättigbaren Absorber im gesättigten Zustand passieren.

Wird ein sättigbarer Absorber in einen Laserresonator integriert, so bleicht dieser bei zunehmender Strahlungsleistung aus. Dies führt zu einer Senkung der Verluste innerhalb des Laserresonators unter die Laserschwelle, so dass sich ein starker Laserpuls aufbauen kann.

Der Absorptionskoeffizient α des sättigbaren Absorbers ist von der eingestrahnten Energie E abhängig und kann wie folgt beschrieben werden:

$$\alpha(E) = \frac{\alpha(0)}{1 + \frac{E}{E_s}}, \quad (2.20)$$

mit der Sättigungsenergie des sättigbaren Absorbers E_s .

Im nicht-statischen Fall kann das zeitliche Verhalten eines Lasers durch ein gekoppeltes System von Differentialgleichungen, den *Sigmannleichungen*, beschrieben werden [9, 14]:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{g(t) - q(t) - Q}{t_R} P(t), \quad (2.21)$$

$$\frac{dg(t)}{dt} = \frac{g(t) - g_0}{\tau_L} - \frac{P(t)}{E_{sat,L}} g(t), \quad (2.22)$$

$$\frac{dq(t)}{dt} = \frac{q(t) - q_0}{\tau_A} - \frac{P(t)}{E_{sat,A}} q(t), \quad (2.23)$$

$$(2.24)$$

mit den Größen:

L : Länge des Resonators,

τ_L : Lebensdauer des oberen Laserniveaus,

τ_A : Relaxationszeit des sättigbaren Absorbers,

$E_{sat,L}$: Sättigungsenergie des Lasermediums,

$E_{sat,A}$: Sättigungsenergie des Absorbers,

g_0 : Kleinsignalverstärkung,

q_0 : Verluste im ungesättigten Medium,

Q : nichtsättigbare Verluste: Streuung, Auskoppelverluste, Beugung.

Durch Lösung dieses Gleichungssystems lassen sich die zeitlichen Verläufe der Leistung $P(t)$, der Verstärkung $g(t)$, sowie der Resonatorverluste $q(t)$ berechnen.

Der Ablauf der Vorgänge bei der passiven Güteschaltung lässt sich wie folgt beschreiben [9, 15]:

Zu Beginn ist der Absorber ungesättigt und das Verstärkungsmedium befindet sich im Grundzustand. Durch Pumpen des Mediums wird eine Besetzungsinversion erzeugt. Lasertätigkeit setzt ein, wenn die Verstärkung g_{start} die Verluste, bestehend aus ungesättigten Verlusten des Mediums g_0 und nichtsättigbaren Verlusten Q , überschreitet:

$$g_{start} = g_0 + Q. \quad (2.25)$$

Das entstandene Strahlungsfeld bleicht den sättigbaren Absorber aus, die Verluste im Resonator sinken, die Güte des Resonators steigt. Es bildet sich ein Laserpuls aus. Die Besetzungsinversion wird durch stimulierte Emission abgebaut, bis die Verstärkung unter die Laserschwelle fällt [15].

Der sättigbare Absorber relaxiert durch spontane Emission in den nicht-gesättigten Ausgangszustand. Die Halbwertszeit der Relaxation ist groß im Verhältnis zur Pulsdauer des emittierten Laserpulses. Der Vorgang kann von Neuem beginnen. Durch Wiederholung des Vorganges entsteht bei kontinuierlicher Zufuhr von Pumpenergie gepulste Laserstrahlung.

Die Pulsenergie eines passiv güteschalteten Lasers wird wie folgt berechnet [15]:

$$E_P = E_{sat,L} q_0 \frac{T}{T + L_q}, \quad (2.26)$$

mit der Sättigungsenergie des Lasers $E_{sat,L}$, der Transmission des Auskoppelspiegels T und der Verluste pro Resonatorumlauf L_q .

Die Sättigungsenergie $E_{sat,L}$ des Lasers ergibt sich aus der Sättigungsfluenz $F_{sat,L}$:

$$E_{sat,L} = F_{sat,L} A, \quad (2.27)$$

mit der Modenfläche im Resonator A .

Die Modenfläche ist im Falle des Microchiplasers meist nur unter hohem Aufwand zu berechnen, da sie hauptsächlich durch die Einschnürung des Strahlungsfeldes aufgrund einer thermischen Linse im Kristall bestimmt wird. Derartige Rechnungen sind unter Annahme idealisierter Bedingungen mit Methoden der Finite-Elemente-Mathematik numerisch durchführbar [16].

Die mit einem passiv gütegeschalteten Microchiplaser zu erreichende Pulsdauer wird wie folgt näherungsweise berechnet [15]:

$$t_p \geq 7 \frac{n_m L}{q_0 c_0}. \quad (2.28)$$

Dabei ist n_m der Brechungsindex des aktiven Mediums, L die Resonatorlänge, q_0 die ungesättigten Verluste und c_0 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Bei der passiven Güteschaltung werden keine weiteren elektronischen und optischen Komponenten benötigt. Nachteil der passiven Güteschaltung ist, dass der Puls aus einem Rauschen heraus und nicht definiert nach einer bestimmten Zeitspanne entsteht. Für Anwendungen, bei denen die exakte zeitliche Position des Pulses relativ zu einem Triggersignal notwendig ist (z.B. Frequenzmischung mit einem weiteren gepulsten Laser) ist die technisch aufwändigere aktive Güteschaltung, bei der die Resonatorverluste extern gesteuert werden, zu bevorzugen.

Zur passiven Güteschaltung von Nd:YAG-Lasern bietet sich die Verwendung von Cr⁴⁺:YAG an. Der Kristall weist gute mechanische und thermische Stabilität auf. Durch Dotierung mit Fremdionen (z.B. Mg²⁺ oder Ca²⁺), welche ladungskompensierend wirken, wird ein Teil der Cr³⁺-Ionen im Wirtsmaterial YAG in Cr⁴⁺ überführt. Cr⁴⁺-YAG hat eine Sättigungsfluenz von $F_{sat} = 27 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ und eine Lebensdauer des oberen Zustandes von $\tau_{21} = 4,1 \mu\text{s}$. Typische Werte für die Transmission im unausgeblichenen Zustand sind $T = 30\%$ bis $T = 50\%$, im ausgeblichenen Zustand $T = 80\%$ [9].

Pulsdauer t_p und Pulsenergie E_p von passiv gütegeschalteten, kontinuierlich gepumpten Cr⁴⁺Nd³⁺:YAG-Lasern sind nahezu unabhängig von der eingebrachten Pumpleistung. Im Gegensatz dazu verhalten sich Wiederholrate f_{rep} und gemittelte Ausgangsleistung $P_{L,av}$ näherungsweise linear zur Pumpleistung.

2.1.2 Nd:YAG

Aufgrund seiner herausragenden mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften ist Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat (Nd:YAG) mit seiner in der Regel verwendeten, charakteristischen Emissionswellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$ als Lasermaterial für Festkörperlaser besonders geeignet [17]. Der YAG-Wirtskristall ist sehr hart, lässt sich in einer guten optischen Qualität fertigen und weist eine hohe Wärmeleitfähigkeit auf. Die kubische Kristallstruktur bewirkt geringe Linienbreiten der Fluoreszenz, wodurch niedrige Laserschwelen erreicht werden [9]. Nd^{3+} :YAG lässt sich mit Diodenlasern bei einer zentralen Emissionswellenlänge $\lambda = 808,4 \text{ nm}$ effizient pumpen [11]. Ein Ausschnitt des Termschemas von Nd:YAG ist in Abb. 2.3 dargestellt.

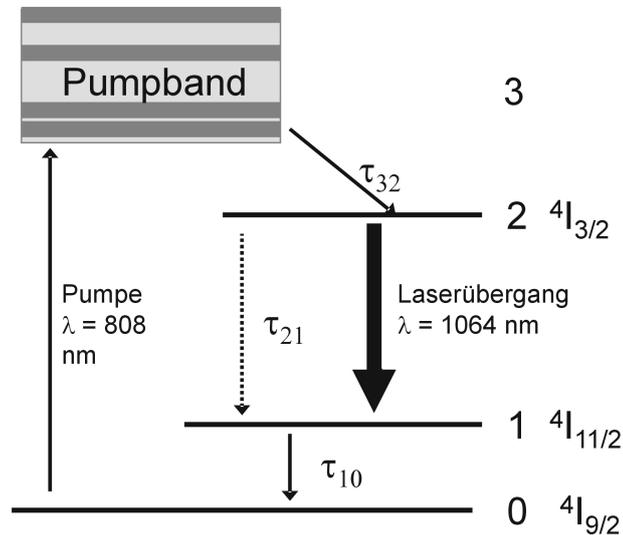


Abbildung 2.3: Ausschnitt aus dem Termschema des Nd^{3+} -Ions, nach [9].

Der Zustand (1) befindet sich $\Delta E = 0,24 \text{ eV}$ über dem Grundzustand (0) und ist bei Raumtemperatur T_R ($k T_R \approx 0,025 \text{ eV}$) thermisch kaum besetzt. Vom Grundzustand (0) ausgehend erfolgt die Anregung in das relativ breite ($\Delta\lambda \approx 30 \text{ nm}$) Pumpband (3). Der strahlungslose Übergang zum oberen Laserniveau erfolgt sehr schnell ($\tau_{32} = 100 \text{ ns}$). Die Lebensdauer von Zustand (2) ist hinreichend lang, um Entleerung durch spontane Emission im Vergleich zur stimulierten Emission zu unterdrücken ($\tau_{21} = 1,2 \text{ ms}$). Der Übergang (2)-(1) ist aufgrund von Stößen mit dem umgebenden Gitter bei Raumtemperatur auf $\Delta\nu \approx 100 \text{ GHz}$ verbreitert. Die geringe Linienbreite führt zu hohen Verstärkungen schon bei kleinen Pumpleistungen [18]. Die Relaxation in den Grundzustand verläuft schnell ($\tau_{10} \approx 30 \text{ ns}$) [19].

Neben den in Abb. 2.3 dargestellten Niveaus, befinden sich weitere Niveaus im

näheren energetischen Bereich. Dies führt zu einer Verringerung der Pumpeffizienz durch Verlustprozesse, da durch Stoßprozesse Energietransfers in diese Niveaus möglich sind. Aufgrund des hohen Emissionswirkungsquerschnittes lassen sich dennoch äußerst effiziente Festkörperlaser-Systeme auf Nd:YAG-Basis realisieren.

2.1.3 Strahlqualität

Werden hohe Leistungsdichten, etwa für die Erzeugung eines Plasmas, vergl. Abschnitt. 4.1.2, benötigt, ist die Fokussierbarkeit von entscheidender Bedeutung. Der bestimmende Parameter für die Fokussierbarkeit eines Laserstrahls ist seine Strahlqualität. Im Idealfall ist ein Laserstrahl beugungsbegrenzt, die Intensitätsverteilung in einer Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung kann durch ein Gaußprofil beschrieben werden.

Die Intensitätsverteilung $I(x, y, z = konst.)$ eines Laserstrahls in z-Richtung ist im Falle einer gaußförmigen Verteilung wie folgt gegeben [20]:

$$I(x, y) = I_0 e^{\frac{-8(x^2+y^2)}{d^2}}, \quad (2.29)$$

mit dem Strahldurchmesser d und der Maximalintensität im Zentrum I_0 .

Der Durchmesser eines Laserstrahls $d(z)$ ist:

$$d(z) = d_{min} \left[1 + \left(\frac{z - z_0}{L_R} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.30)$$

mit der Rayleigh-Länge $d(L_R) = \sqrt{2} d_{min}$.

Der Strahldurchmesser ist in seiner Strahltaile, am Punkt z_0 , am kleinsten, $d(z_0) = d_{min}$. Die Rayleigh-Länge ergibt sich im Falle eines Gaußstrahls zu:

$$L_R = \frac{\pi d_{min}^2}{4\pi}. \quad (2.31)$$

In einer größeren Entfernung divergiert der Strahl annähernd linear mit dem Divergenzwinkel θ :

$$\theta = \frac{d_0}{L_R}. \quad (2.32)$$

Bestimmend für die Strahlqualität ist das Strahlparameterprodukt s :

$$s = d_{min}\theta. \quad (2.33)$$

Die Strahlqualität ist umso besser, je kleiner das Strahlparameterprodukt ist. Das kleinste mögliche Strahlparameterprodukt ist das des Gaußstrahls:

$$s_g = d_{min,g}\theta_g = \frac{4\lambda}{\pi} \quad (2.34)$$

In einem nicht-gaußförmigen Strahl, wenn beispielsweise andere Moden als die Grundmode anschwingen, ist das Strahlparameterprodukt $s_m = d_{min,m} \theta_m$ größer als bei der Grundmode:

$$s_m > s_g. \quad (2.35)$$

Das Verhältnis von Strahlparameterprodukt des Gauß-Strahls zum Strahlparameterprodukt des zu vermessenden Strahls s_m wird als Strahlqualität $k < 1$ bezeichnet, der Kehrwert $M^2 = \frac{1}{k} > 1$ als Beugungszahl [20]:

$$M^2 = \frac{1}{k} \quad (2.36)$$

$$= \frac{\theta_m d_{min,m}}{\theta_g d_{min,g}} \quad (2.37)$$

$$= \frac{\pi \theta_m d_{min,m}}{4\lambda}. \quad (2.38)$$

In der Praxis gibt es verschiedene Wege die Strahlqualität zu bestimmen. Durch Messung des Strahldurchmessers in verschiedenen Abständen entlang der z-Achse kann ein Schnitt durch die xz- oder yz-Ebene aufgenommen werden. Durch numerische Anpassung einer Funktion an die Messwerte lässt sich der Strahltaillendurchmesser $d_{min,m}$ und der Divergenzwinkel θ_m , sowie nach Gl. 2.38 die Strahlqualität bestimmen.

Ist der Durchmesser der Strahltaille bekannt, etwa an der Austrittsfläche einer optischen Faser mit dem Kerndurchmesser d_{core} , so kann durch Vermessung des Strahldurchmessers b in einem Abstand a zur Faser der Divergenzwinkel bestimmt werden. Da $d_{min,m} = d_{core}$ gilt:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{b - d_{core}}{a} \right). \quad (2.39)$$

Nach Einsetzen von θ und d_{core} in Gl. 2.38 ergibt sich das Strahlparameterprodukt:

$$s_{Faser} = d_{core} \tan^{-1} \left(\frac{b - d_{core}}{a} \right). \quad (2.40)$$

Für die Strahlqualität folgt:

$$M_{Faser}^2 = \frac{\pi s_{Faser}}{4\lambda} \quad (2.41)$$

2.1.4 Microchiplaser

Der Microchiplaser stellt ein besonders kompaktes Festkörperlaseresystem dar. Durch Auftragen einer dielektrischen Beschichtung, die im Bereich der Laseremissionswellenlänge auf einer Kristallseite hoch reflektiert (HR) und auf der gegenüberliegenden

teilweise transmittiert ($T \approx 5\%$), wird der Resonator realisiert. Das Pumpen des Kristalls mittels Diodenlaser erfolgt über eine für die Pumplichtwellenlänge nicht-reflektierend (AR) beschichtete Endfläche. Die Pumpstrahlung wird über eine Linse, z.B. eine Gradientenindexlinse, in den Kristall fokussiert [21]. Die gegenüberliegende, nur teilweise reflektierende Seite ermöglicht die Auskopplung der Laserstrahlung [3, 22]. In Abb. 2.4 ist der prinzipielle Aufbau eines Microchiplasers dargestellt.

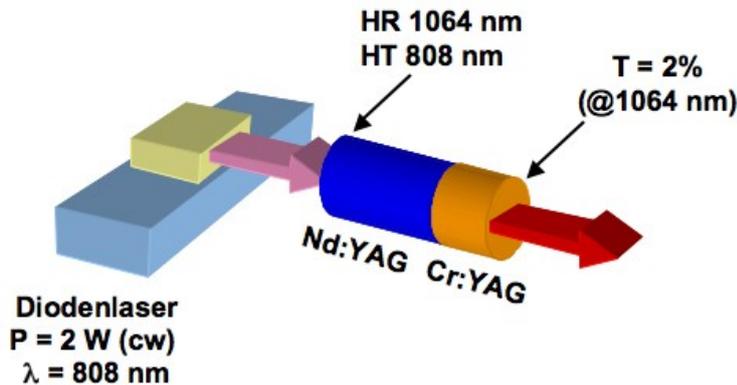


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau eines Microchiplasers, nach [23].

Durch die Wechselwirkung des Pumplichtes mit dem Kristall bildet sich im Inneren des Microchipkristalls ein Temperaturgradient aus. Die Abhängigkeit des Brechungsindex des Materials von der Temperatur $\frac{dn}{dT} > 0$ bewirkt die Ausbildung einer thermischen Linse im Kristall. Dieser Effekt wird ausgenutzt, um auch bei Verwendung zweier planparalleler Kristallendflächen einen stabilen Resonator zu erzeugen. Die Form der thermischen Linse ist entscheidend für die erzielbare Effizienz und Pulsenergie des Lasers.

Durch Verwendung unterschiedlicher Kristalle lässt sich ein breites Spektrum an Microchiplasern mit verschiedenen Wellenlängen, Wiederholraten und Pulsdauern aufbauen [14, 24, 25].

Aufgrund ihrer kompakten, monolithischen Bauform sind Microchiplaser ein vielversprechendes Festkörperlaserkonzept für viele Anwendungen, bei denen kleine, robuste und kostengünstige Laserstrahlquellen benötigt werden. Durch Auswahl geeigneter Lasermaterialien und Pumpschemata lassen sich an die jeweilige Anwendung angepasste Wellenlängen realisieren. Im Folgenden werden ein kontinuierlich gepumpter und ein gepulst gepumpter passiv-güteschalteter Microchiplaser vorgestellt und charakterisiert.

2.2 Kontinuierlich gepumpter Microchiplaser

Ein $\text{Cr}^{4+}\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -Microchiplaser wird von einer kontinuierlich emittierenden Laserdiode gepumpt. Durch passive Güteschaltung werden Pulse im Nanaosekundenbereich erzeugt. Wie bereits in anderen Arbeiten gezeigt, kann durch Zusammenfassung aller benötigter Komponenten in ein kompaktes, abgeschlossenes Gehäuse ein sehr robustes und stabiles Lasersystem hergestellt werden [23, 26].

Im Gegensatz zu den in früheren Arbeiten (z.B. [26]) verwendeten Mischkristallen der Fa. *Alphas GmbH*, welche aus einem einzelnen, $\text{Cr}^{4+}:\text{Nd}^{3+}$ -codotierten YAG-Kristall aufgebaut sind, besteht der in dieser Arbeit verwendete Microchiplaserkristall der Fa. *Crystal GmbH* aus zwei unterschiedlichen, aufeinander gesprengten, dotierten Schichten: einer $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ - und einer $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -Schicht. Durch ein vergrößertes Kristallvolumen und eine Zylinderform, die die Ausbildung einer gleichmäßigen thermischen Linse ermöglichen, kann die Pulsenergie deutlich von $E_{p,Alphas} = 10 \mu\text{J}$ auf $E_{p,Crystal} = 25 \mu\text{J}$ gesteigert werden [27].

Die Länge des Kristalls beträgt $l = 4,5 \text{ mm}$, der Durchmesser $d = 3 \text{ mm}$. Die Cr^{4+} -dotierte Region ist $l_{Cr} = 1,5 \text{ mm}$, die Nd^{3+} -dotierte Region $l_{Nd} = 3 \text{ mm}$ lang. Die Cr^{4+} -Ionen wirken als sättigbarer Absorber zur passiven Güteschaltung des Microchiplasers. Abb. 2.5 zeigt eine Fotografie des kompakten, luftgekühlten Microchiplasers.

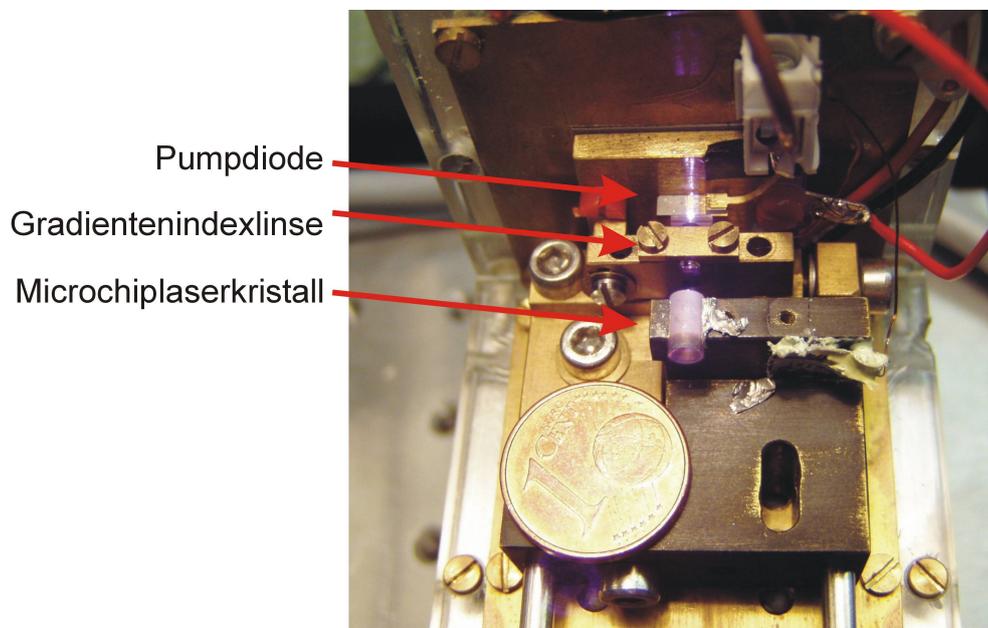


Abbildung 2.5: Foto eines kontinuierlich gepumpten Microchiplasers. Eine 1-Cent Münze dient als Größenvergleich.

Der Aufbau ermöglicht die Justage und anschließende Fixierung der einzelnen Komponenten. Des Weiteren ist es möglich, nichtlineare Kristalle zur Frequenzkonversion mit in dem Gehäuse unterzubringen. Ein Kunststoffdeckel mit einem für die Emissionswellenlänge AR-beschichteten Austrittsfenster vermindert externe Einflüsse und dient als Staubschutz [27].

Der Microchipkristall wird von einer Laserdiode der Fa. *Osrham* mit einer Emissionswellenlänge $\lambda = 808,4 \text{ nm}$ bei einer Leistung von bis zu $P_{Pump} = 2 \text{ W}$ gepumpt. Die Fokussierung erfolgt durch eine Gradientenindexlinse durch eine für den entsprechenden Wellenlängenbereich AR-beschichtete Endfläche der Kristalls. Die Auskopplung der Laserpulse erfolgt durch die Endfacette auf der gegenüberliegenden Seite. Andere Konfigurationen der Pumplichteinkopplung sind aus der Literatur bekannt [21, 28]. Die Verwendung von verschiedenen Techniken zur Pumplichteinkopplung zeigen, dass die Einkopplung über eine Gradientenindexlinse am effizientesten ist.

Die Ausgangsleistung der Laserdiode ist vom Strom abhängig, siehe Abb. 2.6 (a). Nach Überschreiten der Laserschwelle bei $I_{th.} = 0,3 \text{ A}$ steigt die Leistung annähernd linear mit $\frac{dP}{dI} = 0,86 \frac{\text{W}}{\text{A}}$, bestimmt durch numerische Anpassung einer linearen Funktion an die Messwerte oberhalb der Laserschwelle in Abb. 2.6 (a).

Die Temperatur der Pumpdiode und des Laserkristalls werden mittels PID-Regelung aktiv stabilisiert.

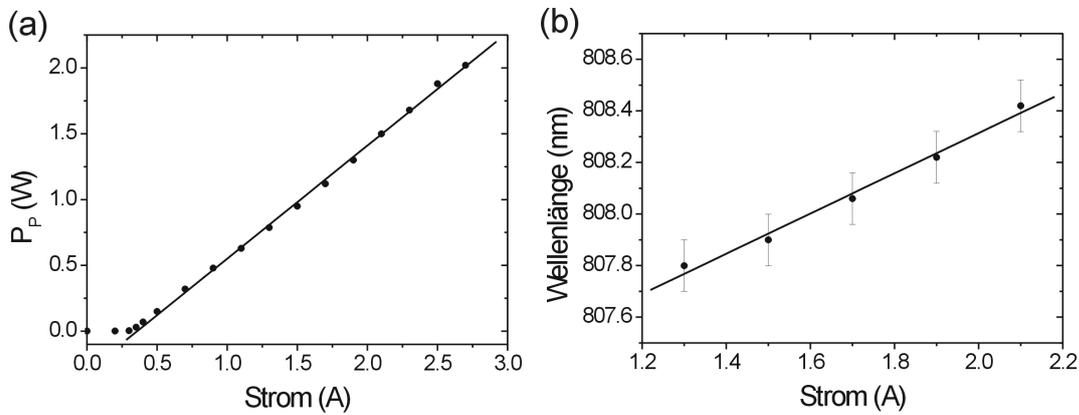


Abbildung 2.6: (a) Leistung der Pumpdiode in Abhängigkeit des Diodenstromes, (b) Emissionswellenlänge in Abhängigkeit des Diodenstromes, $T_L = 26^\circ \text{C}$.

Die Wellenlänge der Pumpdiode wird durch Variation von Diodenstrom und Diodentemperatur beeinflusst. In Abb. 2.6 (b) ist die Wellenlänge für Ströme, bei denen stabile Microchiplasertätigkeit möglich ist, dargestellt. Aus der linearen numerischen Anpassung ergibt sich: $\frac{d\lambda}{dI} = 0,78 \frac{\text{nm}}{\text{A}}$.

Die Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von der Diodentemperatur ist $\frac{d\lambda}{dT} = 0,37 \frac{\text{nm}}{\text{K}}$, bestimmt durch lineare Anpassung an die gemessenen Emissionswellenlänge bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Strahlung der Pumpdiode wird mit einer Gradientenindexlinse (Pitch = 0,25) in den Microchipkristall fokussiert. Versuche mit anderen Möglichkeiten der Einkopplung, so die Verwendung von zwei-Linsen-Systemen oder die Verwendung einer fasergekoppelten Pumpdiode zeigten eine geringere Effizienz des Microchiplasers.

Zur Bestimmung eines optimalen Arbeitspunktes wird der Microchiplaser charakterisiert, siehe Abb. 2.7.

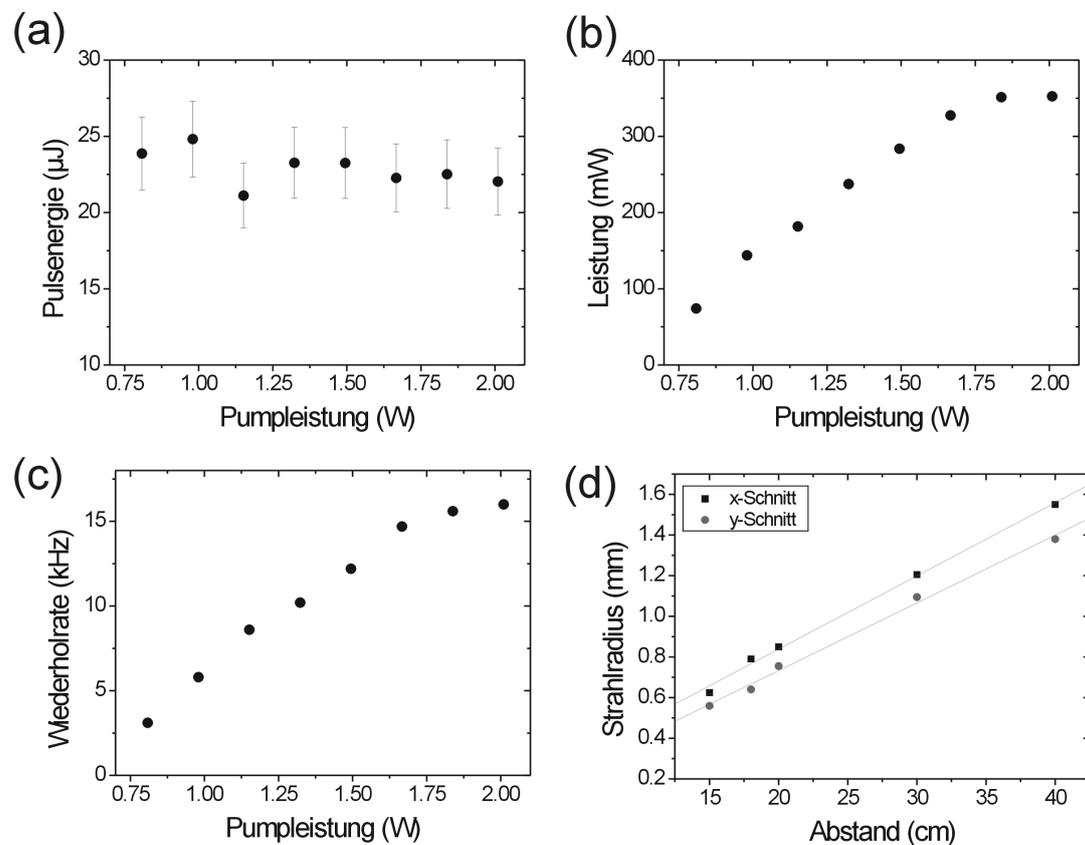


Abbildung 2.7: Abhängigkeit der (a) Pulsenergie, (b) Ausgangsleistung und (c) Wiederholrate von der Leistung der Pumpdiode. (d) Strahldivergenz in zwei senkrecht zueinander stehenden Achsen.

In Abb. 2.7 sind die Abhängigkeiten der Pulsenergie, Abb. 2.7(a), der Ausgangsleistung, Abb. 2.7(b) und der Wiederholrate, Abb. 2.7(c) des $\text{Cr}^{4+}:\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -Microchiplasers von der Ausgangsleistung der Pumpdiode dargestellt. Zur Bestimmung der Strahlqualität wurde die Strahldivergenz als Funktion des Abstandes vom

Laserkristall in zwei Achsen vermessen, Abb. 2.7(d).

Die Effizienz des Microchiplasers ist stark von der Justage der Gradientenindexlinse im Bezug auf den Kristall abhängig und beträgt etwa $\eta \approx 20\%$ bei einer Pumpleistung $P_P = 1,8\text{ W}$. Unterhalb eines Pumpdiodenstromes $I \approx 1,3\text{ A}$ kommt kein stabiler gepulster Laserbetrieb zustande. Die Pulsenergie $E_p \approx (22 \pm 2,5)\ \mu\text{J}$ ist nahezu unabhängig von der eingesetzten Pumpleistung. Dies resultiert aus der Einschnürung des Modenvolumens als Folge der sich im Kristall ausbildenden thermischen Linse. Wiederholrate und Leistung sind näherungsweise linear von der Pumpleistung abhängig. Die Pumpwellenlänge ist bei einem Diodenstrom von $I = 2,2\text{ A}$ optimal an das Absorptionsspektrum des Nd:YAG-Kristalls angepasst. Bei niedrigeren Strömen entsteht daher eine Überhöhung, bei höheren Strömen eine negative Abweichung vom linearen Verlauf aufgrund der bei diesen Betriebsparametern schlechter an das Absorptionsspektrum des Kristalls angepassten Pumpwellenlänge $\lambda_P(T)$.

Das Strahlprofil ist aufgrund des nicht rotationssymmetrischen Pumpstrahls leicht elliptisch. Die Strahlqualität ergibt sich aus der Messung mit der größeren Divergenz $\theta_L = 0,07$ und des Strahltaillendurchmessers $d_{0,L} = 55\ \mu\text{m}$ zu $M^2 = 1,1$.

Die Pulsdauer t_p der vom Microchiplaser emittierten Pulse ist unabhängig vom eingesetzten Pumpstrom und beträgt $t_p = (1,1 \pm 0,1)\text{ ns}$, vergl. Abb. 2.8 (a).

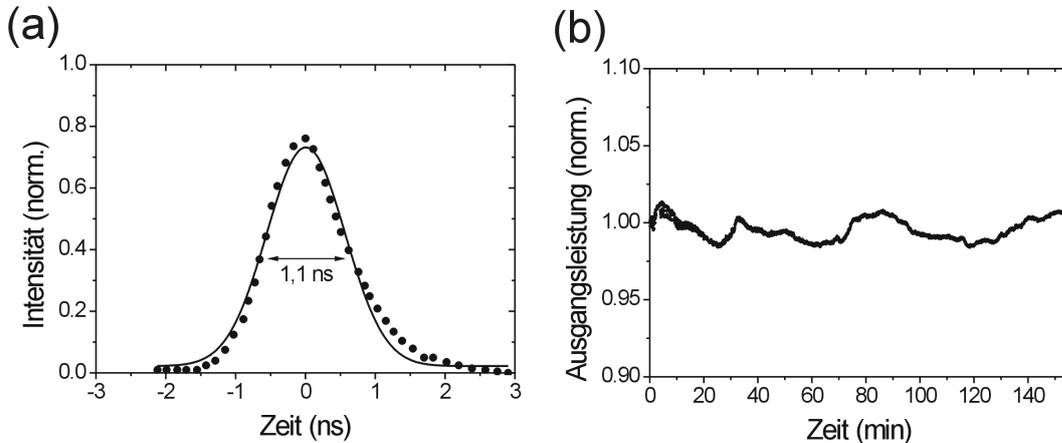


Abbildung 2.8: (a) Pulsdauer und (b) Ausgangsleistung als Funktion der Zeit des kontinuierlich gepumpten Microchiplasers.

Es ergibt sich eine Pulsspitzenleistung $P_{max.} = 20\text{ kW}$, die oberhalb einer Schwelle weitgehend unabhängig von der eingesetzten Pumpleistung ist. Die Wellenlänge der Laseremission beträgt $\lambda_L = 1064,239\text{ nm}$, vermessen mit einem Wavemeter der Fa. *Burleigh* (Typ: *WA 4550*) mit einem Auflösungsvermögen $\Delta\lambda_{Wavemeter} = 0,3\text{ pm}$. Entscheidend für den Einsatz eines Lasers in einer praktischen Anwendung ist seine

Langzeitstabilität. In Abb. 2.8 (b) ist die Ausgangsleistung des Microchiplasers über einen Zeitraum von 150 Minuten aufgetragen. Die Normierung der Leistung erfolgt auf den Anfangswert. Die Schwankungsbreite der Ausgangsleistung ist $\Delta P_{av} < 3 \%$.

Die für den stabilen Betrieb verwendeten Parameter sind: $T_L = 26^\circ\text{C}$, $T_K = 25^\circ\text{C}$, $I_P = 2,2 \text{ A}$ (entsprechend einer Pumpleistung von $P_P = 1,8 \text{ W}$). Mit diesen Einstellungen werden die Daten des kontinuierlich gepumpten Microchiplaser bestimmt, sie sind in Tab. 2.1 zusammengestellt.

Größe	Wert
E_p	22 μJ
$f_{rep.}$	15 kHz
t_p	1,1 ns
P_p	20 kW
P_{av}	330 mW
λ	1064,239 nm

Tabelle 2.1: Technische Daten des kontinuierlich gepumpten Microchiplasers.

Der kontinuierlich gepumpte Microchiplaser wird als Seedlaser für das in Abschnitt 3.3 beschriebene MOFA-System eingesetzt und in die im Kapitel 5 vorgestellte LIBS-Minensuchnadel integriert.

2.3 Gepulst gepumpter Microchiplaser

Eine Möglichkeit, die Pulsenergie eines Microchiplasers zu erhöhen, ohne einen externen optischen Verstärker zu verwenden, ist der Einsatz gepulster Pumplichtquellen [28]. Im Folgenden wird untersucht, ob sich durch Kombination einer gepulsten Pumpdiode mit einem Microchipkristall eine für die LIBS geeignete Strahlquelle aufbauen lässt.

Der $\text{Cr}^{4+}\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -Laserkristall kann durch Pumpen mit hoher cw-Leistung und der damit verbundenen thermischen Belastung zerstört werden. Bei Erreichen einer durch Wärmeleitfähigkeit des Lasermaterials, Geometrie und der thermokonduktiven Kopplung an die Wärmesenke vorgegebenen Schwelle, ist die ausreichende Wärmeabführung nicht mehr gegeben, die Temperatur des Kristalls erhöht sich und er wird schließlich zerstört. Durch Erhöhung der Pumpleistung $P_{av,P}$ wird, wie in Abschnitt 2.2 gezeigt, im Wesentlichen eine Erhöhung der Wiederholrate $f_{rep.}$ und

der Durchschnittsleistung $P_{av,L}$, nicht aber der Pulsenergie des $E_{p,L}$ Microchiplasers erreicht (vergl. Abb. 2.7).

Um eine größere Pulsenergie zu erzielen, ist es nötig, ein möglichst großes Volumen des Kristalls mit ausreichender, die Laserschwelle übersteigender Leistung zu pumpen. Dazu ist eine hohe Pumpulsspitzenleistung bei gleichzeitig geringer cw-Leistung erforderlich. Eine Lösung dieses Problems ist durch den Einsatz gepulster Diodenlaser als Pumpquelle gegeben. Um dies im Detail zu untersuchen wurde ein gepulster, fasergekoppelter Diodenlaser der Fa. *Alphalas GmbH* mit einer Pulsdauer $t_{p,P} = 320 \mu s$ als Pumplichtquelle für den im Abschnitt 2.2 beschriebenen Microchiplaserkristall der Fa. *Crystal GmbH* verwendet. Ein Foto des Versuchsaufbaus ist in Abb. 2.9 dargestellt.

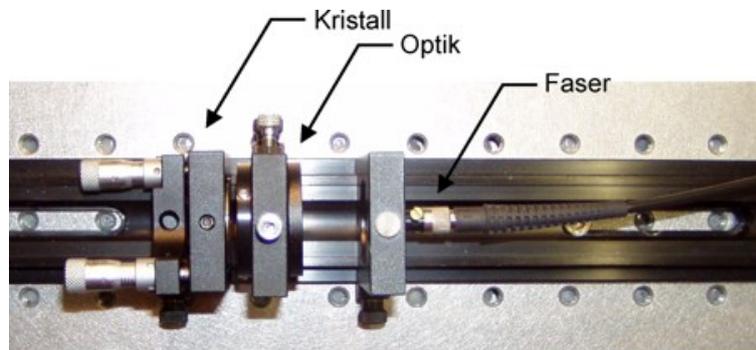


Abbildung 2.9: Versuchsaufbau eines gepulst gepumpten Microchiplasers. Die Zuführung des Pumplichtes erfolgt über eine optische Faser mit dem Kerndurchmesser $d_{core} = 400 \mu m$.

Als Wärmesenke wird ein Messingblock verwendet, der durch mechanischen Druck über eine Verbindungsschicht aus Iridiumfolie mit dem Kristall in Verbindung steht. Der Durchmesser der Pumpfaser beträgt $d_{core} = 400 \mu m$, die Numerische Apertur $NA = 0,22$. Durch eine Strom- und Temperaturregelung kann die Wellenlänge der Pumpdiode dem Absorptionsprofil des Microchipkristalls angepasst werden. Das zeitliche Verhalten, sowie das emittierte Spektrum der gepulsten Pumpdiode sind in Abb. 2.10 dargestellt. In Tab. 2.2 sind die technischen Daten der gepulsten Pumpdiode zusammengefasst.

Aus dem zeitlichen Abstand zweier Pulse $\Delta t = 5 \text{ ms}$, dargestellt in Abb. 2.10 (a), resultiert die Wiederholrate der Pumpdiode und somit auch die Wiederholrate des gepulst gepumpten Microchiplasers $f_{rep.,P} = f_{rep.,L} = 200 \text{ Hz}$. Eine Variation der Wiederholrate zwischen $f_{rep.,P} = 50 \text{ Hz}$ und $f_{rep.,P} = 225 \text{ Hz}$ ist durch die Treiber-elektronik der gepulsten Pumpdiode möglich.

Größe	Wert
Pulsenergie $E_{p,P}$	9,5 mJ
Wiederholrate $f_{rep.}$	200 Hz
Leistung $P_{av,P}$	1,9 W
Pulsdauer $t_{p,P}$	320 μ s
Pulsspitzenleistung $P_{p,P}$	\approx 30 W
Wellenlänge λ_0	804,6 nm
Spektrale Breite $\Delta\lambda$	4 nm

Tabelle 2.2: Daten der gepulsten Pumpdiode der Fa. Alphalas.

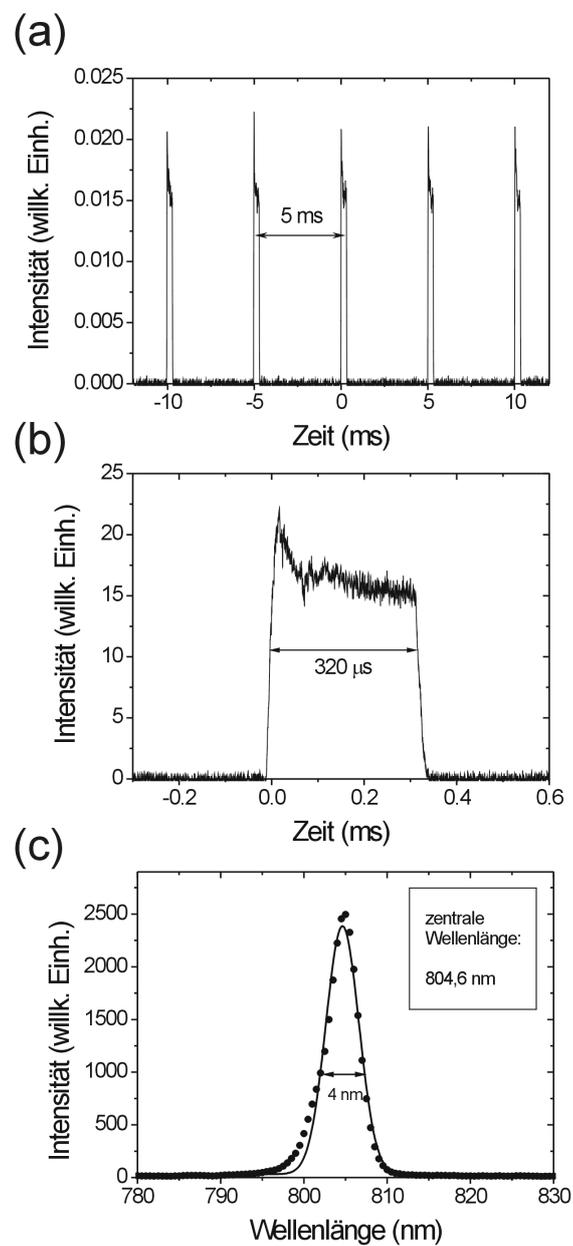


Abbildung 2.10: Charakterisierung der gepulsten Pumpdiode. (a) Zeitlicher Abstand zwischen den Pulsen, (b) Pulsdauer und (c) spektrale Breite.

Wie in Abb. 2.10 (b) ersichtlich, ist der Puls näherungsweise rechteckförmig. Die Pulsdauer beträgt $t_{p,P} = 320 \mu\text{s}$.

Die Emission der gepulsten Pumpdiode hat eine spektrale Breite $\Delta\lambda_P = 4 \text{ nm}$, bei einer zentralen Wellenlänge von $\lambda_P = 804,6 \text{ nm}$, vergl. Abb. 2.10 (c).

Es wurden verschiedene Möglichkeiten der Fokussierung der Pumpstrahlung in den Laserkristall getestet. Als am effizientesten stellte sich eine 2f-Abbildung der Faserendfläche in den Kristall mit einer AR-beschichteten Bikonvexlinse der Fa. *Owis* [29] heraus. Die Brennweite beträgt $f = 15 \text{ mm}$. Für den Abstand zwischen Linse und Faser l_1 und den Abstand zwischen Linse und Microchipkristallmitte l_2 gilt:

$$2f = l_1 = l_2 = 30 \text{ mm.} \quad (2.42)$$

Die mit diesem Aufbau erreichte Pulsenergie $E_{p,L}$ in Abhängigkeit von der Wiederholrate, sowie die Vermessung der Pulsdauer $t_{p,L}$ sind in Abb. 2.11 dargestellt. Die Pulsdauer wurde mit einer schnellen Photodiode (Flankenanstiegszeit = 70 ps) der Fa. *Alphas GmbH* vermessen.

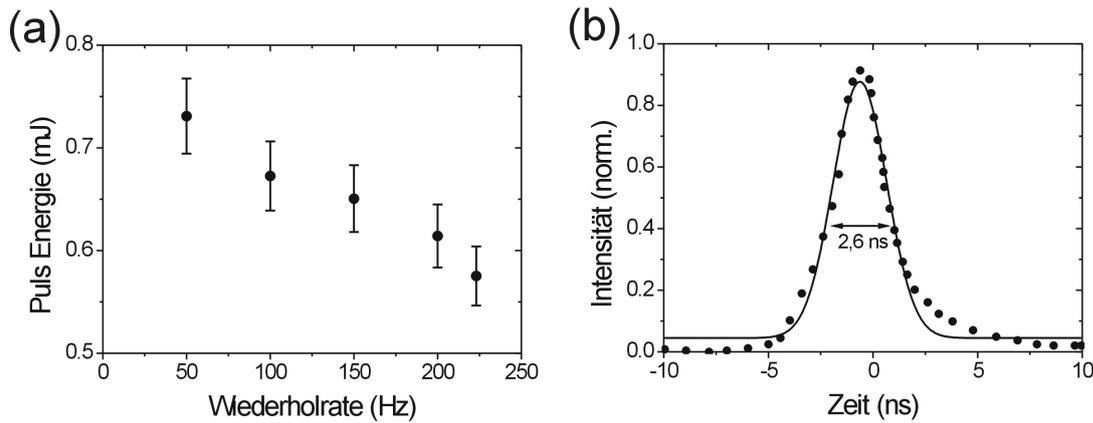


Abbildung 2.11: Charakterisierung des gepulst gepumpten Microchiplasers: (a) Pulsenergie in Abhängigkeit von der Wiederholrate, (b) Pulsdauer.

Es werden Pulse mit einer maximalen Pulsenergie von $E_p = 720 \mu\text{J}$ bei einer Pulsdauer $t_p = 2,6 \text{ ns}$ werden erzeugt. Dies entspricht einer Pulsspitzenleistung $P_p = 277 \text{ kW}$.

Fokussiert auf einen Spotdurchmesser $d_{spot} = 25 \mu\text{m}$ lässt sich eine Intensität $I = 56 \frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$ generieren. Diese Intensität reicht aus, um auf Metallproben ein starkes Plasma zu erzeugen. Für die Anregung von Plasmen auf anderen Materialien, etwa Kunststoffproben, ist die Intensität zu gering.

Bei einer Wiederholrate $f_{rep.} = 200 \text{ Hz}$ lässt sich eine Pulsenergie $E_p = 0,6 \text{ mJ}$

erzeugen. Dies entspricht einer gemittelten Leistung von:

$$\begin{aligned} P_{av,L} &= f_{rep} \cdot E_p \\ &= 120 \text{ mW}. \end{aligned}$$

Die Effizienz:

$$\eta = \frac{P_{av,P}}{P_{av,L}} \quad (2.43)$$

des Aufbaus ist mit $\eta < 7 \%$ sehr gering.

In Tab. 2.3 sind die mit dem gepulst gepumpten $\text{Cr}^{4+}\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -Microchiplaser erreichten Leistungsdaten noch einmal zusammengestellt.

Größe	Wert
Pulsenergie E_p	0,6 mJ
Wiederholrate f_{rep}	200 Hz
Leistung P_{av}	120 mW
Pulsdauer t_p	2,6 ns
Pulsspitzenleistung P_p	230 kW
Wellenlänge λ_0	1064,2 nm

Tabelle 2.3: Daten der gepulsten Pumpdiode.

Die geringe Effizienz sowie die relativ langen Pulse (verglichen mit dem kontinuierlich gepumpten Betrieb) sind auf den verwendeten Microchipkristall zurückzuführen. Dieser ist nicht für den gepulst gepumpten Betrieb angepasst. Wird ein kürzerer Microchipkristall mit einem größeren Durchmesser verwendet, lassen sich mit dem beschriebenen Verfahren des gepulsten Pumpens Pulsenergien im Bereich mehrerer Millijoule bei einer Pulsdauer $t_p \approx 1 \text{ ns}$ erreichen [30]. Dies entspricht einer Pulsspitzenleistung $P_{max.} > 1 \text{ MW}$. Die Verkürzung des Kristalls bewirkt eine Verkürzung der Pulsdauer (vergl. Gl. 2.28), die Vergrößerung des Durchmessers ein größeres Laservolumen und daher höhere Pulsenergien.

Die Pulsenergie des vorgestellten gepulst gepumpten Microchiplasers ist ausreichend, um auf verschiedenen Materialien ein Plasma zu erzeugen. Das so generierte Plasma lässt sich für die Analytik der Zusammensetzung einer Probe mittels LIBS nutzen. Verschiedenen Arbeitsgruppen beschäftigen sich mit dem Einsatz von Microchiplasern für die LIBS [31, 32].

Ein großer Nachteil der Erzeugung hoher Pulsenergien in Microchiplasern durch Verwendung des gepulsten Pumpens ist die Begrenzung der Wiederholrate auf einige

hundert Hz. Für viele Anwendungen, so z.B. für die zeitaufgelöste LIBS (siehe Abschnitt 4.4) oder die Lasermaterialbearbeitung, bei der die Masse des ablatierten Materials linear mit der Anzahl der eingestrahnten Pulse zusammenhängt (vergl. Abschnitt 4.3.5), ist eine Kombination aus hoher Pulsenergie und hoher Wiederholrate erforderlich.

Um diese Forderungen zu erfüllen, wird im Kapitel 3 ein MOFA-Konzept vorgestellt, welches die hohe Wiederholrate und die kurzen Pulsdauern eines kontinuierlich gepumpten Microchiplaser mit hohen Pulsenergien ($E_p > 0,8$ mJ) kombiniert.

3 Master-Oszillator Fiber-Amplifier (MOFA)

Optische Fasern werden als vielseitig einsetzbare Lichtwellenleiter verwendet. Werden Glasfasern aus einer zuvor dotierten Form gezogen, so lassen sich aktive Fasern herstellen. Durch Einkopplung von Pumpstrahlung in die dotierte Faser lässt sich eine Besetzungsinversion erzeugen. Die Dotierung erfolgt in den meisten Fällen mit Ionen der Lanthanoiden. Aktive Fasern, dotiert mit Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm) und Ytterbium (Yb), wurden bereits erfolgreich eingesetzt [33].

Entsprechend ihres jeweiligen Absorptions- und Emissionsprofils ergeben sich unterschiedliche Absorptions- und Emissionseigenschaften. Die Emissionsbereiche der mit unterschiedlichen Seltenen Erden dotierten aktiven Fasern sind in Abb. 3.1 dargestellt.

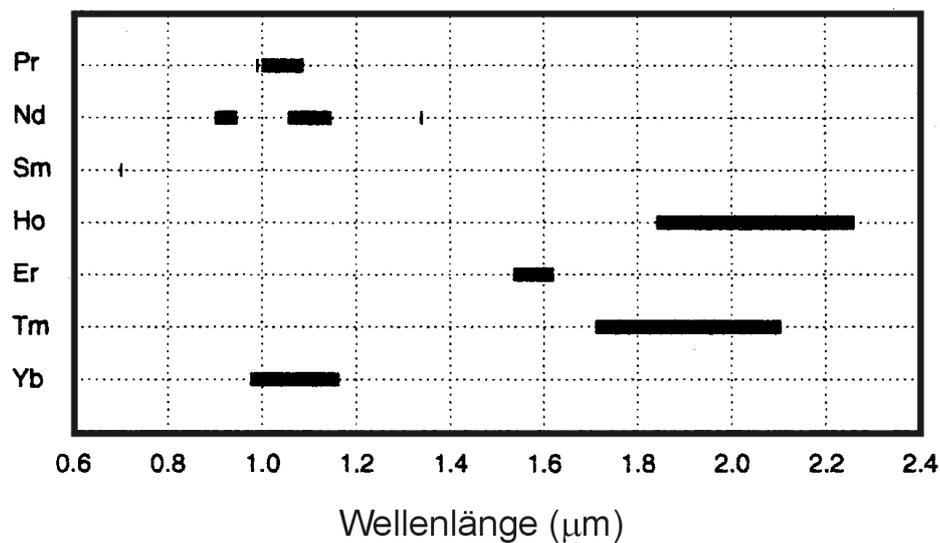


Abbildung 3.1: Arbeitsbereiche der mit Lanthanoiden dotierten aktiven Fasern [33].

Durch Aufbau eines Resonators, z.B. durch Bragggitter an den Faserenden, lässt sich ein Faserlaser realisieren.

Eine weitere Anwendung aktiver Fasern sind optische Verstärker. Durchlaufen Laserpulse eines Seedlaser eine gepumpte aktive Faser, werden diese optisch verstärkt. Das Konzept der Kombination aus Seedlaser und Faserverstärker wird als *Master-*

Oscillator Fiber-Amplifier (MOFA) bezeichnet [34].

Zunächst wurden kommerziell hauptsächlich auf Erbium-dotierten Fasern basierende Faserverstärkersysteme im Bereich um $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$ mit relativ geringen Leistungen für die Telekommunikation verwendet [33]. Mit der Verfügbarkeit geeigneter Herstellungsmethoden werden Faserverstärker und -laser vermehrt für den Bereich hoher Pulsenergien verwendet. Eine Übersicht über die aktuellen Entwicklungen ist in den Übersichtsartikeln [35, 36] zu finden.

Besonders im Bereich der Yb-dotierten Faserverstärker ist derzeit eine rasante Entwicklung hin zu höheren Pulsenergien zu beobachten [4, 34]. Yb-MOFA-Systeme im Nanosekundenbereich unter Verwendung verschiedener Seedlaser, werden unter anderem von der Gruppe um Prof. Tünnermann in Jena [37, 38, 39], von der Arbeitsgruppe um Prof. Teodoro in Southampton [40, 41], sowie in den letzten Jahren auch von einigen chinesischen Arbeitsgruppen [42, 43, 44] untersucht.

Für die Lasermaterialbearbeitung sind Faserlaser mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich interessant [45, 46]. Die Weiterentwicklung der Fasertechnologie wird in näherer Zukunft weitere Leistungssteigerungen bewirken. Photonische Fasern [47] erlauben durch Führung des Lichts in periodischen Strukturen besonders kleine nichtlineare Koeffizienten. Daraus resultieren hohe Zerstörschwellen und niedrige Verluste durch nichtlineare Prozesse. Es werden somit hohe Leistungsdichten möglich [48, 49].

Die Ein- und Auskopplung von Seed- und Pumplicht kann in unterschiedlichsten Konfigurationen erfolgen. Es sind fasergekoppelte und Freistrahleinkopplungen, sowie gegenläufige und einseitige Konzepte realisiert worden [33]. Durch Wahl eines sehr einfachen Aufbaus, bei dem zunächst Seed- und Pumpstrahlung überlagert und anschließend in ein Ende der aktiven Faser eingekoppelt werden, lassen sich besonders kompakte MOFA-Systeme aufbauen. Bei hohen Pulsspitzenleistungen ist die Einkopplung von Laserpulsen in optische Fasern mit geringem Kerndurchmesser problematisch. An das Auskoppelfaserende des MOFA-Systems kann eine passive Faser gespleißt werden, welche die Pulse dann direkt zur Anwendung leitet. Ein derartiges MOFA-Design wird in den in Abschnitt 3.3 und 3.4 beschriebenen Systemen angewandt.

3.1 Grundlagen

Im Folgenden sind einige für das Verständnis von MOFA-Systemen wichtige Grundlagen zu optischen Fasern und insbesondere zu aktiven optischen Fasern zusammengestellt.

3.1.1 Lichtleitung in optischen Fasern

Reflexion an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien Erreicht ein Lichtstrahl unter dem Winkel θ_e eine Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlich optisch dichten Medien, so wird im Allgemeinen ein Teil an der Grenzfläche reflektiert, während ein anderer Teil in das andere Medium eindringen kann. Während für den reflektierten Anteil das Reflexionsgesetz:

$$\theta_e = \theta_r, \quad (3.1)$$

mit dem Einfallswinkel θ_e und dem Winkel des reflektierten Strahles θ_r gilt, wird der transmittierte Strahl entsprechend dem Snelliusschen Brechungsgesetz gebrochen [50]:

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t, \quad (3.2)$$

wobei θ_t der Austrittswinkel ist.

Verläuft der Strahl vom optisch dichteren Medium in das optisch dünnere, so wird der transmittierte Strahl vom Lot weggebrochen. Bei einem Austrittswinkel von

$$\theta_t \geq 90^\circ, \quad \sin \theta_t = 1 \quad (3.3)$$

ist kein Eindringen in das optisch dünnere Medium mehr möglich, es tritt *Totalreflexion* auf. Für den Einfallswinkel gilt in diesem Fall:

$$\theta_e \geq \arcsin \left(\frac{n_2}{n_1} \right). \quad (3.4)$$

Der Effekt der Totalreflexion wird verwendet, um Licht innerhalb optischer Fasern zu leiten, indem ein Kern mit dem Brechungsindex n_1 mit einem *Cladding* mit dem Brechungsindex n_2 , $n_2 < n_1$, umgeben wird. Neben diesen *Stufenindexfasern* gibt es Fasern mit kontinuierlich variierenden Brechungsindex, den so genannten *Gradientenindexfasern*, diese werden im Folgenden nicht weiter betrachtet, da keine aktiven Gradientenindexfasern verfügbar sind.

Aus der Bedingung für die Totalreflexion (Gl. 3.4) und der geometrischen Betrachtung der Lichtausbreitung innerhalb der Faser (Abb. 3.2) ergibt sich eine Beziehung für den Akzeptanzwinkel θ_c der Faser.

$$\theta_c = \arcsin \left(\sqrt{n_1^2 - n_2^2} \right). \quad (3.5)$$

Der Akzeptanzwinkel gibt an, bis zu welchem Einkoppelwinkel $\theta_i < \theta_c$, bezogen auf die Faserachse, ein Strahl in die Faser eingekoppelt werden kann. Häufig wird statt des Akzeptanzwinkels die Numerische Apertur NA einer Faser angegeben:

$$NA = \sin \theta_c = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}. \quad (3.6)$$

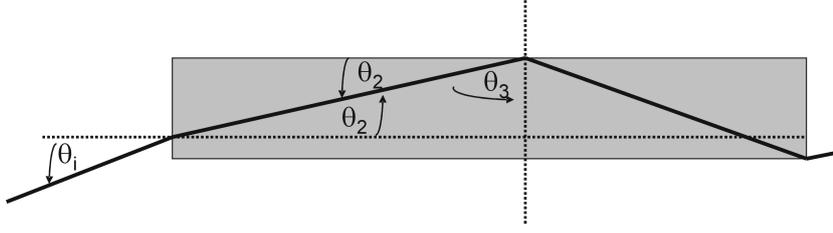


Abbildung 3.2: Lichtleitung in einer Stufenindexfaser

Moden in einer optischen Faser Die in einer Faser mit dem Kerndurchmesser a , der Brechzahl des Kernes n_1 und der Brechzahl des Claddings n_2 ausbreitungsfähigen Moden ergeben sich als Lösungen der Helmholtzgleichung [19, 51]:

$$\nabla^2 U + n^2 k_0^2 U = 0, \quad (3.7)$$

mit der Wellenzahl, $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ und der Brechzahl, $n = n_1$ für $r \leq a$, $n = n_2$ für $r > a$

Unter Berücksichtigung der Geometrie werden Zylinderkoordinaten verwendet. Die z -Achse ist durch die Faserachse gegeben, der Radius r steht senkrecht dazu:

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} U + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} U + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} U + \frac{\partial^2}{\partial z^2} U + n^2 k_0^2 U = 0 \quad (3.8)$$

Die komplexe Amplitude $U(r, \phi, z)$ enthält die Komponenten des elektrischen und magnetischen Feldes. Als Lösungsansatz für die sich entlang der z -Achse ausbreitenden Wellen mit der Ausbreitungskonstanten β wird folgender Lösungsansatz im Hinblick auf die Rotationssymmetrie gewählt:

$$U(r, \phi, z) = u(r) e^{-il\phi} e^{-i\beta z}, \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.9)$$

Einsetzen dieses Ansatzes in die Helmholtzgleichung in Zylinderkoordinaten (Gl. 3.8) liefert die folgende Differentialgleichung (DGL):

$$\frac{d^2}{dr^2} u(r) + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} u(r) + \left[n^2 k_0^2 - \beta^2 - \frac{l^2}{r^2} \right] u(r) = 0. \quad (3.10)$$

Die folgenden Abkürzungen werden zur Vereinfachung eingeführt:

$$k_T^2 = n_1^2 k_0^2 - \beta^2, \quad (3.11)$$

$$\gamma^2 = \beta^2 - n_2^2 k_0^2. \quad (3.12)$$

Für geführte Wellen muss für die Ausbreitungskonstante gelten:

$$n_2 k_0 < \beta < n_1 k_0. \quad (3.13)$$

Aus dieser Bedingung und den Gl. 3.11 und Gl. 3.12 folgt, dass k_T^2 und γ^2 positiv und k_T und γ real sind. Es wird jeweils eine DGL für den Bereich innerhalb des Faserkerns und im Cladding formuliert:

$$\frac{d^2}{dr^2}u(r) + \frac{1}{r} \frac{d}{dr}u(r) + \left[k_T^2 - \frac{l^2}{r^2} \right] u(r) = 0, \quad r < a, \quad (3.14)$$

$$\frac{d^2}{dr^2}u(r) + \frac{1}{r} \frac{d}{dr}u(r) - \left[\gamma^2 + \frac{l^2}{r^2} \right] u(r) = 0, \quad r > a. \quad (3.15)$$

Die Lösungen für $u(r)$ sind Besselfunktionen. Die Lösungen im Cladding (Besselfunktionen 2. Art) haben exponentiell abklingenden Charakter [52]. Dieses Feld wird als *evaneszentes Feld* bezeichnet und kann, wenn das Cladding der Faser durch ein absorbierendes Medium ersetzt wird, für die *Evaneszenzfeldspektroskopie* genutzt werden [53, 54]. Im ungestörten Fall wird im zeitlichen Mittel keine Energie durch das evaneszente Feld senkrecht zur Faserachse transportiert.

Im Bereich des Faserkerns bilden sich propagierende Moden aus. Sie haben die Form von Besselfunktionen 1. Art mit der ganzzahlig-positiven Ordnung l :

$$J_l(x) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos \left[x - \left(l + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2} \right], \quad x \gg 1. \quad (3.16)$$

Durch Einführung des Strukturparameters:

$$V = 2\pi \frac{a}{\lambda_0} NA, \quad (3.17)$$

kann die Anzahl N_M der in einer Faser ausbreitungsfähigen Moden abgeschätzt werden [19]:

$$N_M \approx \frac{4}{\pi^2} V^2. \quad (3.18)$$

Als Bedingung für die Ausbreitung nur der gaußförmigen Grundmode (Singlemode-Faser) gilt [50]:

$$V < 2,405. \quad (3.19)$$

Eine Singlemode-Faser muss daher entweder einen geringen Kerndurchmesser haben, oder aber eine geringe Brechzahldifferenz zwischen Kern und Cladding aufweisen.

Einkopplung in optische Fasern Um einen Laserstrahl vollständig in eine optische Faser einkoppeln zu können, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein:

1. Der Divergenzwinkel des Strahls θ_L muss kleiner als der Akzeptanzwinkel der Faser $\theta_c = \sin^{-1} NA$ sein:

$$\theta_L < \theta_c. \quad (3.20)$$

2. Der Strahldurchmesser d_L am Ort der Einkopplung muss kleiner als der Faserkerndurchmesser d_{core} sein:

$$d_L < d_{core}. \quad (3.21)$$

Durchläuft ein Lichtstrahl ein optisches System bestehend aus verschiedenen Linsen, so ändern sich im Allgemeinen der Strahldurchmesser und der Divergenzwinkel. Unter idealisierten Bedingungen bleibt das Strahlparameterprodukt $\theta_L d_L$ (vergl. Abschnitt 2.1.3) erhalten. Dies gilt sowohl in der Näherung der Strahlenoptik, bei der die Winkel der begrenzenden Strahlen betrachtet werden, als auch der Gaußoptik [19].

Der Strahl eines Lasers mit einem gegebenen Strahlparameterprodukt $s_L = \theta_L d_L$ kann nur dann in eine optische Faser eingekoppelt werden, wenn gilt:

$$\theta_L d_L \leq \theta_c d_{core}. \quad (3.22)$$

Gl. 3.22 ist unabhängig vom zur Einkopplung verwendeten Linsensystem. In der Praxis wird bei der Einkopplung von hohen Leistungen in optische Fasern versucht, den Strahldurchmesser dem Faserdurchmesser anzupassen ($d_L \approx d_{core}$), um eine Zerstörung der Faser durch zu hohe Intensitäten zu vermeiden.

3.1.2 Aktive optische Fasern

Aktive optische Fasern verhalten sich aufgrund ihrer Materialeigenschaften nicht-linear. Mit Lanthanoiden dotierte Fasern lassen sich zur Verstärkung von Laserstrahlung nutzen. Der erste Faserverstärker wurde bereits 1964 durch *Koester* erwähnt [55], aber erst die Verfügbarkeit geeigneter Pumplichtquellen in Form von Diodenlasern bewirkte den Durchbruch zur praktischen Anwendbarkeit in den 1990er Jahren [56]. Das große Oberfläche/Volumen-Verhältnis im Vergleich zu anderen Festkörperlasern ermöglicht hohe cw-Leistungen ohne die Notwendigkeit der aktiven Kühlung. Im gepulsten Betrieb können hohe Pulsenergien bei gleichzeitig hohen Wiederholraten realisiert werden. Es lassen sich mit diodengepumpten aktiven Fasern sowohl Faserlaser als auch Faserverstärker aufbauen [57]. Im Falle von Faserlasern werden die Enden der dotierten Faser mit Faserbraggittern versehen, die eine sehr schmalbandige Rückreflexion im Bereich der angestrebten Laserwellenlänge bieten. Der gepulste Betrieb von Faserlasern durch passive Güteschaltung und Modenkopplung ist möglich [58]. Aktive und passive Modenkopplung erlaubt die Erzeugung von Pulsen im Femtosekundenbereich. Die Pulsdauern der von passiv gütegeschalteten Faserlasern erzeugten Pulse liegen aufgrund des Einflusses der Resonatorlänge auf die Pulsdauer (Gl. 2.28) im Bereich einiger hundert Nanosekunden und länger.

Faserverstärker werden zur Nachverstärkung der Laserpulse von Seedlasern verwendet (MOFA-Konzept). Die Pulse des Seedlasers durchlaufen die gepumpte aktive Faser und werden durch stimulierte Emission verstärkt. Die guten Eigenschaften des Seedlasers, wie Schmalbandigkeit, hohe Wiederholrate und kurze Pulsdauer bleiben dabei erhalten.

Verstärkung Die Grundlagen der Verstärkung eines Strahlungsfeldes in aktiven optischen Fasern sind die in Abschnitt 2.1 beschriebene Besetzungsinversion und die stimulierte Emission. Die Simulation des Verhaltens von MOFA-Systemen ist aufgrund einer Vielzahl von nichtlinearen Effekten, teils bedingt durch die hohen Pulsspitzenintensitäten, teils durch Verunreinigungen im Fasermaterial, bisher nur unzureichend auf experimentelle Daten übertragbar. Einige interessante Arbeiten zur theoretischen Modellbildung sind mit [59, 60, 61] gegeben. Die Limitierung durch thermische Effekte ist in [62, 63, 64] untersucht worden.

Eine Näherungsformel für die Verstärkung in einem Faserverstärker unter Vernachlässigung von Verlust- und Sättigungsprozessen kann dennoch angegeben werden [65]:

$$g(L) \approx -\sigma_a n_d \eta_s L + \left[1 + \frac{\sigma_a}{\sigma_e} \right] \frac{\sigma_e \tau_2}{h \nu_P} \frac{P_{abs}}{A} \frac{F}{\eta_P} \xi, \quad (3.23)$$

mit den Größen:

n_d : Konzentration der Dotierung

σ_a : Wirkungsquerschnitt der Absorption

σ_e : Wirkungsquerschnitt der Emission

L : Faserlänge

τ_2 : Lebensdauer des oberen Laserniveaus

ν_P : Frequenz des Pumplichtes

P_{abs} : Absorbierte Pumpleistung

A : Faserfläche $A = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2$

F : Überlapp von Pump- und Seedmode

η_P : Überlapp von Pumpmode und dotierter Region

η_s : Überlapp von Seedmode und dotierter Region

ξ : Korrelationsterm, welcher die Pumplichtabsorption in angeregten Zuständen berücksichtigt. Bei großem Abstand zwischen Pump- und Seedwellenlänge (wie im Falle von Ytterbium) gilt $\xi \approx 1$.

Einige der Parameter dieser Gleichung, wie beispielsweise die Überlappsterme, sind unbekannt, eine exakte Berechnung der Verstärkung in einem realen MOFA-System ist daher meist nicht möglich. Die Gleichung kann durch qualitative Aussagen zum Verständnis und zur Optimierung von MOFA-Systemen herangezogen werden.

Verlustprozesse Innerhalb optischer Fasern treten Verluste auf, die eine Senkung der Ausgangsleistung oder eine Zerstörung der Faser zur Folge haben können. Ein- und Auskoppelverluste werden durch entsprechende Präparation der Faserendfacetten reduziert, vergl. Abschnitt 3.2. Innerhalb der Faser erfolgt Dämpfung durch Absorption und Streuung. Diese sind zum einen durch das verwendete Fasermaterial bedingt (intrinsische Verluste), zum anderen durch äußere Einflüsse (extrinsische Verluste) hervorgerufen. Eine Darstellung der Verlustmechanismen in optischen Fasern ist in [66] zu finden. Im Falle von Verstärkerfasern treten weitere, durch die Dotierung bedingte, Verlustprozesse auf [67]:

- **Amplified Spontaneous Emission (ASE).** ASE tritt in Folge von Photonen, die durch spontane Emission freigesetzt werden, und entlang ihres Weges durch die Faser durch stimulierte Emission verstärkt werden, auf. Die ASE entspricht in ihrer spektralen Breite dem Fluoreszenzspektrum der dotierten Faser. Rückreflexe der ASE an den Faserenden können zu Eigenlasertätigkeit, und durch Selbstgüteschaltung zur Zerstörung der Faser führen. Durch Politur der Faserendflächen unter einem Winkel, vorzugsweise in der Nähe des Brewsterwinkels, kann die Eigenlasertätigkeit vermieden werden, vergl. Abschnitt 3.2.
- **Stimulierte Brillouin-Streuung (SBS).** Durch inelastische Streuung des Strahlungsfeldes an akustischen Phononen im Fasermaterial wird Energie des Strahlungsfeldes in Wärme überführt. Dichteschwankungen im Medium bewirken eine Brechzahlvariation, somit kann es zur Wechselwirkung von akustischen und elektromagnetischen Wellen kommen. Bei der stimulierten Brillouin-Streuung wird eine elektromagnetische Welle, welche gegenläufig die Faser durchläuft, erzeugt. Dieser Effekt kann zur Zerstörung der Einkoppelseite der Faser führen.
- **Stimulierte Raman-Streuung (SRS).** Raman-Streuung ist ein inelastischer Streuprozess an Atomen und Molekülen des Mediums. Dabei wird der energetische Zustand des Atoms oder Moleküls erhöht oder abgesenkt. Die gestreute Strahlung weist eine höhere (Stokes-Prozess) oder niedrigere (Anti-Stokes-Prozess) Photonenenergie als die ursprüngliche auf. Die Stärke von Stokes- und Anti-Stokes-Prozess ist dabei von der Besetzung der Zustände im Medium abhängig. Durch Mehrfachstöße entsteht Raman-Streuung höherer Ordnung. Wie die Emission kann auch die Ramanstreuung stimuliert erfolgen (SRS) [68]. Dies führt zu Verlusten oder zur Zerstörung der Faser durch Raman-Lasertätigkeit. Der Effekt ist linear von der Länge der Verstärkerfaser abhängig, diese sollte daher möglichst kurz sein.
- **Reabsorption.** Im Falle einer Besetzung des unteren Laserniveaus kann eine Schwächung des Strahlungsfeldes durch Reabsorption erfolgen. Es werden

daher für aktive Fasern bevorzugt Lasermaterialien verwendet, bei denen eine schnelle Entleerung des unteren Laserniveaus stattfinden, z.B. Yb:Glas oder Er:Glas.

- **Auskopplung aus dem Seedkern.** Bei Fasern mit schwacher Führung der Seedstrahlung (LMA-Design) können durch Störstellen im Bereich der Kern/Cladding-Grenzfläche Verluste auftreten. Die Faserlänge ist daher auf die für die Verstärkung notwendige, d.h. effektiv gepumpte Länge zu begrenzen

Die stimulierten Prozesse sind stark nichtlinear, daher von der Intensität des Strahlungsfeldes innerhalb der Faser abhängig. Durch Verwendung von Fasern mit großem Modenfelddurchmesser lassen sie sich weitestgehend unterdrücken.

3.1.3 Yb:GLAS

Im Gegensatz zum Nd-Ion (vergl. Abschnitt 2.1.2) konnte sich das Yb-Ion zunächst nicht als Dotierung für Lasermedien durchsetzen. Das Pumpen von Yb-Lasern ist mit Blitzlampen aufgrund deren breiter Emissionsspektren nur äußerst ineffizient möglich. Erst mit der Verfügbarkeit geeigneter Halbleiterlaser ist ein effizientes Pumpen von Yb^{3+} möglich geworden [9].

Gläser als Wirts-Materialien lassen sich höher dotieren als andere Lasermaterialien und können mit größeren Abmessungen hergestellt werden. Die Wärmeleitfähigkeit ist jedoch geringer, als die vieler Wirtskristalle [18]. Bei optischen Fasern, welche aus einer Schmelze gezogen und nicht durch einen Wachstumsprozess hergestellt werden, spielt die Wärmeleitfähigkeit wegen des großen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses eine untergeordnete Rolle. Mit Ionen der Lanthanoiden dotiertes Glas, z.B. Silikatglas, ist daher für Fasern eine gute Wahl als Lasermedium [11].

Als Dotierung für aktive Glasfasern ist Ytterbium besonders geeignet. Yb-dotierte Fasern zeichnen sich durch ihre spektral breiten Absorptions- und Emissionsbereiche aus. Durch den spektral sehr breiten Übergang ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ können Yb-Fasern im Bereich zwischen 850 nm und 1070 nm effizient gepumpt werden. Meist werden Yb-Fasern bei $\lambda_P = 915$ und $\lambda_P = 940$ nm, wegen der Verfügbarkeit kostengünstiger Diodenlaser, und bei $\lambda_P = 980$ nm, aufgrund der hohen Absorption in diesem Bereich, gepumpt [44]. Auch ist Pumpen mit Festkörperlasern, wie Nd:YLF (1047 nm) und Nd:YAG (1064 nm) möglich [9, 33]. Das Energieniveauschema des Yb^{3+} -Ions ist besonders einfach, siehe Abb. 3.3 (a).

Der metastabile obere Zustand ${}^2F_{5/2}$, aufgespalten in drei Unterniveaus, ist etwa 10.000 cm^{-1} vom Grundzustand entfernt, die Lebensdauer beträgt je nach umge-

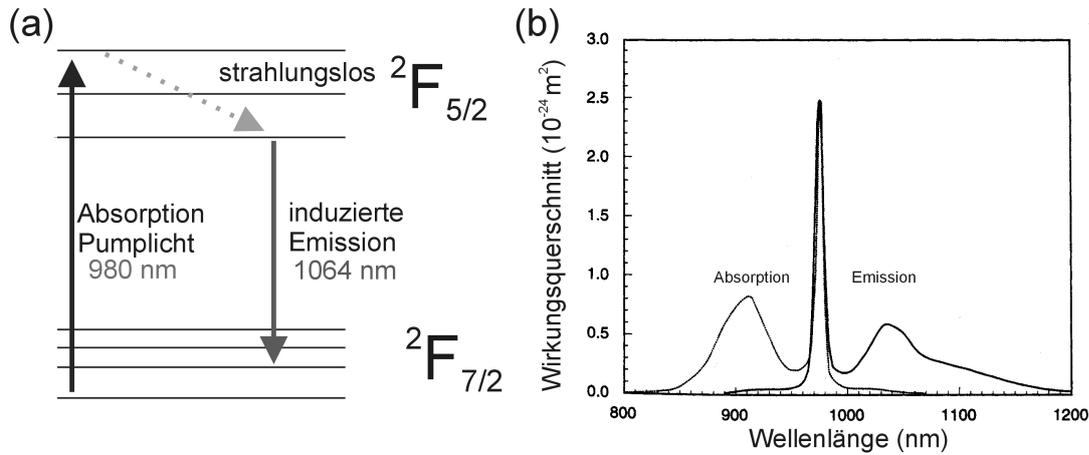


Abbildung 3.3: (a) Ausschnitt aus dem Termschema des Yb^{3+} -Ions. (b) Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitt von $\text{Yb}:\text{Glas}$ [9].

bender Matrix zwischen $\tau_2 = 700 \mu\text{s}$ und $\tau_2 = 1400 \mu\text{s}$. Weitere Übergänge befinden sich im UV-Bereich. Durch den energetischen Abstand zu den für die Lasertätigkeit verwendeten Übergängen sind Verluste durch Stoßanregung in diese Übergänge minimal. Dies erlaubt sehr hohe Dotierungs-Konzentrationen. Das Ytterbium kann als Drei-Niveau-System beschrieben werden [11].

Abb. 3.3 (b) zeigt den Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitt von Yb -Glass. Ein Maximum der Fluoreszenz liegt bei $\lambda_{F,0} = 1040 \text{ nm}$ [9]. Bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ist ein ausreichendes Fluoreszenz-Signal vorhanden, um Yb -dotierte Fasern zur Verstärkung von Pulsen eines $\text{Nd}:\text{YAG}$ -Seedlasers zu verwenden.

3.1.4 Faserdesign

Wird die aktive Faser als Singlemode-Faser ausgeführt, lässt sich beugungsbegrenzte Grundmodestrahlung generieren [18]. Gewöhnliche Singlemode-Fasern haben, verglichen mit Multimodefasern, einen sehr geringen Kerndurchmesser. Es können daher aufgrund der Zerstörschwelle und nichtlinearer Effekte nur geringe Pulsspitzenleistungen erzeugt werden. Die Einkopplung von Pumpstrahlung mit hohen Leistungen in Fasern mit geringem Kerndurchmesser gestaltet sich schwierig. Es wurden daher Konzepte entwickelt, um den Kerndurchmesser bei Beibehaltung der Singlemode-Wellenleitung zu vergrößern und eine verbesserte Pumplichteinkopplung zu ermöglichen.

Double-Clad (DC)-Fasern Durch Einsatz des Double-Clad-Designs, bei dem ein kleiner, dotierter Verstärkungskern mit einem größeren Pumpkern umgeben ist, wird eine gute Strahlqualität der verstärkten Laserstrahlung erreicht. Es können kostengünstige, leistungsfähige Multimode-Pumplichtquellen, die in ihren Strahlparametern nur dem wesentlich größeren Strahlparameterprodukt des Pumpkernes entsprechen, verwendet werden. Der Aufbau einer DC-Verstärkerfaser ist in Abb. 3.4 dargestellt.

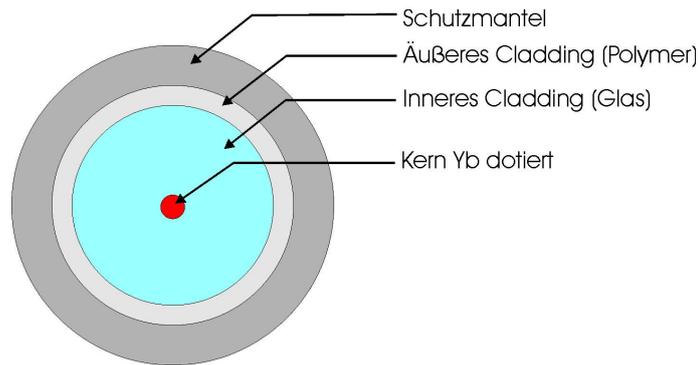


Abbildung 3.4: Doppel-Kern (DC)-Design einer Verstärkerfaser.

Der Verstärkernkern hat einen leicht höheren Brechungsindex als der des Pumpkernes, so dass die Pumpstrahlung in den Verstärkernkern eindringen kann und die Seedstrahlung im Seedkern schwach geführt wird. Durch ein nicht-konzentrisches Design oder andere Störungen, wie eine Achteckform des Pumpkernes, wird die Effizienz der Wechselwirkung erhöht [69]. In Abb. 3.5 ist das mit einem Beamprofiler aufgenommene Strahlprofil einer DC-Faser dargestellt.

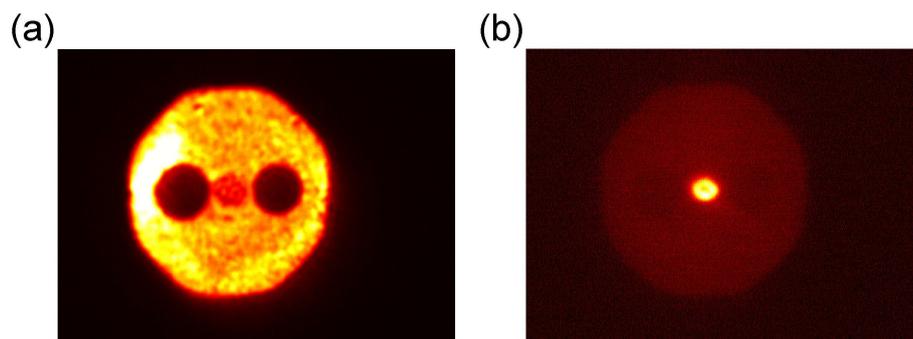


Abbildung 3.5: Strahlprofil am Ausgang einer polarisationserhaltenden DC-Verstärkerfaser. (a) Pumplicht, (b) Seedlicht.

Für die Beamprofileraufnahme in Abb. 3.5 (a) wurde ein Kurzpassfilter verwendet, der nur das Pumplicht passieren lässt; für Abb. 3.5 (b) ein Langpassfilter,

welcher nur die Strahlung des Seedlasers passieren lässt. Die Seedstrahlung wird überwiegend im kleineren, Yb-dotierten Kern geführt. Die beiden dunklen Punkte links und rechts des Seedkernes sind spannungsinduzierende Elemente. Diese dienen zur Polarisationserhaltung. Als Strahlquelle für LIBS-Systeme werden im Folgenden nicht-polarisationserhaltende Verstärkerfasern eingesetzt.

Large-Mode-Area (LMA)-Design Mit dem LMA-Design ist es möglich, Singlemode-Betrieb bei Fasern mit großem Kerndurchmesser zu realisieren. Der Strukturparameter V einer Stufenindexfaser ist gegeben durch Gl. 3.17. Ein Singlemode-Betrieb ist bei Erfüllung der Bedingung $V < 2,405$ möglich.

Durch Verwendung eines sehr kleinen Brechzahlunterschiedes, $NA \approx 0,07$, zwischen Verstärkungskern und umgebenden Pumpkern, lässt sich Singlemode-Betrieb bei relativ großen Kerndurchmessern von bis zu $d_{core} \approx 30 \mu\text{m}$ realisieren. Das Aufwickeln der LMA-Faser bewirkt ein Auskoppeln höherer Moden aus dem Seedkern. Dies erlaubt eine effektive Verstärkung nur der Grundmode. Das Singlemode-Verhalten im aufgewickelten Zustand wird in [70] diskutiert.

Drei-Schicht-Verstärkerfaser Durch eine weitere Schicht mit dem Brechungsindex n_v :

$$n_{seed} > n_v > n_{pump}, \quad (3.24)$$

zwischen Seed- und Pumpkern können noch größere Faserkerndurchmesser bei Singlemode-Betrieb realisiert werden. Der Aufbau dieser Fasern ist in Abb. 3.6 (b) vergleichend zum herkömmlichen DC-Design, Abb. 3.6 (a), dargestellt.

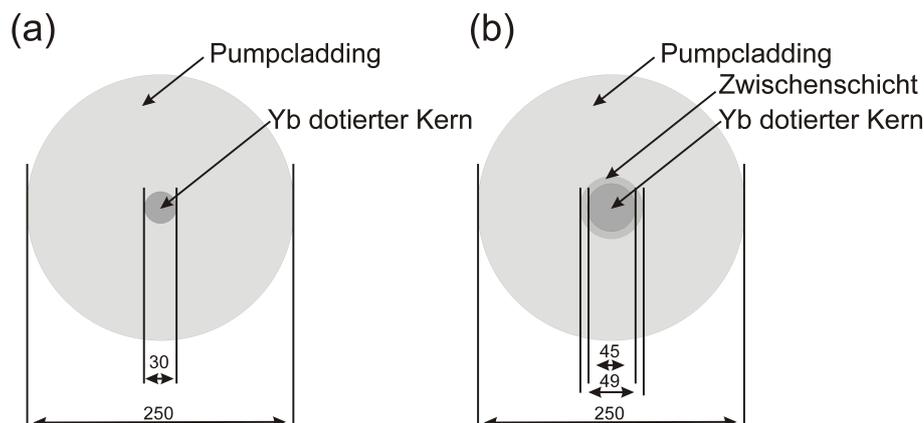


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau aktiver Fasern. (a) DC-Faser und (b) Drei-Schicht-Faser.

Aus diesen Gründen wurde für die MOFA-Systeme in dieser Arbeit LMA-DC-Verstärkerfasern verwendet. Für gepulst gepumpte Faserverstärker mit sehr hohen Pulsspitzenleistungen wurden Drei-Schicht-Fasern aufgrund ihres größeren Kerndurchmessers eingesetzt.

3.2 Faserpräparation

Grundvoraussetzung für den Einsatz optischer Fasern ist deren an die jeweilige Anwendung angepasste Präparation. Die Endflächen von Fasern können gebrochen oder poliert werden. Durch Anspleßen von Endkappen mit größerem Durchmesser lässt sich die Intensität auf der Faserendfacetten senken, es können höhere Pulsenergien in die Faser eingekoppelt werden. Mit Faserspleißtechnik können Fasern direkt miteinander verbunden werden.

Politur von Faserendfacetten Zum effektiven Einkoppeln von Laserlicht in eine optische Faser muss deren Endfläche entsprechend präpariert werden. Soll Strahlung geringer Intensität in eine Faser eingekoppelt werden und sind Einkoppelverluste in der Größenordnung einiger Prozent vertretbar, kann die Faser gebrochen werden. Bei der Ein- und Auskopplung hoher Intensitäten können bereits kleine Streuzentren zur Zerstörung der gesamten Endfacetten führen. Durch Politur der Faserendfläche kann eine sehr effiziente Einkopplung erreicht werden. In Abb. 3.7 sind die einzelnen Schritte der Politur dargestellt.

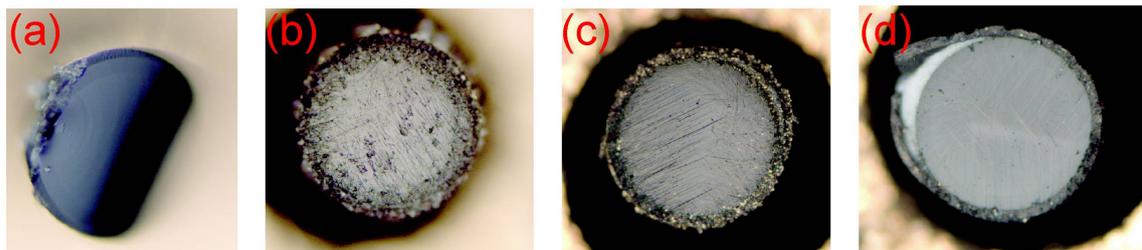


Abbildung 3.7: Politur einer optischen Faser. (a) Gebrochenes Faserende, (b) Faser nach Politur mit $5\ \mu\text{m}$ -Körnung, (c) $3\ \mu\text{m}$ -Körnung, (d) $0,3\ \mu\text{m}$ -Körnung.

Nach dem Abbrechen der Faser erfolgt zunächst eine grobe Politur auf Schleifpapier mit $30\ \mu\text{m}$ Körnung. Die Politur erfolgt in einem Polierhalter, in dem die Faser mittels Quetschgummi-Ringen fixiert wird. Nach Kontrolle unter dem Lichtmikroskop wird mit $5\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$ und $0,3\ \mu\text{m}$ Körnung poliert. Die Politur kann auch im SMA-Stecker oder unter einem Winkel erfolgen.

Anspießen von Endkappen Die Zerstörschwelle im Volumen liegt bei Glas um einige Größenordnungen über der Zerstörschwelle an der Grenzfläche [71]. Die Zerstörung einer Verstärkerfaser durch zu hohe Intensität erfolgt daher an den Faserendfacetten. Zur Ein- oder Auskopplung hoher Pulsspitzenleistungen muss daher die Fläche der Einkopplung erhöht werden.

Die Zerstörschwelle (maximale Fluenz $F_{th.}$) einer Glasoberfläche kann durch folgende, empirisch ermittelte, Näherungsformel abgeschätzt werden [9]:

$$F_{th.} \approx 22 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2 \text{ nm}^{0,4}} t_p^{0,4} \quad (3.25)$$

Die Pulsdauer wird in [ns] in Gl. 3.25 eingesetzt. Die Zerstörschwelle $F_{th.}$ hat die Einheit $[\frac{\text{J}}{\text{cm}^2}]$. Die Formel gilt für Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$ für Pulsdauern im Nanosekundenbereich [9].

Für einen Laserpuls mit der Pulsdauer t_p ist die Maximalintensität:

$$I_{th.} \approx \frac{F_{th.}}{t_p} \quad (3.26)$$

Für die Pulsdauer des cw-gepumpten Microchiplasers (Abschnitt 2.2) $t_p = 1,1 \text{ ns}$ ergibt sich: $I_{th.} \approx 25 \frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$.

In eine optische Faser mit den Kerndurchmesser $d_{core} = 30 \mu\text{m}$ kann bei dieser Pulsdauer eine maximale Pulsenergie von $E_{p,max} = 170 \mu\text{J}$ eingekoppelt werden.

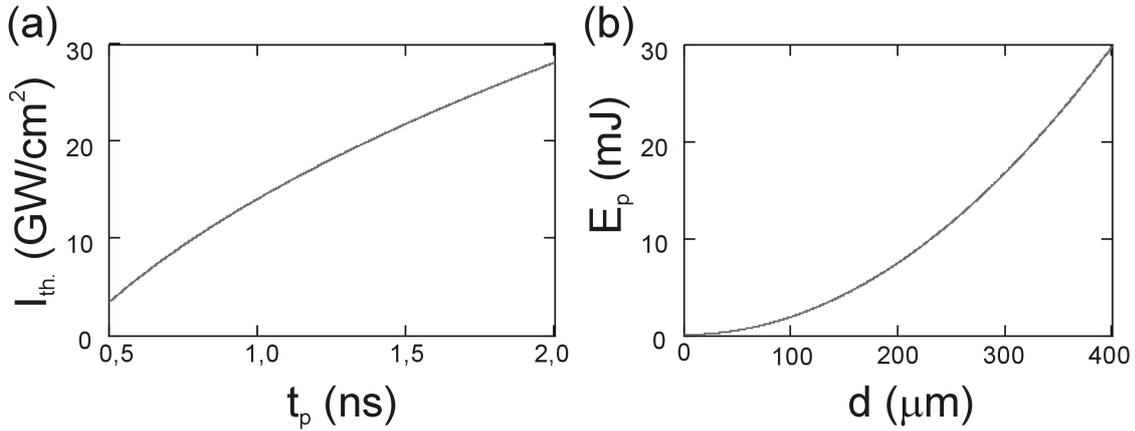


Abbildung 3.8: (a) Maximalintensität als Funktion der Pulsdauer. (b) Maximal aus- oder einkoppelbare Pulsenergie in Abhängigkeit des Faserdurchmessers, $t_p = 1,1 \text{ ns}$. Berechnet nach Gl. 3.25.

Um höhere Pulsenergien ohne Zerstörung der Faserendflächen zu ermöglichen, werden Endkappen mit einem Durchmesser $d = 400 \mu\text{m}$ und einer Länge $L_T \approx 0,7 \text{ mm}$

auf das Faserende gespleißt. Die Endfacette der Endkappe wird anschließend poliert. In Abb. 3.8 (a) ist die Zerstörschwelle einer Endkappe in Abhängigkeit von der Pulsdauer der eingestrahlten Laserpulse (nach Gl. 3.25 und Gl. 3.26) dargestellt.

Abb. 3.8 (b) zeigt die in eine Faser maximal ein- oder auskoppelbare Pulsenergie eines Pulses der Pulsdauer $t_p = 1,1$ ns in Abhängigkeit des Faserkerndurchmessers. Die maximale Pulsenergie, die sich in eine Endkappe mit dem Durchmesser $d = 400 \mu\text{m}$ bei vollständiger Ausleuchtung einkoppeln lässt, beträgt $E_p \approx 30$ mJ. Die Endkappe wirkt wie ein Taper. In Abb. 3.9 ist eine Mikroskopaufnahme einer Endkappe an einer Verstärkungsfaser dargestellt.

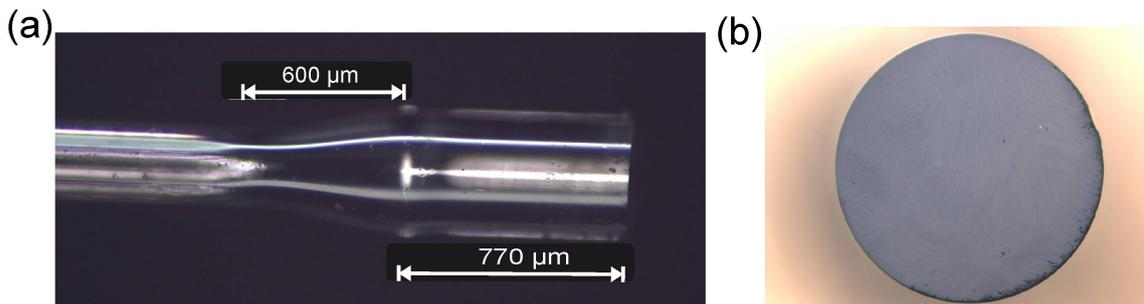


Abbildung 3.9: (a) Endkappe, aufgespleißt auf eine Verstärkerfaser. (b) Polierte Endkappe.

Die Herstellung der Endkappen erfolgt in einem Spleißverfahren, dargestellt in Abb. 3.10. In den Einzelbildern (a-d) sind die Fasern jeweils aus zwei senkrecht zueinander stehenden Perspektiven zu sehen.

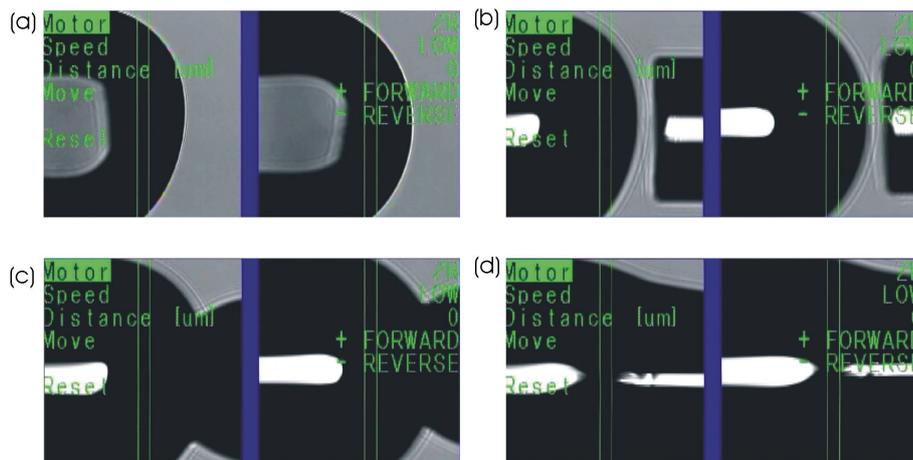


Abbildung 3.10: Anspleßen einer Endkappe. (a) Rundschmelzen der Endkappe, (b) Positionieren der Verstärkerfaser, (c) erster Spleißvorgang und (d) Ausbildung eines Tapers durch weitere Spleißvorgänge.

Ein Glaszylinder mit einem Durchmesser $d_E = 400 \mu\text{m}$ wird ebenso wie die optische Faser gebrochen (engl. *to cleave*). Beide werden in ein Spleißgerät der Fa. *Fitel*, Typ: FUR_S182PM-H, eingelegt. Das Spleißgerät ermöglicht die Positionierung der Fasern in drei Achsen. Zwei Elektroden erzeugen einen Lichtbogen, mit dem die Fasern angeschmolzen werden. Der Zylinder wird in einem ersten Schritt durch Auslösen des Lichtbogens abgerundet, Abb. 3.10 (a). Dann erfolgt die Annäherung der Faser, Abb. 3.10 (b). Während einer Heizphase werden Faser und Zylinder zusammengeschoben und miteinander verschmolzen, Abb. 3.10 (c). Eine Nachheizphase ermöglicht die Ausbildung des Taperüberganges, Abb. 3.10 (d). Der Glaszylinder wird anschließend gebrochen und poliert. Eine detaillierte Darstellung der einzelnen Schritte ist in [69] zu finden.

Schräg polierte Endkappen Die Politur von Endkappen unter einem Winkel ist technisch aufwändiger, da die Faser während der Politur sehr fest fixiert sein muss, um den Winkel bezüglich der Faserachse einzuhalten. Des Weiteren ist die Einkopplung in eine schräge Endkappe aufgrund der Brechung des nicht senkrecht einfallenden Strahles problematisch.

Durch Verwendung einer schrägen Endkappe lässt sich die Eigenlasertätigkeit der aktiven Faser weitestgehend unterdrücken. In Abb. 3.11 ist das Emissionsspektrum eines MOFA-Systems unter ansonsten gleichen Betriebsbedingungen mit schräg (a) und gerade (b) polierter Endkappe dargestellt.

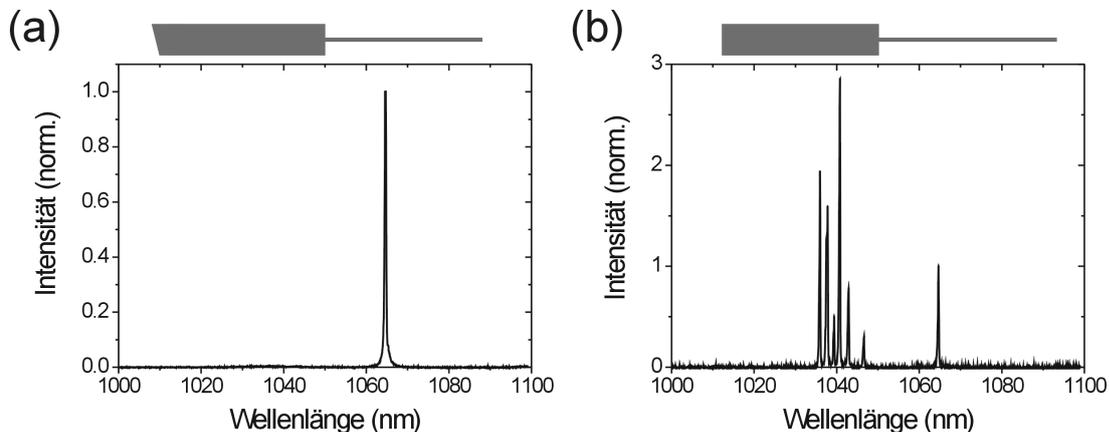


Abbildung 3.11: Emissionsspektrum eines kontinuierlich gepumpten MOFA-Systems mit (a) unter $\alpha = 8^\circ$ polierter Endkappe und (b) gerader Endkappe.

Die Eigenlasertätigkeit entsteht im Bereich des Fluoreszenzmaximums der Faser um $\lambda = 1040 \text{ nm}$. Mehrere longitudinale Moden können je nach Faserlänge anschwingen. Es zeigt sich, dass bereits die schräge Politur nur einer Endkappe (Auskoppelseite)

die Eigenlasertätigkeit weitestgehend unterdrückt. Um die Probleme bei der Einkopplung in eine schräge Endfläche zu umgehen, wird lediglich das Auskoppelende unter einem Winkel $\alpha = 8^\circ$ (Brewsterwinkel), bezogen auf die Faserachse, poliert.

Länge der Verstärkerfaser Untersuchungen von MOFA-Systemen mit Verstärkerfasern unterschiedlicher Länge [69] zeigen, dass zu lange Fasern die Ausgangsleistung der MOFA-Systeme verringern. Dies ist auf Auskoppelwirkungen aufgrund der schwachen Lichtführung bei Verwendung des LMA-Designs zurückzuführen. Die Verstärkung im Faserverstärker ist umso größer, je länger die durch die Pulse durchlaufene Strecke mit Besetzungsinversion ist. Die optimale Faserlänge wird durch die Absorption der Pumpstrahlung bestimmt.

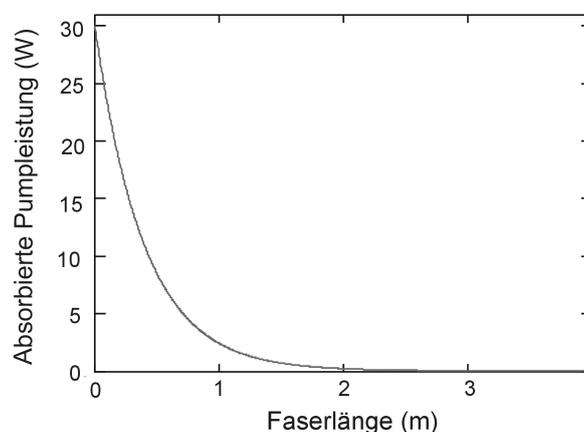


Abbildung 3.12: Pumplichtabschwächung in einer Faser mit der Dämpfung $11 \frac{\text{dB}}{\text{m}}$.

In Abb. 3.12 ist die Pumplichtabschwächung als Funktion der Faserlänge bei einer Pumplichtdämpfung $\alpha_P = 11 \frac{\text{dB}}{\text{m}}$, wie sie in der im Abschnitt 3.3 verwendeten Yb-LMA-DC-Faser auftritt, dargestellt. Bei einer Faserlänge $L = 2 \text{ m}$ beträgt die Pumplichtabsorption mehr als 95 %. Diese Faserlänge wird im Folgenden verwendet.

3.3 Kontinuierlich gepumpter Faserverstärker

Ein kontinuierlich gepumptes MOFA-System wurde aufgebaut und charakterisiert. Ein $\text{Cr}^{4+}\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -Microchiplaser wird in einer diodengepumpten Yb-dotierten LMA-DC-Faser verstärkt. Die Einkopplung der Seed- und Pumpstrahlung erfolgt auf derselben Seite der Verstärkerfaser. Als Seedlaser wird der in Abschnitt 2.2 charakterisierte Microchiplaser verwendet.

Der schematische Aufbau ist in Abb. 3.13 skizziert.

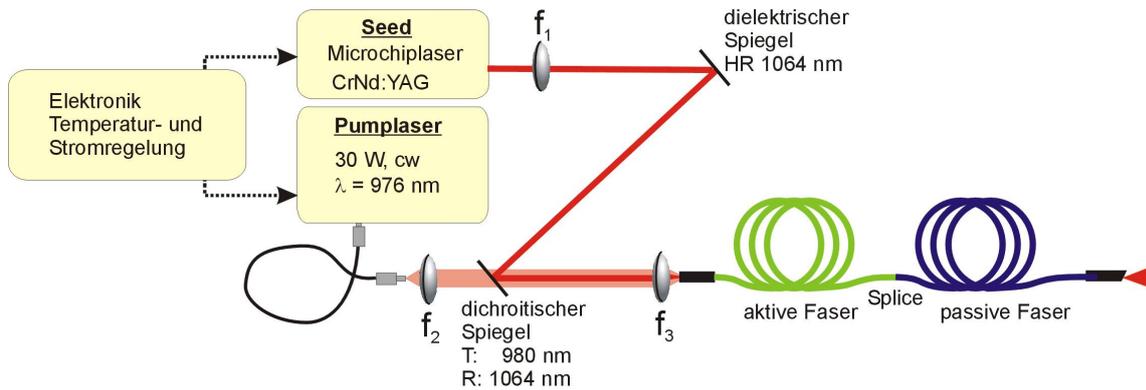


Abbildung 3.13: Aufbau eines Microchip-laser geseedeten MOFA-Systems.

Über einen dielektrischen Spiegel (HR: 1064 nm) und einen dichroitischen Spiegel (HR: 1064 nm, HT: 980 nm) erfolgt die Einkopplung in die aktive Faser. Die Brennweiten der breitbandig entspiegelten, konvexen Linsen wurden zur optimalen Einkopplung nach der Gaußschen Optik unter Berücksichtigung der Strahlparameter des Seedlasers sowie der NA und des Kerndurchmessers d_{core} der Verstärkerfaser berechnet: $f_1 = 150$ mm und $f_3 = 15$ mm

Abb. 3.14 zeigt den Aufbau des MOFA-Systems.

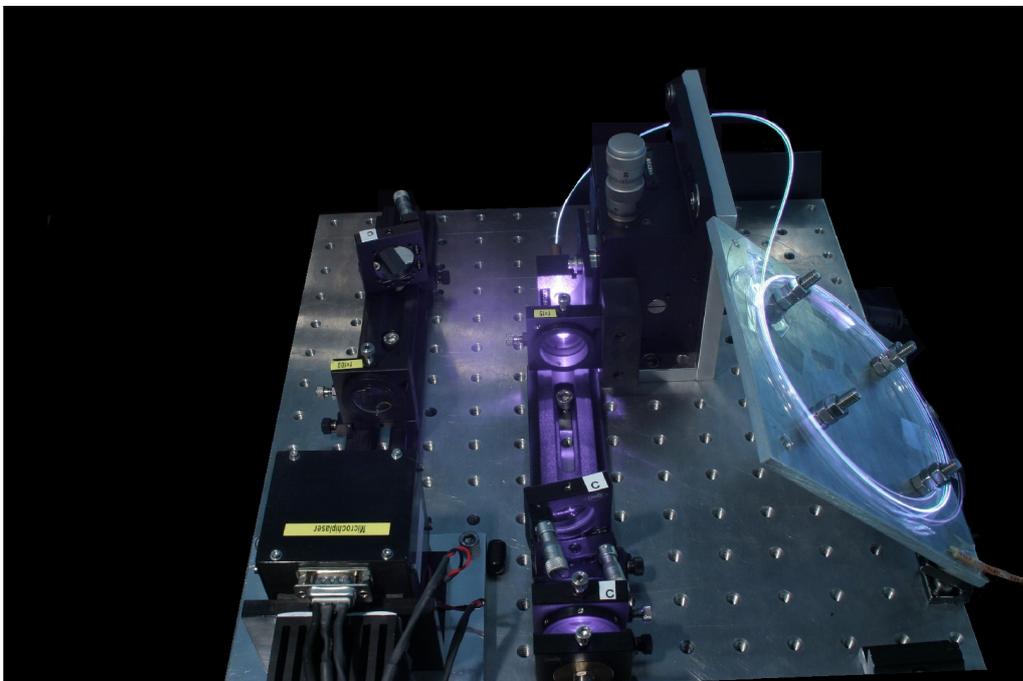


Abbildung 3.14: Bild eines Microchip-laser geseedeten MOFA-Systems.

Als Pumpdiode wird ein fasergekoppelter ($d_{core,P} = 400 \mu\text{m}$, $NA_P = 0,22$) Pumpbarren der Fa. *Jenoptik-Laserdiode*, Typ: *JOLD 45-CPXF-1L* verwendet. Die Pumpstrahlung wird durch die konvexe Sammellinse f_2 kollimiert und durch f_3 auf den Pumpkern abgebildet. Die Pumplichtquelle hat eine maximale Ausgangsleistung $P_{av,P} = 30 \text{ W}$ bei einer Emissionswellenlänge $\lambda_P = 976 \text{ nm}$. Temperatur und Strom von Pumpdiode und Seedlaser werden mit einer PIC-basierten Elektronik geregelt. Die Abhängigkeit der Leistung der Pumpdiode vom Diodenstrom $P_{av,P}(I)$ ist in Abb. 3.15 (a) dargestellt. Die Wellenlänge kann durch Variation von Diodentemperatur und Diodenstrom optimal an das Absorptionsprofil der verwendeten Ytterbium-Faser angepasst werden, Abb. 3.15 (b) [26].

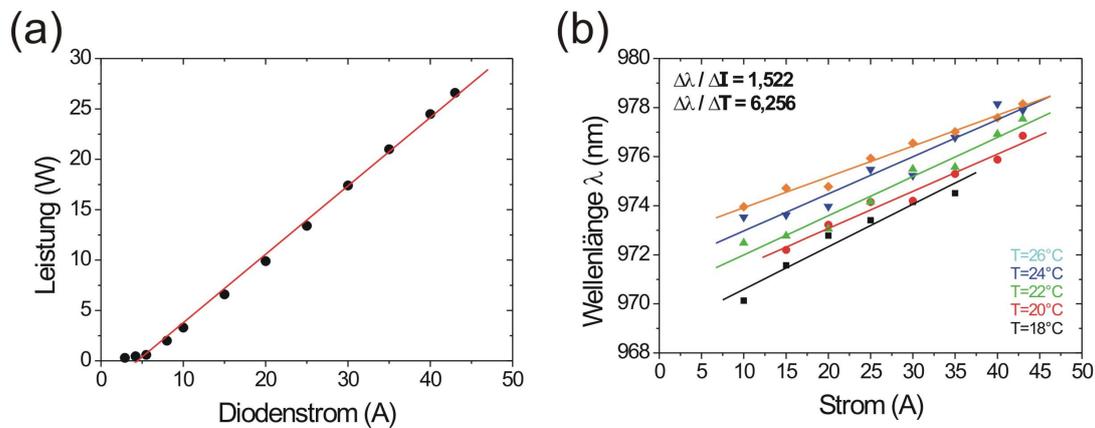


Abbildung 3.15: Charakterisierung des Pumplasers, Typ: *JOLD 45-CPXF-1L*. (a) Leistung in Abhängigkeit vom Diodenstrom, (b) Wellenlänge in Abhängigkeit von Diodenstrom und Temperatur [26].

Die Daten der Ytterbium dotierten Verstärkungsfasern der Fa. *Liekki Oy*, Typ: *Yb1200-30/250DC*, sowie die Daten der Pumpfasern sind in Tab. 3.1 zusammengestellt.

Größe	aktive Faser	Faser der Pumpdiode
Kerndurchmesser	$30 \mu\text{m}$	$400 \mu\text{m}$
Pumpkerndurchmesser	$250 \mu\text{m}$	-
NA_{Kern}	0,07	0,22
$NA_{Pumpcladding}$	0,46	-

Tabelle 3.1: Daten der verwendeten Fasern.

Die passive Faser vom Typ: *GDF30/250* zur Leitung der verstärkten Laserpulse zur Applikation entspricht in ihren Daten, bis auf die Dotierung, denen der aktiven

Faser. Die passive Faser ist ebenfalls im LMA-DC-Design ausgeführt. Durch den direkten Spleiß der Verstärkerfaser an die passive LMA-Faser bleibt die gute Strahlqualität bis zur Anwendung erhalten.

Am Faserende der passiven Faser ist eine unter einem Winkel $\alpha = 8^\circ$ polierte Endkappe mit einem Durchmesser $d = 400 \mu\text{m}$ zur Erhöhung der Zerstörschwelle angespleißt.

In Abb. 3.16 (a) ist die Pulsenergie des MOFA-Systems in Abhängigkeit von der eingestrahlichten Pumpleistung dargestellt. Es wird maximal eine Pulsenergie $E_p = 0,8 \text{ mJ}$ erreicht.

Für den Verstärkungsfaktor V gilt:

$$V = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{E_{p,in}}{E_{p,out}} \quad (3.27)$$

Das kontinuierlich gepumpte, einstufige MOFA System erreicht einen Verstärkungsfaktor von $V \approx 35$.

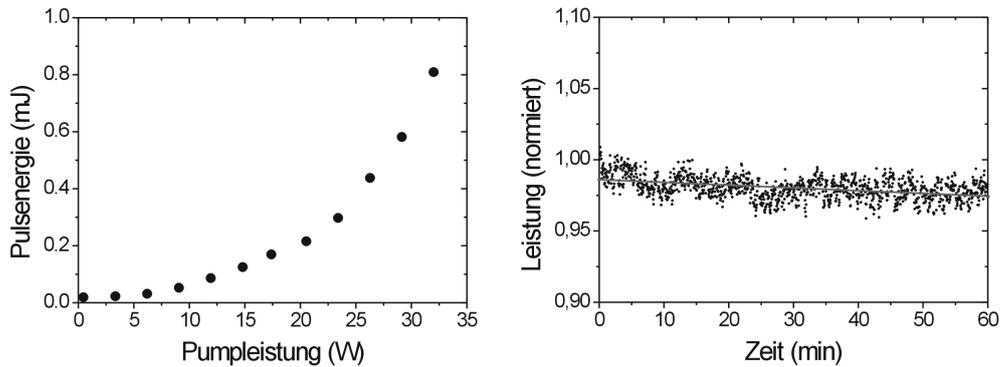


Abbildung 3.16: (a) Pulsenergie in Abhängigkeit von der Pumpleistung. (b) Langzeitstabilität: Ausgangsleistung in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Wellenlänge der verstärkten Microchiplaser-Emission beträgt, unabhängig von der Pumpleistung des Faserverstärkers, $\lambda_L = 1064,239 \text{ nm}$, vermessen mit einem Wavemeter.

Auch die Pulsdauer entspricht der des Seedlasers $t_p = (1,1 \pm 0,1) \text{ ns}$. In anderen Arbeiten wurde in MOFA-Systemen eine Verkürzung der Pulsdauer festgestellt [26]. Dies kann jedoch aufgrund des Auflösungsvermögens der verwendeten Messgeräte in dieser Arbeit im Falle des kontinuierlich gepumpten MOFA-Systems nicht quantifiziert werden.

Die Strahlqualität ist durch die Parameter der passiven Faser vorgegeben. Das Strahlparameterprodukt beträgt $s \approx 2 \cdot 10^{-3}$ mm rad, dies entspricht bei der Emissionswellenlänge $\lambda = 1064,239$ nm nach Gl. 2.38: $M^2 \approx 1,5$. Die Strahlqualität wird durch die Qualität des Endkappenspleißes und der Endfacettenpolitur beeinflusst.

Die Langzeitstabilität des kontinuierlich gepumpten MOFA-Systems wurde durch Leistungsmessung $P_{av,P}(t)$ über einen Zeitraum von 60 Minuten bestimmt, siehe Abb. 3.16 (b). Die Normierung erfolgte auf den Anfangswert der Leistungsmessung $P(t = 0)$. Die Schwankungen in der Ausgangsleistung liegen unterhalb von 5 %.

3.4 Gepulst gepumpter Faserverstärker

Bedingt durch die geringe Anzahl an Komponenten können einstufige Faserverstärker äußerst kompakt und kostengünstig aufgebaut werden. Allerdings ist der Verstärkungsfaktor V klein gegenüber dem von Mehrstufenverstärkersystemen. Sollen mit einstufigen MOFA-Systemen hohe Pulsenergien erzeugt werden, so ist bei begrenztem Verstärkungsfaktor V der Einsatz von Seedlasern mit höherer Pulsenergie erforderlich, vergl. Gl. 3.27.

Als Seedlaser können gepulst gepumpte Microchiplaser zum Einsatz kommen, die im Vergleich zu kontinuierlich gepumpten Microchiplasern wesentlich höhere Pulsenergien bereitstellen können, siehe Abschnitt 2.3.

Gepulst gepumpte Microchiplaser werden jedoch mit geringeren Wiederholraten betrieben, so dass ein kontinuierlich gepumptes MOFA-System nicht optimal eingesetzt werden kann. Gepulst gepumpte Microchiplaser lassen sich triggern, so dass eine Synchronisation mit gepulst gepumpten Verstärkern erfolgen kann.

In Zusammenarbeit mit der Fa. *CryLaS GmbH* wurde ein gepulst gepumptes MOFA-System basierend auf einem ebenfalls gepulst gepumpten Microchiplaser als Seedlaser vom Typ: *FB-15-L1064-450* (Fa. *CryLaS*) entwickelt. Der Aufbau ist in Abb. 3.17 (a) skizziert. In Abb. 3.17 (b) ist ein Foto des Aufbaus mit eingezeichnetem Strahlverlauf des Seedlasers (violett) und des Pumplasers (grün) abgebildet. Der Aufbau erfolgt auf einer Grundplatte mit den Abmessungen $B \times L$: 250 mm \times 400 mm.

Der $\text{Cr}^{4+}\text{Nd}^{3+}$:YAG-Microchiplaser erzeugt Pulse mit einer Pulsenergie $E_p = 200 \mu\text{J}$, bei einer Wiederholrate von bis zu $f_{rep.} = 200$ Hz. Die Emissionswellenlänge beträgt $\lambda_L = 1064$ nm und die Pulsdauer $t_p = 1,2$ ns. Mit der Strahltaile $w = 55 \mu\text{m}$ und der durch einen Beamprofiler bestimmten Strahldivergenz $\theta = 5,8$ mrad ergibt sich für die Strahlqualität nach Gl. 2.38: $M^2 = 1,1$.

Als Pumplaser wird der in Abschnitt 3.3 beschriebene fasergekoppelte Pumpbarren

der Fa. Jenoptik Laserdiode GmbH vom Typ *JOLD-45-CPXF-1L* verwendet. Der Pumplaser wird in diesem Fall nicht im cw-Modus, sondern gepulst betrieben. Eine Steuerelektronik erlaubt die Variation der Pumpimpulslänge im Bereich $t_{p,P,min} = 100 \mu s$ und $t_{p,P,max} = 1,2 \text{ ms}$, sowie die Einstellung eines Delays Δt zwischen Seed- und Pumpimpuls von $\Delta t_{min} = 100 \mu s$ bis $\Delta t_{max} = 500 \text{ ms}$, mit einer Genauigkeit $\Delta(\Delta t) \approx \pm 50 \mu s$.

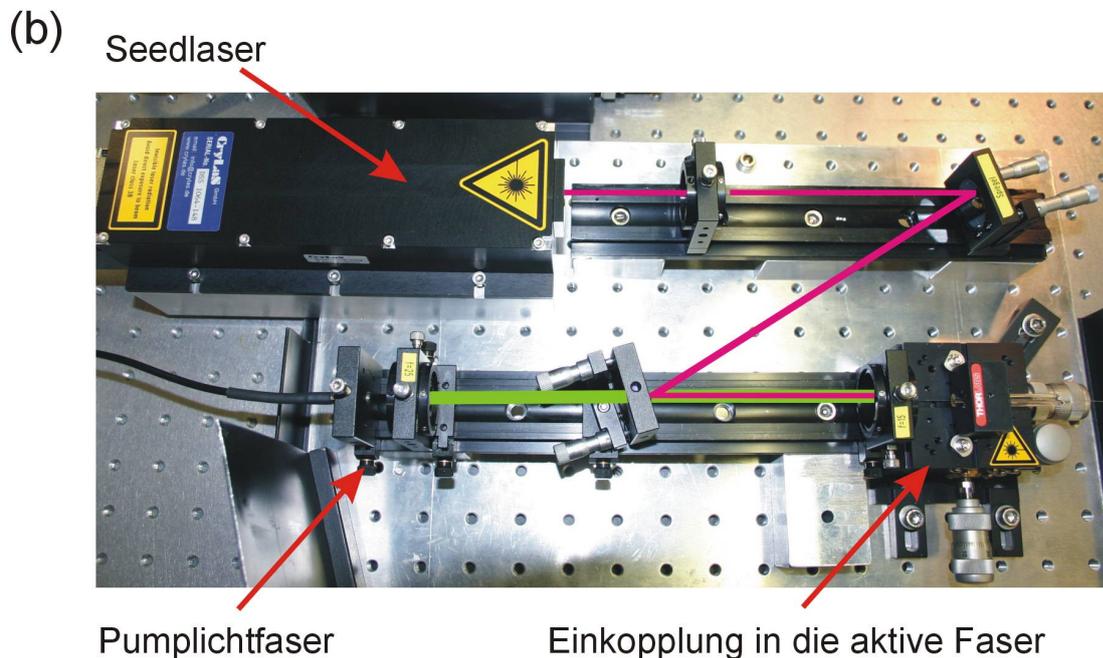
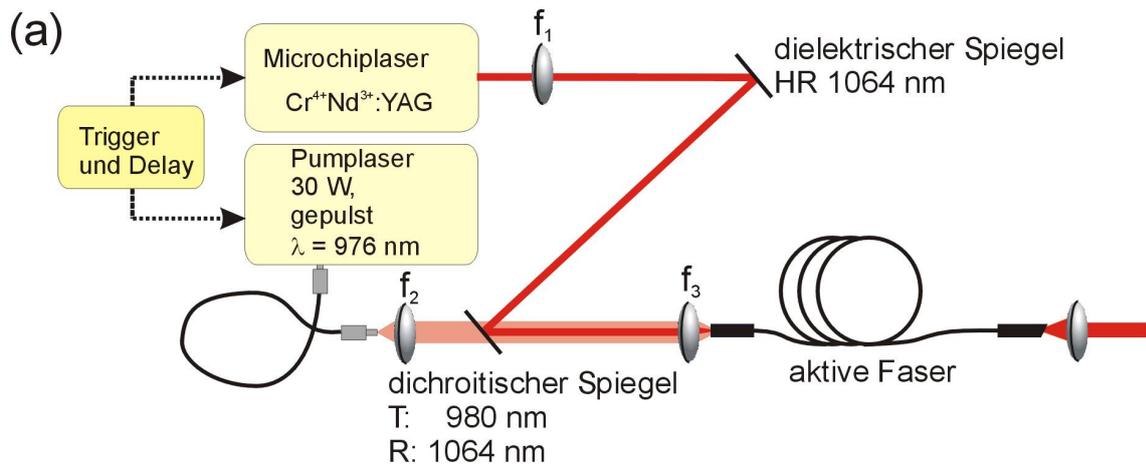


Abbildung 3.17: Aufbau eines gepulst gepumptem MOFA-Systems. (a) Skizze, (b) Foto mit eingezeichnetem Strahlverlauf: Seedstrahlung (violett) und Pumpstrahlung (grün).

3.4.1 Vergleich von gepulst gepumptem und kontinuierlich gepumpten MOFA-System

Zum direkten Vergleich eines gepulst gepumpten mit einem kontinuierlich gepumpten MOFA-System wird die in Abschnitt 3.3 beschriebene Yb-dotierte LMA-DC der Fa. *Liekki Oy.* vom Typ Yb1200-30/250DC als Verstärkerfaser verwendet und ein MOFA in beiden Betriebsmodi charakterisiert. Die Energie des Seedlasers wird im Hinblick auf die Zerstörschwelle der Faser auf $E_p = 100 \mu\text{J}$ abgeschwächt. Die maximale Pumpleistung wird auf $P_{av,P} = 20 \text{ W}$ begrenzt. Im gepulsten Betrieb beträgt die Pulsdauer des Pumpulses $t_{p,P} = 0,9 \text{ ms}$ und das Delay zwischen Pump- und Seedpuls $\Delta t = t_{p,P} = 0,9 \text{ ms}$. Die Pumpulsdauer wird zur Einhaltung des Tastverhältnisses von $T = \frac{1}{5}$ gewählt. Die erzeugte Pulsenergie und die Emissionsspektren bei gepulstem und ungepulstem Betrieb des MOFA-Systems sind in Abb. 3.18 dargestellt.

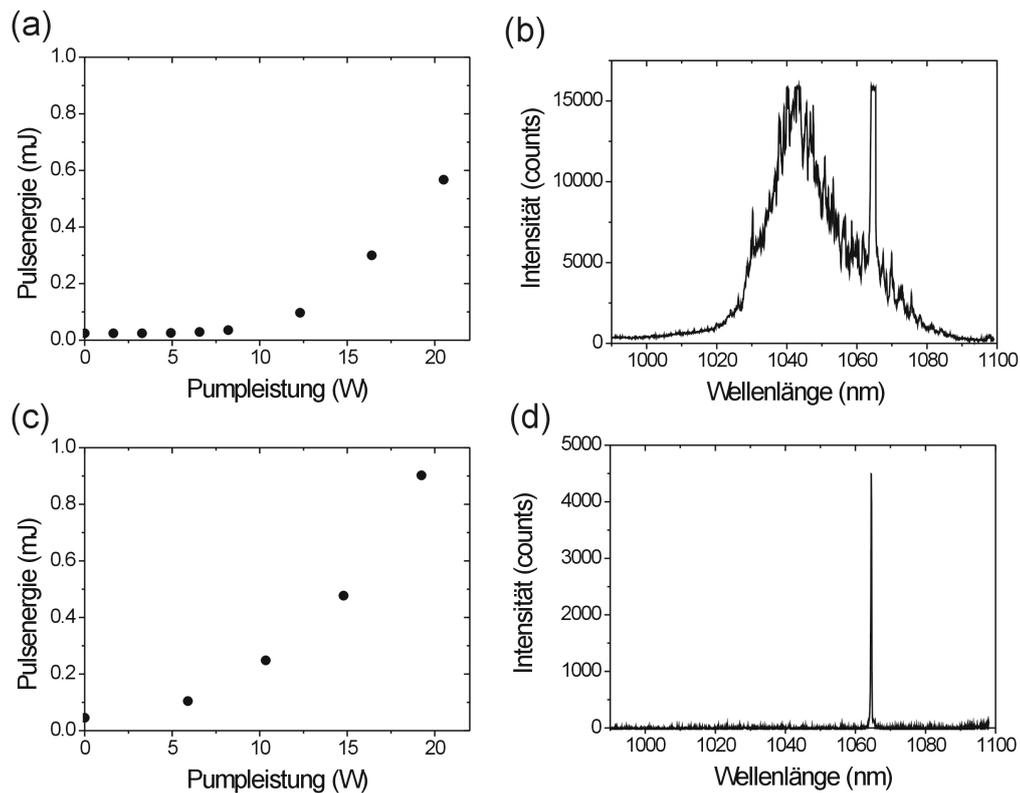


Abbildung 3.18: Pulsenergie und Emissionsspektrum eines MOFA im kontinuierlich gepumpten (a,b) und gepulst gepumpten (c,d) Betriebsmodus. Die Emissionsspektren in (b) und (d) wurden bei einer Pumpleistung $P_{av,P} = 20 \text{ W}$ aufgenommen.

Im kontinuierlich gepumpten Betrieb lässt sich unter diesen Bedingungen

eine maximale Pulsenergie von $E_p = 0,6$ mJ erreichen, entsprechend einem Verstärkungsfaktor $V = 6$, wie in Abb. 3.18 (a) dargestellt. Die Messung der Pulsenergie wurde hinter einem 1064 ± 5 nm-Bandpassfilter durchgeführt, um andere Spektralanteile auszublenden. Für den Wirkungsgrad gilt:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{f_{rep} \cdot E_p}{P_{av,P}}. \quad (3.28)$$

Im Falle des kontinuierlich gepumpten Systems ergibt sich ein Wirkungsgrad $\eta = 0,6$ %. Im Spektrum in Abb. 3.18 (b) ist bei hohen Pumpleistungen ($P_{av,P} = 20$ W) deutlich der starke ASE-Anteil im Spektrum mit einer zentralen Wellenlänge $\lambda_{F,0} = 1040$ nm, entsprechend dem Fluoreszenzspektrum der Faser, erkennbar.

Im gepulst gepumpten Betrieb wird eine maximale Pulsenergie $E_p = 0,9$ mJ erreicht, wie in Abb. 3.18 (c) dargestellt. Die zeitlich gemittelte Pumpleistung beträgt aufgrund des gepulsten Betriebs $P_{av,P} = 4,4$ W bei einer Spitzenleistung von $P_{p,P} = 20$ W. Dies entspricht nach Gl. 3.28 einem Wirkungsgrad $\eta = 4,5$ %, eine Steigerung um den Faktor 7,5 gegenüber dem kontinuierlich gepumpten Betrieb. Im Emissionsspektrum des MOFA-Systems wird im gepulsten Betrieb keine ASE beobachtet, Abb. 3.18 (d). Dies ist neben der erhöhten Effizienz des Verstärkungssystems ein weiterer Vorteil des gepulsten Pumpens, denn ASE kann durch äußere Rückreflexe zur Eigenlasertätigkeit der aktiven Faser und somit zu ihrer Zerstörung führen.

3.4.2 Optimieren der Betriebsparameter

Zur Steigerung der Pulsenergie wird eine Drei-Schicht-Verstärkerfaser verwendet, wie sie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben wird. Die Ytterbium-LMA-Faser der FA. *Nufern*, Typ: YDF45/47/250 hat einen Durchmesser des dotierten Kernes $d_{core,S} = 45$ μ m. Dies entspricht einer Vergrößerung der Fläche um den Faktor 2,25 verglichen mit der im Abschnitt 3.3 verwendeten DC-Faser. Die Numerische Apertur des Seedkernes beträgt $NA_S = 0,07$. Der Pumpkern hat einen Durchmesser $d_{core,P} = 250$ μ m und eine Numerische Apertur $NA_P = 0,46$.

Die für den gepulst gepumpten Betrieb zu optimierenden Betriebsparameter sind die Pumpimpulsdauer $t_{p,P}$ und das Delay Δt zwischen Pump- und Seedpuls. Zur Optimierung des Delays wird zunächst eine Pumpimpulsdauer $t_{p,P} = 350$ μ s vorgegeben. Pump- und Seedpuls sind in Abb. 3.19 (b) dargestellt.

In Abb. 3.19 (a) ist die Ausgangspulsenergie in Abhängigkeit des Delays Δt dargestellt. Die höchste Pulsenergie am Ausgang des MOFA-Systems wird erzielt, wenn

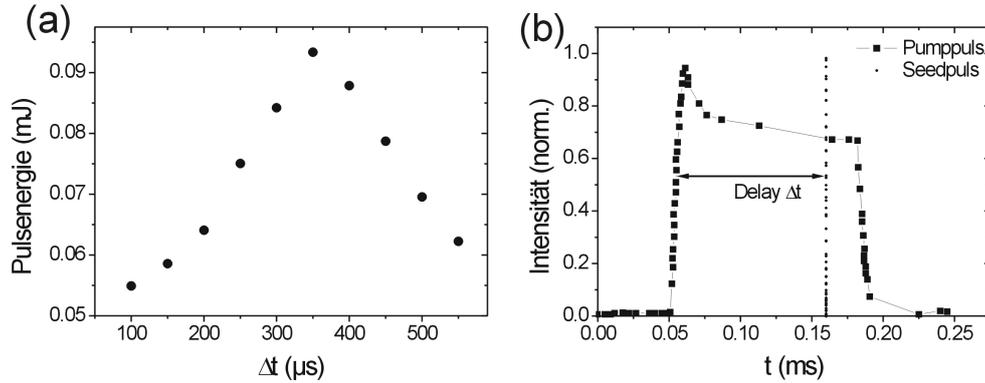


Abbildung 3.19: Ermittlung des optimalen Delays Δt . (a) Pulsenergie in Abhängigkeit vom Delay Δt , $t_{p,P} = 350 \mu\text{s}$. (b) Zeitlicher Verlauf von Pump- und Seedpuls, die Pumpulsdauer beträgt hier $130 \mu\text{s}$.

die Triggerung des Seedpulses am Ende des Pumpulses erfolgt, in diesem Fall $\Delta t = 350 \mu\text{s}$. Wie im Folgenden durch eine Simulationsrechnung gezeigt, sollte für maximale Effizienz das Delay der Pumpulslänge entsprechen:

$$\Delta t = t_{p,P}. \quad (3.29)$$

Ein weiterer Justierparameter ist die Länge des Pumpulses $t_{p,P}$. Das Tastverhältnis T ist definiert als das Verhältnis der Zeit, in welcher der Laser emittiert, zur Zeit, in der er nicht emittiert:

$$T = \frac{f_{rep} \cdot t_{p,P}}{1 - f_{rep} \cdot t_{p,P}}. \quad (3.30)$$

Soll die Laserdiode mit höheren Leistungen als der angegebenen cw-Maximalleistung betrieben werden, sollte ein Tastverhältnis von $T = 0,2$ nicht überschritten werden [30].

Zur Festlegung der optimalen Pumpulsdauer wird durch Messung der Fluoreszenz die Lebensdauer τ_{Yb} des angeregten Yb-Ions in der Verstärkungsfasern bestimmt. Mit einer schnellen Photodiode der Fa. *Alphalas*, vom Typ: *UFPD-70-UVIR* wird der zeitliche Verlauf der Fluoreszenz nach Ende des Pumpulses vermessen, siehe Abb. 3.20 (a). Die Anregung erfolgt dabei mit einer sehr geringen Pumpulsenenergie ($E_{p,P} < 1 \text{ mJ}$), um Sättigungseffekte auszuschließen. Es wird eine Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{Yb} = 770 \mu\text{s} \pm 12 \mu\text{s}$ durch numerische Anpassung einer Exponentialfunktion an die Messwerte bestimmt. Der Fehler ergibt sich als Standardabweichung aus 10 Einzelmessungen. In der Literatur werden für die Fluoreszenzabklingzeit Werte zwischen $\tau_{Yb} = 700 \mu\text{s}$ bis $\tau_{Yb} = 1100 \mu\text{s}$, abhängig vom verwendeten Wirtskristall, angegeben [9].

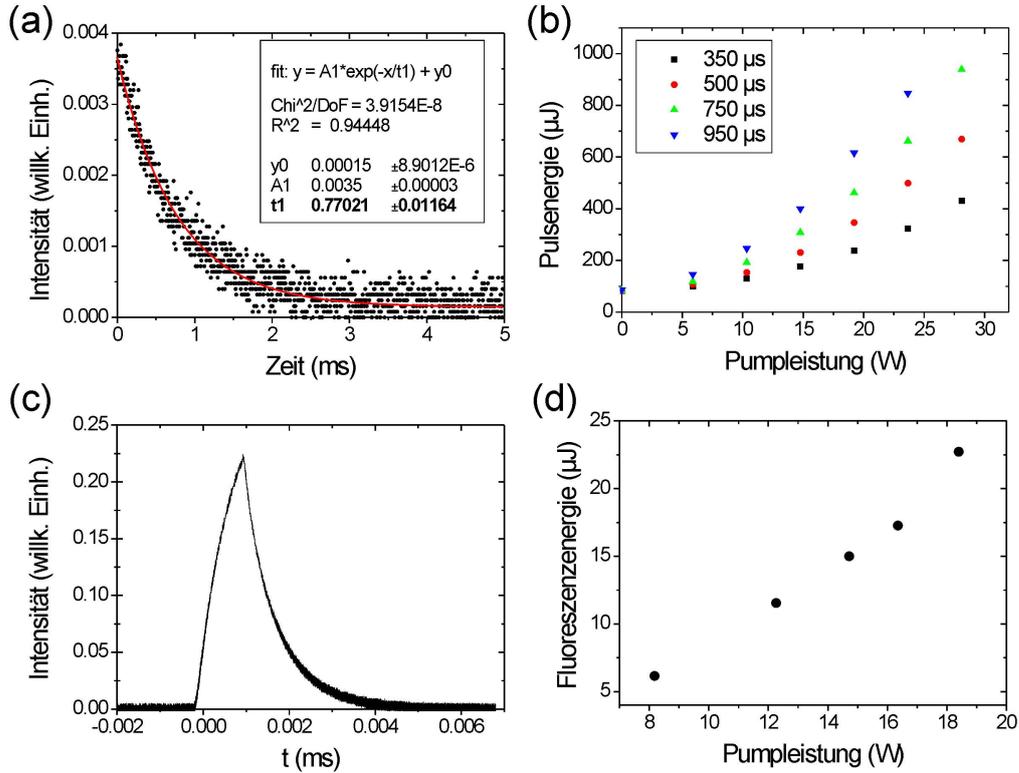


Abbildung 3.20: Bestimmung der optimalen Pumpimpulsdauer $t_{p,P}$. (a) Fluoreszenzsignal nach Anregung mit einem schwachen Pumpimpuls, (b) Pulsenergie in Abhängigkeit der Pumpleistung bei Variation von $t_{p,P}$, (c) Fluoreszenzsignal der Faser während eines Pumpimpulses, (d) Energie der Fluoreszenzemission in Abhängigkeit von der Pumpleistung.

In Abb. 3.20 (b) ist die mit dem MOFA-System zu erzielende Pulsenergie in Abhängigkeit von der Pumpimpulsdauer dargestellt. Der Seedpuls befindet sich jeweils am Ende des Pumpimpulses. Längere Pumpimpulse bewirken größere Pulsenergien. Um eine größere Wiederholrate, bei Einhaltung des Tastverhältnisses, zu erreichen, kann bei Erhöhung der Pumpleistung die Pumpimpulsdauer verkürzt werden. Dies ist jedoch nur möglich, wenn die Faser durch die eingebrachte Pumpenergie nicht gesättigt ist. Das Fluoreszenzsignal bei unterschiedlichen Pumpleistungen, dargestellt für eine Pumpleistung $P_P = 15$ W in Abb. 3.20 (c), wird ausgewertet. Das Integral über die Fläche der Fluoreszenzleistungskurve $P_F(t)$ ist proportional zur in der Faser gespeicherten Energie:

$$E_F \propto \int P_F(t) dt. \quad (3.31)$$

Die in der Faser gespeicherte Energie in Abhängigkeit von der Pumpleistung ist in Abb. 3.20 (d) dargestellt. Der näherungsweise lineare Zusammenhang zeigt, dass

sich die Faser noch unterhalb der Sättigungsenergie befindet. Durch Pumpen mit höheren Leistungen kann somit die Pumpimpulsdauer verkürzt und die Wiederholrate erhöht werden.

Im Folgenden wird durch eine Simulationsrechnung eine Abschätzung der in der Faser gespeicherten Energie während eines Pumpimpulses durchgeführt.

Die in der Faser gespeicherte Energie ergibt sich aus der eingebrachten Pumpleistung abzüglich der durch spontane Emission als Fluoreszenz emittierten Energie E_F . Nicht berücksichtigt werden in dieser Rechnung Sättigungseffekte, ASE und andere parasitäre Prozesse. Der Pumpimpuls wird als rechteckförmig angesehen, die Pumpleistung beträgt $P_P(t) = P_P$, während des Pumpimpulses. Zur Zeit $t = 0$, zu Beginn des Pumpimpulses, beträgt die in der Faser gespeicherte Energie $E(0) = 0$. Zum Zeitpunkt $t + dt$:

$$E(t + dt) = E(t) + \eta_q P_P dt - E_F. \quad (3.32)$$

Durch strahlungslosen Übergang reduziert sich die nutzbare Energie um den Faktor:

$$\begin{aligned} \eta_q &= \frac{E_S}{E_P} = \frac{h \frac{c}{\lambda_S}}{h \frac{c}{\lambda_P}} = \frac{\lambda_P}{\lambda_S} \\ &= \frac{976 \text{ nm}}{1064 \text{ nm}} \approx 0,92. \end{aligned}$$

Die durch Fluoreszenz in der Zeitspanne dt emittierte Energie ist:

$$E_F = E(t) \left[1 - e^{-\frac{dt}{\tau_Y b}} \right]. \quad (3.33)$$

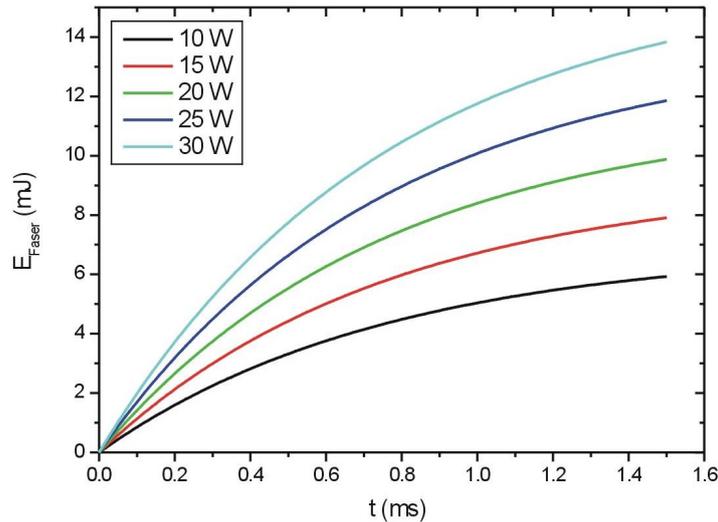


Abbildung 3.21: Numerische Simulation der in einer Verstärkerfaser gespeicherten Energie bei unterschiedlichen Pumpleistungen.

Durch Einsetzen von Gl. 3.33 in Gl. 3.32 und der zuvor gemessenen Lebensdauer τ_{Yb} , sowie des Faktors η_q lässt sich eine numerische Simulation der in der Faser gespeicherten Energie durchführen. In Abb. 3.21 ist das Ergebnis einer Rechnung, ausgeführt mit einem auf *Visual Basic 6.0* basierenden Programm, dargestellt. Bei der Rechnung wird ein Einkoppelverlust von 20% und eine Absorption durch die Faser von 95%, entsprechend einer Faserlänge von $l = 2$ m, berücksichtigt. Die Schrittweite bei der Rechnung beträgt $dt = 10 \mu\text{s}$. Weitere Verkleinerung der Rechenschritte verändert das Simulationsergebnis nicht signifikant.

Es ist zu erkennen, dass die Verstärkerfaser bei langen Pumpimpulsen gesättigt wird, dies muss bei Wahl einer geeigneten Pumpimpulsdauer berücksichtigt werden. Bei einer Pumpleistung $P_{p,P} = 30$ W wird bei einer Pumpimpulsdauer $t_{p,P} = 1$ ms 80% der eingekoppelten Pumpenergie in der Faser gespeichert. Der Wert ergibt sich als Kompromiss zwischen maximaler gespeicherter Energie und Einhaltung des Tastverhältnisses. Diese Einstellung der Pumpimpulsdauer wird im Folgenden für das gepulst gepumpte MOFA-System verwendet.

3.4.3 Charakterisierung

Mit dem im vorangegangenen Abschnitt optimierten Betriebsparametern $\Delta t = t_{p,P} = 1$ ms wird ein gepulst gepumptes MOFA-System aufgebaut und charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.22 zusammengestellt.

Die Wiederholrate beträgt $f_{rep} = 200$ Hz sowohl für die Seed- als auch für den Pumplaser. Die maximal erzielte Pulsenergie ist $E_p = 1,5$ mJ, bei einer Pumpimpulsspitzenleistung $P_{p,P} = 30$ W, bzw. einer cw-Pumpleistung von $P_{av,P} = 6$ W, Abb. 3.22 (a). Die Ausgangsleistung ist $P_{av,L} = 300$ mW. Die Effizienz des Verstärkers beträgt somit $\eta = 5$ %. Es ergibt sich ein Verstärkungsfaktor von $V = 7,5$, die maximale Pulsspitzenleistung ist $P_{p,L} \approx 1,5$ MW.

Im ungepumpten Zustand wird am Verstärkerausgang eine verbleibende Seedlicht-Energie von $E_p = 100 \mu\text{J}$ gemessen. Die Verluste von 50% setzen sich aus den Einkoppelverlusten, sowie Reabsorption in der Faser zusammen, wie in der Diplomarbeit von Konrad Hohmann näher ausgeführt [69].

Die Emissionswellenlänge des MOFA-Systems, dargestellt in Abb. 3.22 (b), entspricht der des Seedlasers $\lambda_L = \lambda_S = 1064$ nm. Es wird keine ASE beobachtet.

Die Pulsdauer wurde mit einer schnellen Photodiode der Fa. *Alphas* vom Typ *UFPD-70-UVIR* bestimmt. Die Pulsdauer zeigt eine Abhängigkeit von der Pulsenergie, Abb. 3.22 (d). Bei einer Pumpleistung von $P_{p,P} = 20$ W beträgt die Pulsdauer $t_{p,L} = 1,02 \pm 0,05$ ns, Abb. 3.22 (c). Aufgrund einer Übersteuerung der schnellen Photodiode wurden keine Pulsdauern bei höheren Pulsenergien bestimmt. Zur

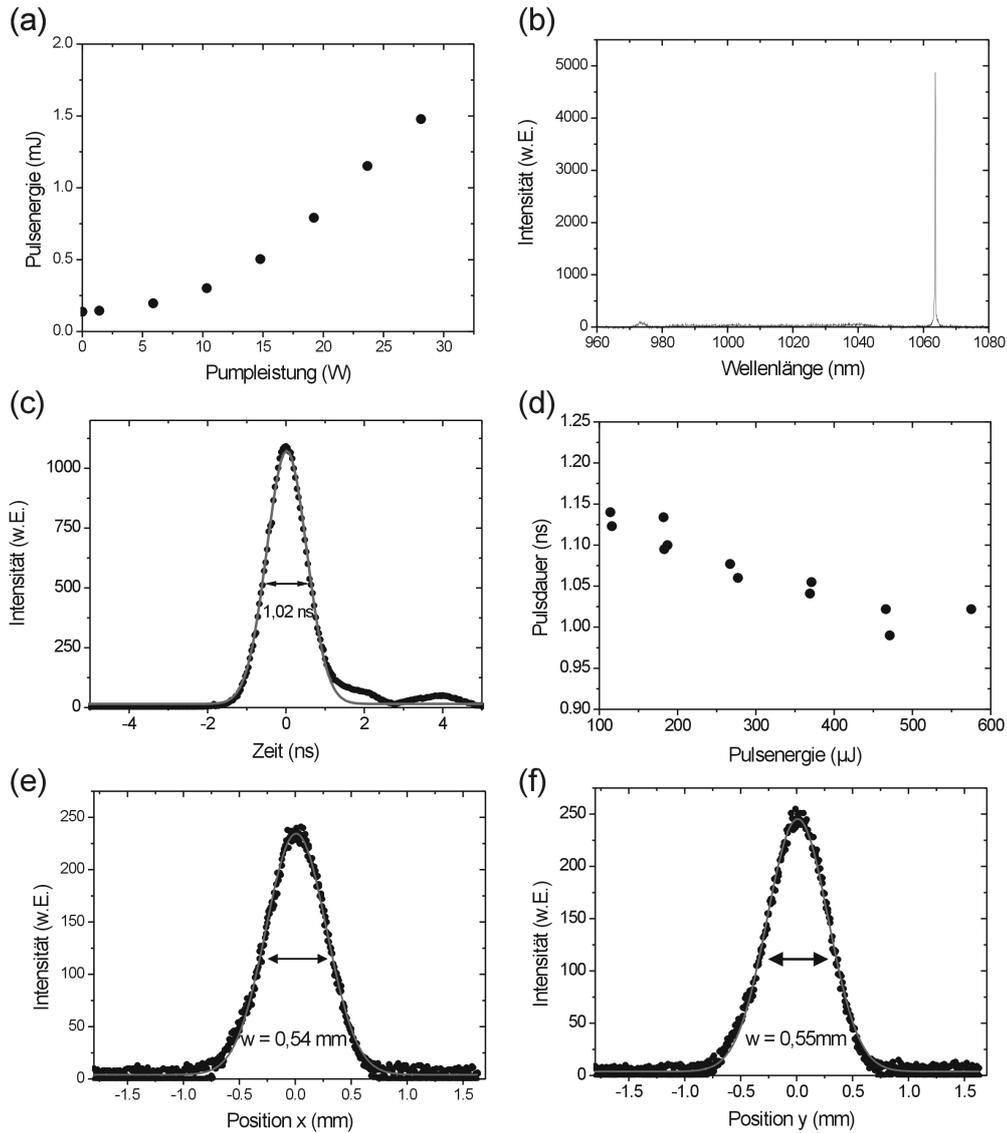


Abbildung 3.22: Charakterisierung des gepulst gepumpten MOFA Systems. (a) Pulsenergie in Abhängigkeit von der Pumpleistung, (b) Emissionsspektrum bei maximaler Pumpleistung ($P_P = 30\text{W}$), (c) Pulsdauer bei einer Pumpleistung $P_{p,P} = 20\text{W}$, (d) Pulsdauer in Abhängigkeit von der Pulsenergie und (e,f) Strahlprofil im x- und y- Schnitt.

Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden zwei Messreihen durchgeführt, beide sind in Abb. 3.22 (d) dargestellt und zeigen dieselbe Tendenz der Verkürzung der Pulsdauer bei hohen Pumpleistungen. Die Verkürzung der Pulsdauern bei hohen Pulsenergien in MOFA-Systemen entspricht den Beobachtungen in [26].

In Abb. 3.22 (e) und (f) sind die Schnitte in x- und y-Richtung durch das Strahl-

profil bei gut justierter Seedeinkopplung dargestellt. Die Messung erfolgte in einem Abstand $a = 8$ mm zum Faserende. Daraus ergibt sich ein Divergenzwinkel $\theta = 80$ mrad. Mit dem Faserkerndurchmesser $d_{core,S} = 45 \mu\text{m}$ folgt für das Strahlparameterprodukt $s = 2,6 \cdot 10^{-3}$ mm rad. Nach Gl. 2.38 folgt: $M^2 = 1,7$. In Tab. 3.2 sind die Parameter von Seedlaser und gepulst gepumpten MOFA-System noch einmal zusammengestellt.

Größe	Seed	MOFA
Wiederholrate	200 Hz	200 Hz
Pulsenergie	200 μJ	1,5 mJ
cw-Leistung	40 mW	300mW
Pulsdauer	1,2 ns	≈ 1 ns
Pulsspitzenleistung	165 kW	150 MW

Tabelle 3.2: Daten des Seedlasers und des gepulst gepumpten MOFA-Systems.

Das gepulst gepumpte MOFA-System soll als Strahlquelle für ein im Kapitel 4 vorgestelltes portables LIBS-System eingesetzt werden. Eine weitere mögliche Anwendung ist die Mikromaterialbearbeitung in der Halbleiterindustrie [30]. Hierfür wird jedoch die 3. Harmonische ($\lambda_{3rd} = 355$ nm) benötigt. Die Erzeugung von 2., 3. und 4. Harmonischer ist mit dem vorgestellten System möglich, die Konversionseffizienz ist mit $\eta_{2nd} \approx 20$ % jedoch gering. Eine mögliche Ursache könnte das Strahlprofil sein, welches deutlich von der Justage des Seedlasers abhängig ist.

In Abb. 3.23 sind mit einem Beamprofiler aufgenommene Strahlprofile bei leichter Variation der Seedeinkopplung dargestellt.

Auf die Verwendung von Faserverstärkern zur Erzeugung der 2., 3. und 4. Harmonischen wird in [72] eingegangen. Für Anwendungen in der Laserspektroskopie sind neben der Nd:YAG-Wellenlänge $\lambda_L = 1064$ nm auch andere Spektralbereiche interessant. Entwicklungen im Bereich der Faserherstellung werden zukünftig auch Hochleistungs-MOFA-Systeme bei verschiedenen Emissionswellenlängen ermöglichen. Erste Ergebnisse bei einer Emissionswellenlänge $\lambda_L = 1,5 \mu\text{m}$ mit Yb-Er-codotierten Fasern [73, 74, 75] und Er-dotierten photonischen Fasern [76] liegen vor.

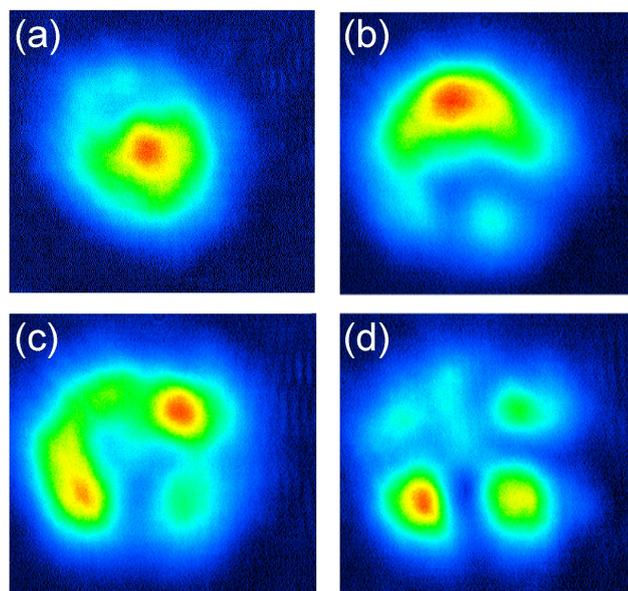


Abbildung 3.23: Strahlprofile des gepulst gepumpten MOFA-Systems bei leichter Variation der Seedeinkopplung.

3.5 Verstärkung eines SAM-gütegeschalteten Nd:YVO₄- Lasers

Sättigbare Absorber-Spiegel (*saturable absorbing mirror (SAM)*) stellen aufgrund ihrer Vielseitigkeit eine Alternative zur klassischen passiven Güteschaltung mit kristallinen sättigbaren Absorbern dar. Aufgrund der hohen Sättigungsenergie lassen sich äußerst effiziente Microchiplaser aufbauen. Die optischen Eigenschaften, wie Relaxationszeit, Modulationstiefe und Arbeitswellenlänge lassen sich gezielt durch den Herstellungsprozess einstellen [14]. Ein dioden-gepumpter Nd:YVO₄-SAM-Laser, basierend auf einer SAM-Güteschaltung, wird in [14] beschrieben. Die Parameter des Lasers bei Betrieb mit maximaler Pumpleistung $P = 3$ W, sind in Tab. 3.3 zusammengestellt. Die niedrigere Sättigungsfluenz von Nd:YVO₄-bewirkt eine hohe Repetitionsrate bei gleichzeitig niedriger Pulsenergie im Vergleich zu Nd³⁺:YAG-Microchiplasern.

Aufgrund der hohen Wiederholrate sind derartige Laser in idealer Weise für die Lasermaterialbearbeitung geeignet, da die Ablationsrate direkt proportional zur Wiederholrate des Lasers f_{rep} ist. Die Pulsenergie des Nd:YVO₄-SAM Lasers ist nicht hoch genug für eine effektive Materialablation. Es bietet sich an, die Pulsenergie in einem MOFA-System zu erhöhen. Der Aufbau des Nd:YVO₄ geseedeten Faserverstärkers ist in Abb. 3.24 dargestellt.

Größe	Wert
Wellenlänge	1064 nm
Pulsenergie	4 μ J
Wiederholrate	130 kHz
Pulsdauer	1,5 ns
Pulsspitzenleistung	2,6 kW
cw-Leistung	520 mW

Tabelle 3.3: Technische Daten des Nd:YVO₄-SAM Lasers [14].

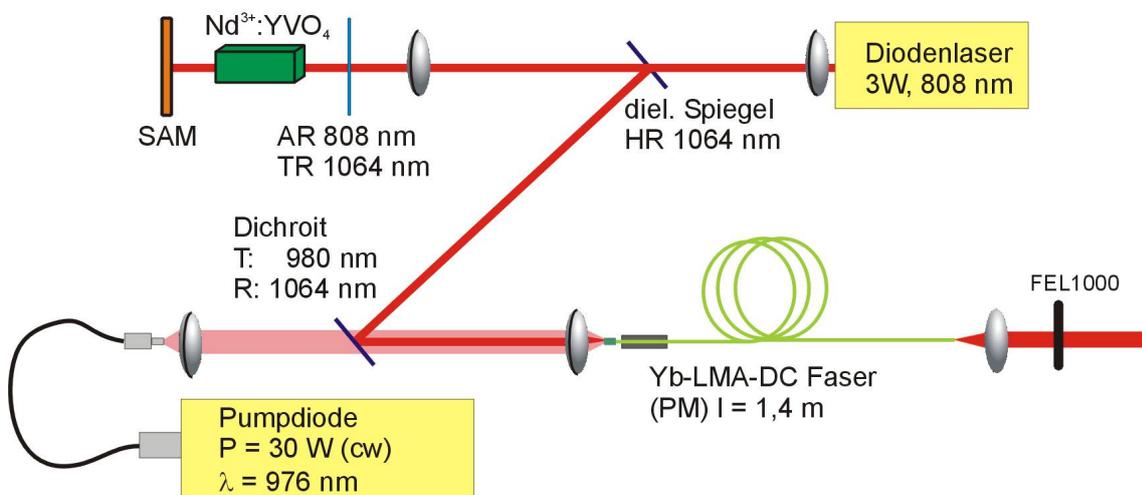


Abbildung 3.24: MOFA-Aufbau zur Verstärkung eines Nd:YVO₄-SAM-Lasers in einem Yb-Faserverstärker.

Ein Nd:YVO₄-Kristall wird mit einem Diodenlaser mit einer Ausgangsleistung von bis zu $P_{P,L} = 3$ W bei einer Emissionswellenlänge $\lambda_{P,L} = 808$ nm gepumpt. Der optische Resonator wird durch einen SAM und einen dielektrischen Spiegel gebildet. Der Auskoppelspiegel ist HT für die Pumpwellenlänge und weist für die Emissionswellenlänge eine TR = 95% auf. Pumplicht und Laseremission werden durch einen dichroitischen Spiegel im Strahlengang separiert. Es erfolgt eine Einkopplung als Seedlaser in einen cw-betriebenen Yb-Faserverstärker. Die polarisationserhaltende Verstärkerfaser der Fa. *Nufern* vom Typ: *Yb1200-25/250PM* wird durch eine fasergekoppelte Pumpdiode mit einer maximalen Leistung $P_P = 30$ W bei einer Emissionswellenlänge $\lambda = 976$ nm gepumpt.

In Abb. 3.25 ist die Ausgangsleistung des MOFA-Systems in Abhängigkeit von der Leistung der Pumpdiode des Faserverstärkers aufgetragen. Die Verstärkung wurde bei unterschiedlichen Leistungen des Nd:YVO₄-SAM-Lasers durchgeführt.

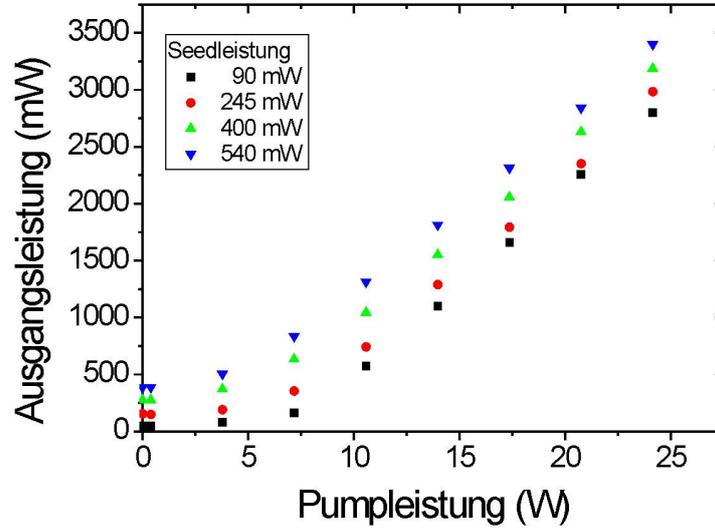


Abbildung 3.25: Ausgangsleistung des MOFA-Systems als Funktion der Pumpleistung für unterschiedliche Seedleistungen des Nd:YVO₄-SAM Lasers.

Aufgrund der verwendeten Faser wird die Pumpleistung auf $P_P = 25$ W begrenzt. Die Seedleistung lässt sich durch Variation der Pumpleistung des SAM-Lasers einstellen und beträgt maximal $P_s = 540$ mW, bei einer Pumpleistung $P_{P,L} = 3$ W.

Bei einer Seedleistung von $P_{av,S} = 540$ mW und einer Pumpleistung des Faserverstärkers $P_{av,P} = 25$ W lässt sich eine Ausgangsleistung von $P_{av,L} = 3,5$ W erzeugen. Dies entspricht in etwa einem Verstärkungsfaktor $V \approx 6,5$. Die maximal zu erreichende Pulsenergie ist $E_p = 25$ μ J bei einer Wiederholrate $f_{rep} = 130$ kHz. Die Pulsspitzenleistung beträgt $P_{p,L} = 16,7$ kW.

Bei einer geringeren Wiederholrate $f_{rep} = 40$ kHz, die sich durch Senkung der Leistung der Pumpdiode des Nd:YVO₄-SAM-Lasers auf $P_{av,P_S} = 1$ W erreichen lässt, steigt der Verstärkungsfaktor auf $V = 25$. Die Pulsenergie des Nd:YVO₄-SAM-Lasers beträgt in diesem Betriebsmodus $E_{p,S} = 2,5$ μ J, so dass sich mit dem MOFA-System eine Pulsenergie von $E_{p,L} = 55$ μ J erreichen lässt.

Es konnte die Anwendbarkeit des MOFA-Konzeptes auch auf SAM-gütegeschaltete Laser mit hohen Repetitionsraten gezeigt werden. Aufgrund der niedrigen Intensitäten und dem damit verbundenen geringen Einfluss nichtlinearer Effekte, ist die Effizienz höher, als bei der Verstärkung von Nd:YAG-Microchiplasern mit vergleichbarer Pulsdauer aber höheren Pulsenergien.

Für eine Anwendung in der Mikromaterialbearbeitung wird eine um etwa Faktor 10 höhere Pulsspitzenleistung als die in dieser Arbeit erreichte benötigt. Diese lässt sich durch ein einstufiges Faserverstärkungskonzept nicht realisieren. Eine Möglichkeit zur weiteren Erhöhung der Pulsenergie ist durch die Verwendung von mehrstufigen MOFA-Systemen gegeben, bei denen die vorherigen Stufen als Seedquelle für die jeweils nachgeschalteten Stufen Verwendung finden. Die Weiterentwicklungen im Bereich der aktiven Fasern, wie z.B. der mit Lanthanoiden dotierten photonischen Fasern, werden in zukünftigen MOFA-Systemen höhere Verstärkungsfaktoren ermöglichen [40, 77].

4 Laserinduzierte Breakdownspektroskopie (LIBS)

Die laserinduzierte Breakdownspektroskopie (LIBS)¹ ist eine spezielle Form der Atomemissionsspektroskopie (AES) [79]. Ein Laserpuls wird auf die zu untersuchende Oberfläche der Probe eingestrahlt. Bei ausreichender Intensität bildet sich ein Plasma aus. Während der anschließenden Abkühlung des Plasmas rekombinieren die Elektronen mit den Ionen und es wird elektromagnetische Strahlung ausgesandt, die mit einem Spektrometer analysiert werden kann. Die Emission ist charakteristisch für die in der Probe enthaltenen Elemente. Durch Auswertung der Spektren kann somit auf die atomare Zusammensetzung der Probe geschlossen werden. Das Prinzip ist in Abb. 4.1 dargestellt.

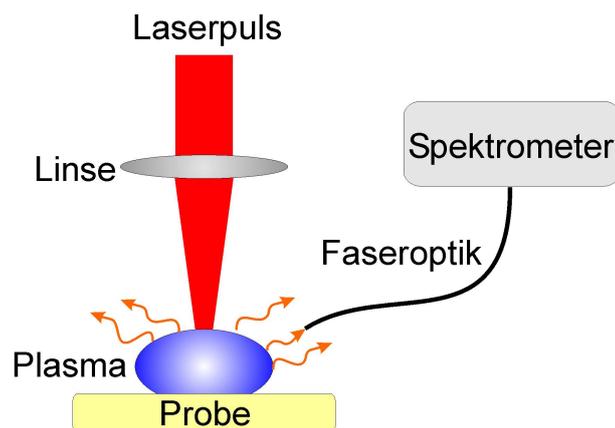


Abbildung 4.1: Prinzip der laserinduzierten Breakdownspektroskopie (LIBS). Ein Laserpuls erzeugt ein Plasma auf einer Probenoberfläche, die Plasmaemission wird mit Hilfe eines Spektrometers (hier fasergekoppelt) analysiert und erlaubt Rückschlüsse auf die atomare Zusammensetzung der Probe.

Bereits zwei Jahre nach der Realisierung des Lasers im Jahre 1960 [12] wurde das erste laserinduzierte Plasma von *Brech* und *Cross* auf einer Oberfläche erzeugt. 1963 wurde zum ersten Mal die Zusammensetzung einer Probe durch Spektralanalyse der von einem Plasma emittierten Strahlung bestimmt. Dies ist die erste Anwendung des LIBS-Prinzips [5]. 1964 wurde erstmals zeitaufgelöste LIBS durchgeführt.

¹Der früher häufig verwendete Begriff *Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIPS)* sollte im Zuge einer Vereinheitlichung der Begriffsbildung nicht mehr verwendet werden [78].

LIBS ist eine schnelle analytische Methode zur Bestimmung atomarer Zusammensetzungen in Gasen [80], Flüssigkeiten, Partikeln in Aerosolen und Hydrosolen, auf Oberflächen und in Festkörpern [81]. Die Vorteile der laserinduzierten Breakdownspektroskopie gegenüber anderen Analysemethoden können wie folgt zusammengefasst werden:

- Einfaches Konzept
- **Online** - Analyse innerhalb weniger Sekunden oder schneller möglich
- **Onsite** - Kompakte Systeme erlauben Analytik direkt vor Ort [82]
- **Insitu** - Keine Probenentnahme und -aufbereitung notwendig
- Nahezu zerstörungsfrei
- Qualitative und quantitative Bestimmung der atomaren Zusammensetzung einer Probe
- Simultane Multielementanalytik
- Hohe Nachweisempfindlichkeit auch für Elemente (z.B. Cl, F), die mit anderen atomemissionspektroskopischen (AES) Methoden schwer zu analysieren sind

Seit den Anfängen in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts hat LIBS durch die fortdauernde Weiterentwicklung der apparativen Technik Einzug in eine Vielzahl von Anwendungsbereichen erhalten [5, 83, 84]. Beispiele für Anwendungen der LIBS sind:

- Allgemeine Laboranalytik unterschiedlichster Proben [85]
- Analytik von Altmetallen zur Optimierung des Recyclingprozesses [86, 87, 88]
- Optimierung von Verbrennungsprozessen und -motoren [89]
- Umweltanalytik [90, 91]
- Einordnung archäologischer Fundstücke [92, 93]
- Geologie, Gesteins- und Bodenanalytik [94, 95, 96, 97]
- Restauration von Gemälden (Analyse der verwendeten Farben) [85]
- Erkennen gefährlicher Veränderungen von sicherheitsrelevanten Bauteilen in Kernkraftwerken [98]

- Sicherheitstechnik, Detektion von Explosivstoffen [99, 100]
- Forensik, z.B. zum Nachweis von Schmauchspuren [101, 102]
- Detektion von atomaren, biologischen und chemischen Gefahrstoffen [103, 104, 105]
- Quantitative Analyse pharmazeutischer Produkte [106]
- Mikro-LIBS zur Analyse kleinster Proben unter dem Mikroskop [107]
- Stand-off LIBS zur berührungslosen Analytik auf große Distanzen [108, 109, 110]
- Weltraumanwendungen, wie beispielsweise die Mars-Rover-Mission der NASA [111, 112]

Entscheidend für die Anwendbarkeit der LIBS-Technologie auf praktische Problemstellungen ist nach wie vor die Verfügbarkeit geeigneter leistungsstarker, kompakter, robuster und vor allem auch kostengünstiger Laserstrahlquellen. Oftmals ist eine Faserkopplung der Strahlquelle erforderlich. Die im Kapitel 3 vorgestellte, auf einem MOFA-Konzept basierende Strahlquelle entspricht in hervorragender Weise diesen Forderungen und stellt die Basis für ein im Folgenden vorgestelltes transportables, fasergekoppeltes LIBS-System dar.

Neben der LIBS-Technik, bei der die vom Plasma emittierte elektromagnetische Strahlung zur Detektion Verwendung findet, gibt es weitere, auf Laserplasmen basierende Spektroskopiemethoden. So können die bei der Plasmaerzeugung abgegebenen Schallwellen oder die zurückbleibenden Partikel untersucht werden [113, 114]. Auch ist eine Kombination mit laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie (LIF) [115] oder MIR-Absorptionsspektroskopie [116] möglich.

4.1 Plasma

Ein Plasma ist ein Gas, welches zu einem nennenswerten Anteil freie Ladungsträger, wie Elektronen und Ionen, enthält [117]. Plasmen wirken nach außen hin elektrisch neutral. Sie bestehen sowohl aus Ionen und Elektronen, als auch aus neutralen Atomen und Molekülen. Auf Grund ihrer hohen Ladungsträgerdichte sind Plasmen elektrisch leitend. In der Literatur wird diese Erscheinungsform der Materie auch als *vierter Aggregatzustand* bezeichnet [118]. In der Natur treten Plasmen z.B. in Form von Blitzen und Nordlichtern auf. Aus dem Alltag sind Plasmen ebenfalls bekannt,

z.B. das Auftreten eines Funkens bei der Betätigung eines elektrischen Schalters. Ein Großteil der Materie des Universums (ca. 90 %) befindet sich im Zustand des Plasmas. Mit stabilisierten, sehr heißen Plasmen wird derzeit versucht, durch kontrollierte Kernfusion neue Kraftwerkstechnologien zu entwickeln [119].

4.1.1 Charakterisierung von Plasmen

Bei der Charakterisierung von Plasmen wird zwischen den inneren und den äußeren Plasmaparametern unterschieden.

Die inneren Plasmaparameter sind Temperatur T , Dichte ρ und Druck p der Elektronen, Ionen und Neutralteilchen, sowie der Grad der Ionisierung und die Emission elektromagnetischer Strahlung des Plasmas.

Die äußeren Parameter sind durch die Anregung bestimmt, bei der Anregung durch Laserstrahlung durch Pulsdauer und Pulsenergie des anregenden Laserpulses [120].

Debye-Länge Obwohl Plasmen makroskopisch elektrisch neutral scheinen, ist die Ladung mikroskopisch auf Ionen und Elektronen verteilt. Die mikroskopische Ladungsverteilung ist somit inhomogen. Durch die freien Elektronen werden die weniger beweglichen Ionen nach außen hin abgeschirmt.

Als Debye-Länge λ_D wird der Abstand bezeichnet, in der eine Abschirmung einer Ladung auf $\frac{1}{e}$ der ursprünglichen Feldstärke erfolgt.

Die Debye-Länge λ_D gibt an, in welchen Dimensionen ein Plasma nach außen neutral wirkt [121]:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{e^2 n_e}} m, \quad (4.1)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 , der Boltzmannkonstanten k , der Elektronentemperatur T_e , sowie der Elementarladung $e \approx 1,602 \cdot 10^{-19}$ C und der Elektronendichte n_e .

Aus der Definition des Plasmas, wonach es nach außen neutral wirkt, ergibt sich, dass die Debye-Länge sehr klein im Verhältnis zu den Abmessungen des Plasmas sein muss. Als Plasmabedingung kann daher formuliert werden, dass die Anzahl der Elektronen in einer Kugel mit dem Radius der Debye-Länge (Debye-Kugel) wesentlich größer als Eins sein sollte. Die Zahl der Elektronen in der Debye-Kugel beträgt [114]:

$$N_{D,e} = n_e \frac{4\pi}{3} \lambda_D^3. \quad (4.2)$$

Plasmatemperatur Als einfaches Modell wird ein Plasma angenommen, dass aus nur einer Sorte Atome besteht. Eine Verallgemeinerung auf Plasmen, die aus Atomen verschiedener Elemente und Ionisationsstufen bestehen, ist ohne Weiteres möglich [122]. Mindestens drei Teilsysteme, die im allgemeinen miteinander nicht im thermischen Gleichgewicht stehen, sind Bestandteil des Plasmas: das Elektronengas, das Ionengas und das Neutralgas. Ein Plasma kann durch seine Abmessung L , die Dichten seiner Bestandteile ρ und deren Temperaturen T beschrieben werden, für ein aus nur einer Atomsorte bestehendes Plasma durch die Elektronendichte n_e , die Dichte der neutralen Atome n_0 und die Dichte der ionisierten Atome n_+ , sowie deren Temperaturen T_e , T_0 und T_+ [117].

Die einzelnen Teilsysteme stehen in ständigem Kontakt zueinander und tauschen Energie miteinander aus. Unter geeigneten Bedingungen stellt sich ein Gleichgewicht ein, das heißt, alle Teilsysteme weisen dieselbe Temperatur auf:

$$T_e = T_0 = T_+. \quad (4.3)$$

Befindet sich ein Ensemble von Teilchen im vollständigen thermischen Gleichgewicht (VTG), so kann die makroskopische Beschreibung durch die Thermodynamik erfolgen. Ein homogenes, thermisches Plasma ist eine gute Annäherung an ein derartiges System. Ein VTG wird in einem durch gepulste Laseranregung erzeugten Plasma im Allgemeinen nicht erreicht, da die Temperatur auf Grund der kurzen Laseranregung nicht konstant ist. Für die Beschreibung im Rahmen der Thermodynamik reicht jedoch bereits die Näherung eines lokalen thermischen Gleichgewichtes (LTG) aus. Beim LTG wird angenommen, dass sich in einem kleinen Raumgebiet durch Stöße schnell ein Gleichgewicht einstellt, so dass eine orts- und zeitunabhängige Beschreibung mikroskopisch und auf kleinen Zeitskalen möglich ist [123].

Unter dieser Voraussetzung gilt für die Besetzung der einzelnen Energieniveaus E_j bei der Temperatur T die Boltzmannverteilung [10]:

$$f(E_j) = \left(\frac{g_j}{Q} \right) e^{-\frac{E_j}{kT}}, \quad (4.4)$$

mit der Zustandssumme Q und der Entartung des Energieniveaus g_j .

Die Boltzmannverteilung ist normiert:

$$\sum_{i=1}^{\infty} f(E_i) = 1. \quad (4.5)$$

Zur Normierung dient die Zustandssumme Q :

$$Q = \sum_{i=1}^{\infty} g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (4.6)$$

Für die Besetzungsdichte n_j eines Energieniveaus E_j über dem Grundzustand gilt damit:

$$n_j = n_t f(E_j), \quad (4.7)$$

mit der Gesamtbesetzung aller Zustände:

$$n_t = \sum_{i=1}^{\infty} n_i. \quad (4.8)$$

Das Verhältnis der Besetzungsdichten n_i und n_j der beiden Energieniveaus E_i und E_j ergibt sich aus den Gleichungen (4.4) und (4.7):

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{f(E_i)}{f(E_j)} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\frac{E_i - E_j}{kT}}. \quad (4.9)$$

Zur Bestimmung der Plasmatemperatur aus einem gegebenen LIBS-Spektrum, kann aus der Boltzmannverteilung (Gl.(4.4)) folgende Beziehung der Intensitäten zweier Spektrallinien I_1 , entstanden aus dem Übergang zwischen den Energieniveaus E_q und E_p und I_2 , entstanden aus dem Übergang zwischen den Energieniveaus E_n und E_m abgeleitet werden [120]:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_q}{g_n} \frac{A_{qp}}{A_{nm}} \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{Q_2(T)}{Q_1(T)} \frac{n_1(T)}{n_2(T)} e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}}, \quad (4.10)$$

wobei g_q und g_n die Entartung der oberen Zustände, A_{qp} und A_{nm} die Einsteinkoeffizienten der Übergänge, λ_1 und λ_2 die Wellenlängen der Spektrallinien und I_1 und I_2 die Intensitäten der Spektrallinien beschreiben.

Im Falle zweier Linien des gleichen Elements, entweder in neutraler oder gleich ionisierter Form, sind Zustandssummen und Besetzungsdichten gleich:

$$Q_1(T) = Q_2(T), \quad (4.11)$$

$$n_1(T) = n_2(T). \quad (4.12)$$

Daraus ergibt sich für die Bestimmung der Temperatur aus den Intensitäten zweier Spektrallinien eines Elements, bei gleicher Ionisationsstufe:

$$T = \frac{E_2 - E_1}{k \left[\ln \left(\frac{I_1 \lambda_1}{g_q A_{qp}} \right) - \ln \left(\frac{I_2 \lambda_2}{g_n A_{nm}} \right) \right]}. \quad (4.13)$$

Die Energien E , die Einsteinkoeffizienten A und die Entartungsgrade der Zustände g verschiedener Elemente können der *NIST*-Datenbank entnommen werden [124].

Der Fehler bei der Bestimmung der Plasmatemperatur ergibt sich aus den Fehlern bei der Messung der Intensitäten ΔI_1 und ΔI_2 . Aus der Fehlerfortpflanzung ergibt sich nach Ableiten der Bestimmungsgleichung Gl. 4.13:

$$\Delta T = T \frac{kT}{E_q - E_n} \frac{\Delta \frac{I_1}{I_2}}{\frac{I_1}{I_2}}. \quad (4.14)$$

Teilweise sind auch die in den Datenbanken angegebenen Fehler der Energieniveaus nicht vernachlässigbar und müssen dann entsprechend der Fehlerfortpflanzung bei der Bestimmung des Fehlers der Temperatur berücksichtigt werden.

Typische Plasmatemperaturen von laserinduzierten Plasmen liegen im Bereich zwischen $T = 10.000^\circ \text{ K}$ und $T = 100.000 \text{ K}$ [125]. Bei hohen Temperaturen kommt es zur Ionisierung der Atome und Moleküle. Der Zusammenhang zwischen Ionisierung und Temperatur wird im Folgenden beschrieben.

Ionisierungsgrad Eine grundlegende Größe zur Charakterisierung eines Plasmas ist durch den Grad der Ionisierung gegeben. Während schwach ionisierte Plasmen ein Verhältnis Elektronendichte n_e zu den Dichten anderer Spezies (Atome, Moleküle, Ionen) von nur $\frac{1}{10}$ aufweisen, können bei stark ionisierten Plasmen Elektronendichten auftreten, die die Dichte der anderen Spezies um ein Vielfaches übersteigen (Mehrfachionisation). Laser-induzierte Plasmen, wie sie bei der LIBS auftreten, fallen in die Kategorie der schwach ionisierten Plasmen. Die spektroskopische Bezeichnung für den Ionisierungsgrad erfolgt durch römische Zahlen, Beispiel Pb(I) für ein angeregtes neutrales Bleiatom, Pb(II) für das einfach ionisierte Bleiatom. Bei für LIBS üblichen Temperaturen treten bei der Rekombination meist nur Spektrallinien neutraler und einfach ionisierter Atome auf.

Als Beispiel für die Entstehung eines Plasmas wird ein Gas betrachtet, dessen Temperatur durch Zufuhr äußerer Energie erhöht wird. Durch Stoßprozesse wird die Energie unter den Molekülen ausgetauscht. Ab einer bestimmten Energie kann es zur thermischen Ionisierung des Gases kommen. Die Anzahl der ionisierten Atome n_i im Vergleich zu den insgesamt vorhandenen n_0 ergibt sich aus der Saha-Eggert-Gleichung [114]:

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{n_0} h^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{W}{2kT}} \approx 4,91 \cdot 10^{10} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{n_0}} e^{-\frac{W}{2kT}}. \quad (4.15)$$

Bei hohen Temperaturen überwiegen im Plasma somit die geladenen Teilchen (Ionen, ionisierte Moleküle, Elektronen) gegenüber den neutralen (Atome und Moleküle).

Optische Eigenschaften von Plasmen Wie oben erwähnt, wirkt ein Plasma nach außen hin elektrisch neutral. Es gibt jedoch lokale Abweichungen von der makroskopischen Quasineutralität. Diese bildet sich auf Grund der resultierenden Rückstellkraft schwingend zurück. Die Elektronenbewegung ist aufgrund ihrer im Vergleich zu den Atomen wesentlich kleineren Masse höher. Daher kann die Elektronenbewegung als relativ zu einem festen Gitter aus Ionen betrachtet werden. Die Elektronen im Plasma führen Schwingungen mit der Plasmafrequenz ω_p aus [118]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 \epsilon m_e}}, \quad (4.16)$$

mit der Elektronendichte im Plasma n_e , der Permittivität in Materie ϵ und der Elektronenmasse $m_e \approx 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg. Ein Laserstrahl, dessen Frequenz kleiner ist als die der Plasmafrequenz, wird am Plasma totalreflektiert. Ein Laserstrahl mit größerer Frequenz kann hingegen in das Plasma eindringen [120].

Es wird zwischen optisch dünnen und optisch dichten Plasmen unterschieden. Die von einem Plasma emittierte elektromagnetische Strahlung ist gegeben durch [125]:

$$I(\lambda) = \frac{\epsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} [1 - e^{-\alpha(\lambda)L}], \quad (4.17)$$

mit der Emissivität $\epsilon(\lambda)$, dem Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ und der Länge des Plasmas in Beobachtungsrichtung L .

Im Falle eines optisch dünnen Plasmas gilt $\alpha(\lambda) \ll 1$ und somit:

$$I(\lambda) \approx \frac{\epsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} [\alpha(\lambda)L] = \epsilon(\lambda)L. \quad (4.18)$$

In der Praxis bewirkt ein optisch dichtes Plasma die Abschirmung einzelner Emissionslinien. Ob ein optisch dichtes oder dünnes Plasma vorliegt, kann aus dem Vergleich der theoretisch erwarteten Linienstärken mit den im Experiment gemessenen bestimmt werden [125].

Die über das gesamte Spektrum integrierte Strahlungsleistung e_{ij} eines Übergangs zwischen dem oberen Energieniveau E_i und dem unteren Niveau E_j bezogen auf einen Raumwinkel und eine Bestrahlungsfläche (Einheit $[\frac{\text{W}}{\text{m}^{-3}\text{sr}}]$) ist [5]:

$$e_{ij} = \left[\frac{hc}{4\pi} \right] \frac{A_{ij} g_j}{\lambda_{ij} Q(T)} n_s e^{-\frac{E_j}{kT}}, \quad (4.19)$$

mit der Übergangswahrscheinlichkeit vom oberen Energieniveau E_j zum unteren Energieniveau E_i (Einsteinkoeffizient der spontanen Emission) A_{ij} , dem statistischen Gewicht des oberen Zustandes g_j , der Zustandssumme $Q(T)$ und der Dichte der Spezies im Plasma n_s .

Plasmen können durch verschiedene Anregungsmechanismen, z.B. Gasentladungen, erzeugt werden. Im Folgenden wird die Erzeugung von Plasmen durch Einwirkung eines intensiven Laserpulses auf Materie näher betrachtet.

4.1.2 Laserinduzierte Plasmen

Wird ein Laserpuls mit ausreichender Intensität ($I \sim 100 \frac{\text{MW}}{\text{cm}^2}$) auf eine Oberfläche fokussiert, so wird ein Plasma erzeugt. Auch in Gasen, Aerosolen, Festkörpern und Flüssigkeiten lassen sich bei entsprechend hohen Leistungsdichten Plasmen generieren. Im Folgenden werden die auf Oberflächen erzeugten Plasmen betrachtet. Die Pulsdauer des Laserpulses hat wesentlichen Einfluss auf die Art der Interaktion zwischen Strahlung und Festkörper.

Bei Anregungspulsen mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich findet ein direkter Energietransfer der Photonen an die Elektronen statt, so dass sich die Elektronentemperatur stark erhöht. Nach wenigen Pikosekunden findet ein Übertrag der Energie an die thermischen Schwingungen des Festkörpers statt, so dass sich die Temperaturen der unterschiedlichen Teilsysteme wieder ausgleichen. Es kann dabei zur *Coulomb-Explosion* kommen, bei der nach Entfernung der Elektronen die elektrisch positiv geladenen Ionen durch Coulomb-Abstoßung aus dem Festkörperverbund geschleudert werden. Bei derart kurzen Anregungszeiten findet, da das erhitzte Material schnell von der Probe entfernt wird, nahezu kein Wärmetransport in den Festkörper hinein statt. Daher eignen sich Femtosekunden-Pulse in idealer Weise für die Mikromaterialbearbeitung ohne thermische Belastung, z.B. für die Augenchirurgie oder Mikrolithographie [5].

Bei Laserpulsen mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich, wie Sie in dieser Arbeit verwendet werden, findet im Allgemeinen kein dielektrischer Durchbruch direkt auf der Probenoberfläche statt [126]. Zur genaueren Beschreibung sind in Abb. 4.2 die einzelnen, teilweise zeitlich parallel ablaufenden, Prozesse der Wechselwirkung zwischen Laserpuls und Probe bei Bestrahlung mit Pulsen im Nanosekundenbereich dargestellt. Anstatt des dielektrischen Durchbruchs bewirkt der Laserpuls zunächst eine lokale Erwärmung auf der Probenoberfläche, wie in Abb. 4.2 (b) dargestellt.

Da die Wärmeleitung in das Volumen hinein vergleichsweise zur Einstrahldauer langsam ist, tritt eine starke lokale Erhöhung der Temperatur auf. Die Laserenergie wird daher in einem sehr kleinen Volumen absorbiert. Ein Teil der Oberfläche wird daher bei ausreichender Laserenergie verdampft, dargestellt in Abb. 4.2 (c).

Durch Absorption der Laserstrahlung im Materialdampf wird dieser weiter aufgeheizt, vergl. Abb. 4.2 (d).

Die Temperatur T wird dabei soweit erhöht, dass Moleküle in einzelne Atome zerlegt

werden und es zur Ionisierung der Atome kommt, gezeigt in Abb. 4.2 (e). Die Ionisation kann optisch, thermisch oder durch Elektronenstoßanregung erfolgen. Bei hohen Leistungsdichten w wird auf diese Weise ein Plasma erzeugt. Die Plasmadichte bei Anregung mit Laserpulsen mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich kann so hoch werden, dass im Plasma ein Großteil der eingestrahlichten Laserstrahlung absorbiert wird und dieses weiter aufheizt. Das Plasma emittiert in der ersten Abkühlphase ein kontinuierliches Spektrum (Bremsstrahlung), wie in Abb. 4.2 (f) dargestellt, das bei weiterer Abkühlung nach Beendigung des Laserpulses in ein diskretes Linienspektrum zunächst von Ionen und Atomen und später auch von Molekülen übergeht (Rekombination angeregter Zustände), vergl. Abb. 4.2 (g,h).

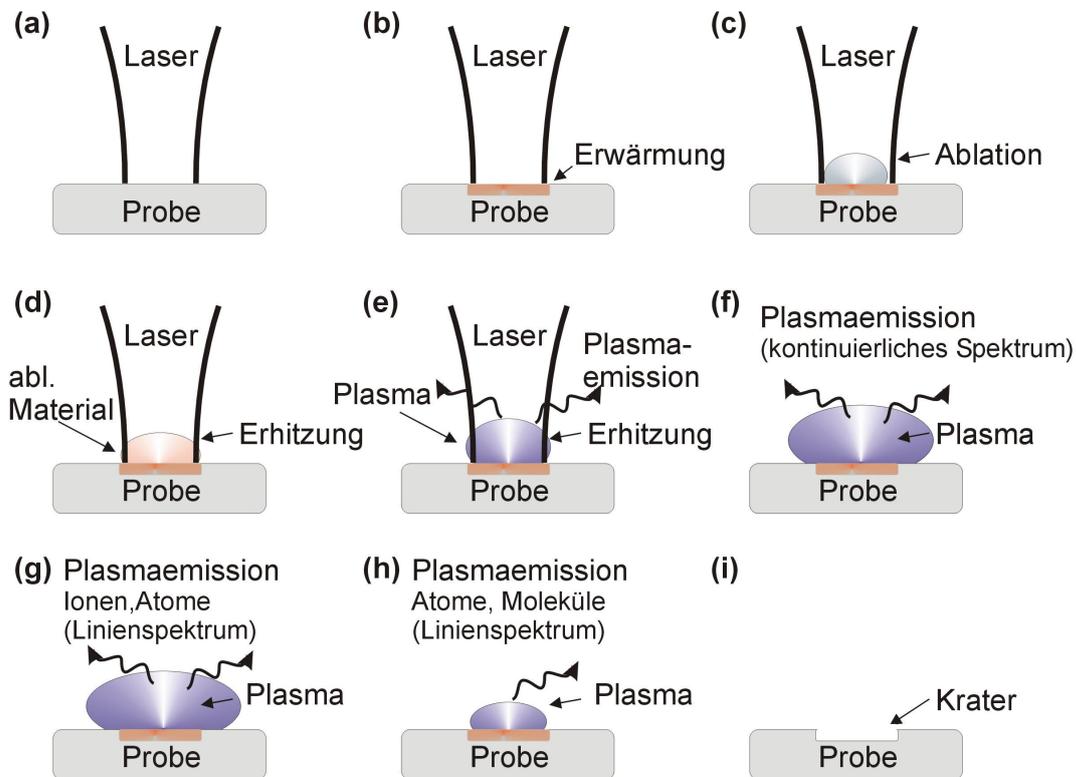


Abbildung 4.2: Einstrahlung eines ns-Laserpulses auf eine Probenoberfläche.

Der Schwellwert für die zur Erzeugung eines Plasmas benötigte Leistungsdichte ist materialabhängig. Aufgrund der freien Elektronen in Metallen können die Photonen des anregenden Laserpulses direkt absorbiert werden. Die Plasmaschwelle ist dementsprechend vergleichsweise gering. Bei Kunststoffen ist hingegen entweder eine starke thermische Erwärmung oder ein Multiphotonenprozess über ein virtuelles Zwischeniveau zur Ionisation erforderlich. Der Schwellwert zur Plasmaerzeugung liegt dementsprechend höher.

Im Folgenden werden die oben aufgeführten einzelnen Schritte der Wechselwirkung zwischen Laserpuls und Probenoberfläche näher betrachtet.

Erwärmung der Probenoberfläche, Abb. 4.2 (b) Die Energiedichte w ist die auf das Volumen V bezogene eingebrachte Energie E_p :

$$w = \frac{E_p}{V} \quad (4.20)$$

Das Volumen V ist über die Bestrahlungsfläche A und die Eindringtiefe δ gegeben, so dass folgt:

$$w = \frac{E_p}{A\delta}. \quad (4.21)$$

Die optische Eindringtiefe $\delta_{opt.}$ ist durch die wellenlängenabhängigen Absorptionseigenschaften des Materials gegeben (Beer-Lambert-Absorptionsgesetz):

$$I(z, \lambda) = I_0 e^{-\frac{z}{\delta_{opt.}(\lambda)}}, \quad (4.22)$$

mit der Intensität $I(z, \lambda)$ bei der Eindringtiefe z und der Intensität an der Oberfläche der Probe I_0 . Dabei wird insofern vereinfacht, als dass von einer homogenen Absorption über $\delta_{opt.}$ ausgegangen wird.

Für die Intensität in der Tiefe $\delta_{opt.}$ gilt:

$$I(\delta_{opt.}) = \frac{1}{e} I_0. \quad (4.23)$$

Größere Absorptionskoeffizienten haben daher geringere Eindringtiefen und somit höhere Energiedichten auf der Oberfläche zur Folge:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{\delta_{opt.}(\lambda)} \propto w. \quad (4.24)$$

Die obere Grenze der Temperaturänderung $\Delta T_{max.}$ des der Laserstrahlung ausgesetzten Probenvolumens lässt sich wie folgt abschätzen [10]:

$$\Delta T_{max} = \frac{E_p}{c_w m} = \frac{w}{c_w \rho}, \quad (4.25)$$

mit der Masse m in Wechselwirkung mit dem Laserstrahl, der Wärmekapazität des Materials c_w und der Dichte des Materials ρ .

Da im allgemeinen keine vollständige Absorption des eingestrahnten Laserpulses erreicht wird, liegt die real zu erzielende Temperaturerhöhung unter diesem Wert. Bei der Verdampfung des Probenmaterials müssen zudem die benötigten Energien für die Phasenumwandlungen (Schmelzwärme und Verdampfungswärme) berücksichtigt werden.

Durch Wahl einer geeigneten Laserwellenlänge für die Anregung, bei der die Absorption des Materials besonders hoch ist, lässt sich die Temperatur und die Plasmainintensität beeinflussen.

Metalle weisen im kurzwelligeren Bereich eine deutlich stärkere Absorption auf. Daher werden UV-Laser für die Bestimmung der atomaren Zusammensetzung von Metallproben mittels LIBS verwendet [127, 128]. Polymere hingegen absorbieren verstärkt im infraroten Spektralbereich. Für die LIBS von Polymeren eignen sich daher möglichst langwelligere Strahlquellen [116].

Ablation des Probenmaterials, Abb. 4.2 (c) Bei hinreichender Energie erfolgt eine Ablation des Probenmaterials. Beispielsweise beträgt die Ablationsrate einer Aluminiumprobe $1000 \mu\text{m}^3$ pro Laserpuls, bei einer Fluenz von $1,3 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$, einem Spotdurchmesser von $d_{abl.} = 35 \mu\text{m}$ und einer Eindringtiefe von $\delta = 1 \mu\text{m}$ [125]. Die Ablation erfolgt zum Teil durch thermisches Verdampfen aufgrund der oben beschriebenen lokalen Probenerwärmung. Eine genauere Betrachtung zeigt, dass für die Energiedichte w nicht nur die optische Eindringtiefe $\delta_{opt.}$, sondern die thermische Eindringtiefe δ_w , welche die Wärmeleitung im Material berücksichtigt, entscheidend ist. Es gilt:

$$\delta_w > \delta_{opt.} \quad (4.26)$$

Zur Bestimmung der thermischen Eindringtiefe kann das System in erster Näherung durch eindimensionale Wärmeleitung in das Material hinein betrachtet werden. Die thermische Eindringtiefe ist dann durch den Wärmeleitkoeffizienten des Materials κ und die Laserpulsdauer t_p gegeben [10].

$$\delta_w = 2\sqrt{\kappa t_p}. \quad (4.27)$$

Es wird unterschieden zwischen Oberflächen- und Volumenabsorption. Bei der Oberflächenabsorption ist die optische Eindringtiefe wesentlich geringer, als die thermische Eindringtiefe ($\delta_w \gg \delta_{opt.}$), etwa bei starker Absorption der Strahlung durch das Probenmaterial. In diesem Fall besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Masse des abgetragenen Materials $m_{abl.}$ und eingestrahelter Energie E_p , sowie der Wiederholrate $f_{rep.}$ [120]:

$$m_{abl.} \propto E_p f_{rep.} \quad (4.28)$$

Bei der Volumenabsorption sind optische und thermische Eindringtiefe etwa gleich groß ($\delta_w \approx \delta_{opt.}$). Die verdampfte Masse hängt in diesem Fall logarithmisch von der eingestrahlten Energie ab [120, 129].

Neben der thermischen Verdampfung kann der Materialabtrag direkt durch Photoablation erfolgen. Ist die Energie der Einzelphotonen höher als die Bindungsenergie

im Festkörper, so können Atome von der Oberfläche abgelöst werden. Auf Grund der hohen Bindungsenergien tritt dieser Effekt vorwiegend bei Anregung durch UV-Laserpulse auf. Bei sehr hohen Intensitäten kann die Photoablation auf Grund von Multiphotonenprozessen bereits bei Photonenenergien unterhalb der Bindungsenergien beobachtet werden.

Ein weiterer Effekt ist der dielektrische Durchbruch. Bei sehr hohen Spitzenintensitäten, wie sie bei der Verwendung von Laserpulsen mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich auftreten, entstehen sehr große elektrische Feldstärken, welche die Bindungsenergien überwinden und somit die Bindungen des Festkörperverbandes aufbrechen. Auch hier tritt Ablation auf, bei sehr hohen Feldenergien wird durch diesen Prozess direkt ein Plasma erzeugt. Bei Anregung mit Laserpulsen mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich ist die direkte Photoablation aufgrund der geringeren Pulsspitzenintensitäten vernachlässigbar [129].

Weitere Erhitzung des ablatierten Materials und Plasmaerzeugung, Abb. 4.2 (d) Das ablatierte Material wird durch den Laserpuls weiter erhitzt. Die Stärke der Wechselwirkung hängt dabei sowohl von der Intensität des Lasers als auch von der Beschaffenheit der Gaswolke (Dichte, Absorption etc.) ab [130].

Bei ausreichender Temperatur sind in den Atomen nicht nur die Grundzustände, sondern entsprechend der Energie höhere Energiezustände besetzt. In Abb. 4.3 sind verschiedene Möglichkeiten der Übergänge innerhalb des Energieschemas dargestellt.

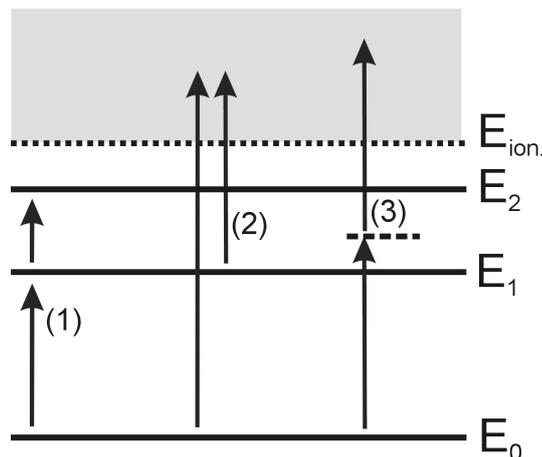


Abbildung 4.3: Übersicht verschiedener Übergänge innerhalb eines Plasmas.

Die Besetzung energetisch höherer Zustände, dargestellt in Abb. 4.3 (1), und die Ionisation, dargestellt in Abb. 4.3 (2), kann bei ausreichender Energie thermisch

durch inelastische Stöße erfolgen. Wenn mit sehr hochenergetischen Photonen angeregt wird (etwa im UV), kann direkte Photoionisation auftreten. Die Anregung erfolgt dabei durch inelastische Streuung, Photoeffekt und Comptonstreuung der Photonen [118]. Eine weitere Möglichkeit der Ionisation ist durch die Absorption mehrerer Photonen gegeben, wie in Abb. 4.3 (3) dargestellt. Über ein virtuelles Zwischenniveau (gestrichelte Linie in Abb. 4.3) kann ein Multiphotonenprozess stattfinden. Dieser Prozess ist nichtlinear und tritt daher vorwiegend bei hohen Intensitäten auf [122]. Im Falle von Metallen kann der Energieübertrag der Photonen durch inverse Bremsstrahlung an die Elektronen im Leitungsband erfolgen.

Die minimale Intensität, die zur Erzeugung eines Plasmas nötig ist, wird als Durchbruch-Schwellwert $I_{th.}$ bezeichnet. Typische Werte liegen in der Größenordnung $I_{th.} \approx 10^{11} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$.

Erhöhung der Plasmatemperatur, Abb. 4.2 (e) Die Temperatur des Plasmas wird durch den weiterhin andauernden Laserpuls erhöht. Die Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und Plasma ist stark von der Plasmafrequenz (Gl. 4.16) abhängig. Ist die Anregungsfrequenz größer als die Plasmafrequenz, wird die Strahlung vom Plasma reflektiert und es findet kein weiterer Energietransfer statt.

Analog zur Bremsstrahlung, bei der beschleunigte oder verzögerte Ladungen elektromagnetische Strahlung emittieren, können elektromagnetische Felder eine Beschleunigung von Ladungen bewirken (inverse Bremsstrahlung) [7]. Durch inverse Bremsstrahlung werden die nunmehr freien Elektronen beschleunigt. Findet während der Umkehrphase des elektromagnetischen Wechselfeldes ein Stoß zwischen Elektron und Atom bzw. Ion statt, so kann weitere Energie übertragen werden. Im Falle von Elektronen-Ionen-Stößen ist der Absorptionskoeffizient α_B bedingt durch die inverse Bremsstrahlung wie folgt gegeben [129]:

$$\alpha_B = \sqrt{\frac{2}{3kTm_e^3\pi^5}} \frac{e^6 Z_{eff}^2 n_i n_e}{32ch\epsilon_0^3 \nu_L^3} \left[1 - e^{-\frac{h\nu_L}{kT}} \right], \quad (4.29)$$

mit der Elektronendichte n_e , der Ionendichte n_i , der effektiven Kernladungszahl Z_{eff} und der Frequenz der Laserstrahlung ν_L .

Die erhöhte Elektronentemperatur wird durch Stöße an die Ionen und Atome weitergegeben [122].

Da sich zu diesem Zeitpunkt bereits Atome in angeregten Zuständen befinden, kann Photoionisation auch durch Photonen mit niedrigerer Energie erfolgen, Abb. 4.3 (2). Bereits ionisierte Atome können in ihrer Ionisationsstufe erhöht werden.

Die oben beschriebenen Prozesse beziehen sich auf die in dieser Arbeit angewandte Anregung durch einen einzelnen Laserpuls. Eine Möglichkeit zur nachträglichen

Erhöhung der Plasmatemperatur ist die *Doppelpuls-LIBS*-Technik, bei der ein zweiter Laserpuls zeitlich verzögert auf der Probe auftrifft und teilweise im Plasma absorbiert wird [131, 132]. Da bereits freie Elektronen vorhanden sind, ist die Absorption sehr effizient. Ein weiterer Vorteil des *Doppelpuls-LIBS*-Verfahrens ist die Reduzierung des Einflusses der umgebenden Atmosphäre auf das LIBS-Spektrum, da der erste Puls eine Kavitätsblase erzeugt [133].

Ein weiteres Verfahren, um die Plasmatemperatur in diesem Stadium weiter zu erhöhen, ist die Verwendung von Mikrowellenstrahlung.

Plasmaemission, kontinuierliches Spektrum, Abb. 4.2 (f) Nach Beendigung des Anregungspulses beginnt sich das Plasma abzukühlen, da es Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung emittiert und in den Randbereichen mit den kalten Molekülen der Umgebung interagiert [125].

Es finden Übergänge innerhalb des Energieschemas entsprechend Abb. 4.4 statt. Durch Bremsstrahlung und inelastische Stoßprozesse geben Elektronen kinetische Energie ab. Wie in Abb. 4.4 (1) dargestellt, findet ein Übergang zwischen zwei ungebundenen Zuständen statt.

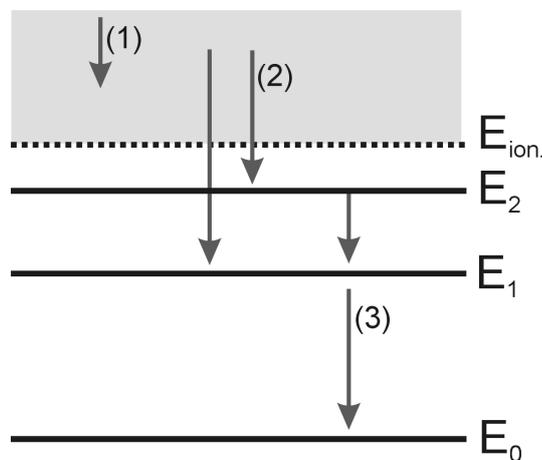


Abbildung 4.4: Übersicht verschiedener Übergänge innerhalb eines Plasmas während der Abkühlungsphase.

Bei weiter abkühlendem Plasma finden Elektronen-Ionen-Rekombinationsprozesse, entsprechend Abb. 4.4 (2), statt. Bei den Übergängen zwischen ungebundenen und ungebundenen sowie zwischen ungebundenen und gebundenen Zuständen wird ein spektral breites Kontinuum von elektromagnetischer Strahlung emittiert, da die energetischen Zustände im ungebundenen Zustand nicht gequantelt sind (Rekombination aus hoch angeregten Rydbergzuständen). Das zeitliche Verhalten dieser

Emission lässt sich durch eine Exponentialfunktion mit der Abklingzeit τ_c annähern [120, 125]:

$$I_{cont.}(t) = \int I(\lambda, t) d\lambda = I_0 e^{-\frac{t}{\tau_c}}, \quad (4.30)$$

wobei $I_0 = \int I(\lambda, t = 0) d\lambda$ die Anfangsintensität zu Beginn der Abklingphase ist.

Plasmaemission, Linienspektrum, Abb. 4.2 (g,h) Durch Übergänge zwischen diskreten Energieniveaus (Abb. 4.4(3)) treten im LIBS-Spektrum Spektrallinien auf, welche einzelnen Ionen, Atomen und Molekülen zugeordnet werden können [134].

In den meisten Fällen ist die Abklingzeit des Kontinuums τ_c kürzer, als die der diskreten Spektrallinien (Abklingzeiten $\tau_{L,i}$ der i -ten Spektrallinie). Dies wird für die Spektroskopie ausgenutzt, indem die spektroskopische Messung mit der zeitlichen Breite des Messfensters t_m erst mit einer Verzögerung t_d gestartet wird [135].

Der typische Verlauf der Emission eines laserinduzierten Plasmas, sowie der im Spektrum dominierenden Spezies, ist in Abb. 4.5 dargestellt.

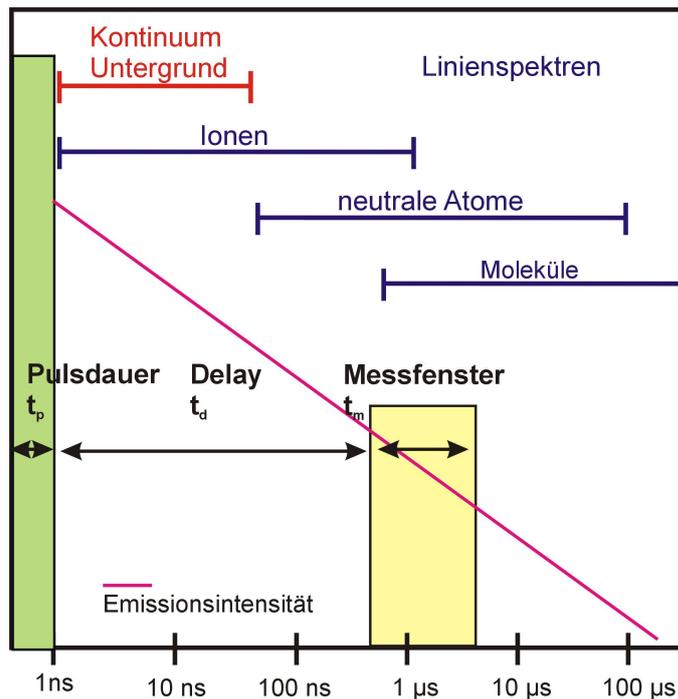


Abbildung 4.5: Zeitliche Entwicklung der Plasmaemission und der im Plasma dominierenden Spezies (Ionen, Atome und Moleküle).

Entsprechend der abnehmenden Plasmatemperatur verringert sich die Energie des Plasmas, es finden Rekombinationsprozesse unter Aussendung elektromagnetischer

Strahlung statt. Entsprechend ihrer Energien treten im Emissionsspektrum zunächst die diskreten Spektrallinien von Ionen, dann von Atomen und schließlich von Molekülen auf. Diese Spektrallinien können zur qualitativen und quantitativen Analyse der vorliegenden Probe verwendet werden. Die Positionen im Spektrum werden durch die beteiligten Energieniveaus bestimmt und erlauben somit einen Rückschluss auf die in der Probe vorhandenen Spezies. Die relative Intensität einzelner Spektrallinien erlaubt einen Rückschluss auf die quantitative Zusammensetzung der Probe. Die Analyse dieses diskreten Linienspektrums wird im Folgenden genauer beschrieben.

4.2 Spektroskopische Grundlagen

Anzustreben, für optimale und reproduzierbare Ergebnisse, ist bei der LIBS ein optisch-dünnes Plasma im thermodynamischen Gleichgewicht, dessen atomare Zusammensetzung jener der zu untersuchenden Probe entspricht. Unter diesen Bedingungen, die in der Praxis nur näherungsweise zu erreichen sind, kann von den Intensitäten einzelner Spektrallinien auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Probe geschlossen werden [125].

Beim Übergang zwischen den Zuständen ψ_i und ψ_j mit den Energien E_i und E_j , $E_i < E_j$ wird ein Photon mit der Energie

$$\Delta E = E_j - E_i \quad (4.31)$$

abgestrahlt. Anstelle der Photonenenergie werden in der Spektroskopie häufig auch die Größen *Wellenlänge*, *Wellenzahl* und *Frequenz* angegeben. Die Umrechnungen zwischen den unterschiedlichen Größen sind in Tab. 4.1 zusammengestellt.

Größe		Einheit	Formel
Frequenz	ν	Hz	$\nu = c \cdot \bar{\nu}$
Kreisfrequenz	ω	Hz	$\omega = 2\pi\nu$
Wellenlänge	λ	m	$\lambda \cdot \nu = c$
Wellenzahl	$\bar{\nu}$	cm^{-1}	$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$
Energie	E	eV	$E = h\nu$

Tabelle 4.1: In der Laserspektroskopie verwendete Größen [54].

Während sich Wellenlänge λ und Wellenzahl $\bar{\nu}$ bei Ausbreitung in einem dielektrischen Medium auf Grund des Brechungsindex n_M und der damit verbundenen

reduzierten Ausbreitungsgeschwindigkeit $c_M = \frac{c_0}{n_M}$ ändern, sind Frequenz ν , Kreisfrequenz ω und Energie E der Photonen unabhängig vom Medium. Die Wellenlänge λ einer elektromagnetischen Welle mit der Vakuum-Wellenlänge λ_0 beträgt in einem Medium mit der Brechzahl n_M [19]:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n_M}. \quad (4.32)$$

Die Lage der einzelnen Energieniveaus und das Emissionsspektrum $I(\lambda)$ ist spezifisch für unterschiedliche Atome und Moleküle und erlaubt eine Analytik durch Vergleich eines aufgenommenen LIBS-Spektrums mit den aus einer Datenbank bekannten Positionen und Linienstärken verschiedener Spektrallinien. Eine für LIBS geeignete Datenbank für Spektren von Atomen ist z.B. die frei verfügbare *NIST Atomic Database* [124], für Spektren von Molekülen die *Hitran*-Datenbank [136].

4.2.1 Linienverbreiterungseffekte

Energieniveaus sind nicht beliebig scharf auf eine Energie E_i begrenzt, sondern weisen eine gewisse spektrale Breite ΔE auf. Die aus Übergängen zwischen diesen Zuständen hervorgegangenen Spektrallinien haben eine Linienbreite, die sich durch Angabe der *Halbwertsbreite (FWHM)* $\Delta\lambda$ charakterisieren lässt. Diese ist durch den spektralen Abstand der Wellenlängen definiert, bei denen die Intensität auf die halbe Maximalintensität abgesunken ist ² [137, 138]:

$$\Delta\lambda = \lambda_2 \left(\frac{I_{max}}{2} \right) - \lambda_1 \left(\frac{I_{max}}{2} \right). \quad (4.33)$$

Für die Umrechnung zwischen den Halbwertsbreiten in unterschiedlichen spektroskopischen Einheiten gilt [139]:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{\nu} \Delta\nu = \frac{\lambda}{\bar{\nu}} \Delta\bar{\nu}. \quad (4.34)$$

Für die Halbwertsbreiten in normierter Form gilt [137]:

$$\left| \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right| = \left| \frac{\Delta\nu}{\nu} \right| = \left| \frac{\Delta\bar{\nu}}{\bar{\nu}} \right|. \quad (4.35)$$

Oder, unter Verwendung von $\nu = c\bar{\nu}$ und $c = \nu\lambda$:

$$\Delta\nu = c\Delta\bar{\nu}, \quad (4.36)$$

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{c} \Delta\nu. \quad (4.37)$$

²In der Literatur wird zur Angabe der Linienbreite teilweise auch der Abstand der Wellenlängen angegeben, bei der die Intensität auf $\frac{1}{e} I_{max}$ abgesunken ist.

Die Profilform der verbreiterten Spektrallinie ist von der Art des Verbreiterungsprozesses abhängig und wird durch Angabe der normierten Profilformfunktion $\Phi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)$ charakterisiert. Die Intensität $I(\bar{\nu})$ einer Linie ist durch Multiplikation der Linienstärke $S_{i,j}$ mit der Profilformfunktion gegeben [138]:

$$I(\bar{\nu}) \propto S_{i,j} \Phi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0). \quad (4.38)$$

Natürliche Linienbreite Jedes Energieniveau weist eine natürliche Linienbreite auf. Klassisch lässt sich ein elektromagnetische Strahlung emittierendes Molekül oder Atom als gedämpfter, harmonisch oszillierender Dipol betrachten. Die spektrale Breite der ausgesandten Strahlung ist über eine Fouriertransformation mit dem zeitlichen Verlauf der gedämpften Schwingung verknüpft. Die Fouriertransformierte einer gedämpften Schwingung weist im Gegensatz zum ungedämpften Fall weitere spektrale Komponenten auf. Es wird daher keine monochromatische Welle emittiert, sondern Strahlung, die eine spektrale Verteilung mit der Breite $\Delta\bar{\nu}$ aufweist. Mit dieser klassischen Analogie lässt sich die Form und Breite der natürlichen Linienverbreiterung bestimmen [137].

Ein anderer Weg der Herleitung besteht in der quantenmechanischen Betrachtung des Übergangs. Die natürliche Linienbreite ergibt sich aus der Energie-Zeit-Unschärferelation [140]:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar, \quad (4.39)$$

mit der Diracschen Konstanten $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

Hat ein angeregter Zustand ψ_i die Lebensdauer $\Delta t = \tau_i$, so ist seine Energie nur mit der durch die prinzipiellen physikalischen Grenzen der Heisenbergschen Unschärferelation festgelegten maximalen Genauigkeit ΔE messbar. Die Unschärfe des energetischen Abstandes zweier Zustände (E_i und E_j) ist gleich der Summe der Einzelenergieunschärfen, welche durch die zugehörigen Lebensdauern τ_i und τ_j bestimmt sind [137]:

$$\Delta E = \hbar \cdot \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right). \quad (4.40)$$

Das entspricht mit $\Delta\nu \cdot h = \Delta E$ und $\Delta\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$ einer spektralen Breite von:

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right), \quad (4.41)$$

$$\Delta\lambda_N = \frac{\lambda^2}{c} \frac{1}{2\pi} \cdot \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right). \quad (4.42)$$

Eine genauere Rechnung zeigt, dass es sich bei der Form des Profils um ein Lorentz-Profil handelt [137]:

$$\Phi_L(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\bar{\nu}_L}{(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2 + \Delta\bar{\nu}_L^2}, \quad (4.43)$$

mit der zentralen Wellenzahl $\bar{\nu}_0$ und der Lorentz-Breite $\Delta\bar{\nu}_L$.

Die Lorenzverbreiterung ist eine symmetrische Linienverbreiterung um die zentrale Wellenzahl $\bar{\nu}_0$.

Die natürliche Linienbreite ist bei der LIBS klein gegenüber anderen Verbreiterungseffekten.

Beispielsweise weist die Spektrallinie eines Übergangs zwischen zwei Energieniveaus mit Lebensdauern $\tau_1 = \tau_2 \approx 10$ ns, bei einer zentralen Wellenlänge $\lambda_0 = 500$ nm, eine Breite von $\Delta\lambda = 2$ pm auf [125].

Dopplerverbreiterung Aufgrund der hohen Temperaturen ($T \approx 10.000^\circ\text{C}$) und der hohen Feldstärken sind bei der Plasmaspektroskopie Dopplerverbreiterung und Starkverbreiterung dominant [5, 125].

Die Dopplerverbreiterung beruht auf der thermischen Bewegung der Atome oder Moleküle. Aufgrund der Relativbewegung zwischen elektromagnetischer Welle und Atom bzw. Molekül sind die einzelnen Energieniveaus verschoben. Durch die statistische Verteilung der Geschwindigkeiten und Richtungen der Teilchen in einer Probe scheint die Gesamtheit der emittierten Strahlung einer Linie spektral verbreitert.

Die Geschwindigkeit der einzelnen Atome eines Gases ist im thermischen Gleichgewicht statistisch verteilt und wird durch die *Maxwell-Boltzmann-Verteilung* beschrieben [10]:

$$f(v) = \frac{4}{\pi} \left[\frac{m}{2kT} \right]^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (4.44)$$

Durch Integration über ein Geschwindigkeitsintervall ergibt sich der Anteil der Teilchen in dieser Geschwindigkeitsklasse. Für die wahrscheinlichste thermische Geschwindigkeit v_w der Teilchensorte x , mit der Masse m_x gilt:

$$v_w = \sqrt{\frac{2kT}{m_x}}. \quad (4.45)$$

Die Durchschnittsgeschwindigkeit \bar{v} ist gegeben durch:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_x}}. \quad (4.46)$$

Es haben $dN = Nf(v)dv$ Moleküle eine Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$. Im System eines bewegten Moleküls erscheint die Frequenz ν_0 der einfallenden Strahlung aufgrund des Dopplereffekts spektral verschoben [7]:

$$\nu = \nu_0 + \mathbf{k}\mathbf{v}, \quad (4.47)$$

wobei $|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ für den Wellenvektor der elektromagnetischen Welle und $|\mathbf{v}| = v$ für den Geschwindigkeitsvektor des Moleküls steht.

Einsetzen der Maxwellverteilung Gl.(4.44) in Gl.(4.47) ergibt für die Dopplerverbreiterte Spektrallinie ein Gauss-Profil [138]:

$$\Phi_D(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Delta\bar{\nu}_D} \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\Delta\bar{\nu}_D} \right)^2 \right], \quad (4.48)$$

mit der zentralen Wellenzahl $\bar{\nu}_0$ und der Dopplerbreite $\Delta\bar{\nu}_D$.

Für die Dopplerbreite gilt [137]:

$$\Delta\bar{\nu}_D = \bar{\nu}_0 \sqrt{2 \ln 2} \frac{k}{c^2} \sqrt{\frac{T}{m}}. \quad (4.49)$$

Druckverbreiterung Durch Stöße der Teilchen im Plasma, abhängig von Druck und Dichte des Plasmas, erfahren die Spektrallinien eine weitere Verbreiterung [141]. Die Stöße beeinflussen die Energieniveaus der Atome, Ionen und Moleküle. Es wird unterschieden zwischen [142]:

- inelastischen Stößen, welche zu einer Verbreiterung der Spektrallinien führen, und
- elastischen Stößen, die ebenfalls zu einer Verbreiterung, aber auch zu einer Verschiebung der Spektrallinien führen.

Eine genaue Rechnung [143] ergibt für die Profilform der Spektrallinien bei der Druckverbreiterung ein Lorentz-Profil (siehe Gl.(4.43)), dessen Breite $\Delta\bar{\nu}_L$ proportional zum Druck p ist.

$$\Delta\bar{\nu}_L = \gamma \cdot p. \quad (4.50)$$

Die Proportionalitätskonstante γ wird als *Druckverbreiterungskoeffizient* bezeichnet.

Die Druckverbreiterung ist bei der Plasmaspektroskopie im Allgemeinen klein gegenüber den anderen Verbreiterungseffekten [125].

Stark-Verbreiterung Durch Stöße mit Ionen und Elektronen kommt es zur *Stark-Verbreiterung* der Emissionslinien.

Die Energieniveaus spalten in Unterenergieniveaus auf. Ein elektrisches Feld resultiert aus der Annäherung von Ionen oder Elektronen und führt zur Stark-Aufspaltung einzelner Energieniveaus. Die Aufspaltung entspricht den unterschiedlichen Quantenzahlen m_j , der z-Komponente des Gesamtdrehimpulses J . Die Stark-Aufspaltung ist im Allgemeinen nicht symmetrisch um das ungestörte Energieniveau. Daraus ergibt sich nicht nur eine Verbreiterung der Spektrallinie, es kann auch eine Verschiebung der Linienposition im Spektrum beobachtet werden. Typische Starkverbreiterungen liegen im Bereich $\Delta\lambda_S = 10$ pm [5]. Bei der Verwendung von hochauflösenden Spektrometern kann die Starkverbreiterung zur Bestimmung der Elektronendichte in Plasmen verwendet werden.

Voigtprofil In der Praxis treten die oben genannten Effekte gleichzeitig und je nach äußeren Bedingungen mehr oder weniger stark ausgeprägt auf.

Aus der Faltung von Gauss-Profil und Lorentz-Profil entsteht ein *Voigt-Profil* [137, 138]:

$$\Phi_V(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) = \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{y}{\pi} \frac{1}{\Delta\bar{\nu}_D} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\xi^2}}{(\xi + x)^2 + y^2} d\xi, \quad (4.51)$$

mit den Abkürzungen:

$$x = \sqrt{\ln 2} \frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\Delta\bar{\nu}_D}, \quad y = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\bar{\nu}_L}{\Delta\bar{\nu}_D}.$$

Die Profilformfunktion Φ_V ist normiert:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_V(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) d\bar{\nu} = 1. \quad (4.52)$$

Die Auflösung der in dieser Arbeit verwendeten Kompaktspektrometer (Auflösung $\Delta\lambda > 0,4$ nm) erlaubt nicht die Darstellung der tatsächlichen Linienbreite.

4.2.2 Signalverarbeitung in der LIBS

Die Auswertung von LIBS-Spektren kann sowohl qualitativ als auch quantitativ erfolgen [144, 145]. Quantitativ können beispielsweise die Teilchendichte und die Plasmatemperatur bestimmt werden. Die Grundlagen, wie von der Beobachtung einer LIBS-Emission Rückschlüsse auf die Probenzusammensetzung gezogen werden können, sind im Folgenden zusammengefasst.

4.2.2.1 Qualitative LIBS

Ein Beispiel für eine qualitative Analyse von LIBS-Spektren ist die Altmetallsortierung [87, 88]. Zum Recycling von Metallen ist der Reinheitsgrad des einzuschmelzenden Altmetalls entscheidend. Die Trennung eines Gemisches von Kupfer, Zink und Messing kann über das Intensitätsverhältnis einer Kupfer-, sowie einer Zink Spektrallinie erfolgen. Durch ein LIBS-Analysesystem in Verbindung mit einer Vereinzelanlage, welche die Sortierung entsprechend des Analyseergebnisses durchführt, kann Altmetall von hohem Reinheitsgrad für die Wiederverwendung gewonnen werden [146].

Ein weiteres Beispiel für qualitative LIBS ist die automatisierte Zuordnung eines Objektes zu in einer Datenbank hinterlegten Objekten. LIBS-Spektren und eventuell weitere Daten anderer Sensoren werden mit denen in einer Datenbank gespeicherten verglichen. Die in Kapitel 5 vorgestellte auf LIBS-Technologie basierende Minensuchnadel arbeitet nach diesem Prinzip.

Für die automatische Identifizierung sind auf Seiten der Software spezielle Techniken zur Mustererkennung erforderlich. Zwei derartige Verfahren werden im Folgenden kurz erläutert.

Hauptkomponentenanalyse Bei der Hauptkomponentenanalyse (*Principal Components Analysis, PCA*) handelt es sich um eine Technik zur Datenreduzierung auf für die Klassifizierung wesentliche Bestandteile.

Die PCA kann den multivariaten Verfahren in der Statistik zugeordnet werden. Mit ihr ist es möglich, eine größere Menge von Datensätzen in eine kleinere Menge von Klassen einzuteilen, wobei nur eine geringe Anzahl an spezifischen Größen zur Beschreibung des einzelnen Datensatzes benötigt wird. Beispielsweise lassen sich Schiffe durch Angabe der spezifischen Größen: Besatzung, Gewicht, Länge und Verwendungszweck in unterschiedliche Klassen, wie z.B. *Tanker, Sportboot* etc. einteilen.

Angewandt auf die qualitative Analyse von Spektren, sind die einzelnen Datensätze jeweils durch ein Spektrum gegeben. Eine Klasse ist die Menge aller Datensätze eines bestimmten Materials. Da die Spektren von Messung zu Messung leicht variieren können, ist für eine Zuordnung zu den einzelnen Materialklassen eine Reduzierung der Daten auf die wesentlichen, klassenspezifischen Eigenschaften erforderlich. Die automatisierte PCA wird verwendet, um aus einer großen Datenmenge die für eine Klassifizierung wesentlichen Faktoren zu extrahieren. Dazu werden die verschiedenen Datensätze zu einer Matrix zusammengeführt. Bei der LIBS besteht jede Spalte dieser Matrix aus den Intensitätswerten eines Spektrums. Durch Einführung einer neuen Basis wird die Matrix in eine besonders einfache Form überführt (Hauptach-

senttransformation). Jedes Spektrum wird nun durch Angabe weniger Faktoren beschrieben, welche sich je nach Material unterscheiden [147, 148]. Die neue Basis wird dabei durch den Softwarealgorithmus derart festgelegt, dass sich die PCA-Faktoren verschiedener Materialien möglichst stark voneinander unterscheiden.

In Abb. 4.6 sind zwei PCA-Faktoren von fünf Materialien mit je mehr als zehn einzelnen LIBS-Messungen dargestellt. Die Datenmenge der LIBS-Spektren wurden auf die Angabe von 4 PCA-Faktoren pro Spektrum reduziert. Es wird deutlich, dass bereits eine einfache graphische Auswertung durch Festlegung von Bereichen in einem Diagramm, indem zwei PCA-Faktoren (Hier PCA-Komponente 1 und PCA-Komponente 4) gegeneinander aufgetragen sind, zur Unterscheidung zwischen einzelnen Materialien ausreicht sein kann.

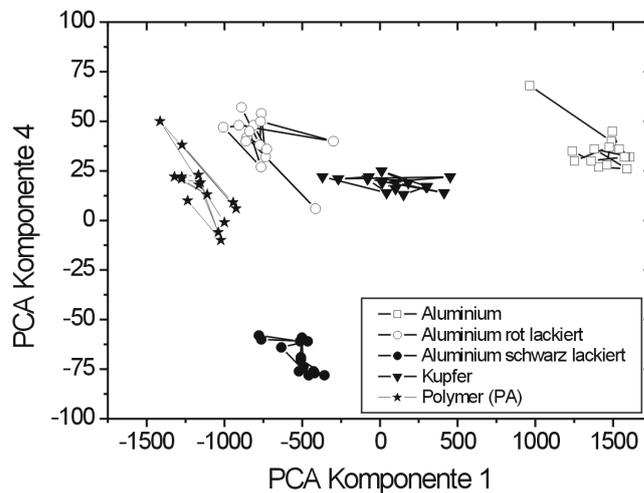


Abbildung 4.6: Darstellung zweier PCA-Faktoren einer Gruppe von 71 Einzelmessungen von fünf verschiedenen Stoffen. Die einzelnen Messungen lassen sich aufgrund ihrer Position im Diagramm einzelnen Stoffen zuordnen [149, 150].

Die PCA ist für sich genommen ein leistungsfähiges mathematisches Hilfsmittel zur Datenreduzierung auf wesentliche Faktoren. Soll eine größere Anzahl von Klassen voneinander unterschieden werden, so müssen mehr Faktoren zur Unterscheidung herangezogen werden. In der Kombination mit selbstlernenden Neuronalen Netzen lassen sich die Vorteile beider Auswerteverfahren miteinander verbinden [150, 151].

Neuronale Netze Künstliche Neuronale Netze sind vom Aufbau an die Organisation des Gehirnes eines Lebewesens angelehnt. Sie bestehen aus einzelnen Neuronen, die untereinander verknüpft sind. Die Verknüpfung zwischen den Neuronen wird im

Rahmen eines Lernprozesses durchgeführt. Jedes Neuron verfügt über Eingänge und Ausgänge. Je nach Stärke der Eingangssignale wird ein entsprechendes Ausgangssignal erzeugt. Die Übertragungsfunktion zwischen Eingang und Ausgang wird durch einen interaktiven Prozess im Rahmen des Lernprozesses festgelegt [152].

Mit Neuronalen Netzen können komplexe Muster erlernt werden, ohne dass zuvor eine Modellbildung über die diesen Mustern zugrunde liegenden Regeln stattfinden muss. Der Lernprozess läuft selbstorganisiert ab. Die Kontrolle des Lernerfolgs wird über das Ergebnis bei der Erkennung durchgeführt.

Auf die automatisierte Zuordnung von einzelnen LIBS-Spektren zu bestimmten Materialklassen angewandt, läuft die Funktionsweise eines Neuronalen Netzes in folgenden Schritten ab [150, 153]:

1. In einem **Lernprozess** wird das Neuronale Netz durch Eingabe einer größeren Menge von Datensätzen von verschiedenen Stoffen erzeugt. Durch Kontrolle des Ergebnisses wird die Eignung des Netzes überprüft. Bei nicht-ausreichender Unterscheidbarkeit zwischen den Stoffen wird der Lernprozess wiederholt.
2. Im **Erkennungsmodus** wird jedem neuen Datensatz nach Verarbeitung durch das Neuronale Netz ein Ergebnis zugeordnet. Das Ergebnis enthält eine Angabe der *Ähnlichkeit* des neuen Datensatzes mit den zuvor gelernten.

Die Funktionsweise eines Neuronalen Netzes zur Identifizierung unterschiedlicher, zuvor für den Lernprozess verwendeter Objekte aus LIBS-Spektren (Erkennungsmodus) ist schematisch in Abb. 4.7 dargestellt.

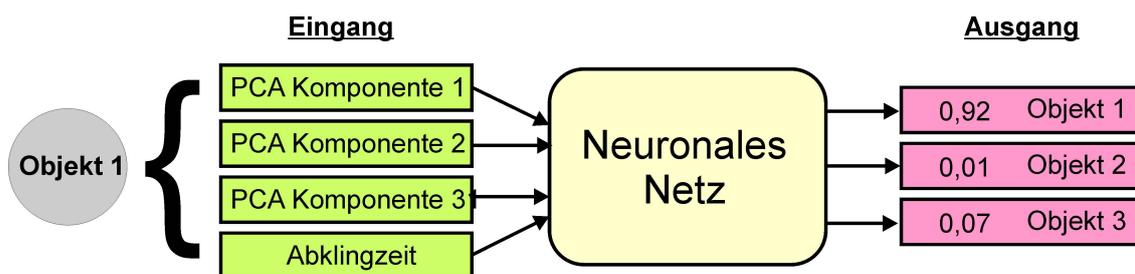


Abbildung 4.7: Neuronales Netz zur Identifizierung zuvor gelernter Objekte. Als Ausgangsdaten (links) werden PCA-Faktoren, sowie weitere Daten verwendet. Das Ergebnis (rechts) enthält die Signifikanzen (Maß für die Ähnlichkeit mit bekannten Objekten) für eine Zuordnung.

Die Eingangsdaten in das Netz sind die Faktoren, erzeugt aus der zuvor auf das LIBS-Spektrum angewandten PCA, sowie weitere Daten, etwa die Abklingzeiten einzelner Spektrallinien.

Am Ausgang des Neuronalen Netzes wird für jedes zuvor gelernte Objekt i eine Signifikanz S_i zwischen 0 und 1 ausgegeben, welche angibt, inwieweit der neue Datensatz mit denen zuvor gelernter Objekte übereinstimmt. Durch Angabe einer Signifikanzschwelle (z.B. $S > 0,90$) lässt sich eine vollautomatische Objektzuordnung durchführen. Im Beispiel in Abb. 4.7 wird das Objekt als zuvor gelerntes *Objekt 1* identifiziert.

Mit der Kombination aus PCA und Neuronalen Netzen ist also prinzipiell eine vollautomatisierte Stofferkennung auf Basis einer zuvor erlernten Datenbank von LIBS-Spektren möglich. Allerdings muss bei ihrer Verwendung immer berücksichtigt werden, dass auch unter Verwendung dieser mathematischen Methoden für die Zuordnung benötigte Information in den Rohdaten enthalten sein muss.

4.2.2.2 Quantitative LIBS

Bei der quantitativen Analyse einer Probe durch LIBS wird das Konzentrationsverhältnis verschiedener Elemente bestimmt. Dies stellt besondere Anforderungen an die Analytik.

Aufgrund des geringen Fokusdurchmessers des Laserspots und der daraus resultierenden kleinen Analysemasse ist das quantitative Ergebnis einer LIBS-Analyse von der Homogenität der Probenoberfläche abhängig. Bereits geringe Oberflächenverunreinigungen können große Auswirkungen auf das Analyseergebnis haben. Durch wiederholte Messungen an unterschiedlichen Positionen auf der Probe wird der Einfluss der Inhomogenitäten reduziert.

Der kleine Fokusdurchmesser erlaubt allerdings auch eine hohe räumliche Auflösung des Messverfahrens, so dass sie für bestimmte Anwendungen von Vorteil ist.

Die Messung der Intensitäten von Spektrallinien unterschiedlicher Elemente wird zur quantitativen Analyse benutzt. Eine Kalibrierung des Messverfahrens erfolgt durch Auftragen des Intensitätsverhältnisses der Spektrallinien zweier Elemente gegen das mit anderen Verfahren bestimmte Massen-Verhältnis in einem Korrelationsdiagramm. Durch numerische Anpassung einer Funktion (im Allgemeinen einer linearen Funktion) an die Messpunkte wird eine Korrelationsfunktion bestimmt. Bei späteren Messungen lässt sich mit dieser Korrelationsfunktion von einem gemessenen Intensitätsverhältnis auf das Massenverhältnis innerhalb der Probe schließen. Das Intensitätsverhältnis wird nicht ausschließlich durch die atomare Zusammensetzung der Probe bestimmt, auch die Art der Anregung, sowie die Probenbeschaffenheit und der Einfluss der umgebenden Atmosphäre auf Plasmabedingungen und Materialablation wirken sich auf das Analyseergebnis aus.

Die Herleitung für das am Detektor gemessene Signal S , mit der

Einheit: $[S] = \text{counts}$, verdeutlicht den Einfluss dieser Parameter [5].

Für das Signal S einer Emissionslinie am Detektor gilt:

$$S = n_j A_{ij} f_{det}, \quad (4.53)$$

mit den Dichten der angeregten Zustände n_j , der Übergangswahrscheinlichkeit A_{ij} , der Detektionsfunktion f_{det} , dem angeregte Probenvolumen V_{exc} und der Detektionseffizienz (Anteil der vom Detektor gezählten Photonen) η_{det} .

Mit:

$$f_{det} = V_{exc} \eta_{det} f_{cal}, \quad (4.54)$$

mit der Kalibrierfunktion (Anteil der ausgesandten Photonen, die tatsächlich den Detektor erreichen) f_{cal} gilt:

$$S = n_j A_{ij} V_{exc} f_{cal} \eta_{det}. \quad (4.55)$$

In die Kalibrierfunktion fließen neben der geometrischen Anordnung von Probe und Detektor auch Abschirmungseffekte durch das Plasma mit ein.

Die Anzahl der angeregten Atome N_T ergibt sich zu:

$$N_T = n_j V_{exc}. \quad (4.56)$$

Abhängig von der Besetzungswahrscheinlichkeit eines bestimmten angeregten Zustandes, ausgedrückt durch die Anregungsfunktion f_{exc} , gilt für die Gesamtzahl in der Gasphase befindlicher Atome $N_{T,g}$:

$$N_{T,g} = N_T f_{exc}. \quad (4.57)$$

Einsetzen von Gl.(4.56) und Gl.(4.57) in Gl.(4.53) ergibt:

$$S = N_{T,g} f_{exc} A_{ij} f_{cal} \eta_{det}. \quad (4.58)$$

Die Anzahl der in der Gasphase befindlichen Atome im Verhältnis zu der Gesamtzahl der in der Probe vorhandenen Atome wird durch die Ablationsfunktion f_{abl} ausgedrückt:

$$N_{T,s} = N_{T,g} f_{abl}. \quad (4.59)$$

Einsetzen in Gl.(4.58) ergibt:

$$S = N_{T,s} f_{abl} A_{ul} f_{cal} \eta_{det}. \quad (4.60)$$

Andererseits kann f_{abl} als Produkt von zwei Faktoren dargestellt werden:

$$f_{abl} = \chi_s f_S, \quad (4.61)$$

wobei χ_s der Gewichtsanteil der Masse des jeweiligen Elementes im Probevolumen und f_S der stöchiometrische Faktor ist.

Der stöchiometrische Faktor f_S wird gebildet aus dem Elementverhältnis in der Gasphase verglichen zur festen Phase:

$$f_S = \frac{\left(\frac{N_i}{N_j}\right)_g}{\left(\frac{N_i}{N_j}\right)_s}. \quad (4.62)$$

N_x : Anzahl der Elemente i und j in der Gasphase g , sowie in der festen Probe s .

Für die Anzahl der Teilchen gilt [154]:

$$N_{T,s} = \frac{m_s N_A}{M_s}, \quad (4.63)$$

mit der ablatierten Masse m_s , der Avogadokonstanten N_A und dem Atomgewicht M_s .

Zusammengefasst gilt somit für die Signalstärke der Spektrallinie der Ausdruck:

$$S = A_{ij} \left[\frac{m_s N_A}{M_s} \chi_s f_{st} \right] f_{exc}(f_{cal} \eta_{det}), \quad (4.64)$$

oder:

$$S = A_{ul} f_{int} f_{exc} f_{det}. \quad (4.65)$$

Mit diesen, das LIBS-Signal beeinflussenden Faktoren lässt sich nun die Entstehung und die Interpretation des Signals diskutieren. Zur Durchführung quantitativer LIBS-Analytik lassen sich jeweils Bedingungen ableiten [5].

- Die Wechselwirkungsfunktion f_{int} beschreibt die Wechselwirkung zwischen Laserstrahl und Probe. Um mit LIBS eine quantitative Analyse durchführen zu können, muss sichergestellt sein, dass die Stöchiometrie des ablatierten Materials derjenigen der Probe entspricht. Wie sich herausstellt, ist dafür vor allem eine ausreichend hohe Laserintensität notwendig. Als Näherung wird in [155] angegeben, dass bei einer Intensität $I > 1 \frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$ die stöchiometrischen Verhältnisse von Probe und Plasma nahezu übereinstimmen.
- Die Anregungsfunktion f_{exc} beschreibt den Ionisierungsgrad der einzelnen Atome im Plasma. In LTE-Näherung gilt die Boltzmannverteilung. Durch den ständigen Energieaustausch der Atome unterschiedlicher Elemente befinden sich diese auf der gleichen Temperatur. Die Ionisierungsgrade der unterschiedlichen Elemente werden durch die Saha-Eggert-Gleichung Gl. (4.15) beschrieben.

- Die Detektionsfunktion f_{det} gibt an, welcher Anteil der emittierten Strahlung zu einem Detektor gelangt und dort gezählt wird. Einen großen Einfluss hat die optische Dichte des Plasmas. Um ein der Stöchiometrie des Plasmas entsprechendes Ergebnis am Detektor zu erhalten, ist ein optisch dünnes Plasma nötig. Der optische Weg zum Detektor und der Detektor selbst haben ebenfalls starken Einfluss auf das LIBS-Signal. Es sind daher die wellenlängenabhängige Transmittivität $T(\lambda)$ von Zuleitungsfasern und optischen Komponenten und die ebenfalls wellenlängenabhängige Sensitivität des Detektors bei der LIBS zu berücksichtigen.

Zusammenfassend werden für eine quantitative LIBS-Analyse eine ausreichende Laserintensität, Anwendbarkeit der LTE-Näherung, sowie ein optisch dünnes Plasma benötigt.

Aber auch unter Einhaltung der oben geforderten Bedingungen kann eine quantitative Analyse einer Probe nur unter idealen Bedingungen erfolgen. So stellen inhomogene Proben (im Volumen und auf der Oberfläche), Kraterbildung bei der Anregung mit den damit verbundenen variierenden Einkoppelbedingungen, sowie Streueffekte an der Oberfläche Faktoren da, die bei einer praktischen Anwendung quantitativer LIBS-Analytik beachtet werden müssen.

Da die einzelnen Einflussgrößen nur unzulänglich bekannt sind, wird in der Praxis eine quantitative Analyse meist durch eine Kalibrierung mit einem Probensatz bekannter Zusammensetzung erfolgen. Jedoch wird auch die Möglichkeit kalibrierfreier LIBS von einigen Forschungsgruppen derzeit untersucht [156].

4.3 Grundlagenuntersuchungen

In diesem Abschnitt werden die für den praktischen Einsatz eines LIBS-Systems erforderlichen Grundlagen erarbeitet. Es kommen dabei unterschiedliche Lasersysteme zur Plasmaerzeugung und verschiedene Detektoren zum Einsatz.

In einem ersten Schritt werden laserinduzierte Plasmen durch hohe Anregungsenergien ($E_p > 50$ mJ, *Infinity*-Lasersystem) generiert. Die Detektion der Emission erfolgt mit einem Optischen Vielkanal-Analysator (Typ: *OMA-4*). Es werden LIBS-Spektren als Referenzdatenbank und zur Untersuchung der für die Entwicklung eines fasergekoppelten LIBS-Sensors benötigten Grundlagen aufgenommen (Abschnitt 4.3.2).

Im nächsten Schritt wird das *OMA-4*-Detektionssystem durch ein Kompaktspektrometer ersetzt (Abschnitt 4.3.3).

Weitere LIBS-Messungen erfolgen bei geringer Pulsenergie ($E_p \approx 1$ mJ)

(Abschnitt 4.3.4) und schließlich in der Kombination eines MOFA-Systems mit einem Kompaktspektrometer (Abschnitt 4.3.5).

4.3.1 Strahlquellen und Detektoren

Im Folgenden werden die für die Messungen verwendeten Laser und Detektoren beschrieben. Die ebenfalls zur Plasmaanregung eingesetzten MOFA-Systeme wurden in Kapitel 3 behandelt.

In [157] ist eine Übersicht der für die LIBS häufig verwendeten Laser und Detektoren zu finden. Die zunehmend für LIBS eingesetzten sensitiven ICCD-Spektrometer werden in [158] ausführlich beschrieben.

Die Strahlquelle wird durch die Größen Wellenlänge λ_L (bei den in dieser Arbeit verwendeten Strahlquellen: $\lambda_L = 1064$ nm), Pulsenergie E_p , Wiederholrate f_{rep} und Pulsdauer t_p charakterisiert. Daraus werden die für die Plasmaerzeugung wichtigen Größen abgeleitet. Dies sind die Pulsspitzenleistung P_p :

$$P_p = \frac{E_p}{t_p}, \quad (4.66)$$

die bei einer Abbildung auf eine Fläche der Größe A eingestrahle Intensität I :

$$I = \frac{P_p}{A} = \frac{E_p}{t_p A}, \quad (4.67)$$

und die Fluenz F :

$$F = \frac{E_p}{A}. \quad (4.68)$$

Infinity-Lasersystem Beim *Infinity*-Lasersystem der Fa. *Coherent* handelt es sich um ein mit Blitzlampen gepumptes injection seeded Nd:YAG-Lasersystem. Bei einer Betriebswellenlänge $\lambda_L = 1064$ nm werden Pulse mit einer Pulsdauer $t_p = 2,5$ ns und einer Pulsenergie zwischen $E_{p,min} = 40$ mJ und $E_{p,max} = 300$ mJ erzeugt. Die Wiederholrate ist einstellbar, $f_{rep} < 30$ Hz.

Zusätzlich zur Fundamentalen wird durch Frequenzverdopplung die zweite Harmonische ($\lambda_{2nd} = 532$ nm) und durch Verdreifachung die dritte Harmonische ($\lambda_{3rd} = 355$ nm) generiert. In einem integrierten optisch-parametrischen Oszillator (OPO) kann im Signalbetrieb Laserstrahlung im Spektralbereich zwischen $\lambda_{S,min} = 420$ nm und $\lambda_{S,max} = 709$ nm und im Idlerbetrieb im Spektralbereich zwischen $\lambda_{I,min} = 709$ nm und $\lambda_{I,max} = 2300$ nm erzeugt werden [159].

In den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen wurde zur Erzeugung von laserinduzierten Plasmen nur die Fundamentalwellenlänge $\lambda_L = 1064$ nm verwendet. Spektrale Anteile der zweiten und dritten Harmonischen können jedoch im LIBS-Spektrum

bei Verwendung eines ungetriggerten Spektrometers auftreten, da die verwendeten dichroitischen Spiegel diese Spektralanteile nicht vollständig auskoppeln.

Optical Multichannel Analyser (OMA) Der optische Vielkanal-Analysator *OMA 4* (Fa. *Princeton Applied Research*) wird zur Durchführung von Grundlagenuntersuchungen der LIBS-Emission verwendet. Es können zeitaufgelöst Spektren in einem spektralen Bereich zwischen $\lambda = 200$ nm und $\lambda = 1100$ nm, mit einer Zeitauflösung < 10 ns aufgenommen werden. Der Spektralbereich wird im Ultravioletten durch die verwendeten Optiken und Fasern begrenzt. Das Spektrometer verfügt über eine Faserkopplung, an die sich eine verstellbare Blende (Spaltweite: $10 \mu\text{m} < b > 3$ mm) und eine Entzerroptik anschließt. Abgebildet wird das einfallende Licht auf einen Gitterspektrographen in Czerny-Turner-Konfiguration. Das Gitter kann elektrisch über die Software gewechselt werden, es stehen drei verschiedene Gitter mit unterschiedlichen Gitterkonstanten und Auflösungen zur Auswahl. Ebenso kann die zentrale Wellenlänge für die jeweilige Messung eingestellt werden. Zur Verstärkung des optischen Signals wird eine Kombination aus Photokathode, Microchannelplate und Phosphorleuchtschirm verwendet.

Die räumlich entsprechend ihrer Wellenlänge separierte elektromagnetische Strahlung trifft auf eine Photokathode, von der daraufhin Elektronen freigesetzt werden. Die Elektronen werden durch ein elektrostatisches Feld beschleunigt und erzeugen in einer nachgeschalteten Microchannelplate Sekundärelektronen. Diese generieren auf einem Phosphorschirm wiederum ein nunmehr verstärktes optisches Signal, das mit einem Objektiv auf einen CCD-Detektor abgebildet wird. Eine ausführliche Beschreibung zur Funktion des OMA 4 -Systems findet sich in [120].

Kompaktspektrometer Für den Aufbau eines portablen LIBS-Spektrometers wird ein kompaktes, fasergekoppeltes Spektrometer der Fa. *Avantes*, Typ: *AvaSpec-2048-SPU Fiber Optic Spektrometer* [160] verwendet. Das Spektrometer ist in Czerny-Turner-Konfiguration aufgebaut. An den faseroptischen Eingang werden optische Fasern mit SMA-Stecker angeschlossen. Über einen Kollimationsspiegel und ein Gitter erfolgt die Abbildung auf eine 2048 Pixel CCD-Zeile. Diese wird mit einem 14-bit AD-Wandler ausgelesen. Die Daten werden über USB-Schnittstelle mit einem PC ausgetauscht. Der Datenaustausch erfolgt mit maximal 500 Hz. Das Spektrometer kann eine Vorverarbeitung der Spektren, z.B. eine Integration oder Aufsummierung, durchführen. Das Gitter hat eine Gitterkonstante $g = 300 \frac{1}{\text{mm}}$. Es wird ein Spektralbereich von $\lambda_{min} = 250$ nm bis $\lambda_{max} = 1100$ nm abgedeckt. Das Auflösungsvermögen beträgt bei Wahl eines Eintrittsspalt mit der Breite $b = 50 \mu\text{m}$: $\Delta\lambda = 0,4$ nm, bei einer Breite $b = 75 \mu\text{m}$: $\Delta\lambda = 1$ nm.

4.3.2 LIBS mit *Infinity*-Lasersystem und OMA-4-Detektionssystem

Die Anregung erfolgt mit dem *Infinity*-Lasersystem bei einer Pulsenergie $E_p = 50$ mJ und einer Pulsdauer $t_p = 2,5$ ns, bei einer Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm und einer Wiederholrate $f_{rep.} = 10$ Hz.

Auf die Probe wird der Laserstrahl mit einer Sammellinse mit der Brennweite $f = 200$ mm fokussiert. Die Probe ist auf einer mit einem Motor (Rotationsgeschwindigkeit: $\omega \approx 120 \frac{U}{min.}$) drehbaren Probenhalterung montiert. Die Beobachtung erfolgt mittels einer UV-transmittierenden Beobachtungsfaser unter einem Winkel $\alpha = 45^\circ$ von der Seite. Das Delay zwischen Anregungspuls und Messfenster beträgt 350 ns, die Messfensterbreite 20 ns. Diese Werte wurden zuvor anhand einer zeitaufgelöste LIBS-Messung derart ermittelt, dass ein Linienspektrum nach Abklingen des Kontinuums gemessen werden kann.

Die Kalibrierung des OMA erfolgt mit dem Spektrum einer Hg-Spektrallampe, deren theoretische Linienpositionen einer Datenbank entnommen werden, siehe Abb. 4.8.

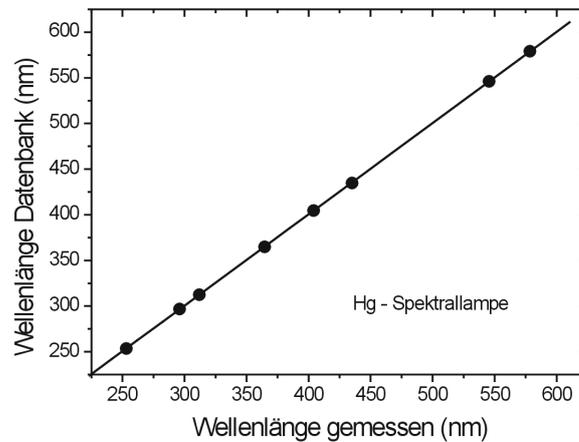


Abbildung 4.8: Kalibrierung des OMA-4-Systems mittels Hg-Spektrallampe.

Exemplarisch sind in Abb. 4.9 derartig aufgenommene LIBS-Spektren der Metallproben Messing, Zink (Zn), Kupfer (Cu) und Aluminium (Al) dargestellt. Von den Rohdaten wurde jeweils eine Basislinie subtrahiert. Die Positionen im Spektrum der einzelnen Emissionslinien können der NIST-Datenbank [124] entnommen werden und sind in Tab. 4.2 zusammengestellt.

Deutlich sind in den Spektren die starken Emissionslinien von Cu und Zn zu er-

Element	Wellenlänge λ [nm]
Cu	324, 327
Zn	250, 256, 330, 335
Fe	271
Al	268, 280, 309, 355

Tabelle 4.2: Intensive Spektrallinien der Elemente Cu, Zn, Fe und Al [124].

kennen. Während in der Zn-Probe (Abb. 4.9(b)) die Zn-Linien dominieren, sind im LIBS-Spektrum der Cu-Probe (Abb. 4.9(c)) die Cu-Linien, aber auch Verunreinigungen durch Eisen (Fe) zu erkennen. Das LIBS-Spektrum der Messingprobe in Abb. 4.9(a) weist Cu-, Zn- und Fe-Spektrallinien auf, da Messing eine Legierung aus Kupfer und Zink ist. Im LIBS-Spektrum der Aluminiumprobe (Al) sind die typischen Emissionslinien des neutralen Al(I) zu erkennen.

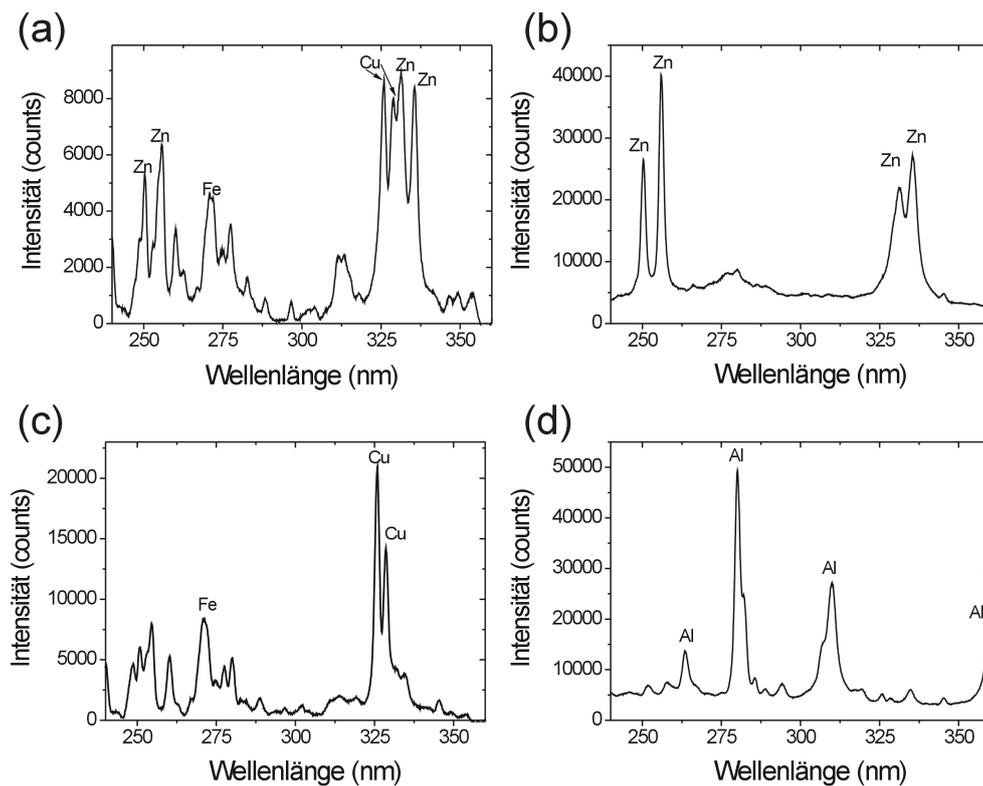


Abbildung 4.9: LIBS-Spektren unterschiedlicher Metallproben. (a) Messing, (b) Zink, (c) Kupfer und (d) Aluminium. Die Anregung erfolgt mit einem Nd:YAG-Lasersystem bei einer Pulsenergie $E_p = 50$ mJ. Die Aufnahme der Spektren erfolgt 20 ns nach dem Laserpuls, die Messfensterbreite beträgt 350 ns mit einem OMA.

Die mit dem OMA aufgenommenen Spektren weisen bei Wahl eines entsprechenden Gitters in Kombination mit einer geringen Spaltbreite eine hohe Auflösung auf. So ist es möglich, dicht beieinander liegende Spektrallinien, etwa die von Cu, $\lambda_{Cu} = 327$ nm und Zn, $\lambda_{Zn} = 330$ nm, voneinander zu trennen. Eine Messung über einen größeren Spektralbereich ist bei dieser Auflösung nicht als Einzelmessung möglich. Ein Übersichtsspektrum muss durch Zusammensetzen mehrerer Einzelspektren erzeugt werden.

Das OMA-System ist für Laboruntersuchungen aufgrund der hohen Empfindlichkeit, der hohen Auflösung und der Möglichkeit der Triggerung in idealer Weise geeignet. Aufgrund der Abmessungen und der Anschaffungskosten ist ein derartiges Detektionssystem jedoch nicht in ein transportables LIBS-System integrierbar.

4.3.3 LIBS mit *Infinity*-Lasersystem und Kompaktspektrometer

Die Entwicklung eines kompakten, fasergekoppelten LIBS-Systems erfordert neben einer optimal angepassten Strahlquelle auch einen kostengünstigen, stabilen und fasergekoppelten Detektor. Diese Forderungen werden durch die Verwendung eines Kompaktspektrometers, wie sie seit einigen Jahren erhältlich sind, erfüllt, vergl. Abschnitt 4.3.1. Allerdings erlaubt das verwendete Kompaktspektrometer der Fa. *Avantes* vom Typ *AvaSpec-2048-SPU Fiber Optic Spectrometer* keine Triggerung, so dass bei der Spektrenaufnahme jeweils eine Integration über Kontinuumsuntergrund und Linienspektrum erfolgt. Durch Subtraktion einer Basislinie wird der Anteil des Kontinuums in den LIBS-Spektren reduziert.

Qualitative Analytik Zur Beurteilung, ob die Auflösung dieses Spektrometers zur Aufnahme spektroskopisch signifikanter, daher zur Unterscheidung verschiedener Substanzen geeigneter, LIBS-Spektren ausreicht, werden von unterschiedlichen Materialien in der Kombination *Infinity*-Lasersystem mit Kompaktspektrometer Spektren aufgenommen und bewertet. Die Betriebsparameter des *Infinity*-Systems, sowie der Versuchsaufbau entsprechen denen in Abschnitt 4.3.2. In Abb. 4.10 sind die LIBS-Spektren einer Stahl- und einer Aluminiumprobe abgebildet.

Während im LIBS-Spektrum der Aluminiumprobe nur Al-Spektrallinien enthalten sind, enthält die Stahlprobe als komplexes Gemisch verschiedener Elemente eine große Zahl an Spektrallinien. In Abb. 4.10 (a) sind einzelne Emissionslinien den Hauptbestandteilen der Stahlprobe Fe, Cr und Mn zugeordnet.

Bei der Mittelwertbildung über 10 Einzelpulse kann in relativ kurzer Zeit

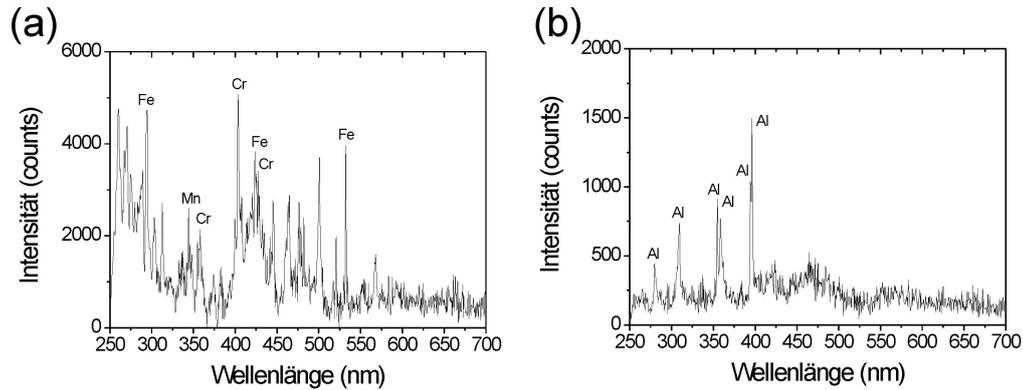


Abbildung 4.10: LIBS Spektren zweier Metalle: (a) Stahl, (b) Aluminium. Die Anregung erfolgt mit einer Pulsenergie $E_p = 50$ mJ, die Beobachtung mit einem ungetriggertem Kompaktspektrometer. Von den über 10 Einzelschüssen gemittelten Rohdaten wird jeweils eine Basislinie abgeogen.

($t_{mess.} = 1$ s) ein Übersichts-LIBS-Spektrum von $\lambda_{min} = 250$ nm bis $\lambda_{max} = 700$ nm aufgenommen werden. Aufgrund der hohen Intensität der LIBS-Emission, bedingt durch die Anregungspulsenergie von $E_p = 50$ mJ, wird ein Kompaktspektrometer mit kleinem Eintrittsspalt (Spaltbreite $b = 50$ μm) verwendet. Daraus resultiert eine spektrale Auflösung von $\Delta\lambda \approx 0.4$ nm [160]. Das Spektrometer ist nicht getriggert und integriert somit über Kontinuums- und Linien-Emission des Plasmas.

Die LIBS-Spektren von Metallproben weisen starke, charakteristische Spektrallinien auf. In den aufintegrierten Spektren dominieren daher die Spektrallinien und eine Verwendung dieser LIBS-Spektren zur qualitativen Bestimmung der Zusammensetzung einer Probe ist daher möglich.

Quantitative Analytik Im Folgenden wird untersucht, inwieweit sich die aufintegrierten Spektren, gemessen mit einem ungetriggerten Kompaktspektrometer, zur quantitativen Analytik eignen. Es werden dazu LIBS-Spektren eines Probensatzes mit 14 Stahlproben bekannter Zusammensetzung aufgenommen. In Abb. 4.11 (a) ist ein Ausschnitt des LIBS-Spektrums einer Stahlprobe mit hohem Mn und Cr Anteil dargestellt.

Um eine Verfälschung des Messergebnisses zu vermeiden, wird in diesem Fall auf die Subtraktion einer Basislinie von den Rohdaten verzichtet. Das LIBS-Spektrum der in Abb. 4.10 (a) dargestellten Stahlprobe mit Anteilen von Chrom (Cr) und Mangan (Mn) (Konzentration Cr: $c_{Cr} = 19$ %, Konzentration Mn: $c_{Mn} = 13$ %) weist entsprechend starke Emissionslinien dieser Elemente auf, die Intensitäten dieser Spektrallinien werden versuchsweise zur quantitativen Analyse der Proben verwendet.

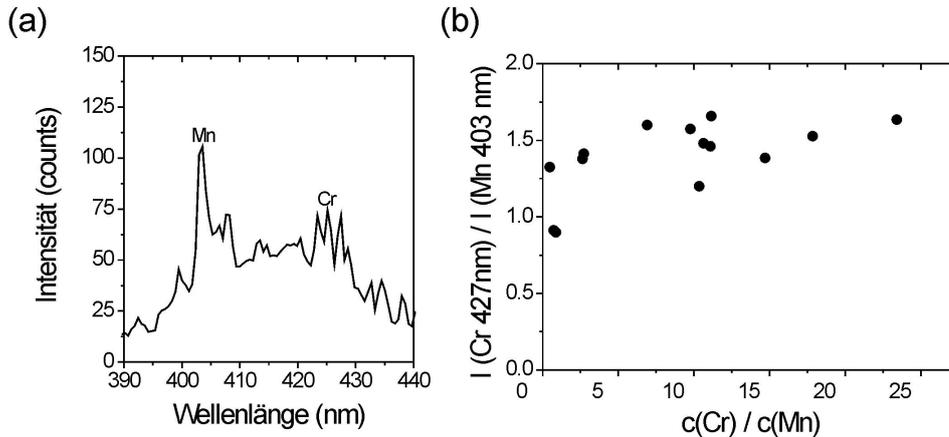


Abbildung 4.11: (a) LIBS-Spektrum einer Stahlprobe. (b) Korrelationsdiagramm: Das Verhältnis der Intensitäten einer Cr- und einer Mn-Spektrallinie sind gegen das Massenverhältnis dieser Elemente in den einzelnen Proben aufgetragen.

Es werden an den 14 Stahl-Proben unterschiedlicher Zusammensetzung jeweils 10 Messungen durchgeführt. Nach Mittelwertbildung der Intensitäten (Peakspitzenwert) einer Mn ($\lambda_{Mn} = 403,5\text{ nm}$) und einer Cr ($\lambda_{Cr} = 427,3\text{ nm}$) Spektrallinie, wird das jeweilige Intensitätsverhältnis in einem Korrelationsdiagramm gegen das Verhältnis der Anteile der Elemente in den Proben aufgetragen. Das Ergebnis ist Abb. 4.11 (b) dargestellt.

Die Werte weisen eine große Streuung auf. Des Weiteren verläuft die Korrelationsfunktion nicht durch den Ursprung. Dies lässt sich auf die Verwendung eines ungetriggerten Spektrometers zurückführen, da das Kontinuum zusätzlich zu den einzelnen Spektrallinien in die Intensitätswerte an den Positionen der Spektrallinien einfließen. Mit dem verwendeten Breitbandspektrometer mit geringer Auflösung lassen sich die Spektrallinien nicht eindeutig voneinander trennen. So kann die in der Nähe der Cr-Emissionslinie befindliche Fe-Spektrallinie nicht vollständig separiert werden. Für reproduzierbare, quantitative LIBS-Analytik ist daher ein getriggertes Spektrometer mit einem angepassten Delay und Messfenster bei ausreichender Auflösung erforderlich.

Unterscheidung verschiedener Stoffgruppen Auch wenn mit dem verwendeten ungetriggerten Spektrometer, wie oben gezeigt, keine quantitative Analytik erfolgen kann, so ist die Unterscheidung von Materialien verschiedener Stoffgruppen, wie etwa Holz und Steinen, aufgrund ihrer unterschiedlichen atomaren Zusammensetzung möglich. In Abb. 4.12 sind die mit einem Kompaktspektrometer aufgenommenen LIBS-Spektren einer Steinprobe und eines Holzstückes dargestellt.

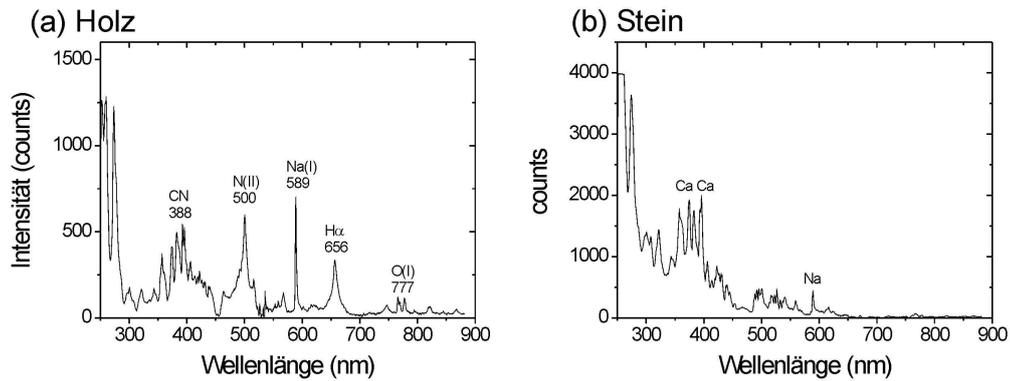


Abbildung 4.12: LIBS Spektren einer Holz- und einer Steinprobe. Die Anregungsenergie beträgt $E_p = 100$ mJ.

Der hohe Ca-Anteil des Steines mit den entsprechenden spezifischen Spektrallinien ist klar zu erkennen, 4.12 (b). Im LIBS-Spektrum der Holzprobe, Abb. 4.12 (a), dominieren die Spektrallinien von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Auch Natrium weist eine starke Spektrallinie $\lambda_{Na} = 589$ nm auf³. Im Bereich um $\lambda = 388$ nm sind die Spektrallinien des Cyanid (CN)-Bandensystems zu erkennen. Mit Verwendung eines ungetriggerten Kompaktspektrometers lassen sich unterschiedliche Materialklassen voneinander unterscheiden. Eine mögliche Anwendung ist die Unterscheidung von im Boden verborgenen Objekten, wie es etwa bei der Minensuche (Kapitel 5) erforderlich ist.

Analytik organischer Proben Bei Proben, die der organischen Chemie zugeordnet werden können, etwa Kunststoff und nitrobasierten Explosivstoffen, aber auch Holz und anderen natürlichen Stoffen, ist eine Identifikation anhand des Auftretens einzelner Spektrallinien oft problematisch, da diese Stoffe zu großen Teilen aus denselben Elementen Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O) und Stickstoff (N) aufgebaut sind. Die Emissionslinien dieser Elemente dominieren daher häufig die LIBS-Spektren derartiger Materialien. Als Beispiel für diese Gruppe von Stoffen soll das LIBS-Spektrum einer Kohletablette (Fa. *Merk*, Produkt: *Compretten*) dienen, wie sie für die Behandlung von Magen-Darm-Erkrankungen verwendet wird. Das LIBS-Spektrum ist in Abb. 4.13 dargestellt. Die Kohletablette enthält neben dem Kohlenstoff eine Reihe von Mineralstoffen, wie sie auch in organischen Materialien, etwa Holz, vorkommen.

³Bestehend aus zwei Spektrallinien, $\lambda_{Na} = 588,995$ nm und $\lambda_{Na} = 589,592$ nm, die jedoch nicht aufgelöst werden können.

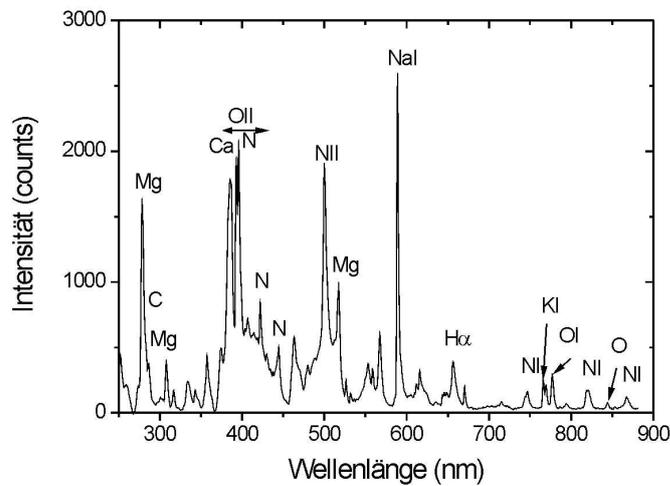


Abbildung 4.13: LIBS-Spektrum einer Kohletablette als Modell für organische Substanzen. Anregungsenergie $E_p = 50$ mJ, Beobachtung mit einem Kompaktspektrometer, Auflösung $\Delta\lambda = 0,4$ nm

Von den Rohdaten wird eine Basislinie abgezogen, um den Einfluss des Plasmakontinuums zu verringern. Die Positionen der Emissionslinien der einzelnen Elemente können der NIST-Datenbank [124] entnommen werden. Eine Auswahl von intensiven Spektrallinien, die in LIBS-Spektren organischer Stoffe auftreten, ist in Tab. 4.3 zusammengestellt.

Element	Wellenlänge λ [nm]
C(I)	247,9
C ₂ Swan-Bandensystem	437,1; 473,7; 509,7; 512,9; 516,5 563,5
N(II)	500,1
H _{α}	656,3
O(I)	777,4
CN-Band	388 - 385

Tabelle 4.3: Spektrale Position in organischen Materialien häufig vorkommender Spektrallinien [120, 124].

Neben den atomaren Spektrallinien treten die molekularen Linien von C₂ (C₂-Swan-Band) und CN (CN-Violet-Band) auf. Aufgrund der ähnlichen atomaren Zusammensetzung ist eine Identifikation von organischen Materialien anhand der LIBS-Intensitätsspektren problematisch.

Die Ähnlichkeit der LIBS-Spektren verschiedener organischer Materialien ist beispielhaft an einer Spektrenauswahl dreier Explosivstoffe und einer Kunststoffprobe in Abb. 4.14 gezeigt. Von den Spektren wird jeweils eine Basislinie abgezogen.

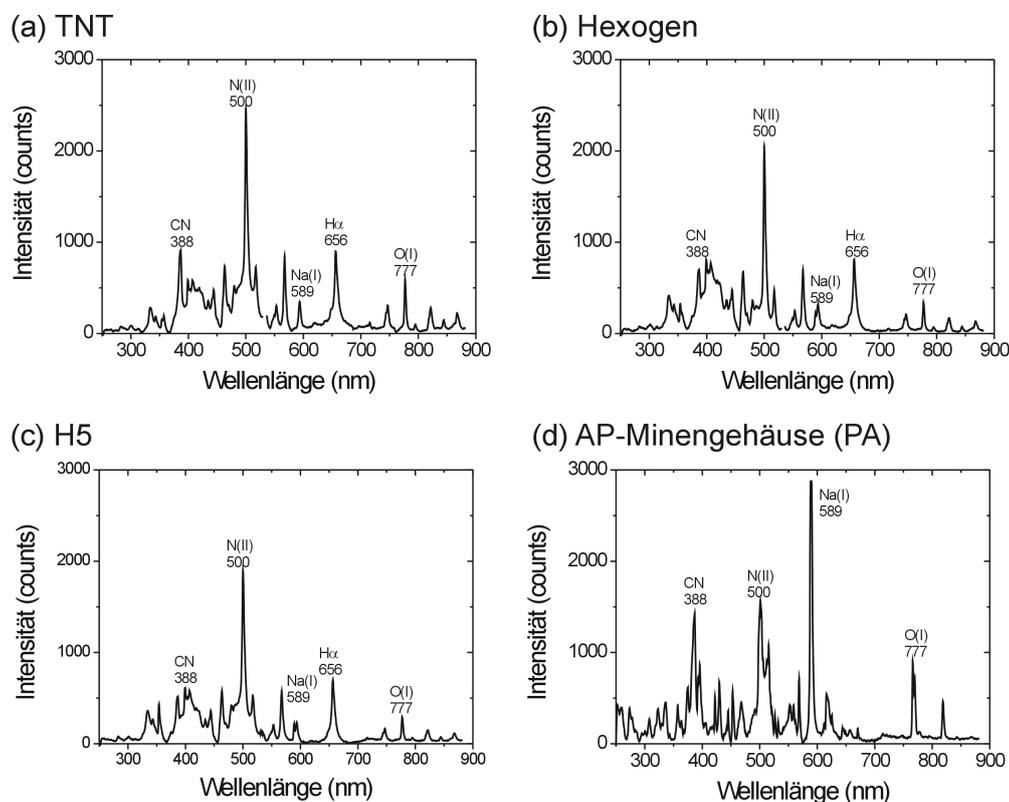


Abbildung 4.14: LIBS-Spektren verschiedener Explosivstoffe (a-c) und einer Polymer-Oberfläche (PA) (d).

Eine Identifikation organischer Materialien erfolgt bei ausreichender Unterscheidbarkeit des stöchiometrischen Verhältnisses durch den Vergleich der Linienintensitäten unterschiedlicher Elemente. So wird beispielsweise das Intensitätsverhältnis einer Wasserstofflinie und einer Stickstofflinie zur Explosivstoffdetektion verwendet [99]. In der Praxis ist diese Methode wegen der für eine quantitative LIBS-Analyse erforderlichen Reproduzierbarkeit der Anregungsbedingungen nur schwer umzusetzen, insbesondere wenn die Differenzen in der Stöchiometrie zweier Substanzen gering sind, wie dies bei nitroasierten Explosivstoffen der Fall ist.

Eine weitere Möglichkeit der Diskriminierung zwischen unterschiedlichen organischen Substanzen besteht in der Detektion kleiner Anteile von Metallatomen. So sind in der Kohletablette in Abb. 4.13 auch Anteile von Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Kalium (K) und Natrium (Na) enthalten. Die Linienpositionen sind im

Anhang zusammengestellt. Diese Elemente kommen allerdings auch in Verunreinigungen der Proben vor, so dass ihre Verwendung für die Analytik problematisch ist. Zur Unterscheidung farbiger Kunststoffe, bei denen metallhaltige Farbpigmente Verwendung finden, können auch diese Elemente mit zur Analytik herangezogen werden.

Zur Unterscheidung zwischen unterschiedlichen Stoffen ähnlicher atomarer Zusammensetzung kann die zeitliche Entwicklung des Spektrums, im Rahmen der zeitaufgelösten LIBS, mit herangezogen werden. Zeitaufgelöste LIBS ist in Abschnitt 4.4 beschrieben. Durch dieses Verfahren sind neben Bestimmung der atomaren Zusammensetzung einer Probe auch Rückschlüsse auf die molekularen Strukturen möglich. Wie bereits in früheren Arbeiten gezeigt wurde, ist die zeitaufgelöste LIBS in besonderem Maße zur Unterscheidung unterschiedlicher Explosiv- und Kunststoffe geeignet [120].

4.3.4 LIBS mit Anregungsenergien im Millijoule-Bereich

Die mit einem MOFA-Laserkonzept zu erzielenden Pulsenergien liegen weit unter denen des *Infinity*-Lasersystems. Es ist daher zu prüfen, ob die mit einer Pulsenergie $E_p = 1,5$ mJ, entsprechend einer Pulsspitzenleistung $P_p = 1,5$ MW, bei einer Pulsdauer $t_p = 1$ ns generierten Intensitäten zur Erzeugung eines auswertbaren Plasmas geeignet sind.

Durch Einführen eines 4%-Strahlteilers in den Strahlverlauf des *Infinity*-Lasersystems und anschließende Einkopplung in eine optische Faser mit Durchmesser $d = 200$ μm und einer Numerischen Apertur $NA = 0,22$ können die Parameter am Ausgang eines gepulst gepumpten MOFA-Systems, wie es in Abschnitt 3.4 beschrieben wird, simuliert werden.

Als Detektor dient ein Kompaktspektrometer, wobei aufgrund der geringeren Plasmaemissionsintensität die Auflösung zu Gunsten höherer Empfindlichkeit durch Wahl einer größeren Spaltbreite $b = 100$ μm verringert wird. Die Auflösung beträgt mit dieser Spaltbreite $\Delta\lambda = 1$ nm.

Die Pulsenergie auf der Probenoberfläche in Relation zur Ausgangspulsenergie des *Infinity*-Lasers ist in Abb. 4.15 aufgetragen. Es können Pulsenergien bis $E_p = 2$ mJ eingestellt werden. Der Verlauf ist bei hohen Pulsenergien nicht linear. Dies ist wahrscheinlich auf eine Veränderung des Strahlprofils des *Infinity*-Lasers bei hohen Pulsenergien und der damit verbundenen ineffizienteren Einkopplung in die Faser zurückzuführen.

Die Einkopplung von Laserpulsen mit Pulsspitzenintensitäten nahe der Zerstörschwelle der Faserendfläche gestaltet sich schwierig. Kleinste Verschmut-

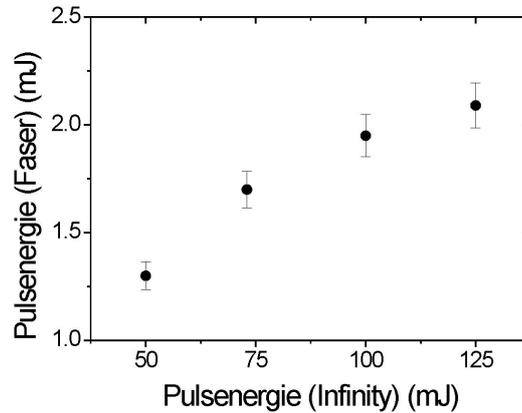


Abbildung 4.15: Pulsenergie auf der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Ausgangspulsenergie des *Infinity*-Lasersystems.

zungen oder zu starke Fokussierung auf die Faserendfacette führen zur Zerstörung der Faser. Hier zeigt sich, dass der Ansatz der Erzeugung hoher Pulsenergien erst innerhalb einer Faser (MOFA-Konzept, Kapitel 3) vorteilhaft ist.

In Abb. 4.16 sind auf die oben beschriebene Weise aufgenommene LIBS-Spektren einer Aluminium- und einer Kunststoffoberfläche (Minengehäuse, Material: PA) abgebildet. Die Anregungspulsenergie beträgt $E_p = 1,5$ mJ.

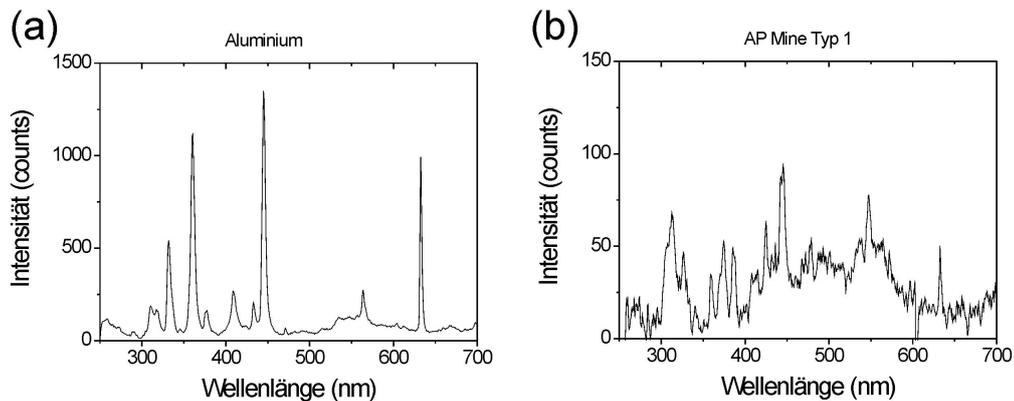


Abbildung 4.16: LIBS-Spektrum einer (a) Aluminiumprobe und (b) eines Kunststoffminengehäuses. Die Anregung erfolgte mit dem abgeschwächten *Infinity*-Lasersystem, die Detektion mit einem Kompaktspektrometer.

Die Erzeugung von Plasmen auf Metallen ist bei Pulsspitzenleistungen $P_p = 1$ MW und geringer problemlos möglich (Abb. 4.16 (a)), da die Schwelle zur Erzeugung eines

Plasmas bei Metallen besonders gering ist. Die freien Elektronen des Leitungsbandes nehmen durch inverse Bremsstrahlung die Energie der eingestrahnten Photonen auf. Stark leistungsabhängige nichtlineare Prozesse (Multiphotonenprozesse) oder starke thermische Erwärmung, wie sie bei der Plasmaanregung auf Nichtleitern dominieren, spielen bei der Plasmaerzeugung auf Metallen eine untergeordnete Rolle. Auf Kunststoffoberflächen ist die Plasmaschwelle daher deutlich höher. Dennoch reicht die Pulsspitzenleistung von $P_p = 1,5$ MW aus, um ein auswertbares Plasma zu generieren, wie es in Abb. 4.16 (b) dargestellt ist. Ein Vergleich von Abb. 4.16 (a) und (b) zeigt eine Verringerung der Plasmaemissionsintensität um den Faktor 10 mit einer entsprechenden Verschlechterung des Signal/Rausch-Verhältnisses.

Für den praktischen Einsatz eines LIBS-Systems zur Analyse oder Detektion von Nichtmetallen, wie Explosiv- und Kunststoffen, sollten daher höhere Pulsspitzenleistungen, bzw. durch Wahl geeigneter Fokussieroptiken höhere Intensitäten angestrebt werden.

Die hier beschriebene Anordnung zur Abschwächung und Faserkopplung des *Infinity*-Lasersystems wird verwendet, um in Verbindung mit dem *OMA-4*-System zeitaufgelöste LIBS-Daten bei Anregungsenergien im Millijoule-Bereich zu erhalten. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abschnitt 4.4 beschrieben.

4.3.5 LIBS mit Anregung durch ein MOFA-System

Zum Aufbau eines portablen LIBS-Systems für die onsite-Analytik ist eine geeignete, leistungsfähige, kompakte und fasergekoppelte Strahlquelle erforderlich. Ein mit einem Microchiplaser geseedeter Faserverstärker entspricht in idealer Weise diesen Anforderungen. Die LIBS-Spektren in diesem Abschnitt wurden nach Plasmaanregung mit dem in Abschnitt 3.4 beschriebenen gepulst gepumpten MOFA in Kombination mit einem Kompaktspektrometer der Fa. *Avantes* aufgenommen. Die Spaltbreite beträgt $b = 100 \mu\text{m}$, die Auflösung beträgt mit dieser Spaltbreite $\Delta\lambda = 1$ nm.

Die Pulsenergie bei der Anregung beträgt $E_p = 1,5$ mJ, die Wiederholrate $f_{rep.} = 200$ Hz und die Pulsdauer $t_p = 1$ ns bei einer Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm. Damit ergibt sich eine Pulsspitzenleistung nach Gl. (4.66) zu: $P_p = 1,5$ MW.

Die Fokussierung erfolgt über zwei Linsen, $f_1 = 40$ mm und $f_2 = 25$ mm. Der Fokussdurchmesser beträgt $d_{fok.} = 25 \mu\text{m}$, was einer Fläche $A = 4,9 \cdot 10^{-10}$ m² entspricht. Die Intensität I auf der Probenoberfläche beträgt nach Gl.(4.67): $I = 300 \frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$.

Spektroskopie Herkömmlicherweise werden für die Plasmaanregung in der LIBS Pulsenergien von einigen hundert Millijoule verwendet [125]. Es soll im Folgenden

untersucht werden, ob die mit einem MOFA-System (Abschnitt 3.4) zu erreichende Intensität ausreichend ist, um auswertbare Plasmen zu generieren. Als *auswertbar* werden in diesem Zusammenhang für die eindeutige Identifikation ausreichende Plasmaintensität bezeichnet.

Wie bereits die Untersuchungen mit dem abgeschwächten *Infinity*-Lasersystem im Abschnitt 4.3.4 ergeben haben, stellt die Erzeugung von laserinduzierten Plasmen auf Metallen bei Anregung durch Nanosekunden-Laserpulse im Millijoule-Bereich kein Problem dar [67]. In Abb. 4.17 sind die basislinienkorrigierten LIBS-Spektren einer Aluminium- und einer Messingoberfläche dargestellt.

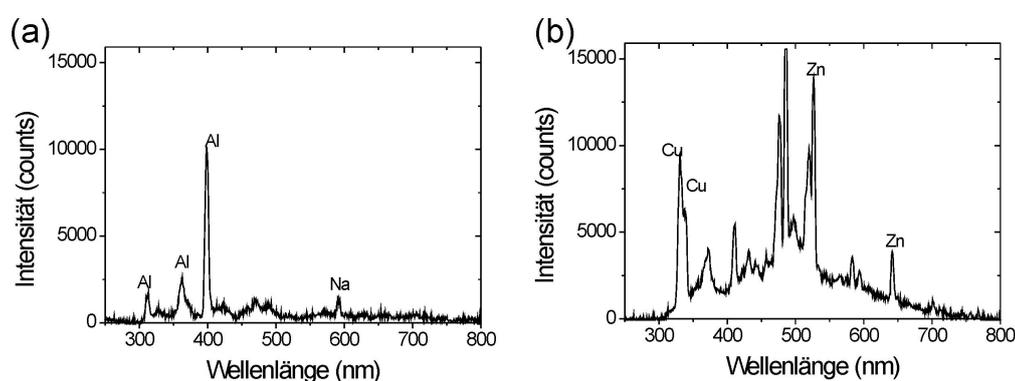


Abbildung 4.17: LIBS-Spektren zweier Metalle: (a) Aluminium, (b) Messing. Die Anregung erfolgt mit einem gepulst gepumpten MOFA-System bei einer Pulsenergie $E_p = 1,5$ mJ. Die Spektren werden mit einem Kompaktspektrometer mit einer Auflösung $\Delta\lambda = 1$ nm aufgenommen.

Die Spektren wurden jeweils über 100 Einzelschüsse gemittelt. Von den Rohdaten wird eine Basislinie abgezogen, um den Einfluss des Kontinuumsuntergrunds zu verringern. Die Spektrallinien von Al, Cu und Zn werden beobachtet. Metallproben können aufgrund ihrer starken charakteristischen Emissionslinien gut voneinander unterschieden werden.

Die LIBS-Spektren von Vertretern anderer Stoffgruppen, auf denen die Erzeugung von Plasmen höhere Intensitäten erfordert, sind in Abb. 4.18 dargestellt.

In Abb. 4.18 sind die LIBS-Spektren eines Steins (a), einer TNT-Probe (b), einer Holzoberfläche (unbehandelt (c) und behandelt mit Holzschutzlack (d)), eines menschlichen Fingers (in vivo) (e) und einer Kunststoffoberfläche (Minengehäuse, PA) (f) abgebildet.

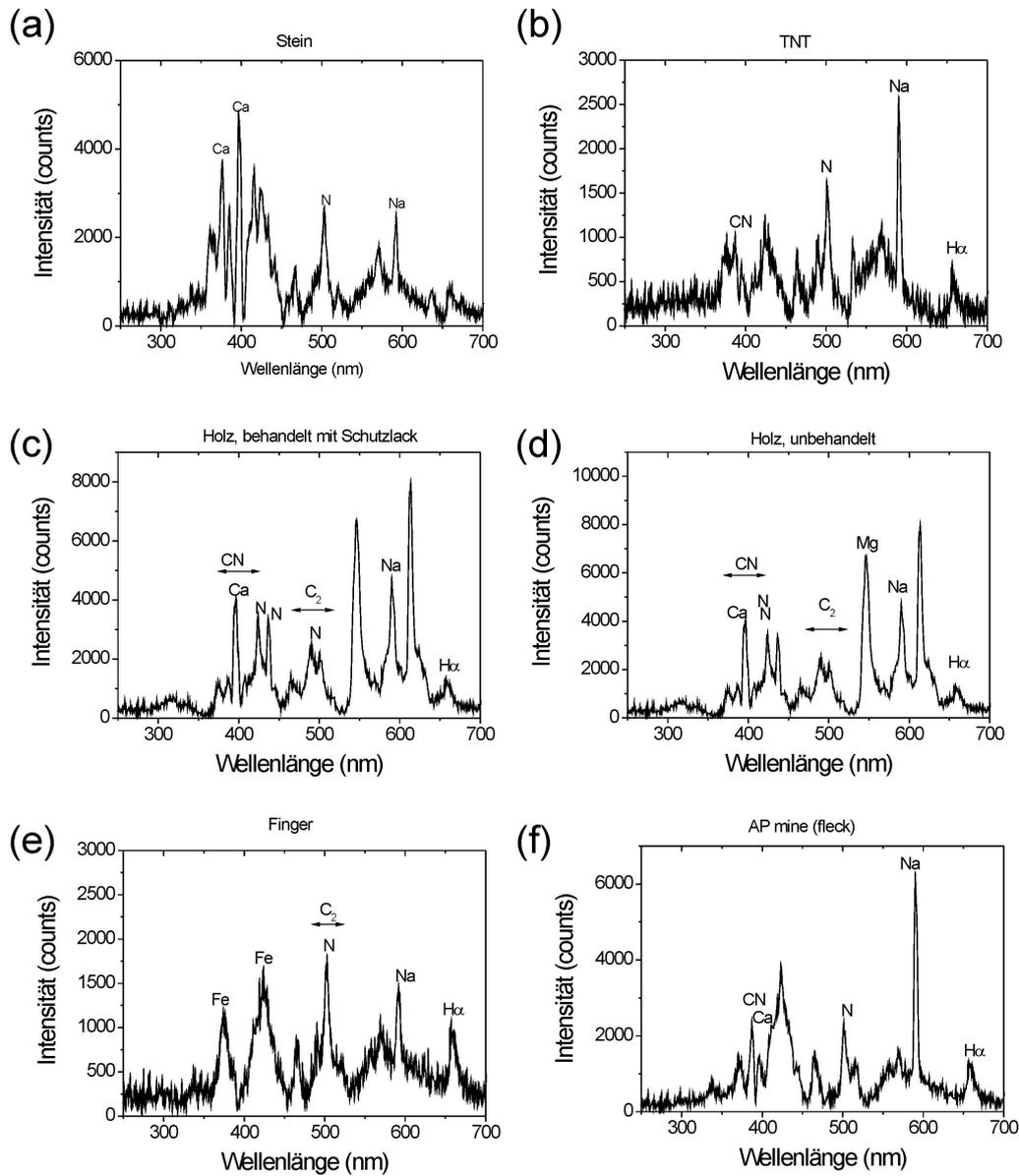


Abbildung 4.18: LIBS-Spektren von Nichtmetallen, die Anregung erfolgte mit einem gepulst gepumpten MOFA-System mit einer Pulsenergie $E_p = 1,5$ mJ.

Im Hinblick auf den Einsatz von LIBS zur Minensuche (Kapitel 5) sind neben der AP-Mine auch die Spektren von Steinen und Holz interessant, da diese im Boden vorkommen und von den Minen unterschieden werden müssen. LIBS-Analytik auf menschlicher Haut könnte eingesetzt werden, um etwa den Spurennachweis von Explosivstoffen durchzuführen. Im Rahmen der Forensik, wie in [101] gezeigt, lassen sich Schmauchspuren, die auf die Verwendung einer Handfeuerwaffe hindeuten, auf menschlicher Haut nachweisen. Aufgrund des Materialabtrags tritt kaum Wärmeleitung in die Haut hinein auf, so dass die Plasmabildung bei den verwendeten geringen Anregungsenergien schmerzfrei ist.

Es ist zu untersuchen, inwieweit die Pulsenergie von $E_p = 1,5$ mJ ausreichend ist, um auf verschiedenen Materialien ein auswertbares Plasma zu generieren. Von den Vertretern unterschiedlicher Materialgruppen wird dazu jeweils die Plasmaschwelle (erstes Auftreten eines Plasmas) $I_{th.}$ und die Intensität $I_{sign.}$, bei der mit der gegebenen Geometrie, der Optik, sowie der Detektionseinheit ein spektroskopisch signifikantes Plasma erzeugt werden kann, bestimmt. Die Werte für die Schwellintensitäten verschiedener Materialien sind in Tab. 4.4 zusammengestellt.

Material	$I_{th.}$, Einheit: $\frac{GW}{cm^2}$	$I_{sign.}$, Einheit: $\frac{GW}{cm^2}$
Aluminium	17	28
AP Mine Kunststoff, Typ 1	80	130
AP Mine Kunststoff, Typ 2	30	46
Stein	60	81
Holz	46	130
TNT	130	252

Tabelle 4.4: Schwellwerte der Intensität zur Erzeugung von Plasmen $I_{th.}$, bzw. spektroskopisch signifikanter Plasmen $I_{sign.}$ auf unterschiedlichen Materialien.

Wie sich bereits aus den theoretischen Überlegungen zur Plasmaerzeugung mittels Laserpulsen ableiten lässt, liegt die Plasmaschwelle bei den Metallen deutlich unter den Werten bei anderen Materialien. Die Schwellwerte sind dabei neben den reinen Materialeigenschaften insbesondere auch von der Oberflächenbeschaffenheit wie Rauigkeit abhängig. Besonders hoch ist der Schwellwert zur Erzeugung eines Plasmas auf nitrobasierten Explosivstoffen (hier beispielhaft TNT), was auf den geringen Absorptionskoeffizienten im Bereich der zur Anregung verwendeten Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm dieser Materialien zurückzuführen sein dürfte.

Die Schwellwerte zur Erzeugung eines spektroskopisch signifikanten Plasmas $I_{sign.}$ der unterschiedlichen Proben liegen unterhalb der mit dem in Abschnitt 3.4 vorgestellten gepulst gepumpten MOFA-System zu erzeugenden Maximalintensität $I = 300 \frac{GW}{cm^2}$.

Automatisierte Materialerkennung Zur vollautomatischen Identifikation unterschiedlicher Materialien werden die LIBS-Spektren in einer Kombination aus PCA und Neuronalen Netzen verarbeitet.

Zur Plasmaanregung wird das kontinuierlich gepumpte MOFA-System mit einer Pulsenergie $E_p = 0,6$ mJ verwendet, da das gepulst gepumpte MOFA-System zum Zeitpunkt der Messung noch nicht realisiert war. Aufgrund der geringeren Intensität im Vergleich zum gepulst gepumpten MOFA-System wird der Probenkatalog auf Metalle mit unterschiedlicher Lackierung beschränkt, da die Erzeugung von Plasmen auf diesen Materialien mit deutlich geringeren Intensitäten möglich ist. Die Proben sind: Aluminium, Messing, Stahl, Kupfer, Chrom, eine Getränkedose, grau lackiertes Kupfer, weiß lackiertes Chrom und rot lackiertes Aluminium. Es findet ein Abgleich mit den in einer Datenbank gespeicherten Signaturen zuvor gelernter Materialien statt. Das Ergebnis der automatischen Erkennung einer Gruppe von neun Materialien ist in Abb. 4.19 zusammengefasst.

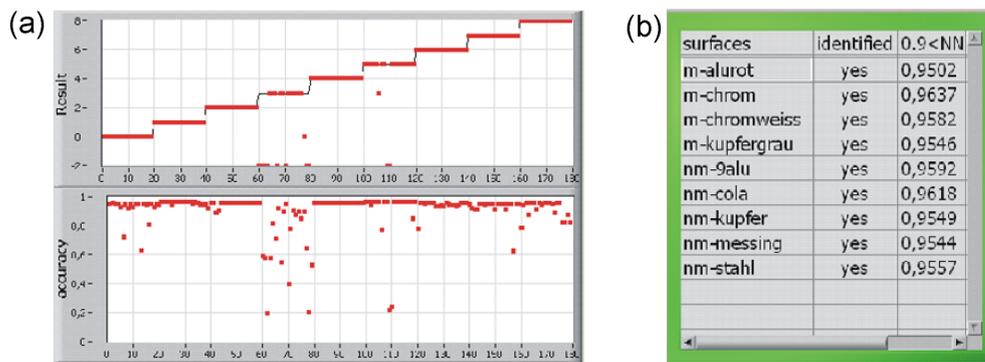


Abbildung 4.19: Automatisierte Erkennung von Materialien mittels PCA und Neuronalen Netzen. (a) Zuordnung der Messpunkte zu unterschiedlichen Gruppen. (b) Signifikanzen bei der Kontrolle des Lernvorganges [149].

In Abb. 4.19 (a), oben ist die Zuordnung jedes Objektes (x-Achse) zu den einzelnen Stoffklassen (y-Achse) dargestellt. Die Stoffe wurden jeweils 20 Mal untersucht. Die auf der Treppenfunktion liegenden Punkte entsprechen einer *richtigen* Zuordnung. Im unteren Diagramm ist die jeweilige Signifikanz des Einzelspektrums aufgetragen. In Abb. 4.19 (b) sind die Mittelwerte der Signifikanzen der einzelnen Stoffgruppen zur Kontrolle des Lernprozesses dargestellt. In diesem Fall können neun verschiedenen Substanzen automatisch voneinander unterschieden werden [149, 150].

Es ist an dieser Stelle noch einmal zu bemerken, dass der Lernprozess des Neuronalen Netzes ausgehend von Zufallsparametern ergebnisorientiert abläuft. Der Lernprozess läuft daher solange, bis eine maximale Unterscheidbarkeit der verschiedenen Materialien erreicht wird (falls dies aufgrund der vorliegenden Rohdaten möglich ist). Es wird dabei nach außen hin nicht klar, auf welche expliziten Merkmale des

LIBS-Spektrums die Erkennung beruht. Nach einem Lernprozess ist die Funktion des Neuronalen Netzes daher immer anhand von Kontrollmessungen zu kontrollieren, dies gilt insbesondere, wenn das Netz in sicherheitsrelevanten Anwendungen, wie der Minensuche, Verwendung findet.

Lasermaterialbearbeitung Neben der Analytik mittels LIBS ist durch die Laserablation die Möglichkeit der Materialbearbeitung gegeben. So kann es für bestimmte Anwendungen nötig sein, eine Probenoberfläche zunächst zu durchbohren, um im Anschluss eine Analyse des unter der Oberfläche verborgenen Probenmaterials durchzuführen. Eine weitere Anwendung ist die Durchführung von Materialanalytik mit Tiefenauflösung. Es wird daher im Folgenden eine Abschätzung der mit dem gepulst gepumpten MOFA-System zu erreichenden Bohrtiefe durchgeführt.

Entscheidend für den Bohrvorgang ist der Materialabtrag m_p je Laserpuls, sowie die Anzahl der Laserpulse $N = f_{rep} \cdot t_b$ in der Bohrzeit t_b . Die ablatierte Masse M ist:

$$M = m_p N = m_p f_{rep} \cdot t_b. \quad (4.69)$$

Näherungsweise wird dabei die Ablationsrate als konstant angenommen. Dies ist nur gültig für geringe Bohrtiefen, bei denen Randeffekte, wie Abschirmung durch den Kraterrand, noch keine Auswirkung haben ($\approx 2 L_{Rayleigh}$). Zur Abschätzung der Bohrgeschwindigkeit bei Verwendung des MOFA-Systems (Wiederholrate $f_{rep} = 168$ Hz) wird eine dünne Aluminium-Folie mit einer Dicke $a = 110 \mu\text{m} \pm 9 \mu\text{m}$ durchbohrt.

Zum Durchbohren der Probe wird die Zeit $t_b = 8 \text{ s} \pm 0,7 \text{ s}$ benötigt. Die Anzahl der Pulse N , die benötigt werden, um diese Probe zu durchbohren, ist:

$$N = t_b f_{rep} = 1344 \pm 118. \quad (4.70)$$

Der Fehler ergibt sich dabei aus der Standardabweichung von zehn Einzelmessungen. Die Bohrtiefe pro Laserpuls beträgt $b_{Puls} \approx 80 \text{ nm}$ pro Puls. Bei einer Wiederholrate von $f_{rep} = 1 \text{ kHz}$ könnte innerhalb einer Sekunde eine $80 \mu\text{m}$ dicke Lackschicht auf einer Probenoberfläche durchbohrt werden, um anschließend LIBS auf der freigelegten Probenoberfläche durchzuführen.

Der Durchmesser des gebohrten Loches wurde unter einem Lichtmikroskop bestimmt und beträgt $d_{Loch} = 25,3 \mu\text{m}$ (Fläche: $A_{Loch} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$).

Der Materialabtrag pro Laserpuls m_p kann mit:

$$m = \rho_{Al} V = \rho_{Al} a \pi \frac{d_{Loch}^2}{4} \approx 1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{g}}{\text{Puls}}, \quad (4.71)$$

wobei $\rho_{Al} = 2700 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ die Dichte von Aluminium ist, abgeschätzt werden. Die obige Rechnung gilt nur für geringe Bohrtiefen, da der Materialabtrag auf Grund von Abschirmungseffekten durch den Lochrand bei größeren Bohrtiefen geringer ist. Außerdem ist eine Verallgemeinerung auf andere Materialien nur eingeschränkt möglich. Dieser einfache Versuch zeigt jedoch, dass das Durchdringen dünner Schichten mit Dicken im Bereich der Rayleighlänge prinzipiell möglich ist.

Zusammenfassung Die obigen Messergebnisse zeigen (1.), dass bei Vorliegen eines spektroskopisch signifikanten Plasmas eine vollautomatische Identifizierung möglich ist und (2.), dass mit dem gepulst gepumpten MOFA-System spektroskopisch auswertbare Plasmen auf Metallen, Kunststoffen, Explosivstoffen und Mineralien erzeugt werden können. Daher ist für die zukünftig angestrebte Kombination des gepulst gepumpten Lasersystems mit der vollautomatisierten Auswerterroutine, basierend auf PCA und Neuronalen Netzen, ein leistungsfähiges, vollautomatisches Analysesystem zu erwarten. Aufgrund der Möglichkeit dünne Schichten zu durchbohren wird auch die Analyse von Materialien etwa unter Lackschichten möglich.

4.4 Zeitaufgelöste LIBS

Die LIBS ermöglicht in erster Linie einen Rückschluss auf die atomare Zusammensetzung einer Probe. Im Falle von Proben mit ähnlicher atomarer Zusammensetzung, wie dies beispielsweise im Falle von Polymeren und nitro-basierten Explosivstoffen der Fall ist, reicht die reine Intensitätsinformation $I(\lambda)$, auch als *fingerprint 1. Ordnung* bezeichnet, oftmals nicht zur eindeutigen Identifikation eines Materials aus. Wird jedoch als zusätzliche Information die zeitliche Entwicklung einzelner Spektrallinien $I(\lambda, t)$, als *fingerprint 2. Ordnung* als Erkennungsmerkmal hinzugefügt, so wird in vielen Fällen eine Identifikation möglich [161]. Im Folgenden wird gezeigt, wie die Information über den zeitlichen Verlauf der Plasmaemission einzelner Spektrallinien zur Identifizierung von Explosivstoffen verwendet werden kann. Zunächst erfolgt die Anregung mit hohen Pulsenergien ($E_p = 100 \text{ mJ}$), im weiteren Verlauf wird die zeitliche Entwicklung eines Plasmas bei relativ kleinen Anregungsenergien ($E_p = 1,5 \text{ mJ}$) untersucht und geprüft, inwieweit die zeitaufgelöste LIBS bei geringen Anregungsenergien eine automatisierte Materialklassifikation erlaubt.

4.4.1 Zeitaufgelöste LIBS zur Explosivstoffdetektion

In vielen Fällen ist der direkte Rückschluss vom gemessenen LIBS-Spektrum auf das Material einer Probe nur schwer möglich. Ursache hierfür ist eine ähnliche stöchiometrische Zusammensetzung verschiedener Stoffe. Eine Klasse von Materialien ähnlicher atomarer Zusammensetzung wird durch Kunst- und Explosivstoffe gebildet. In Abb. 4.20 sind die Struktur- und Summenformeln von drei häufig verwendeten Explosivstoffen dargestellt.

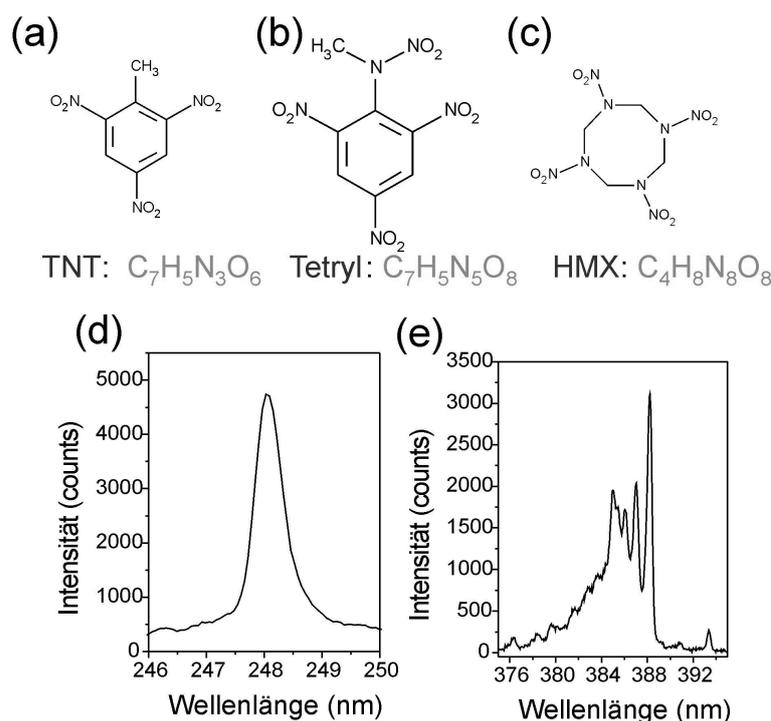


Abbildung 4.20: Strukturformeln unterschiedlicher Explosivstoffe und die bei diesen zu beobachtenden LIBS-Emissionslinien. (a) Struktur von TNT, (b) Struktur von Tetryl und (c) Struktur von HMX. (d) Emission der Kohlenstofflinie ($\lambda_C = 248 \text{ nm}$) und Emission des CN-Bands ($\lambda_{CN} \approx 388 \text{ nm}$) einer TNT-Probe [120].

Während sich die Strukturformeln deutlich voneinander unterscheiden, sind die atomaren Zusammensetzungen von Trinitrotoluol (TNT), Trinitrophenylmethylnitrami (Tetryl) und Cyclotetramethylenetetranitramin (HMX) ähnlich. Ebenso weisen Polymere und organische Stoffe, wie etwa Holz, eine ähnliche Zusammensetzung mit den Elementen C,H,N und O auf. In den LIBS-Spektren aller dieser Stoffe lassen sich z.B. die C-Emission, Abb. 4.20 (d), und die CN-Bande, Abb. 4.20 (e), beobachten.

Soll dennoch eine Klassifizierung derartiger Materialien mittels LIBS stattfinden, so müssen weitere Informationen zur Auswertung verwendet werden. Die zeitliche

Entwicklung der LIBS-Emission verschiedener Stoffe ähnlicher atomarer, jedoch unterschiedlicher molekularer Zusammensetzung unterscheiden sich zum Teil deutlich [120]. Aufgrund unterschiedlicher Plasmatemperaturen und chemischer Bindungen weisen die einzelnen LIBS-Spektrallinien abweichende Abklingzeiten auf. Die Werte der Abklingzeiten dieser Spektrallinien können als zusätzliche Information bei der Durchführung der Analytik genutzt werden.

In Abb. 4.21 sind zeitaufgelöste LIBS-Spektren einer Polyamid- (PA), Abb. 4.21 (a), und einer TNT-Probe, Abb. 4.21 (b), dargestellt.

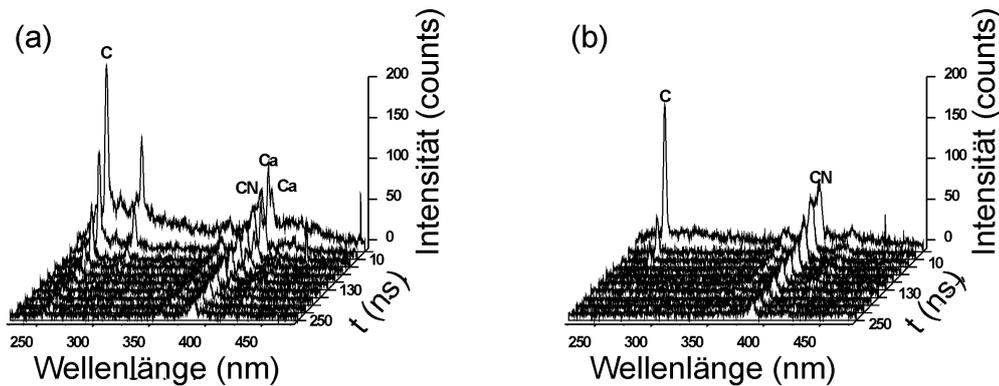


Abbildung 4.21: Zeitaufgelöstes LIBS-Spektrum einer (a) PA- und (b) TNT-Probe [151]. Die Anregungsenergie beträgt $E_p = 50$ mJ, die Beobachtung erfolgt durch ein OMA-System.

Die Probe ist auf einem Motor gehalten. Die Anregung erfolgt mit dem *Infinity*-Lasersystem bei einer Pulsenergie $E_p = 50$ mJ, die Detektion mit einem OMA-System. Die zeitliche Breite des Messfensters beträgt $t_m = 10$ ns, der zeitliche Abstand zweier Spektren beträgt 15 ns. Um Signalintensitätsfluktuationen auszugleichen, wird jeweils über 20 Spektren gemittelt.

Die Abklingzeiten der C-Emission und CN-Emission unterscheiden sich deutlich für die beiden Stoffe. Eine Auswertung kann erfolgen, indem die LIBS-Intensität einer Spektrallinie gegen die Zeit aufgetragen wird. In Abb. 4.22 sind die LIBS-Spektren von PA (Abb. 4.22 (a)) und TNT, Abb. 4.22 (b), zu einem Zeitpunkt $t_d = 100$ ns nach dem Anregungspuls dargestellt.

Eine numerische Anpassung mit Exponentialfunktionen

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.72)$$

gibt den zeitlichen Verlauf der LIBS-Intensitäten recht gut wieder. Die Abklingzeiten

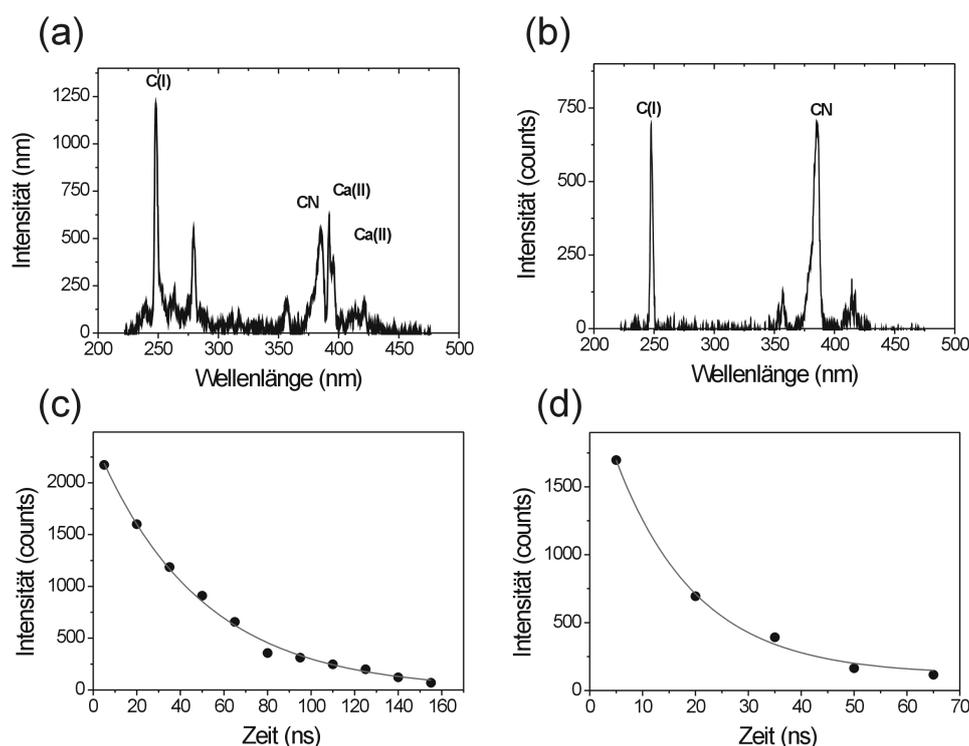


Abbildung 4.22: LIBS-Spektren von (a) PA und (b) TNT und zeitlicher Verlauf der Intensität der C-Linie. An die Messpunkte werden Exponentialfunktionen angepasst.

τ der C- und der CN-Emission der Explosivstoffe TNT und HNS, sowie der Polymere PA und PVC sind in Tab. 4.5 zusammengefasst.

Probe	Abklingzeit τ_C	Abklingzeit τ_{CN}
	C ($\lambda_C = 248$ nm)	CN ($\lambda_{CN} = 388$ nm)
TNT	(136 \pm 6) ns	(15 \pm 4) ns
HNS	(185 \pm 10) ns	(18 \pm 4) ns
PA	(82 \pm 5) ns	(48 \pm 7) ns
PVC	(140 \pm 8) ns	(33 \pm 3) ns

Tabelle 4.5: Die Abklingzeiten der C- und CN-Emission einer PA und einer TNT Probe. [151].

Die Abklingzeiten einzelner Emissionslinien der verschiedenen Proben unterscheiden sich deutlich voneinander. Die Verwendung mehrerer Emissionslinien ist nötig, um das Ergebnis möglichst unabhängig von den Anregungsbedingungen und den damit verbundenen Schwankungen der Plasmatemperaturen zu machen. Die zeitliche In-

formation lässt sich nun in Kombination mit den LIBS-Intensitätsspektren für die Klassifizierung nutzen.

4.4.2 Die Zeitinformation als *fingerprint 2. Ordnung*

Soll eine automatisierte Auswertung von LIBS-Signalen basierend auf PCA und Neuronalen Netzen durchgeführt werden, so können die Abklingzeiten mehrerer Spektrallinien als weitere Informationen, neben dem Ergebnis der PCA, das die Information des LIBS-Intensitätsspektrums beinhaltet, in ein Neuronales Netz gegeben werden.

Die LIBS-Intensitätsspektren (*fingerprint 1. Ordnung*) werden durch die zeitliche Information (*fingerprint 2. Ordnung*) ergänzt. Auf diese Weise ist eine automatische Klassifizierung von Stoffen in zuvor gelernte Materialklassen auch dann möglich, wenn Materialien mit ähnlicher atomarer Zusammensetzung vorliegen. Ein Einsatzgebiet dieses Verfahrens ist die Minensuche mit einem fasergekoppelten LIBS-Sensor [151, 162], siehe Kapitel 5. Eine weitere Anwendung könnte zukünftig die Detektion von gefährlichen Substanzen, wie biologischen Gefahrstoffen oder Explosivstoffen, sein [163], wie im Ausblick in Abschnitt 4.5 anhand erster Messungen untersucht wird.

Abb. 4.23 zeigt die LIBS-Spektren von drei unterschiedlichen Materialien: (a) Plastik-AP-Minengehäuse (PA), (c) TNT und (e) Hexogen. Die Abklingzeiten der Spektrallinien, $\lambda_1 = 248$ nm (C), $\lambda_2 = 388$ nm (CN), $\lambda_3 = 500$ nm (N) und $\lambda_4 = 589$ nm (Na) sind in den Abbildungen (b) für PA (d) für TNT und (f) für Hexogen dargestellt.

Die Anregung erfolgt mit dem *Infinity*-Lasersystem bei einer Pulsenergie $E_p = 100$ mJ, die Aufnahme der Spektren mit einem ungetriggerten Kompaktspektrometer mit einer Auflösung von $\Delta\lambda = 0,4$ nm. Die Rohdaten werden durch Subtraktion einer Basislinie bearbeitet, um den Einfluss des Plasmakontinuums zu minimieren.

Durch die zeitaufgelöste Messung wird eine Zusatzinformation gewonnen, die bei der automatisierten Materialklassifizierung verwendet werden kann. Im Falle der drei Substanzen in Abb. 4.23 reicht bereits der *fingerprint 2. Ordnung*, also die Zeitinformation, zur Unterscheidung aus.

Die Verwendung beider Informationen, des LIBS-Intensitätsspektrums und der zeitlichen Entwicklung einzelner Spektrallinien, in einer auf Neuronalen Netzen basierenden Auswerteroutine, verbessert die Diskriminierung zwischen unterschiedlichen Stoffen ähnlicher atomarer Zusammensetzung deutlich.

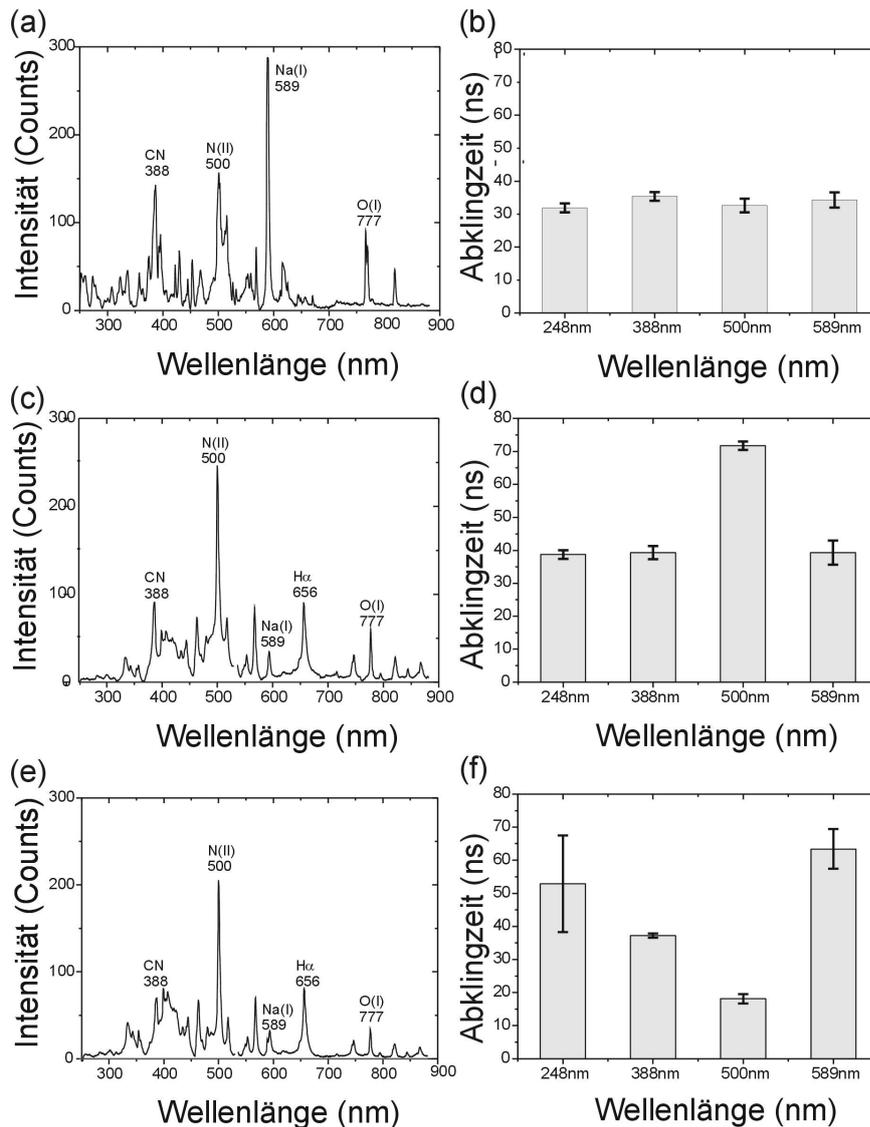


Abbildung 4.23: LIBS-Spektren und Abklingzeiten ausgewählter Spektrallinien von den Proben: (a,b) Minengehäuse (PA), (c,d) TNT und (e,f) Hexogen. Die Fehlerbalken bei der Zeitmessung ergeben sich dabei jeweils aus 10 Einzelmessungen. Die Anregungsenergie beträgt $E_p = 100$ mJ.

4.4.3 Zeitliche Entwicklung eines laserinduzierten Plasmas bei Anregungsenergien im Millijoulebereich

Die zeitliche Entwicklung der Emission von laserinduzierten Plasmen wurde bereits in früheren Arbeiten untersucht [120]. Dabei wurden Laseranregungen mit sehr großen Pulsenergien, im Bereich einiger hundert Millijoule betrachtet. Der-

artige Lasersysteme sind für den praktischen Einsatz zur onsite-Analytik aufgrund von Kosten und Abmessungen ungeeignet. Für die Verwendung eines kompakten MOFA-Systems zur LIBS mit einer Pulsenergie $E_p = 1,5$ mJ ist jedoch die Kenntnis über das zeitliche Verhalten der Plasmaemission erforderlich. Im Folgenden wird daher zeitaufgelöste LIBS mit diesen vergleichsweise geringen Anregungsenergien durchgeführt.

Wie bereits in Abschnitt 4.3.4 dargestellt, wird ein Teil der Laserstrahlung des *Infinity*-Lasersystems in eine optische Faser eingekoppelt, um mit dem MOFA-System vergleichbare Laserparameter zu erreichen. Die zeitaufgelöste Detektion der Plasma-Emission erfolgt durch das *OMA-4*-System. In Abb. 4.24 ist das zeitaufgelöste LIBS-Spektrum einer Aluminiumprobe dargestellt.

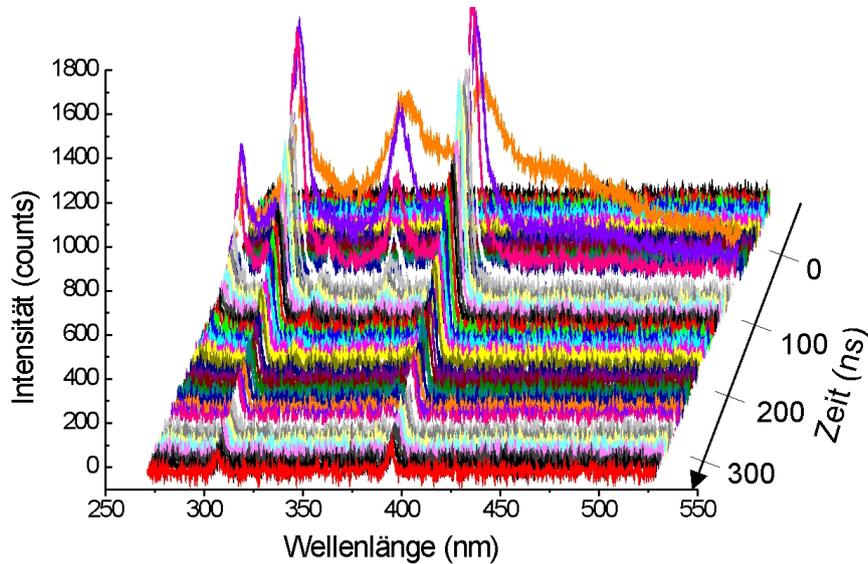


Abbildung 4.24: Zeitliche Entwicklung der Plasma-Emission einer Aluminiumprobe. Die Anregung erfolgt mit einer Pulsenergie $E_p = 1,5$ mJ, die Beobachtung mit einem OMA.

Die Messfensterbreite beträgt $t_m = 10$ ns, das Messfenster wurde ausgehend von einem zeitlichen Abstand zum Puls $t_d = 0$ in 10 ns-Schritten bis zu einem Delay $t_d = 330$ ns verschoben. Um Signalschwankungen auszugleichen, wird aus je 50 Einzelspektren ein Mittelwert gebildet. Die Anregungspulsenergie beträgt $E_p = 1,5$ mJ, bei einer Wellenlänge $\lambda_L = 1064$ nm und einer Wiederholrate $f_{rep.} = 10$ Hz.

Die Abklingzeiten der einzelnen Spektrallinien können durch Auftragen der Linienintensität gegen die Zeit und Anpassung einer Exponentialfunktion bestimmt werden. Sie sind in Tab. 4.6 zusammengestellt. Der Fehler bei der numerischen Anpassung beträgt $\approx \pm 4$ ns.

Position der Spektrallinie λ	Abklingzeit τ_L
277 nm	30 ns
307 nm	50 ns
355 nm	17 ns
396 nm	55 ns

Tabelle 4.6: Abklingzeiten der Plasma-Emission unterschiedlicher Aluminiumspektrallinien bei Anregung mit einer Pulsenergie $E_p = 1,5$ mJ.

Die Abklingzeit des Kontinuums τ_c wird durch Anpassen einer Exponentialfunktion an die Intensitäten zu drei Messzeiten ($t_d = 0$ ns, $t_d = 20$ ns und $t_d = 30$ ns) abgeschätzt. Die Abklingzeit des Kontinuums eines laserinduzierten Plasmas auf einer Aluminiumprobe beträgt, bei Anregung mit einer Pulsenergie $E_p = 1,5$ mJ, $\tau_c \approx 5$ ns.

In Abb. 4.25 sind vier der LIBS-Spektren aus Abb. 4.24 dargestellt.

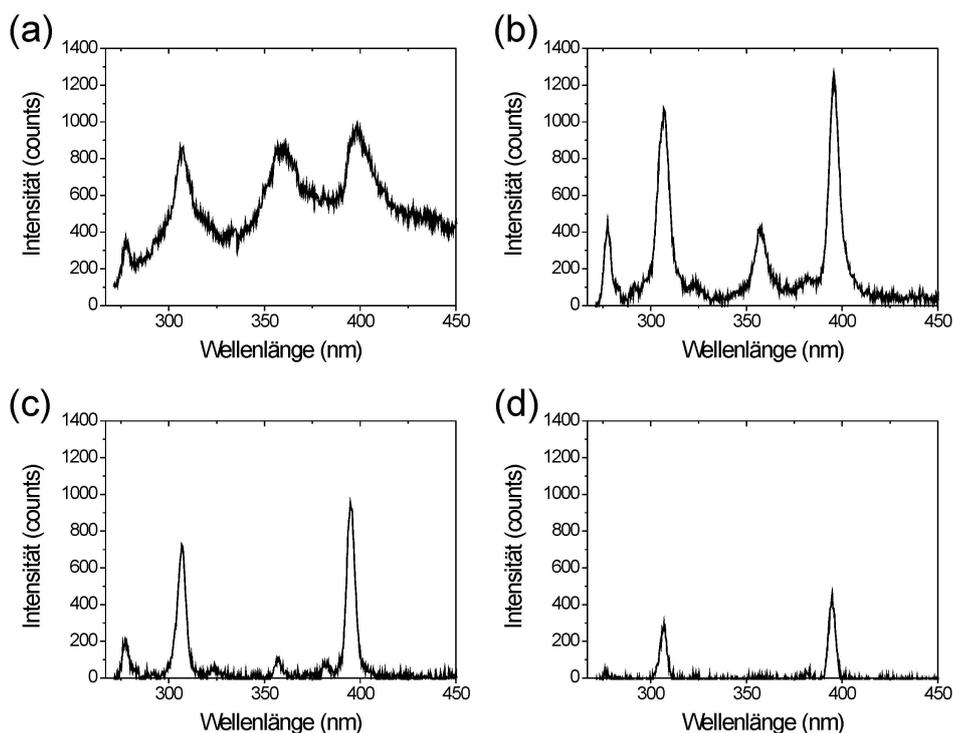


Abbildung 4.25: Zeitliche Entwicklung der Plasma-Emission einer Aluminiumprobe. LIBS-Spektren mit einem Delay t_d zum Anregungspuls von: (a) $t_d = 0$ ns, (b) $t_d = 20$ ns, (c) $t_d = 100$ ns, (e) $t_d = 150$ ns.

Abb. 4.25 (a) zeigt das Spektrum direkt nach Beendigung des Anregungspulses. Neben dem breiten Kontinuumsuntergrund sind bereits einzelne Emissionslinien zu erkennen. Bereits nach $t_d = 20$ ns (Abb. 4.25) ist der Kontinuumsuntergrund weitestgehend abgeklungen, die einzelnen Emissionslinien der Aluminiumprobe sind klar zu erkennen. Nach $t_d = 100$ ns hat die Breite der Emissionslinien wegen der gesunkenen Plasmatemperatur deutlich abgenommen, nach $t_d = 150$ ns sind die schwächeren Emissionslinien nicht mehr zu erkennen.

Die Ergebnisse dieser Messung können verwendet werden, um ein geeignetes triggerbares Spektrometer für LIBS bei Plasmaanregung mit dem vorgestellten MOFA-Systemen auszuwählen. Zur Messung der Linienspektren nach Abklingen des Kontinuums sollte das Delay nach dem Laserpuls $t_d \approx 20$ ns und das Zeitfenster $t_m > 200$ ns betragen. Nach 200 ns ist die Plasmaemission nahezu vollständig abgeklungen, das Messfenster sollte möglichst schnell beendet sein, um den Einfluss von externem Streulicht zu minimieren. Kommerziell erhältliche triggerbare Kompaktspektrometer erlauben eine minimale Messfensterbreite von einigen μs [125].

Um eine Reproduzierbarkeit der Zeitmessungen zu erreichen, sollten die Abklingdauern möglichst nur gering durch die Anregungsbedingungen beeinflusst werden. Um dies zu überprüfen, wird die Abklingzeit einer Aluminiumspektrallinie ($\lambda = 355$ nm) bei unterschiedlichen Anregungspulsenergien gemessen (Abb. 4.26).

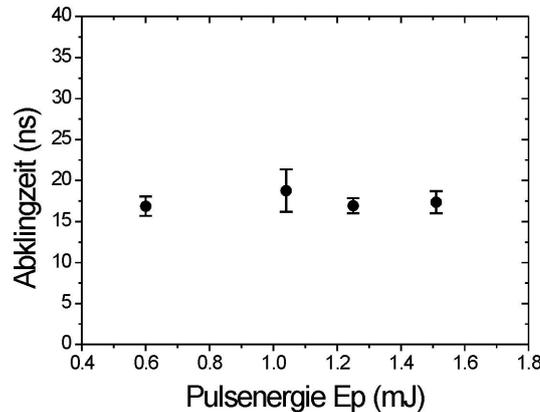


Abbildung 4.26: Abklingzeit der Emission der $\lambda = 355$ nm Al-Spektrallinie, bei Variation der Anregungspulsenergie.

Es zeigt sich, dass kleine Änderungen der Anregungspulsenergie nur geringen Einfluss auf die Abklingzeiten der Spektrallinie haben. Dies ist wahrscheinlich auf einen Abschirmungseffekt durch Reflektion an der Plasmagrenzfläche zurückzuführen. Bei

größeren Änderungen jedoch sind die Einflüsse deutlich zu erkennen. So beträgt die Abklingzeit bei einer Anregung mit $E_p = 100$ mJ einige 100 ns [120].

4.4.4 Zeitaufgelöste LIBS zur automatisierten Unterscheidung verschiedener Substanzen bei Anregungsenergien im Millijoulebereich

Für eine praktische Anwendbarkeit der zeitaufgelösten LIBS zur Analytik von Explosiv- und Kunststoffen außerhalb des Labors ist es notwendig, ein anderes Detektionssystem als das oben eingesetzte *OMA-4*-System zu verwenden. Eine Möglichkeit zur Vermessung der zeitlichen Entwicklung der LIBS-Intensität einzelner Spektrallinien ist die Verwendung von mit Bandpassfiltern versehenen Photomultipliern. Für jede Spektrallinie wird ein Photomultiplier mit dem für den Spektralbereich passenden Filter benötigt. Eine schnelle und einfache Methode der Auswertung besteht im Vergleich der Integralwerte eines frühen und eines späten Zeitfensters.

Ein kontinuierlich gepumptes MOFA-System mit einer Pulsenergie $E_p = 0,5$ mJ und einer Wiederholrate $f_{rep.} = 15$ kHz erzeugt ein Plasma auf sechs verschiedenen Proben. Die Proben sind: zwei Polymere (Bakelit und PA), eine Getränkedose, Holz, Messing und ein Stein. Das Signal eines Photomultipliers, versehen mit einem Bandpassfilter $\lambda = 390$ nm \pm 5nm (Im Bereich der CN-Bande) wird von einer automatisierten Auswerterroutine erfasst. Das Signal des Photomultipliers ist in Abb. 4.27 (a) für eine Holzprobe dargestellt.

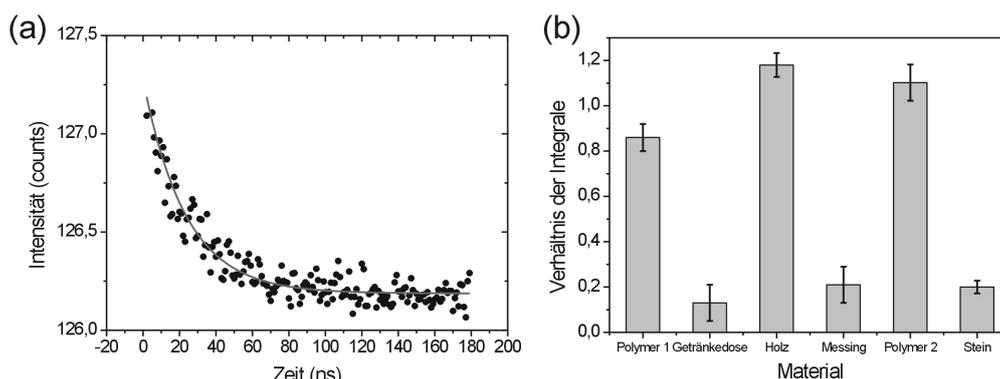


Abbildung 4.27: (a) Zeitliche Entwicklung der Emission im Bereich der CN-Bande bei Anregung eines laserinduzierten Plasmas auf einer Holzoberfläche mit einer Anregungsenergie $E_p = 0,5$ mJ. (b) Integralquotient Q als Maß für die zeitliche Entwicklung der CN-Bande unterschiedlicher Materialien bei gleichen Anregungsbedingungen.

Durch Integration in einem frühen (0 bis 50 ns) und einem späten (50 ns bis 200 ns) Zeitfenster werden die Abklingzeiten der Emission näherungsweise bestimmt.

$$\begin{aligned} Int_1 &= \int_{ns}^{50ns} dt \\ Int_2 &= \int_{50ns}^{200ns} \\ Q &= \frac{Int_2}{Int_1} \end{aligned}$$

Der Quotient Q der unterschiedlichen Proben ist in Abb. 4.27 (b) dargestellt. Mit den Daten der Proben wird ein Neuronales Netz, das als Informationseingang allein den Quotienten verwendet, trainiert. Im Erkennungsmodus werden die beiden Objekte dem angelernten Netz gezeigt. Das Ergebnis ist in Tab. 4.7 zusammengefasst.

Probe	Polymer	Holz	Messing	Stein
Erkennungsrate, gelernte Datensätze	100 %	80 %	100 %	80 %
Erkennungsrate, neue Datensätze	62,5 %	85 %	100 %	50%

Tabelle 4.7: Erkennung von Proben durch ein Neuronales Netz, als Datenbasis wird nur eine Abklingzeit verwendet.

Werden in das Neuronale Netz die Datensätze, welche bereits zum Anlernen verwendet wurden, gegeben, so ist die Erkennungsgenauigkeit mit $> 80\%$ sehr hoch, wenn berücksichtigt wird, dass nur die zeitliche Entwicklung einer Emissionslinie als Datenbasis Verwendung findet. Neue Datensätze werden schlechter zugeordnet. Dies ist durch die Streuung der Q -Werte bei den Einzelmessungen (vergl. Fehlerbalken in Abb. 4.27 (b)), bedingt durch variierende Anregungsbedingungen, zu erklären. Für eine praktische Anwendung ist daher die Kombination mehrerer zeitaufgelöster Messungen mit einem LIBS-Intensitätsspektrum ein guter Ansatz.

4.5 Ausblick: LIBS zur Detektion gefährlicher Substanzen

Ein immer wichtiger werdendes Anwendungsfeld für unterschiedliche spektroskopische Methoden ist die Sicherheitstechnik. Aufgrund der zunehmenden terroristischen Bedrohung werden geeignete Systeme für die Detektion gefährlicher Substanzen benötigt. Ein Hauptaugenmerk wird dabei derzeit auf die Detektion kleinster Spuren von Explosivstoffen gelegt, um das Vorhandensein von IED's (*Improvised Explosive*

Devices) z.B. bei Personen- und Gepäckkontrollen zu erkennen. Optische Technologien stellen einen vielversprechenden Ansatz für die Entwicklung neuer online und onsite Detektions- und Analysesysteme für die Sicherheitstechnik dar [1, 164].

Die prinzipielle Eignung der LIBS-Technik für die Explosivstoffdetektion konnte bereits durch die Arbeiten verschiedener Arbeitsgruppen gezeigt werden [99, 100].

Auch die Verwendung anderer gefährliche Substanzen, wie biologischer und chemischer Kampfstoffe, durch Terroristen kann für die Zukunft nicht ausgeschlossen werden. Die Detektion derartiger Stoffe mittels LIBS ist Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten [103, 105, 147, 105].

Neben ortsfesten Analysesystemen werden auch portable Detektoren für die onsite-Diagnostik benötigt. Ein Beispiel für ein derartiges Einsatzszenario ist z.B. ein verlassener, auf einem öffentlichen Platz stehender Koffer, auf dessen Oberfläche ein robotergestütztes System nach Explosivstoffspuren sucht. Für derartige Anwendungen könnte ein fasergekoppeltes LIBS-System, basierend auf Anregung durch eine MOFA-Strahlquelle, Verwendung finden [163].

4.5.1 Detektion von Explosivstoffspuren

Die LIBS-Intensitätsspektren von Explosivstoffen, wie sie in Abb. 4.14 in Abschnitt 4.3.3 dargestellt sind, zeigen, dass eine Diskriminierung zwischen Explosivstoffen und harmlosen Substanzen, wie Kunststoffen, mittels nicht-zeitaufgelöster LIBS äußerst problematisch ist.

Wird zusätzlich zum LIBS-Intensitätsspektrum (*fingerprint 1. Ordnung*) die zeitliche Information hinzugenommen (*fingerprint 2. Ordnung*), wie in Abb. 4.23 in Abschnitt 4.4.2 verdeutlicht, so steigt die über das vorliegende Material gewonnene Information und somit die Erkennungsgenauigkeit eines automatisierten Auswertelgorithmuses, wie beispielsweise eines Neuronalen Netzes. Dies kann zur Analyse von Explosivstoffen verwendet werden. Diese Ergebnisse beziehen sich jedoch auf die Analyse von *Bulk*-Proben.

Bei Personen- und Fahrzeugkontrollen oder bei der Gepäckkontrolle werden Analysesysteme zur Detektion kleinster Sprengstoffspuren, die auf verborgene Sprengsätze hindeuten können, benötigt. Es ist daher zu prüfen, ob die LIBS auch zur Detektion derartiger Spuren auf Oberflächen geeignet ist. In Abb. 4.28 sind LIBS-Spektren eines mit TNT kontaminierten Probenkörpers dargestellt.

Die Anregung erfolgt mit dem *Infinity*-Lasersystem durch einen einzelnen Laserpuls mit einer Pulsenergie $E_p = 100$ mJ, die Beobachtung durch ein ungetriggertes Kompaktspektrometer mit einer Auflösung $\Delta\lambda = 0,4$ nm. Von den Rohdaten wird jeweils eine Basislinie subtrahiert.

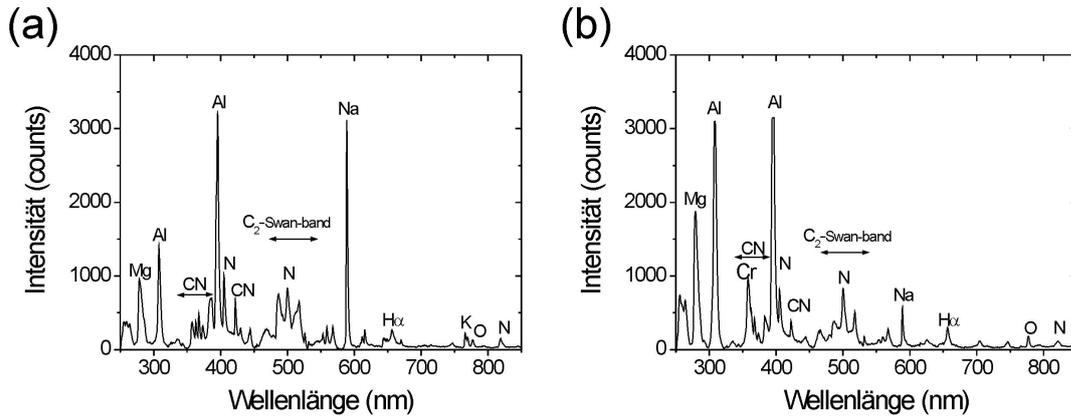


Abbildung 4.28: LIBS-Spektrum einer mit TNT kontaminierten Oberfläche. (a) erster Laserpuls, (b) 2. Laserpuls auf die gleiche Position. Die Anregung erfolgt mit einer Pulsenergie $E_p = 100$ mJ.

Der Probenkörper, bereitgestellt durch das *Wehrwissenschaftliche Institut für Werk-Explosiv- und Betriebsstoffe WIWEB* in Heimerzheim, besteht aus einer Aluminium-Magnesium-Legierung. Die Oberfläche des Probenkörpers ist mit $\sigma_k = 15 \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$ TNT kontaminiert. Der Fokusbereich beträgt $d_{fok.} = 50 \mu\text{m}$, die ablatierte Masse TNT pro Laserpuls kann somit als $M_{TNT} \approx \sigma_k \frac{\pi d^2}{4} = 0,3$ ng abgeschätzt werden.

Die CN-Violett-Bande um $\lambda_{CN} = 388$ nm, sowie das C_2 -Swan-Band im Bereich um die Stickstofflinie bei $\lambda_N = 500$ nm treten deutlich hervor. LIBS-Emissionslinien der geringen TNT-Kontamination können somit im Spektrum einer ansonsten reinen Metalloberfläche nachgewiesen werden.

Während beim ersten Laserpuls, Abb. 4.28 (a), die Emissionslinien der TNT-Kontamination eindeutig hervortreten, sind diese bereits beim zweiten Laserpuls, eingestrahlt auf dieselbe Stelle, Abb. 4.28 (b), nur noch schwach im LIBS-Spektrum zu beobachten. Da durch die Laserpulse die Oberflächenkontamination ablatiert wird, muss die LIBS zur Detektion von Oberflächenkontaminationen im Einzelschussverfahren erfolgen.

In diesem Detektionsmodus ist jedoch weder Statistik, d.h. Mittelwertbildung über viele Einzelspektren, noch eine zeitaufgelöste LIBS-Spektroskopie möglich. Die Diskriminierung zwischen Explosivstoffspuren und anderen, in realen Einsatzszenarien vorkommenden, Oberflächenkontaminationen ist daher durch alleinige Anwendung der LIBS äußerst problematisch.

Es werden daher derzeit zunehmend Multisensor-Konzepte zur Detektion kleinster Explosivstoffkontaminationen auf Stand-off Entfernungen untersucht [165]. So stel-

len die Kombinationen von LIBS und LIF [115], sowie von LIBS bzw. Photofragmentation und MIR-Absorptionsspektroskopie [116] vielversprechende Ansätze für zukünftige Detektionssysteme dar.

4.5.2 Detektion von biologischen Gefahr- und Kampfstoffen

Ein weiteres Anwendungsfeld für die LIBS, das in den letzten Jahren durch verschiedene Arbeitsgruppen näher untersucht wurde, ist die Detektion biologischer Substanzen, wie z.B. Bakterien [104, 166, 167]. Im Gegensatz zu den meisten herkömmlichen biologischen Nachweisverfahren ermöglicht die LIBS ein schnelle onsite-Analytik [168].

Aus diesen Grundlagenuntersuchungen könnten sich zukünftig neue Anwendungsbereiche zur Detektion biologischer Gefahr- bzw. Kampfstoffe entwickeln [103]. So befinden sich z.B. auf den Fregatten der deutschen Bundesmarine Systeme zur ständigen Überprüfung der Umgebungsluft auf biologische Gefahrstoffe im Einsatz. Die derzeit verfügbaren Analysegeräte sind wegen der langen zur Analyse benötigten Messzeit nur eingeschränkt als Frühwarnsystem zur Durchführung von Schutzmaßnahmen geeignet. Es wird daher nach schnellen Detektionssystemen für derartige Anwendungen gesucht. Nachdem eine mögliche Bedrohung durch den Schnelltest detektiert wurde, kann mit den herkömmlichen Analysemethoden eine exakte Analytik zur Verifikation durchgeführt werden.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit für LIBS zur Analyse biologischer Substanzen ist ein onsite-Schnelltest, wenn z.B. ein verdächtiges weißes Pulver, wie es bei den Milzbrand-Briefen im September und Oktober des Jahres 2001 verschickt wurde, aufgefunden wird. Im Verdachtsfall kann dann auch in diesem Szenario eine genauere Analyse mit herkömmlichen biotechnologischen Labormethoden erfolgen.

In Zusammenarbeit mit der *Wehrwissenschaftlichen Institut für Schutztechnologien - ABC Schutz (WIS)* der Bundeswehr in Munster wurden Voruntersuchungen zur Eignung eines auf einer MOFA-Laserstrahlquelle basierenden kompakten LIBS-Analysegerätes zur Unterscheidung von biologischen Substanzen durchgeführt. Es lassen sich LIBS-Spektren von Bakterien auf der Oberfläche eines Objektträgers aufnehmen, die auf unterschiedliche atomare Zusammensetzung verschiedener Bakterienstämme hindeuten. Dies wurde auch bereits durch andere Arbeiten bestätigt [104, 166]. Ob die geringen Unterschiede in der atomaren Zusammensetzung ausreichend sind, um eine eindeutige Erkennung von bestimmten Bakterienstämmen, insbesondere auf verschmutzten Oberflächen, durchzuführen, muss jedoch skeptisch betrachtet werden.

Wird zusätzlich zum LIBS-Intensitätsspektrum die zeitliche Entwicklung der Plasmaemission betrachtet, so könnte die Diskriminierung zwischen unterschiedlichen

Bakterienspezies entscheidend verbessert werden, wie die Arbeiten mehrerer Forschungsgruppen zeigen [168, 169, 170]. Insbesondere die zeitliche Entwicklung der CN-Bande um $\lambda_{CN} = 388$ nm könnte zur Diskriminierung zwischen unterschiedlichen Bakterien interessant sein [171].

Eine weitere Anwendung für ein portables LIBS-Analysegerät könnte ein Drogen-Schnelltest einer aufgefundenen Substanz sein. Erste Untersuchungen zeigen, dass sich Spuren der Modellsubstanz *Koffein* auch in geringen Konzentrationen auf Oberflächen nachweisen lassen. Wie sicher die Diskriminierung zwischen Drogen und ähnlichen Substanzen erfolgen kann, muss im Rahmen weiterer Forschungsarbeit untersucht werden. Auch hier wird, wie im Falle der Explosivstoffkontaminationen, ein auf unterschiedlichen Spektroskopiemethoden basierendes Multisensorkonzept für die Analytik Verwendung finden müssen.

4.5.3 Umweltanalytik

In der Umweltmesstechnik werden leistungsfähige Analysemethoden für die online und onsite-Detektion von Umweltverschmutzungen benötigt. Auch in diesem Anwendungsbereich finden Methoden der Laserspektroskopie Verwendung. Auch LIBS wird bereits erfolgreich in unterschiedlichen Bereichen der Umweltanalytik eingesetzt [172].

Ein mögliches Einsatzszenario ist die Detektion von Mineralölkontaminationen auf Gewässern. Wird ein Laserpuls auf eine Wasseroberfläche fokussiert, so erzeugt er dort, bei ausreichender Intensität, ein Plasma. Die Plasmaschwelle ist direkt an der Grenzfläche besonders gering, somit wird das Analyseverfahren sehr empfindlich. In Abb. 4.29 sind LIBS-Spektren von zwei Wasseroberflächen dargestellt.

Die Anregung erfolgt mit $E_p = 40$ mJ mit dem *Infinity*-Lasersystem, die Detektion mit einem Kompaktspektrometer der Fa. *Avantes*. In Abb. 4.29 (a) und (b) sind LIBS-Spektren unterschiedlicher Spektralbereiche einer unkontaminierten Leitungswasserprobe, in Abb. 4.29 (c) und (d) einer mit Mineralöl kontaminierten Wasserprobe dargestellt. Während bei beiden Proben die Bestandteile des Wassers, Wasserstoff (H), $\lambda_H = 656$ nm und Sauerstoff (O) $\lambda_O = 777$ nm im Spektrum vorhanden sind, tritt die CN-Bande im Bereich $\lambda_{CN} = 388$ nm nur bei der kontaminierten Oberfläche auf.

In der Umweltanalytik und speziell bei der spektroskopischen Analyse von Wasseroberflächen stellt häufig die Verunreinigung durch Huminstoffe das Hauptproblem dar [173]. In zukünftigen Untersuchungen wird zu klären sein, ob auch hier die zeitaufgelöste LIBS zur Diskriminierung zwischen Ölkontaminationen und Huminstoffen Verwendung finden kann.

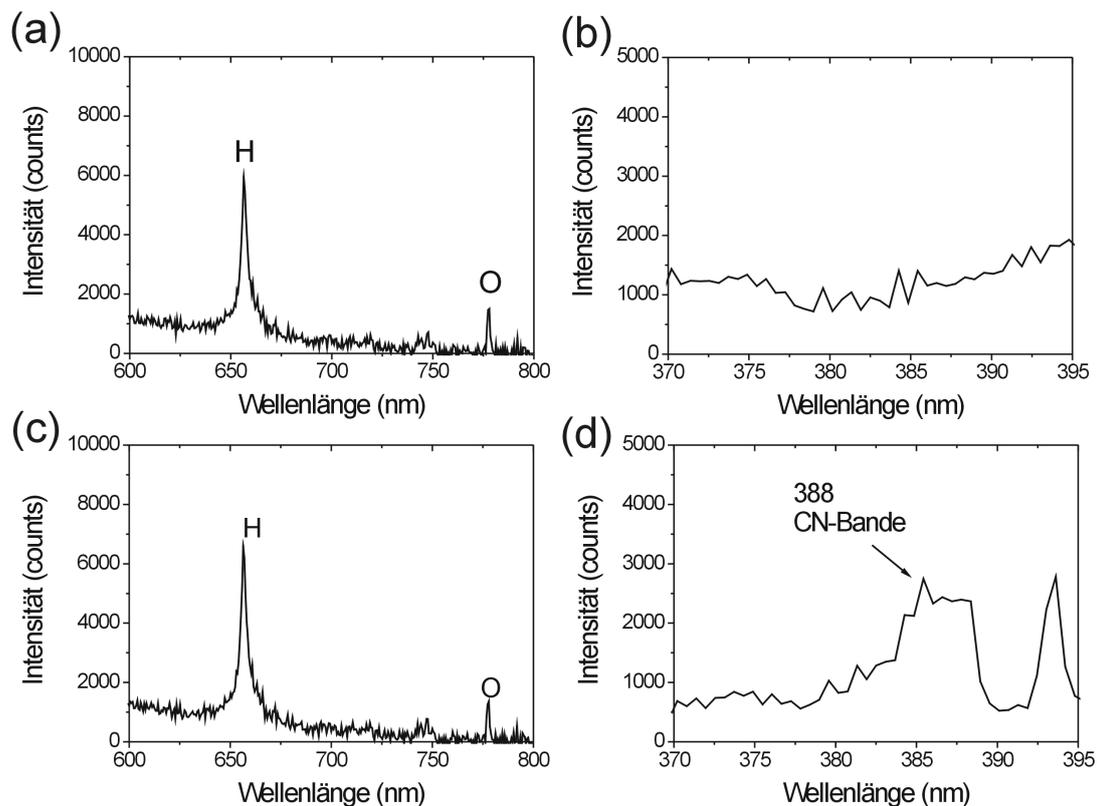


Abbildung 4.29: LIBS-Spektrum einer Wasseroberfläche: (a,b) unkontaminiert, (c,d) mit Ölfilm kontaminiert. Die Beobachtung erfolgt mit einem Kompaktspektrometer, Pulsenergie bei der Anregung $E_p = 40$ mJ.

Diese Voruntersuchung zeigen, dass weitere Forschungsarbeit für den Nachweis der Eignung der LIBS und speziell der zeitaufgelösten LIBS bezüglich Nachweisgrenzen und Querempfindlichkeiten für die Detektion von Ölkontaminationen auf Flüssigkeiten erforderlich sind.

5 Anwendung LIBS: Intelligente Laser Minensuchnadel

Landminen sind eine tödliche Hinterlassenschaft von kriegerischen Auseinandersetzungen. Da diese Waffe weder zwischen Freund und Feind, noch zwischen Soldat und Zivilist unterscheidet und noch viele Jahre nach Beendigung eines Konfliktes eine Gefahr darstellt, zählen Minen zu den heimtückischsten aller Waffen. Trotz der Ächtung von Landminen im Rahmen des Ottawa-Abkommens [174], das von 155 Staaten der Welt unterzeichnet wurde¹, werden weiterhin Minen in Konflikten rund um den Globus eingesetzt.

Jedes Jahr sterben etwa 10.000 Menschen an den Folgen einer Minenexplosion, weitere 15.000 werden schwer verletzt. Nach Schätzungen der UNO sind weltweit noch 60 bis 100 Millionen Landminen verlegt. Neben der direkten Gefahr für Leib und Leben der in einer betroffenen Region lebenden Menschen, stellt die Nicht-Bewirtschaftbarkeit ganzer Landstriche ein starkes Hemmnis für den Wiederaufbau der Wirtschaft nach Beendigung eines kriegerischen Konfliktes dar. Die Weltgemeinschaft hat es sich daher zur Aufgabe gemacht, Landminen, soweit möglich, zu räumen. Diesem Vorhaben stehen jedoch große Schwierigkeiten entgegen. Zum einen Betragen die Räumkosten mit derzeitigen Methoden, auch bei Rückgriff auf billige örtliche Arbeitskräfte, ca. 1000 US\$ pro Mine, während die Herstellung zu einem Stückpreis von weniger als 10 US\$ möglich ist, zum anderen würde die Räumung mit den derzeit zur Verfügung stehenden Räummethoden etwa 600 Jahre dauern. Diese Rechnung hat jedoch nur Gültigkeit, wenn ab sofort keine neuen Minen verlegt würden [6]. Als Beispiel sei das Jahr 1993 genannt, in dem zwar 80.000 Minen geräumt werden konnten, jedoch 2,5 Millionen neue verlegt wurden. Mittlerweile ist eine Umkehrung dieses Trends zu erkennen, so dass im Jahre 2000 erstmals mehr Minen geräumt, als neue verlegt wurden. Die Länder des Balkans (Bosnien, Kroatien, Serbien) streben mittelfristig eine EU-Mitgliedschaft an, so dass die Räumung der Minen auf diesen Gebieten zukünftig die Aufgabe aller EU-Staaten sein wird.

Bei Landminen wird zwischen Anti-Panzer (AT)-Minen, welche mit ihrer großen Sprengkraft und relativ hohen Auslöseschwelle zur Abwehr von gepanzerten Fahrzeugen dienen, und Anti-Personen (AP)-Minen, die gezielt auf die Tötung oder Verletzung von Menschen ausgelegt sind, unterschieden. AP-Minen sind oft nur wenige Zentimeter groß und werden in geringer Tiefe unter der Erdoberfläche vergraben. In

¹Stand: Nov. 2006, die weltweit größten Minenproduzenten, die USA, Russland und China, haben das Ottawa-Abkommen bisher nicht unterzeichnet.



Abbildung 5.1: Foto zweier typischer AP-Minen. Eine Getränkedose dient als Größenvergleich.

Abb. 5.1 sind zwei AP-Minen und eine Getränkedose als Größenvergleich abgebildet.

Die Sprengwirkung von AP-Minen ist oft nicht tödlich, sondern verstümmelnd, um demoralisierend auf den Gegner zu wirken und dessen Kräfte zu binden [175]. Die oft aus weniger als 100 g Explosivstoff bestehende Hauptsprengladung wird durch einen mit Initialzündsprengstoff gefüllten Zünder zur Detonation gebracht. Die Auslösung des Zünders erfolgt durch Zug oder Druck, bei modernen Typen, die jedoch nicht weit verbreitet sind, durch die Annäherung einer Person oder durch akustische Signale. Die durch mechanischen Druck auszulösende Tretmine ist vollkommen im Boden verborgen und somit nur sehr schwer aufzuspüren. Es werden daher geeignete Detektionsverfahren zum Auffinden dieser Minen benötigt.

5.1 Derzeitiger Stand der Technik bei der Minensuche

Zur Räumung dieser Minen wurden auf unterschiedlichen Prinzipien beruhende Detektions- und Räumverfahren vorgeschlagen und teilweise bereits in die Praxis eingeführt. Maschinelle, mechanische Räumverfahren, wie etwa das Räumverfahren der Bundeswehr *Keiler*, bei dem schnell rotierende Ketten das Erdreich durchfräsen, bieten derzeit noch keine 100% Sicherheit bei der Zerstörung der Minen, was eine anschließende Nutzung des geräumten Geländes unmöglich macht. Ein Einsatz mechanischer Räumverfahren im humanitären Bereich konnte sich daher bisher nicht durchsetzen.

Weit verbreitet ist hingegen der Einsatz von Metallsuchgeräten zur Minensuche [176]. Diese Methode weist jedoch eine sehr hohe Falschalarmrate (FAR) auf und kann bei Minentypen, die keine oder nur geringe Metallanteile enthalten, nicht zum Einsatz kommen.

In den letzten Jahren wird zunehmend der Einsatz von Bodenradar (Ground-Penetration Radar (GPR)), dessen Verwendung stark von der Beschaffenheit des Bodens abhängig ist, diskutiert [177].

Mit moderneren Suchverfahren, wie etwa der Nuklear-Quadrupol-Resonanz, Infrarot- und Mikrowellensensoren, akusto-seismischen Verfahren und biologischen Systemen, wie Suchhunden, Ratten oder Bienen, können zum Teil hohe Räumgeschwindigkeiten erreicht werden. Diese Methoden konnten sich im praktischen Gebrauch aufgrund vielfältiger Probleme noch nicht durchsetzen. So sind viele dieser Verfahren zu kostenintensiv oder lassen sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen anwenden [6, 178]. In der Vielzahl der Fälle findet die Minenräumung daher nach wie vor manuell mit einer Minensuchnadel statt. In Abb. 5.2 ist ein Minensucher bei der Verwendung einer Suchnadel abgebildet.



Abbildung 5.2: *Minensuche mittels konventioneller Minensuchnadel.*

Das Gelände wird bei der manuellen Minensuche in Streifen von etwa 1m-Breite eingeteilt. Nachdem der Minensucher in einem ersten Schritt in dem Streifen vor sich nach Auslösedrähten gesucht hat, wird das Gras abgeschnitten, um eventuell über der Oberfläche befindliche Zünder zu entdecken. Anschließend erfolgt die Suche mit einem Metallsuchgerät. Moderne Geräte sind in der Lage, 1 g Metall noch in 20 cm Bodentiefe nachzuweisen. Da viele AP-Minen jedoch mit Kunststoff- oder Holzgehäusen versehen sind, und deutlich weniger als 1 g Metall enthalten, muss die Minensuche mit einer manuell geführten Minensuchnadel erfolgen. Dabei penetriert der Minensucher mit einem antimagnetischen Metallstab im Abstand von etwa 2,5 cm den Boden. Sobald er auf einen Widerstand stößt, muss er das vorgefundene

Objekt vorsichtig freilegen, um es zu identifizieren. Aufgrund der Gefahr, die von einer scharfen Mine ausgeht und der damit verbundenen vorsichtigen Vorgehensweise ist diese Methode der Minensuche sehr zeitintensiv. Nach Erfahrungswerten werden pro Mine etwa 1000 andere Objekte aufgefunden. Ein Minensucher kann mit dieser Vorgehensweise daher nur einige Quadratmeter pro Tag räumen [179].

Um unterschiedliche Detektionsverfahren gegeneinander abzugrenzen, wird die Festlegung von quantitativ erfassbaren Kenngrößen für Minensuchgeräte derzeit in Fachkreisen diskutiert. Die *Bundesanstalt für Materialwissenschaften (BAM)* hat die in Tab. 5.1 zusammengestellten Parameter als Kenngrößen vorgeschlagen.

Kenngröße	Bedeutung
POD (Probability of Detection)	Wahrscheinlichkeit, dass eine vorhanden Mine gefunden wird
FAR (False Alert Rate)	Rate der fälschlicherweise als Minen klassifizierten Objekte
FP (False Positive)	Wahrscheinlichkeit, dass eine Mine für ein anderes Objekt gehalten wird

Tabelle 5.1: Kenngrößen zur Quantifizierung der Eignung eines Minensuchsystems.

Die POD gibt an, wie groß der Anteil der aufgefundenen Minen im Verhältnis zur Gesamtzahl der auf der abgesuchten Fläche vorhandenen Minen ist. Bei einem für den praktischen Einsatz geeigneten Detektionsverfahren muss $POD = 1$ gelten.

Die FAR gibt an, wie viele Objekte fälschlicher Weise als Mine identifiziert werden und mühsam freigelegt werden müssen. Je nach Definition wird diese Größe auf Fläche, Suchzeit oder Anzahl der Minen bezogen. Bei den derzeit zur Verfügung stehenden Detektionsverfahren treten etwa 600-1000 Falschalarne pro Mine auf. Die Reduzierung dieser Größe ist entscheidend für die Beschleunigung des Suchverfahrens.

Das Auftreten von FP-Detektionen, also von Minen, die vom Detektionssystem als harmlose Objekte identifiziert werden, muss unbedingt vermieden werden, da sonst eine direkte Gefahr für den Minensucher besteht. Die Bedingungen für ein geeignetes Minensuchsystem lassen sich mit diesen Größen, wie in Tab. 5.2 zusammengefasst, formulieren. An ihnen kann die Eignung eines Suchverfahrens quantifiziert werden.

Viele moderne Verfahren zur Minenräumung unterliegen der grundsätzlichen Problematik, dass ihr Signal zur Detektion des Objektes den Erdboden durchdringen muss und somit durch die Umgebungsmatrix gestört werden kann. Ein Beispiel sind Metalldetektoren, die durch Nägel oder Granatsplitter im Boden eine sehr hohe FAR aufweisen und für die Minensuche nutzlos werden. Ähnliche Störquellen gibt es für

Kenngröße	Wert für ein geeignetes Minendetektionssystem
POD (Probability of Detection)	POD = 1
FAR (False Alert Rate)	möglichst klein
FP (False Positive)	FP = 0

Tabelle 5.2: Kenngrößen, die ein für den Feldeinsatz geeignetes Minendetektionssystem erreichen muss .

moderne, den Boden durchdringende Suchsysteme, wie dem Georadar. Die Beschaffenheit des Bodens hat daher starken Einfluss auf das Suchergebnis bei Verwendung dieser Technologien zur Minensuche. In der Praxis werden beim Verlegen der Minen derartige störende Objekte mit in den Boden eingebracht, um die Minensuche zu erschweren.

Da durch die herkömmliche Minensuchnadel ein direkter Kontakt zum Minengehäuse gegeben ist, liegt es nahe, diesen zur Durchführung einer spektroskopischen Untersuchung und im Idealfall zur eindeutigen Identifikation zu nutzen. Der Einfluss der umgebenden Matrix auf das Messergebnis kann mit dieser Vorgehensweise deutlich reduziert werden. In diesem Zusammenhang bietet sich die LIBS als laserspektroskopische Methode zur schnellen onsite-Diagnostik von im Boden verborgenen Objekten an [151, 162, 163, 180].

5.2 Konzept einer LIBS-Minensuchnadel

LIBS ist eine laserspektroskopische Methode zur Materialanalyse, wie ausführlich in Kapitel 4 dargestellt. Die Integration einer geeigneten Optik in eine handelsübliche Minensuchnadel, sowie die Verfügbarkeit einer geeigneten fasergekoppelten Laserstrahlquelle, wie sie durch das in Kapitel 2.3 vorgestellte MOFA-System gegeben ist, sind die Grundvoraussetzungen für die Kombination der LIBS-Technologie mit einer konventionellen Minensuchnadel. Die Information über das vorgefundene Objekt vor dessen Freilegung erlaubt eine drastische Reduzierung der FAR und somit eine deutlich schnellere Vorgehensweise.

Aufgrund der äußerst gefährlichen Arbeit des Minensuchspezialisten ist eine gewisse Zurückhaltung hinsichtlich des Einsatzes neuer Technologien bei der Minensuche verständlich. Ein wesentliches Merkmal des Konzeptes der LIBS-Minensuchnadel ist daher die Weiterverwendung der bereits im Einsatz befindlichen Suchnadel. Es entsteht bei der Verwendung der LIBS-Minensuchnadel für den Minensucher keine

zusätzliche Gefährdung. Durch Hinzufügen der Möglichkeit der online-Analytik der Oberfläche eines aufgefundenen Objektes erhält der Minensucher eine Zusatzinformation, die er bei seiner Bewertung, ob es sich um eine Mine oder ein harmloses Objekt handelt, berücksichtigen kann.

Im Rahmen eines von der Bundeswehr geförderten Forschungsprojektes wurde ein Prototyp einer auf LIBS-Technologie basierenden, *Intelligenten Minensuchnadel* entwickelt [149, 181, 67].

Die Funktionsweise der LIBS-Minensuchnadel ist schematisch in Abb. 5.3 dargestellt.

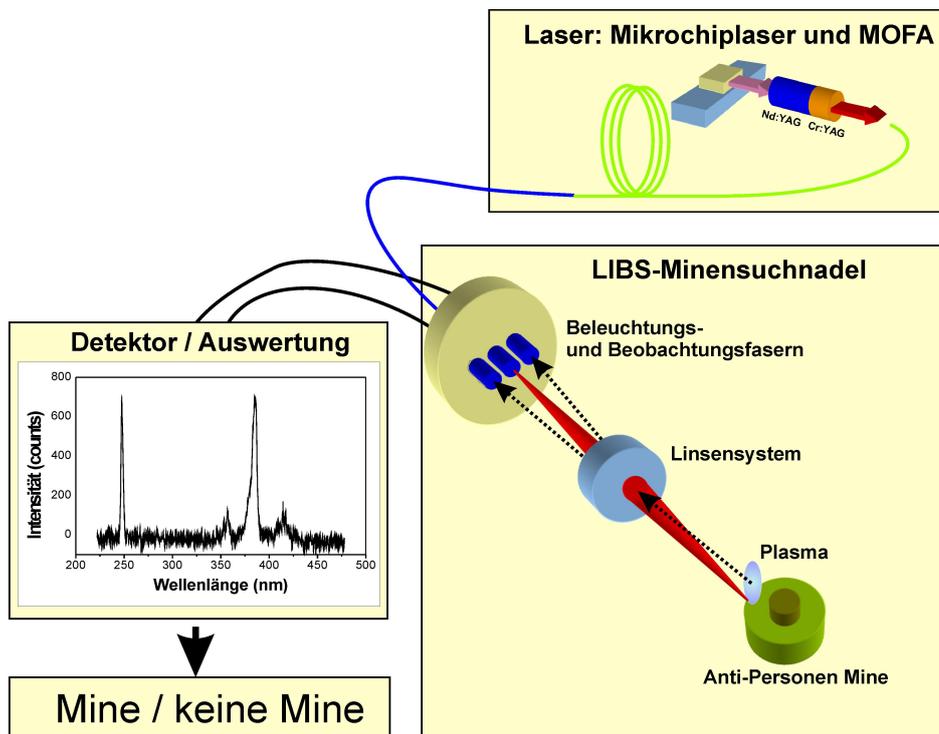


Abbildung 5.3: Konzept einer auf LIBS-Technologie basierenden intelligenten Minensuchnadel. Die Hauptkomponenten sind: Lasersystem, Suchnadel und Auswertung.

Die in einem MOFA-System erzeugten Laserpulse werden mittels einer Faseroptik in die Spitze der Minensuchnadel geleitet. Sie erzeugen ein Plasma auf dem vor der Spitze befindlichen, zu untersuchenden Objekt. Die LIBS-Emission wird über Beobachtungsfasern in eine Detektionseinheit geleitet, in der das Signal spektral und zeitlich charakterisiert wird. Die so gewonnenen Daten werden in einer auf Hauptkomponentenanalyse (PCA) und Neuronalen Netzen basierenden Auswerterroutine mit Daten bekannter Objekte verglichen. Somit wird eine Identifizierung des verborgenen Objektes möglich. Das Ergebnis wird dem Minensucher auf einem Bildschirm angezeigt.

5.3 Physikalisch-technische Realisierung

Die physikalisch-technische Realisierung des Konzeptes in einem Prototypen erfolgte in Zusammenarbeit mit der Fa. *SECOPTA GmbH*.

Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten des auf LIBS-Technologie basierenden Prototypen einer *Intelligenten Minensuchnadel*, näher beschrieben.

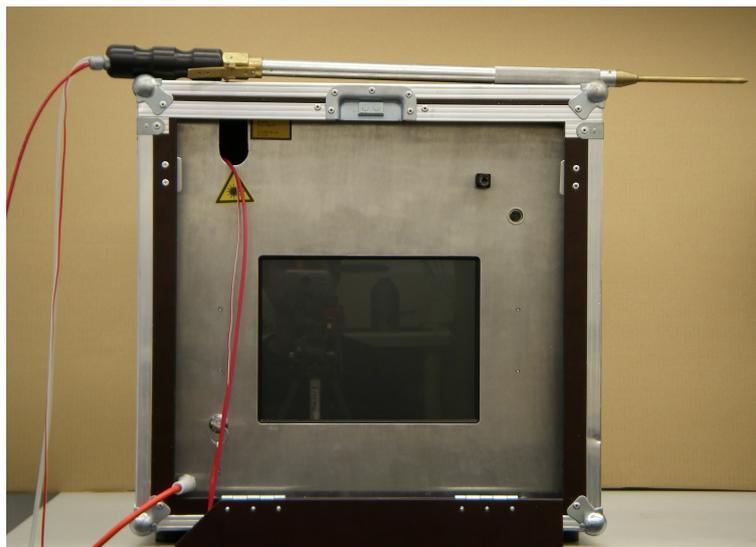


Abbildung 5.4: Die transportable Haupteinheit des auf LIBS basierenden Minensuchsystems, bestehend aus: Lasersystem, Detektions- und Auswerteeinheit.

Das Lasersystem und die Detektionseinheit sind in einem kompakten Gehäuse (Abmessungen B x H x T: 600 mm x 600 mm x 600 mm, Gewicht: 30 kg), der Haupteinheit, untergebracht (siehe Abb.5.4). Die Suchnadel an sich entspricht in ihren Abmessungen einer handelsüblichen Minensuchnadel, wie sie heutzutage von Minenräumspezialisten der Bundeswehr oder im humanitären Bereich verwendet wird [182].

5.3.1 Lasersystem

Das im Prototyp verbaute MOFA-Lasersystem erzeugt Laserpulse mit einer maximalen Pulsenergie $E_p = 0,8$ mJ, bei einer Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm, einer Pulsdauer $t_p = 1$ ns und einer Repetitionsrate $f_{rep.} = 12$ kHz. Als Seedlaser wird ein passiv gütegeschalteter $\text{Cr}^{4+}:\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -Microchiplaser, welcher Pulse mit einer Pulsenergie $E_p = 25$ μJ bei einer Wellenlänge $\lambda_S = 1064$ nm emittiert, verwendet. Ein

kompakt und stabil aufgebauter Faserverstärker, bestehend aus einer LMA-DC-Verstärkerfaser, die mit einem fasergekoppelten 30 W-Lasermodul bei $\lambda_P = 976$ nm gepumpt wird, verstärkt die Laserpulse beim Durchlaufen der aktiven Faser, vergl. Kapitel 3.3. Die Pulse werden mittels einer passiven LMA-DC-Faser, die an den Ausgang der Verstärkerfaser gespleißt ist, zur Spitze der Minensuchnadel geleitet. Am Ende der Zuleitungsfaser wird eine Endkappe (Durchmesser $d = 400 \mu\text{m}$, Länge $l = 0,7$ mm) angespleißt, um die Zerstörschwelle der Faserendfacette heraufzusetzen. Der mechanisch stabile Aufbau des Faserverstärkers erfolgt auf einer Aluminiumplatte (B x T x H: 400 mm x 250 mm x 8 mm), die in die Haupteinheit integriert ist. In Abb. 5.5 ist ein Bild mit dem Blick von oben in die geöffnete Haupteinheit dargestellt.

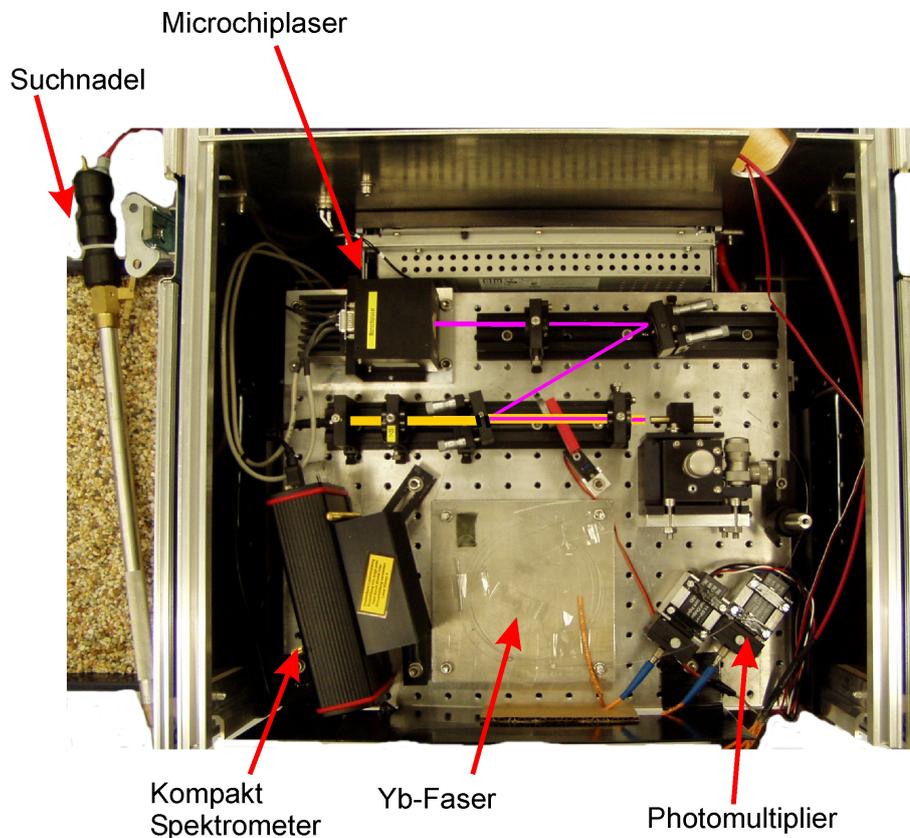


Abbildung 5.5: Bild der geöffneten Haupteinheit. Der Strahlverlauf im MOFA-Lasersystem ist eingezeichnet (violett: Seedlaser, gelb: Pumplaser).

Um den Aufbau zu stabilisieren, wurden die kommerziell erhältlichen Standardkomponenten (Fa. *Owis*) mit zusätzlichen Fixierungsschrauben durch die Fa. *Systemtum GmbH* versehen. Während der Microchiplaser durch einen Lüfter gekühlt wird, ist für die Kühlung des 30 W-Pumplasers ein Wasserkreislauf integriert worden. Die Verstärkerfaser wurde zur Kühlung auf einer Metallplatte fixiert. Da die

Verstärkungseigenschaften und Strahlparameter bei einer LMA-Faser von ihrem Biegeradius abhängt, wird die Faser mit einem Biegeradius $r_B = 6$ cm aufgewickelt. Der Spleiß ist mit einer Schutzhülle, die ebenfalls auf der Metallplatte fixiert ist, gegen mechanische Belastungen geschützt. Im derzeitigen Zustand können die Prototypen per Fahrzeug- oder Lufttransport bewegt werden. Es ist nach dem Transport keine oder nur eine geringe Nachjustage vor Inbetriebnahme erforderlich.

5.3.2 Minensuchnadel

Da der Minensucher in seiner Arbeit nicht behindert werden soll, muss die Integration der LIBS-Technologie in eine Spitze, deren Abmessungen denen einer derzeit im Einsatz befindlichen Suchnadel weitestgehend entspricht, erfolgen. Dies erfordert einen äußerst kompakten optischen Aufbau innerhalb der Spitze. Das Design der LIBS-Minensuchnadel entspricht der bei der Bundeswehr eingeführten Suchnadel der Fa. *Meltron*. Die Suchnadel hat eine Länge $l_N = 800$ mm mit einem Handgriff am oberen Ende. Der vordere Teil der Nadel hat eine Länge $l_S = 120$ mm und einen Durchmesser $d_S = 7$ mm. Eine technische Zeichnung der Suchnadel, erstellt durch die Feinmechanische Werkstatt des IPPT der TU Clausthal, ist in 5.6 (a), ein Bild in Abb. 5.6 (b) dargestellt.



Abbildung 5.6: Fasergekoppelter LIBS-Sensor, integriert in eine handelsübliche Minensuchnadel. (a) technische Zeichnung, (b) Foto.

Es wurden im Verlauf der Entwicklung verschiedene Konzepte der optischen Abbildung zur Fokussierung verfolgt. So kamen zunächst Saphirballlinsen unterschiedlicher Radien zum Abschluss der Suchnadel zum Einsatz. Sie sollten neben der optischen Abbildung als *Fenster* das Eindringen von Verschmutzungen in die Spitze

verhindern. Es zeigte sich, dass die Nähe des Plasmas zur Oberfläche der Optik zu Verschmutzungen aufgrund der Plasmaeinwirkung führte. Auch auf Mehrlinsensystemen basierende Konzepte mussten letztlich verworfen werden, da ihre Verwendung an den kleinen Abmessungen der Spitze scheiterte.

Im derzeitigen Prototyp wird eine einzelne Bikonvexlinse (Typ: *350430-B*, Fa. *Thorlabs* [183]) für eine 2f-Abbildung verwendet. Bei der 2f-Abbildung entspricht der Bilddurchmesser dem Objektdurchmesser, in diesem Fall daher dem Faserkern-durchmesser $d_{core.} = 25 \mu\text{m}$. Die Brennweite der Linse beträgt bei der Anregungswellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$ $f = 5 \text{ mm}$, der Durchmesser $d_{Linse} = 2 \text{ mm}$. Der Abstand zwischen Faser und Linse (Objektweite a_{Objekt}) und der Abstand Linse-Fokusebene (Bildweite a_{Bild}) beträgt:

$$a_{Objekt} = a_{Bild} = 10 \text{ mm.} \quad (5.1)$$

Die Emission des Plasmas direkt vor der Spitze der Suchnadel wird über die selbe Linse auf mehrere Beobachtungsfasern abgebildet, welche sich in einer Ebene mit der Beleuchtungsfaser befinden. Aufgrund der Ausdehnung des Plasmas erreicht dessen Emission die einige $100 \mu\text{m}$ von der optischen Achse der Anregungsfaser entfernten Beobachtungsfasern (siehe Abb. 5.3). Um die Plasmaemission zur Detektionseinheit zurückzuleiten werden zwei Fasern vom Typ *FG-200UCR* (Fa. *Thorlabs* [183]) für die Photodetektoren zur zeitaufgelösten Messung, sowie eine Faser vom Typ *FG-550UCR* (Fa. *Thorlabs* [183]) für das Kompaktspektrometer zur Aufnahme von LIBS-Intensitätsspektren verwendet. In Tab. 5.3 sind die Daten der Fasern zusammengestellt.

Faser	Verwendung	d_{core}	NA
GDF25/250	Zuführung der Laserpulse	$25 \mu\text{m}$	0,07
FG-200UCR	Beobachtungsfaser Photomultiplier	$200 \mu\text{m}$	0,22
FG-550UCR	Beobachtungsfaser Kompaktspektrometer	$550 \mu\text{m}$	0,22

Tabelle 5.3: Daten der verwendeten optischen Fasern.

Da die LIBS-Messungen an im Boden verborgenen Objekten erfolgen sollen, ist ein Mechanismus zur Verhinderung der Verschmutzung der Optik erforderlich. Am Griffstück der Suchnadel ist ein Hebel angebracht, über den mit einer Steuerstange eine Verschlusskugel am unteren Nadelende bewegt wird. Die Kugel verschließt während des Stochervorgangs die Nadelspitze und schützt so die Optik. Bei Kontakt mit einem Objekt öffnet der Minensucher den Verschluss und kann dann eine LIBS-Messung durchführen. Bei geöffnetem Verschluss wird die Optik durch einen Gasstrom vor Verschmutzung geschützt (Abb. 5.7). Ein mechanisches Shutterssystem, bestehend aus einem Servomotor mit Steuerung, bewegt bei geschlossener Spitze

einen Umlenkspiegel in den Strahlengang des MOFA-Systems, so dass die Laserpulse nicht in die Faser, sondern in eine Strahlfalle gelenkt werden. Der elektrische Auslöser für das Shutter-System befindet sich ebenfalls am Handgriff der Suchnadel und wird erst bei vollständig gedrücktem Hebel, daher geöffnetem Verschluss, ausgelöst.

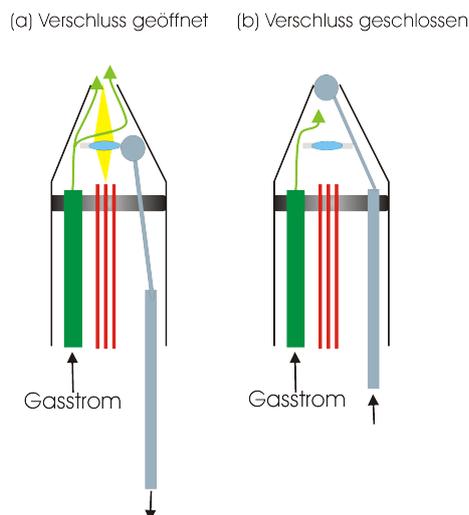


Abbildung 5.7: Verschlussmechanismus der Suchnadelspitze und Gasspülung.

Der optische Kanal, sowie die Kanäle für Gas und Steuerstange müssen aufgrund des geringem Spitzendurchmessers ($d = 7 \text{ mm}$) auf kleinstem Raum untergebracht werden. In Abb. 5.8 sind die einzelnen Bauteile der Spitze sowie eine technische Zeichnung [184] abgebildet.

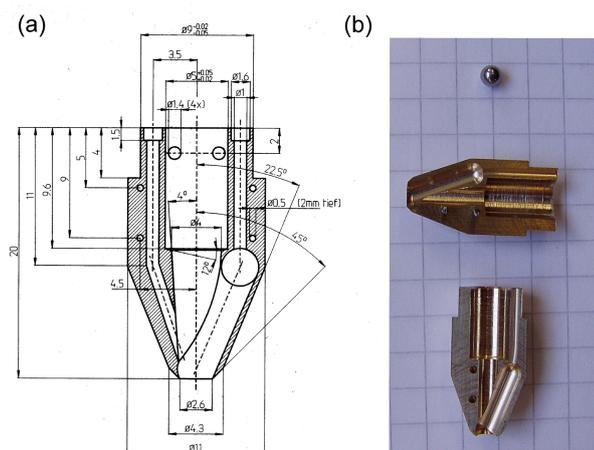


Abbildung 5.8: (a) Technische Zeichnung und (b) Fotografie der Bauteile der Suchnadelspitze. Die Spitze besteht aus einem Ober- und einem Unterteil, sowie der Verschlusskugel.

Die Spitze ist mit der Nadel durch eine Verschraubung verbunden. Bei Verschmutzung der in der Spitze integrierten Optik wird die komplette Nadelspitze vor Ort ausgetauscht und die Minensuche kann fortgesetzt werden. Die Entwicklung einer Spitze mit integrierter Optik für insitu Messungen im Erdreich, welche erst durch den Einsatz einer fasergekoppelten Strahlquelle möglich wird, ist der entscheidende Entwicklungsschritt zur LIBS-Minensuchnadel. Ein Projekt des Army Research Labs (ARL), bei dem ebenfalls LIBS zur Minensuche eingesetzt werden soll, konnte auf Grund der Verwendung eines Freistrahllasers bisher nicht für Messungen im Boden verwirklicht werden [180].

5.3.3 Detektionseinheit

Die LIBS-Signale werden über eine Faseroptik in die Auswerteeinheit geleitet, wo sie spektral und zeitlich charakterisiert werden.

Zur spektralen Analyse kommt ein fasergekoppeltes Kompakt-Spektrometer der Fa. *Avantes* zum Einsatz. Das Spektrometer ist nicht getriggert. Typischer Weise erfolgt die Aufnahme eines Spektrums durch Integration über 2000 Laserpulse innerhalb einer Sekunde. Der Gitterspektrograph hat, versehen mit einem Spalt der Breite $d_{\text{Spalt}} = 100 \mu\text{m}$, eine Auflösung $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$, bei einem Gesamtspektralbereich von 250 - 900 nm [160], vergl. Abschnitt 4.3.1. Die große Spaltbreite wurde zur Sensitivitätssteigerung aufgrund der geringen Intensität des LIBS-Signals gewählt. In das Spektrometer wurde ein Kurzpassfilter KG3 (Fa. *Schott* [185]) integriert. Dieser verhindert durch seine geringe Transmission im Bereich 900-1200 nm eine Übersteuerung durch den Anregungspuls (Wellenlänge $\lambda_L = 1064 \text{ nm}$), sowie durch Restpumplicht (Wellenlänge $\lambda_P = 976 \text{ nm}$). Die Elektronik des Kompaktspektrometers überträgt das Signal über eine USB-Schnittstelle an einen PC.

Die zeitliche Analyse des Verlaufes zweier ausgewählter Spektralbereiche erfolgt durch die Verwendung von fasergekoppelten Photomultipliern. Das optische Signal durchläuft einen Bandpassfilter mit einer spektralen Breite $\Delta\lambda_{PM} = 10 \text{ nm}$. Die zentralen Wellenlängen der Filter betragen $\lambda_1 = 390 \text{ nm}$ (Emission des CN-Bandes) und $\lambda_2 = 590 \text{ nm}$ (Emission der Na-Spektrallinien). Eine Auswerteelektronik, entwickelt von der Fa. *Secopta GmbH*, wertet die von den Photomultipliern kommenden elektrischen Signale nach dem Prinzip des Photocountings aus. Ein Zeitfenster mit einer Breite von einigen Nanosekunden, wird zeitlich bezüglich des Anregungspulses verschoben. Die Anzahl der gezählten Photonen im jeweiligen Zeitfenster wird gegen die Position des Zeitfensters aufgetragen und somit der zeitlich Verlauf der Emissionsintensität des jeweiligen Spektralbereiches bestimmt. Die Platine überträgt die Daten via USB-Port an den PC.

Aufgrund der starken Variation der Intensität der LIBS-Signale verschiedener Ma-

terialien ist ein großer dynamischer Bereich der Photomultiplier erforderlich. Um diesen zu vergrößern, wird die Betriebsspannung der Photomultiplier über die Steuerungssoftware der jeweiligen LIBS-Emissionsintensität optimal angepasst.

5.3.4 Auswerteeinheit und Steuerungssoftware

Die Auswertung der LIBS-Daten muss für die praktische Anwendung als Minensuchgerät vollautomatisch erfolgen. Der Minensucher bekommt nach Abschluss der Messung durch das System die Meldung, um welches Objekt es sich handelt, bzw., falls es nicht eindeutig identifiziert werden kann, dass es sich um ein unbekanntes Objekt handelt.

Auf realen Minenfeldern kommen zu mehr als 98% Standardtypen kommerzieller Minen zum Einsatz [186], so z.B. im Kongo 27 unterschiedliche AP-Minentypen und 20 AT-Minentypen [179]. Aufgrund der überschaubaren Anzahl ist das Anlegen einer Datenbank möglich, welche die Daten der im jeweiligen Einsatzland zu erwartenden Objekte enthält.

In die Haupteinheit ist ein Einplatinen-PC integriert. Der zentrale Steuerungsrechner hat folgende Aufgaben:

- Steuerung des Lasers, Temperatur- und Stromregelung
- Benutzerinterface bei Anlernvorgang und Messung
- Auslesen der Detektoren, Verarbeitung der eingelesenen Daten
- Erstellung eines Neuronalen Netzes beim Lernvorgang
- Abgleich mit bekannten Daten im Detektionsmodus, Darstellung des Ergebnisses

Zur Auswertung der Daten des Spektrometers kommt die Hauptkomponentenanalyse (Principal Components Analysis, PCA) zum Einsatz. Mit diesem Verfahren ist es möglich die vorliegenden Daten auf wesentliche Bestandteile zu komprimieren [148]. An die Daten der zeitaufgelösten LIBS-Messungen ausgewählter Spektralbereiche werden numerisch Exponentialfunktionen angepasst. Die Ergebnisse der PCA, sowie die Parameter der numerischen Anpassung, werden als Ausgangspunkt für eine Analyse in einem Neuronalen Netz verwendet, vergl. Abschnitt 4.2.2.1.

Im Detektionsmodus wird im Neuronalen Netz aus dem aus den Daten bestehenden Eingangsvektor ein Ergebnisvektor berechnet. Jeder Eintrag dieses Vektors steht dabei für die Ähnlichkeit der eingegangenen Daten mit einem bereits bekannten

Datensatz, d.h. für die Signifikanz, dass es sich bei dem aufgefundenen, verborgenen Objekt um einen zuvor angelernten Typ von Objekten handelt. In den einzelnen Einträgen steht dabei jeweils ein Wert S zwischen 0 und 1. Durch Setzen einer Signifikanzschwelle $S_{th.}$, typischerweise bei $S_{th.} = 0,95$, erfolgt die Klassifizierung des Objektes [150].

Im Lernmodus werden die Rohdaten verschiedener Objekte im Rechner gespeichert. Ein Lernprogramm erzeugt ein Neuronales Netz. Als Kriterium während des Lernprozesses wird dabei eine möglichst gute Zuordnung der Lernobjekte zugrunde gelegt. Zu einem späteren Zeitpunkt (während des Betriebs der Suchnadel im Feld) kann die so entstandene Datenbank durch weitere Objekte ergänzt werden. Die Entwicklung der Neuronalen Netze erfolgte in Zusammenarbeit mit dem *CUTEK-Institut* der TU Clausthal.

Als Benutzerschnittstelle ist ein Flachbildschirm mit Touchscreenbedienung und eine Funktastatur in die Haupteinheit integriert. Alle Programmfunktionen können direkt an diesem Bildschirm durch den Minensucher bedient werden. In einer Lernumgebung können neue Objekte in die Datenbank integriert werden. Im Messmodus werden die Daten unbekannter Objekte mit den Daten zuvor angelernter Objekte verglichen. Die Software wurde von Herrn Dr. Dirk Scheel (Fa. *SECOPTA*) entwickelt.

5.4 Messungen

Im Folgenden wird die Eignung einer LIBS-Minensuchnadel für die Materialerkennung und Minensuche anhand von Messungen untersucht. Neben Feldtests, bei denen die Erkennung im Boden verborgener Objekte geprüft wird, und damit die Eignung des Systems als Minensuchgerät, werden Laborversuche zur Optimierung des Systems durchgeführt.

Die Ergebnisse einiger dieser Untersuchungen sind im Folgenden zusammengestellt.

5.4.1 Labormessungen

Vor den eigentlichen Feldversuchen wird das LIBS-System in Laborversuchen getestet, um seine Möglichkeiten und Grenzen herauszuarbeiten. Im Rahmen eines iterativen Entwicklungsprozesses fließen die jeweils gewonnenen Erkenntnisse in den nächsten Entwicklungsschritt ein.

5.4.1.1 LIBS-Spektren verschiedener Materialien

Das in das Minensuchsystem integrierte MOFA-Lasersystem, wie es detailliert in Abschnitt 3.3 beschrieben wird, erlaubt die Erzeugung von Plasmen auf reinen und lackierten Metalloberflächen. Eine Analytik von Kunststoffoberflächen ist bei der durch die verwendete Laserstrahlquelle bereitgestellten Pulsenergie nicht möglich. Durch Austausch des Lasers gegen ein leistungsfähigeres, gepulst gepumptes System, vergl. Abschnitt 3.4, wird in einem weiteren Entwicklungsschritt auch die Detektion von Kunststoffen ermöglicht, dies ist in Abschnitt 5.5 weiter ausgeführt.

Die Rohdaten der LIBS-Spektren von sechs verschiedenen Objekten, den Metallproben: Aluminium, Stahl, Messing und Kupfer, sowie den lackierten Proben: Kupfer mit braunem Farbanstrich und Aluminium mit braunem Farbanstrich, sind in Abb. 5.9 dargestellt. In Abb. 5.10 sind die Spektren von Chrom, Stahl mit braunem Farbanstrich, Kupfer mit grauem Farbanstrich, Kupfer mit weißem Farbanstrich, Aluminium mit weißem Farbanstrich und Stahl mit weißem Farbanstrich dargestellt.

Die Spektren der reinen Metallproben unterscheiden sich deutlich voneinander. Die Spektrallinien der Elemente Al, Cu, Fe, Cr und Zn können klar identifiziert werden, vergl. Kapitel 4, sowie die Position der Spektrallinien im Anhang.

Die Spektren der lackierten Metallproben können drei Kategorien zugeordnet werden:

- (1) Der Lack wird durchbohrt, im LIBS-Spektrum sind nur die Emissionslinien des Metalls erkennbar (Abb. 5.9 (e) und (f), sowie Abb. 5.10 (a)).
- (2) Der Lack kann nicht durchdrungen werden, das Spektrum enthält nur Emissionen des Lackes (Abb. 5.10 (c), (d) und (f)).
- (3) Die Lackschicht kann nicht durchdrungen werden, auf dem Lack wird nur ein schwaches, nicht auswertbares Spektrum erzeugt (Abb. 5.10 (b)).

Die Ergebnisse zeigen, dass für die zuverlässige Identifikation von lackierten Metallproben höhere Pulsenergien, als die hier verwendeten benötigt werden. Daher ist die Integration des in Abschnitt 3.4 vorgestellten gepulst gepumpten MOFA-Systems mit einer Pulsenergie von bis zu $E_p = 1,5$ mJ zur Identifikation von Metallen mit dicken Lackschichten, sowie von Kunststoffen in die LIBS-Minensuchnadel als nächster Entwicklungsschritt vorgesehen.

Die LIBS-Spektren können genutzt werden, um durch eine Kombination von PCA und Neuronalen Netzen eine automatische Erkennung der Objekte durchzuführen. Dies ist im folgenden Abschnitt für die nicht lackierten Metallproben gezeigt.

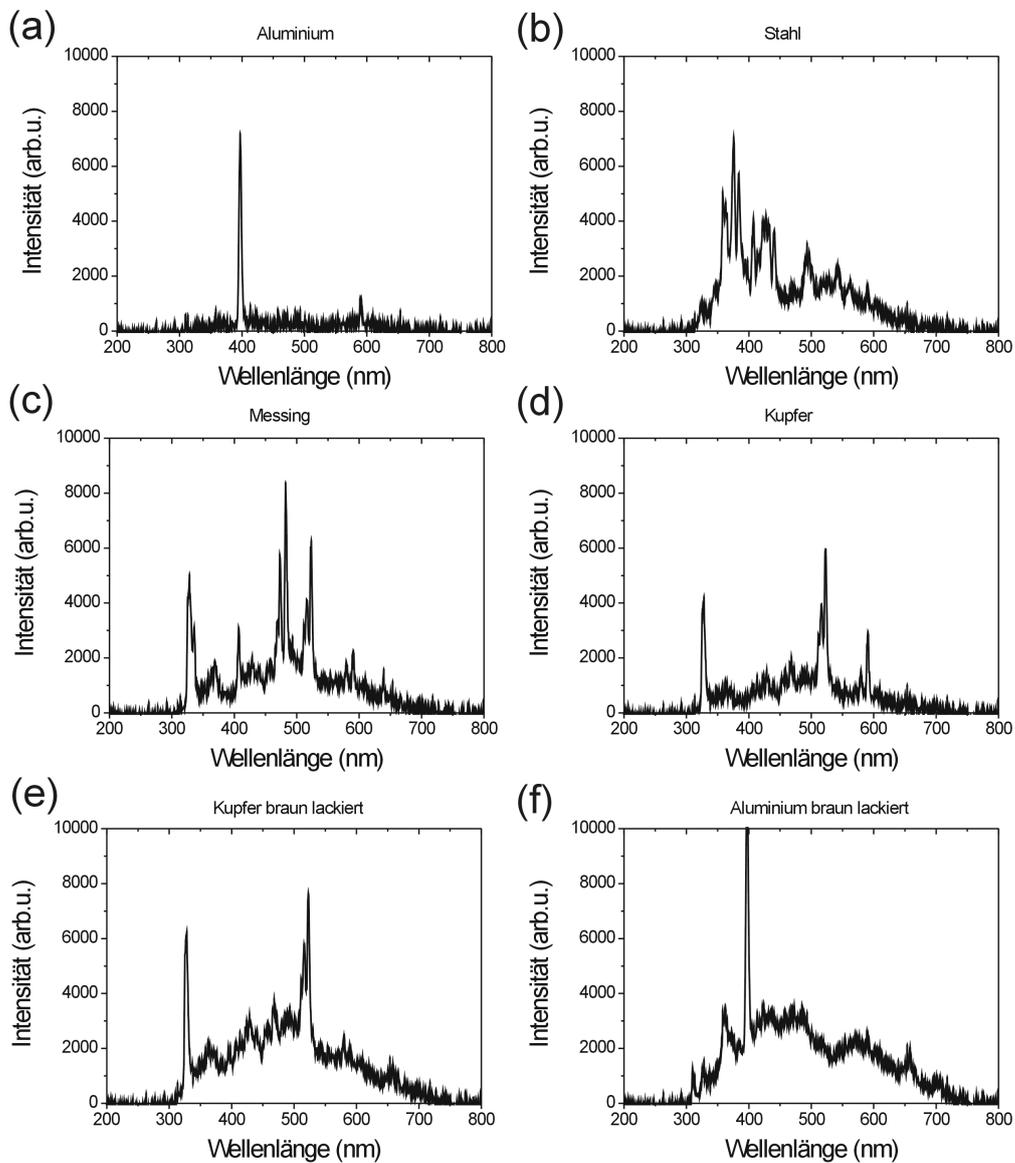


Abbildung 5.9: LIBS-Spektren verschiedener lackierter und reiner Metalle, aufgenommen mit dem Prototyp einer LIBS-Minensuchnadel. Rohdaten gemittelt über 1000 Einzelpulse. Die Anregung erfolgt mit einer Pulsenergie $E_p = 0,4$ mJ, die Beobachtung durch ein ungetriggertes Kompaktspektrometer mit einer Auflösung von $\Delta\lambda = 1$ nm.

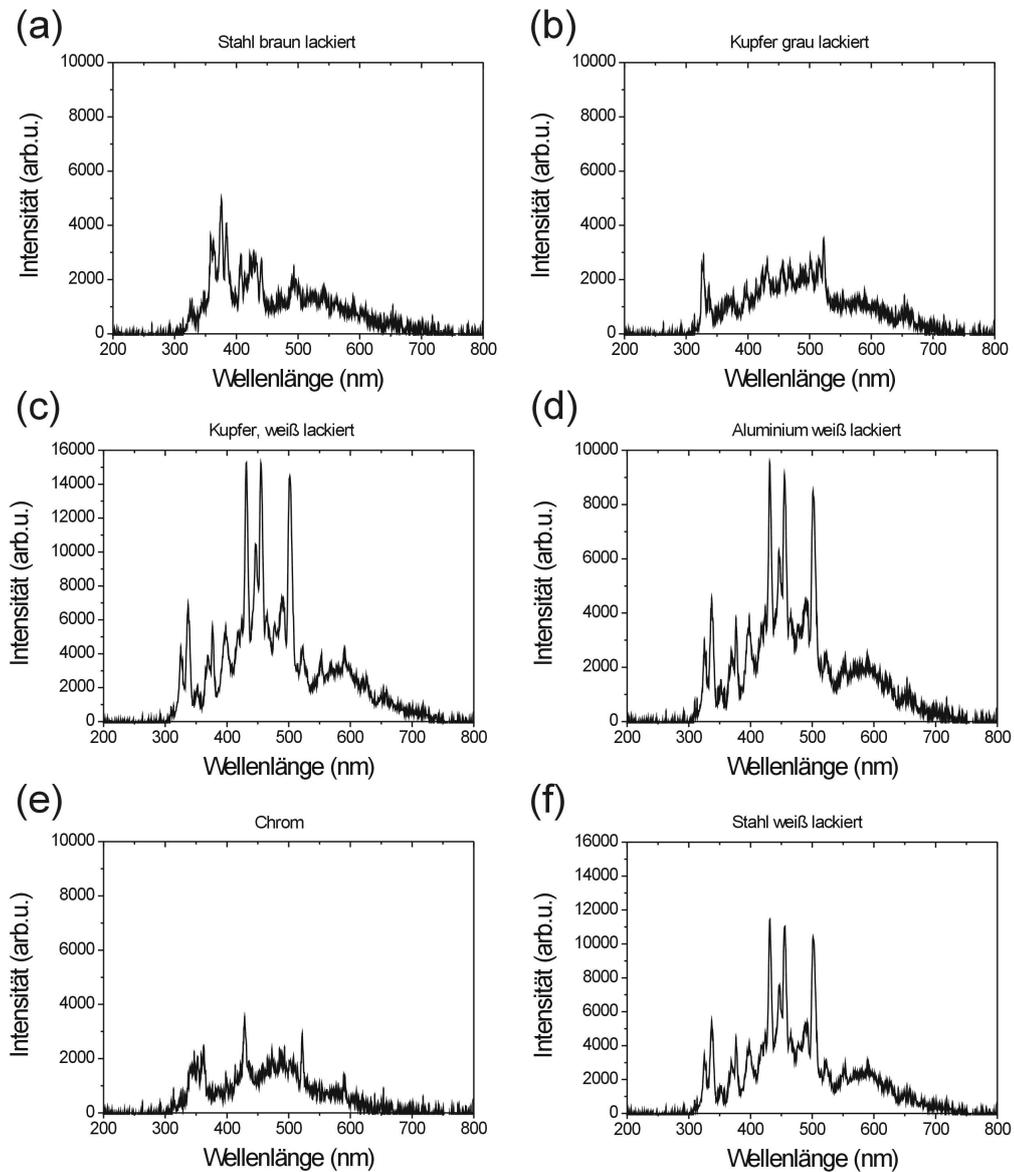


Abbildung 5.10: LIBS-Spektren verschiedener lackierter und unlackierter Metalle, aufgenommen mit dem Prototyp einer LIBS-Minensuchnadel. Rohdaten gemittelt über 1000 Einzelpulse. Die Anregung erfolgt mit einer Pulsenergie $E_p = 0,4$ mJ, die Beobachtung durch ein ungetriggertes Kompaktspektrometer mit einer Auflösung von $\Delta\lambda = 1$ nm.

5.4.1.2 Automatisierte Erkennung mit Neuronalen Netzen

In einem ersten Schritt erfolgt der Anlernprozess und die Identifikation verschiedener Objekte außerhalb des Bodens. Bei der Erstellung des Probenkataloges wird die *Laserleistung* des im Prototypen integrierten kontinuierlich gepumpten MOFA-Systems berücksichtigt. Es werden daher zunächst unterschiedliche Metalle als Testobjekte verwendet. Ein neues Neuronales Netz wird mit einer Probenauswahl aus sechs verschiedenen Objekten angelernt.

Folgende Proben werden verwendet: Aluminium, Stahl, Chrom, Getränkedose, Kupfer und Messing.

Nach Abschluss des Lernvorganges werden mit jedem Objekt mehrere Messungen durchgeführt. Die Antworten des Systems werden in Kategorien: *korrekt* (richtig erkannt), *falsch* (als anderes Objekt erkannt) und *keine Zuordnung* (Objekt entspricht im Rahmen der Signifikanzschwelle keinem bekannten Objekt), aufgeteilt.

Die Zeit pro Messung t_{Mess} ergibt sich aus der jeweiligen für die Messung benötigten Gesamtzeit $t_{ges.}$ geteilt durch die Anzahl der Antworten des Systems n_m . Sie beträgt bei dieser Messreihe im Durchschnitt:

$$t_{Mess} = \frac{t_{ges.}}{n_m} \approx 1,3 \text{ s.}$$

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 5.4 zusammengestellt.

Objekt	korrekt	falsch	keine Zuordnung
Aluminium	19 (100%)	0	0
Stahl	21 (88%)	0	3
Chrom	22 (96%)	1	0
Getränkedose	21 (95%)	0	1
Kupfer	22 (96%)	0	1
Messing	6 (20,1%)	0	23

Tabelle 5.4: Erkennungsrate des Neuronalen Netzes bei der Detektion von Proben außerhalb des Bodens.

Der Großteil der Objekte kann durch das zuvor angelerntes Neuronales Netz erkannt werden. Die Messingprobe wurde ebenfalls in der Mehrzahl der Fälle korrekt als *Messing* (> 90 %) identifiziert, da der Schwellwert für eine konkrete Aussage durch das System jedoch auf $S_{th.} = 0,95$ eingestellt war, während die Signifikanzen der Einzelmessungen bei der Messingprobe $S \approx 0,65$ waren, wurden diese Ergebnisse als *keine Zuordnung* gezählt. Bei fünf der sieben Proben war die Erkennungsrate durch das Neuronale Netz $POD > 95\%$. Die *keine Zuordnung*-Ergebnisse bewirken

lediglich eine Vergrößerung der zur Identifizierung eines Objektes benötigten Zeit. Unter Vernachlässigung dieser Werte wurden die Objekte zu 99,1 % richtig erkannt. Falsch erkannt wurde nur ein Objekt, daraus ergibt sich eine *false-positive*-Rate von $FP = 0,9 \%$.

Die FP-Rate kann durch Erhöhung der Anzahl der Einzelmessungen weiter gesenkt werden.

Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass die Kombination aus PCA und Neuronalen Netzen in Verbindung mit der LIBS-Minensuchnadel zur vollautomatischen Unterscheidung verschiedener Proben sehr gut geeignet ist.

5.4.1.3 Erkennung von im Boden verborgenen Objekten

Der im Abschnitt 5.4.1.2 beschriebene Versuch zur Feststellung der Erkennungsgenauigkeit des Netzes wurde an im Boden verborgenen Objekten, jedoch unter Laborbedingungen, wiederholt. Als Boden wurde feuchter Humusboden von einem Minenteststreifen entnommen, um realistische Bedingungen zu simulieren. Die Objekte wurden in einer für AP-Minen typischen Verlegetiefe $d = 8 \text{ cm}$ vergraben. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.5 zusammengefasst.

Objekt	korrekt	falsch	keine Zuordnung
Aluminium	20 (100%)	0	0
Stahl	19 (68%)	1	8
Chrom	18 (96%)	0	4
Getränkedose	0 (0%)	22	12
Kupfer	21 (100%)	0	0
Messing	21 (95%)	0	1

Tabelle 5.5: Erkennungsrate des Neuronalen Netzes bei der Detektion von Proben im Boden.

Bei den Ergebnissen der Messungen im Boden ist eine Zunahme der *keine Zuordnung*-Ergebnisse im Vergleich zu den Messungen an freigelegten Proben (Tab. 5.4) zu beobachten. Dies ist auf Verschmutzungen der Objektflächen zurückzuführen. Die Getränkedose konnte nicht richtig identifiziert werden und wurde in 22 Fällen der Kategorie *Kupfer* zugeordnet. Bei den Messungen außerhalb des Bodens war eine eindeutige Identifikation möglich. Eine genauere Untersuchung zeigt, dass der Lernvorgang auf einer anderen Stelle der Lackierung (roter Lack) als der Versuch der Detektion (weißer Lack) erfolgte. Unterschiedlich lackierte Bereiche einer Mine müssen daher separat angelernt werden.

Unter Vernachlässigung der Ergebnisse bei der Erkennung der Getränkedose wird auch im Boden eine *falsch-positive* FP-Rate $< 0,9\%$ erreicht.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das vorgestellte LIBS-System zur Detektion von im Boden verborgenen Metallproben unter Laborbedingungen eine hohe Erkennungsgenauigkeit aufweist. Die Einschränkung des Probenkatalogs erfolgte mit Rücksicht auf die zur Verfügung stehende Pulsenergie des verwendeten Lasersystems. Nach Austausch des Lasers gegen ein gepulst gepumptes MOFA-System mit einer Pulsenergie von bis zu $E_p = 1,5$ mJ, mit dem sich auswertbare Spektren auf Kunststoffen und lackierten Metallen erzeugen lassen, wird das System zur Identifizierung derartiger Objekte, wie z.B. Kunststoff ummantelte AP-Minen, eingesetzt werden können.

5.4.1.4 Stabilitätsprüfung der Optik in der Suchnadelspitze

Für die Feldtauglichkeit einer auf LIBS-Technologie basierenden Minensuchnadel ist neben einem stabilen Aufbau der Laserstrahlquelle der Schutz der Optik in der Spitze vor Verschmutzungen von entscheidender Bedeutung. Wie im Abschnitt 5.3.2 beschrieben, basiert das Konzept zum Schutz der Optik auf einer Kombination aus Kugelverschluss und Gasspülung. Zur Demonstration der Leistungsfähigkeit dieses Verschlusskonzeptes sind im Folgenden die Ergebnisse zweier Versuche aufgeführt.

Um die Langzeitstabilität während wiederholter Einstiche in den Boden zu testen, wird im Labor ein Behälter mit Erde (Waldboden) gefüllt. Eine Aluminiumprobe mit einem Durchmesser von $d = 10$ cm wird als Testobjekt in einer Tiefe $d_t = 10$ cm im Boden verborgen. Es werden wiederholt LIBS-Spektren dieses Objektes aufgenommen.

Der Ablauf ist bei jeder Messung: Einstich in den Boden, Öffnen der Verschlusskugel bei Berührung mit dem Objekt, Aufnahme eines LIBS-Spektrums, Schließen der Kugelmechanik, Herausziehen der Nadel. Dieser Vorgang wird 80 mal wiederholt.

Um die Qualität des LIBS-Signals zu beurteilen, wird die Intensität I_{Al} der Aluminium-Emission bei $\lambda_{Al} = 396$ nm bei den Einzelmessungen ausgewertet, siehe Abb. 5.11. Der Mittelwert aller 80 Messungen beträgt $\bar{I}_{Al} = 9810$ counts. Die Werte sind stark gestreut (Standardabweichung $sd(I_{Al}) = \pm 3433$ counts). Die starke Streuung erklärt sich durch die handgeführte Verwendung der Suchnadel, welche zu unterschiedlichen Einkoppelbedingungen der Anregungslaserpulse (Winkel, Probenlage, Position auf der Probe) führt. Das manuelle, variable Stochern wurde ganz bewusst gewählt, um die Anwendbarkeit der Ergebnisse auf die reale Minensuche zu gewährleisten.

Im gleitenden Durchschnitt (gemittelt über 10 Einzelmessungen) ist nach 80 Messun-

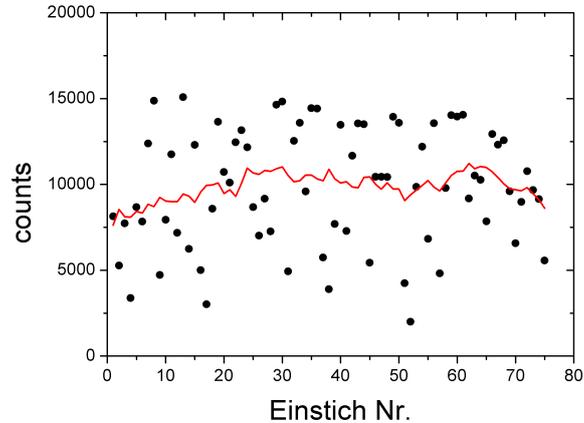


Abbildung 5.11: Intensität der Emission der Aluminiumspektrallinie ($\lambda = 396 \text{ nm}$) als Funktion der Anzahl der Einstiche im Erdreich.

gen keine Abnahme der LIBS-Signal-Intensität zu beobachten. Eine Betrachtung der Linse unter dem Mikroskop zeigt ebenfalls keine Verschmutzung der Optikoberfläche. Bei korrekter Anwendung ist durch den verwendeten Verschlussmechanismus in Kombination mit der Gasspülung ein ausreichender Schutz der Optik gewährleistet.

Böden in realen Einsatzszenarien könnten je nach Witterung äußerst feucht sein. In einem einfachen Versuch wird daher überprüft, ob der Druck des Gastromes ausreichend ist, um ein Eindringen von Flüssigkeit in die Nadelspitze zu vermeiden. Es werden vergleichend LIBS-Spektren einer Messing-Probe in Luft und unter Wasser aufgenommen, siehe Abb. 5.12.

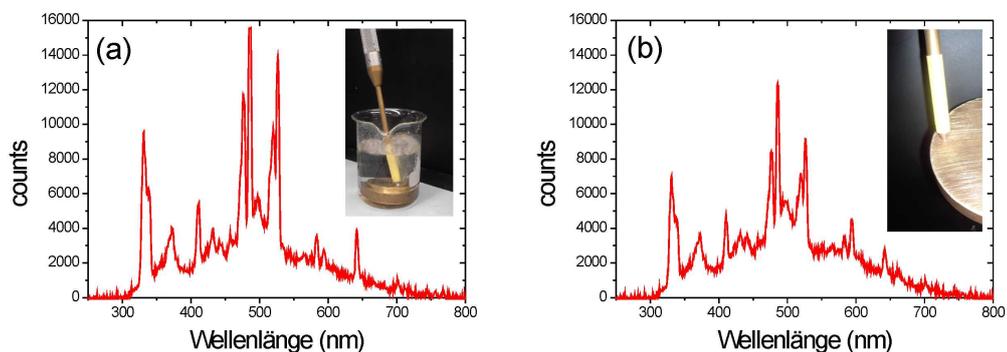


Abbildung 5.12: Aufnahme eines LIBS-Spektrums einer Messing-Probe. Die Messung erfolgt (a) unter Wasser, und (b) in Luft.

Es wird kein Eindringen von Flüssigkeit in die Spitze beobachtet. Auch die unter Wasser aufgenommenen LIBS-Spektren weisen keine erhöhten Intensitäten der Spektrallinien von Wasserstoff ($\lambda_{H\alpha} = 656 \text{ nm}$) oder Sauerstoff ($\lambda_O = 777 \text{ nm}$) auf. Der Druck des Gases und die Spülgasführung erweisen sich als geeignet, das Eindringen von Flüssigkeiten in die Nadelspitze zu verhindern.

5.4.2 Feldversuch

Im Juni 2006 wurde auf dem Testgelände der Wehrtechnischen Dienststelle 52 (WTD52) des Bundesamtes für Wehrtechnik und Beschaffung (BWB) in Oberjettenberg ein Feldtest des Funktionsmusters der LIBS-Minensuchnadel durchgeführt (Abb. 5.13).



Abbildung 5.13: LIBS-Minensuchnadel im Feldtest.

Ziel dieser Messkampagne war es, einerseits zu zeigen, dass die LIBS-Technologie prinzipiell zur Minensuche geeignet ist, andererseits sollte in einem relativ frühen Entwicklungsstadium der spätere Nutzer an der Entwicklung beteiligt werden. Durch die direkte Kommunikation mit dem Anwender können die Wünsche und Anregungen in die weitere Entwicklung einfließen.

Der Feldversuch sollte die Schwachstellen bei der praktischen Anwendung der LIBS-Minensuchnadel aufzeigen, um diese bei der weiteren Entwicklung berücksichtigen zu können. Folgende Punkte wurden im Rahmen des Feldversuches untersucht:

- Portabilität des Funktionsmusters
- Handhabung der Suchnadel
- Verschmutzung der Optik
- Aufnahme der LIBS-Spektren von im Boden verborgenen Objekten
- Erstellen einer LIBS-Datenbank und eines Neuronalen Netzes vor Ort
- Automatische Identifizierung von im Boden verborgenen Objekten
- Online-Hinzulernen eines neuen Objektes

An der WTD 52 sind verschiedene, in Krisengebieten vorkommende Böden in 1,5 m x 3 m-breiten Streifen zur Untersuchung neuer Minenräumgeräte bereitgestellt. In diesen Böden können unterschiedliche Minen und andere Objekte in variierenden Tiefen eingebracht werden. Abb. 5.14 (a) zeigt unterschiedliche Testobjekte verschiedener Materialien, bevor diese mit Erde bedeckt werden.

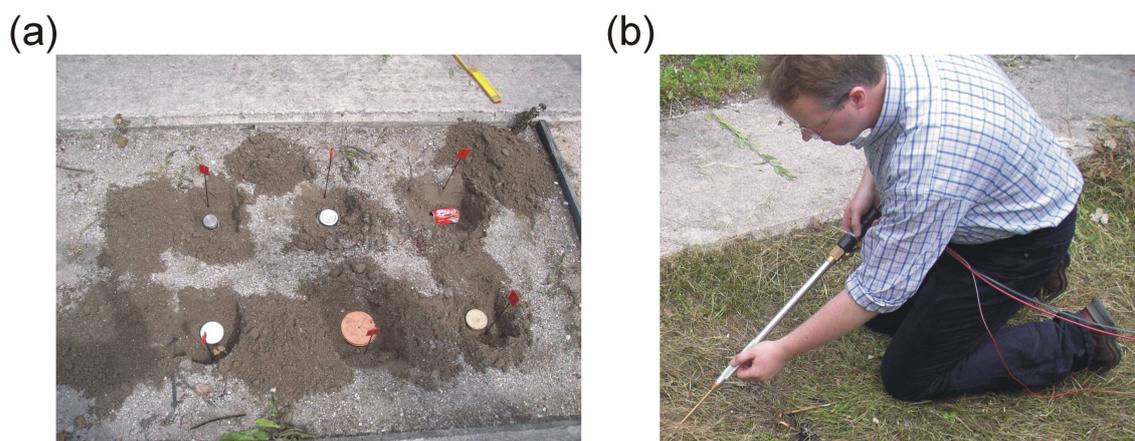


Abbildung 5.14: (a) Testobjekte eingebracht in eine Versuchsfläche an der WTD52. (b) Identifikation von im Boden verborgenen Objekten mit der LIBS-Minensuchnadel.

Die verwendeten Testobjekte waren: Aluminium, Stahl, Chrom, Getränkedose, Kupfer, Messing und die AP-Mine vom Typ: *Maus*. Im derzeitigen Prototypenstatus der LIBS-Minensuchnadel ist es nicht möglich, signifikante LIBS-Spektren auf Kunststoffoberflächen zu erhalten (siehe Kapitel 4), daher wurden in diesem Feldversuch

zunächst Metallproben verwendet, um die prinzipielle Eignung eines LIBS-Systems zur Minensuche zu zeigen [181].

Die verwendeten Metallproben haben die Form eines flachen Zylinders, mit einem Durchmesser zwischen $d \approx 5$ cm und $d \approx 10$ cm, sowie einer Höhe $h \approx 3$ cm.

Es wurden zunächst von jedem Objekt (ausgenommen ist hier die AP-Mine, mit dieser soll zu einem späteren Zeitpunkt die Lernfähigkeit des Neuronalen Netzes demonstriert werden) eine größere Anzahl von LIBS-Spektren (> 20) aufgenommen, mit denen die Auswertesoftware nach Durchführung der PCA ein neues Neuronales Netz erzeugte. Vor dem Verlegen der Objekte wurde das Netz noch einmal überprüft. Mit der LIBS-Minensuchnadel wurde nun jedes Objekt mehr als 20 mal untersucht. Abb. 5.14 (b) zeigt die Suche mit der LIBS-Minensuchnadel im Feldversuch.

Die Identifizierung durch das System wurde nach Vergleich mit dem tatsächlich vorhandenen Objekt wieder den Kategorien *korrekt*, *falsch* und *keine Zuordnung* zugeordnet. Die Ergebnisse des Feldversuchs sind in Tab. 5.6 zusammengefasst.

Objekt	korrekt	falsch	keine Zuordnung
Aluminium	25	0 (0%)	0
Stahl	20	1 (4,2%)	3
Kupfer	22	0 (0%)	0
Messing	22	1 (4,3%)	0
Getränkedose	0	22 (61,1%)	14

Tabelle 5.6: Erkennungsrate des Neuronalen Netzes bei der Detektion von Proben im Boden unter Feldbedingungen.

Die Getränkedose konnte nicht korrekt identifiziert werden. Wie sich später herausstellte, wurden die Spektren während der Anlernphase auf einer andersfarbig lackierten Stelle aufgenommen, als die späteren Messungen. In der Praxis bedeutet dies, dass mit unterschiedlichen Lacken versehene Stellen auf einer Mine einzeln angelernt werden müssen (siehe Abschnitt 5.4.1.3). Die weitere Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt daher nicht die Ergebnisse der Getränkedose.

Es wurden insgesamt 94 Messungen durchgeführt. Zwei Objekte wurden falsch identifiziert, das entspricht 2,1 %. Bei drei Messungen (3,2 %) war keine Zuordnung möglich. Eine Zusammenfassung des Ergebnisses ist in Tab. 5.7 dargestellt.

korrekt	falsch	keine Zuordnung
89 (94,7%)	2 (2,1%)	3 (3,2%)

Tabelle 5.7: Zusammenfassung des Ergebnisses des Feldversuchs.

Die Untersuchungen zeigen die prinzipielle Anwendbarkeit des fasergekoppelten LIBS-Systems zur Identifikation von im Boden verborgenen Objekten unter Feldbedingungen. Nach Optimierung des Systems ist eine praktische Verwendung als Minensuchgerät vorstellbar. Für eine weitere Senkung der FAR, sowie der Erweiterung der Anwendbarkeit auf Kunststoffproben, sind weitere Forschungsarbeiten nötig. Ansätze hierfür sind in Abschnitt 5.5 zusammengestellt.

Im Anschluss an die oben beschriebenen Messungen wurde die Fähigkeit des Systems des Hinzulernens eines neuen Objektes in eine bestehende Datenbank unter Feldbedingungen getestet. Dazu wurde ein dem System bisher unbekanntes Objekt, eine AP-Mine vom Typ *Maus*, hinzulernt. Zunächst wurde eine Messung außerhalb des Bodens durchgeführt, anschließend wurde das Objekt im Boden verborgen und im Detektionsmodus gemessen. In Abb. 5.15 ist eine LIBS-Messung an der noch freigelegten AP-Mine *Maus* dargestellt.



Abbildung 5.15: Messungen an der AP-Mine Typ *Maus* (hier noch freigelegt).

Die an der freigelegten Mine aufgenommenen Spektren wurden verwendet, um ein neues Neuronales Netz anzulernen. Das neue Netz beinhaltet als Objekte alle bisherigen Materialien und die neu hinzulernte AP-Mine. Es wurden Messungen an der freiliegenden und der im Erdreich verborgenden Mine vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.8 zusammengefasst.

Position	Objekt	korrekt	falsch	keine Zuordnung
Freigelegt	AP-Mine, Typ: <i>Maus</i>	21	0	1
Im Erdreich	AP-Mine, Typ: <i>Maus</i>	22	0	2

Tabelle 5.8: Erkennungsrate eines neu hinzulernten Objektes.

Bei keiner der 46 Messungen wurde das Objekt falsch erkannt ($FP = 0$). Der Anlernvorgang dauerte etwa drei Minuten.

Es konnte mit der obigen Messung gezeigt werden, dass ein Anlernen neuer Objekte vor Ort mit einem guten Ergebnis (niedrige FAR, keine FP-Ergebnisse) in für den späteren Feldeinsatz akzeptabler Zeit möglich ist [186].

5.5 Weiterentwicklung und Ausblick

Der erste Feldtest des Funktionsmusters der Minensuchnadel zeigt, dass die Integration der LIBS-Technologie in eine konventionelle Minensuchnadel einen vielversprechenden Ansatz zur Optimierung des Suchvorganges hinsichtlich Geschwindigkeit und Sicherheit darstellt.

Wie der Feldtest und die Laboruntersuchungen zeigen, sind weitere Entwicklungsschritte notwendig, um den Status eines für die Praxis tauglichen Systems zu erlangen. Einige der für die Weiterentwicklung geplanten Arbeitspakete, im Rahmen der Fortführung des durch das *WIWEB* geförderten Projektes, sind im Folgenden zusammengestellt.

Strahlquelle Zur Minensuche muss das System in der Lage sein, auf unterschiedlichsten Materialien ein auswertbares Plasma zu erzeugen. Neben der Detektion und Identifikation von Metallen und Kunststoffen, die häufig als Hüllenmaterialien für AP-Minen Verwendung finden, müssen auch die Materialien typischer, im Boden vorkommender Objekte, wie Steine und Holz spektroskopisch erfasst werden können. Im nächsten Entwicklungsschritt erfolgt daher die Integration eines gepulst gepumpten MOFA-Systems, wie es im Abschnitt 3.4 vorgestellt wird, in das Minensuchsystem. Die Pulsenergie von $E_p = 1,5$ mJ ist ausreichend, um auf allen bei der Minensuche relevanten Materialien ein auswertbares Plasma zu generieren (vergl. Abschnitt 4.3.5).

Senkung der FAR Die Erhöhung der Intensität der Strahlquelle hat eine signifikante Vergrößerung des Signal/Rausch-Verhältnisses zur Folge. Die Spektren können durch die PCA und die nachgeschalteten Neuronalen Netze präziser zugeordnet werden.

Durch die größere Intensität der Plasmaemission kann die Integrationszeit des Spektrometers gesenkt werden, so dass in gleicher Messzeit mehr Einzelergebnisse für die Statistik verwendet werden können.

Größere LIBS-Intensitäten erlauben die Verringerung der Eintrittsspaltbreite des

Spektrometers. Dies führt zu einem besseren Auflösungsvermögen, so dass auch dicht beieinander liegende Spektrallinien unterschiedlicher Elemente aufgelöst werden können. Durch Verwendung eines getriggerten Spektrometers wird der Kontinuumsuntergrund weitestgehend ausgeblendet, das Anpassen einer Basislinie kann entfallen.

Die Einbeziehung neuerer Entwicklungen im Bereich der Neuronalen Netze und die weiter fortschreitende Verfügbarkeit von Computern mit hoher Rechenleistung lassen eine weitere Steigerung der Erkennungsgenauigkeit erwarten.

Optimierung der Optik und der Form der Minensuchnadelspitze Der Feldtest bei der WTD 52 in Oberjettenberg hat ergeben, dass eine spitzere Bauform der Minensuchnadel für die Minensuche geeigneter ist. Für die Zukunft ist daher ein derartiges Design anzustreben. Der Suchnadeldurchmesser beträgt im neuen Design, wie es derzeit entwickelt wird, $d = 8$ mm (bisher $d = 7$ mm). Eine 2f-Abbildung mit einer Sammellinse (Brennweite $f = 10$ mm) führt zu einem Fokusabstand $a = 20$ mm (bisher $a = 10$ mm). Der Spitzenwinkel bezüglich der Nadelachse beträgt $\alpha \approx 10^\circ$ (bisher $\alpha \approx 20^\circ$).

Aufgrund der höheren Pulsenergien mit dem optimierten Lasersystem ist trotz des größeren Fokusdurchmessers eine ausreichende LIBS-Intensität zu erzielen. Die größere Rayleighlänge, vergl. Gl.(2.31) vermindert den Einfluss des Abstandes Probenoberfläche/Suchnadelspitze auf das Messergebnis.

Schutz der Optik gegen Verschmutzung Für einen stabilen Betrieb der LIBS-Minensuchnadel ist ein verschmutzungsfreier und somit langzeitstabiler Betrieb von entscheidender Bedeutung. Beim derzeitigen Prototyp der Minensuchnadel lassen sich folgende Typen von Verschmutzung der Suchnadeloptik beobachten:

- **Verschmutzung durch Plasmaeinwirkung.** Dieser Effekt wird aufgrund des vorhandenen Abstandes zwischen Plasma und Optik und der hohen Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases kaum beobachtet. Bei Dauergebrauch der Nadel könnte er zu Problemen führen. Die oben beschriebene Änderung an der Optik führt zu einer Vergrößerung des Abstandes zwischen Plasma und Optik, so dass diese Art der Verschmutzung vermieden werden kann. Eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases führt ebenfalls zur Verminderung der Verschmutzung der Optik durch das Plasma.
- **Zerstörung der optischen Elemente durch zu hohe Laserintensität.** Durch zu hohe Laserintensität können die Faserendflächen in der Spitze der Minensuchnadel zerstört werden. Zur Vermeidung derartiger Effekte ist zum

einen die Verwendung von Endkappen am Ende der Zuleitungsfaser erforderlich, zum anderen konnten derartige Zerstörungen nur in Folge von: (a) Verschmutzung (Eindringen von Staub etc. beim Zusammenbau der Suchnadel) oder (b) eines nicht vollständig geschlossenen Shutters am Lasersystem bei gleichzeitig geschlossener Minensuchnadelspitze beobachtet werden².

Zu (a): Bei der Produktion der Minensuchnadel unter Reinraumbedingungen wird eine Verschmutzung der Faseroberflächen vermieden. Im Raum zwischen Fasern und Optik kann ein Schutzgas mit hoher Ionisationsschwelle als zusätzlicher Schutz dienen. Ein späterer Kontakt mit Verunreinigungen, etwa aus dem Erdreich, kann ausgeschlossen werden, da die Faserendflächen durch die Optik vollkommen vom Außenraum isoliert sind.

Zu (b): Durch Austausch des Lasersystems gegen ein gepulst gepumptes Lasersystem wird ein getriggertes Lasersystem eingesetzt, vergl. Abschnitt 3.4. Die Laserpulse werden erst bei vollständig geöffnetem Verschluss erzeugt. Bei Loslassen des Bedienhebels wird das Triggersignal unterbrochen. Die Erzeugung von Laserpulsen bei verschlossener Nadelspitze ist somit ausgeschlossen.

- **Verschmutzung durch Bodeninhaltsstoffe.** Es sind Modifikationen am Verschlussmechanismus erforderlich, welche das Eindringen von Bodeninhaltsstoffen erschweren sollen. Wie in Abb. 5.16 (a) dargestellt, schließt der derzeit verwendete Kugerverschluss auf Grund seiner Bauform nur entlang einer Kreislinie um die Spitze herum. So kam es z.B. bei einer Messung im Lehmboden (WTD 52) zu einer starken Verschmutzung, weil der Schließmechanismus nicht exakt eingestellt war. Die Kugel befand sich zu weit im Inneren der Suchnadelspitze, was zu einem Eindringen von Lehm in die Spitze führte. Für optimalen Verschluss muss sich bei der bisherigen Nadelkonfiguration die Kugel im geschlossenen Zustand mit ihrem Äquator exakt in Position befinden. Bereits eine geringe Stauchung der Steuerstange führt zu Undichtigkeiten. Mit dem in Abb. 5.16 (b) vorgeschlagenem Verschlusskonzept ist der Spielraum bezüglich der Stellung des Verschlusses deutlich größer, das Eindringen von Schmutz wird somit erschwert.

Ein in die Spitze zu integrierendes Schnellverschlussystem, basierend auf einem Bajonettverschluss, erlaubt den Austausch der Spitze vor Ort auch durch ungeübtes Personal. Eine verschmutzte Optik kann somit schnell ersetzt werden.

Auskopplung der Plasmaemission innerhalb des MOFA-Systems Eine weitere Vereinfachung und somit Kostensenkung des Systems kann durch Verwendung nur einer optischen Faser für Hin- und Rückleitung erfolgen. Durch Integration

²In diesem Fall treffen die Laserpulse innerhalb der Nadelspitze auf die Verschlusskugel.

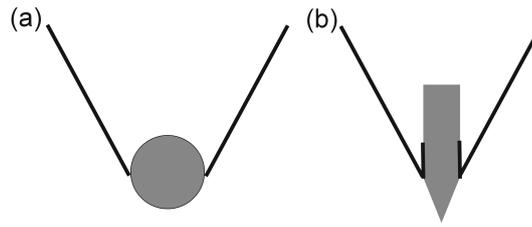


Abbildung 5.16: (a) Derzeitiges Design des Minensuchnadelverschlusses: nur die präzise an der richtigen Position befindliche Kugel kann das Eindringen von Schmutz verhindern. (b) Neues Design: leichte Variationen der Verschlussposition haben keinen Einfluss auf die Funktion des Verschlusses.

eines weiteren dichroitischen Spiegels direkt in den Laseraufbau, kann die Plasmaemission innerhalb des Lasersystems ausgekoppelt werden. Dieses Konzept, wie es derzeit in Zusammenarbeit mit der Fa. *CryLaS GmbH* realisiert wird, ist schematisch in Abb. 5.17 dargestellt.

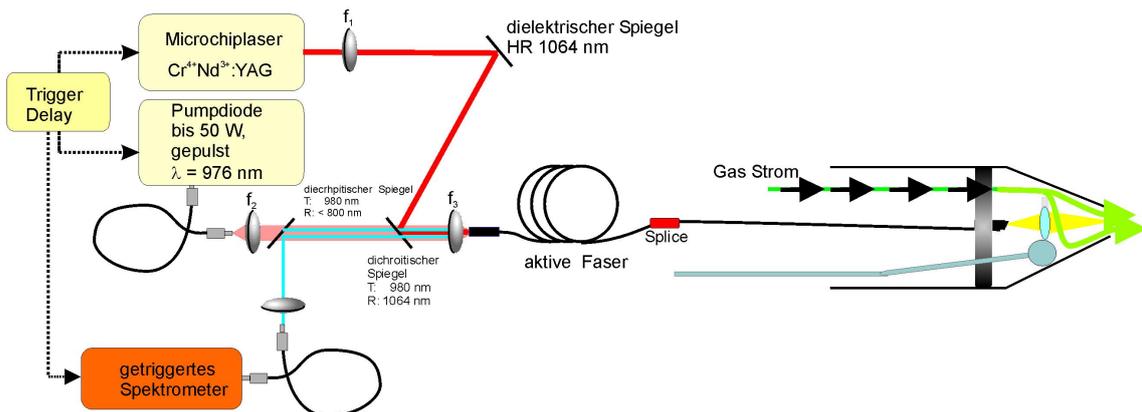


Abbildung 5.17: Durch Integration eines weiteren dichroitischen Spiegels in den Laseraufbau ist es möglich, nur eine Faser für den Anregungspuls und die Rückleitung der Plasmaemission zu verwenden.

Ein Vorteil dieser Anordnung ist zudem die erhöhte LIBS-Signal-Intensität, da sich die Beobachtungsfaser direkt auf der optischen Achse befindet.

Härtung des derzeitigen Freistrahlaufbaus Sämtliche opto-mechanischen Elemente werden in einem kompakten, abgeschlossenen Gehäuse untergebracht und nach der Justage fest fixiert. Die Ankopplung der Verstärkungsfaser und der Pumpfaser erfolgen über Faserstecker. Der Microchiplaser mit seiner Pumpdiode ist direkt im Gehäuse des MOFA-Systems untergebracht [30]. Die Umsetzung dieses Konzeptes erfolgt derzeit in Zusammenarbeit mit der Fa. *CryLaS GmbH*.

Integration der LIBS-Minensuchnadel in ein automatisiertes Minenräumsystem Das Auffinden und Räumen von Minen ist eine äußerst gefährliche Tätigkeit. Nicht zuletzt, da diese zum Teil durch absichtlich gelegte Sprengfallen gegen Aufnahme gesichert sind. Zukünftig wird daher für die Minensuche, aber auch für die Detektion von IED's, ein ferngesteuertes oder automatisiertes Konzept basierend auf Robotertechnologien angestrebt [187]. In Abb. 5.18 ist die LIBS-Minensuchnadel, befestigt an einen ferngesteuerten Polizeiroboter, dargestellt. Zur Inspektion des Inhalts eines verdächtigen Objektes könnte zunächst ein mechanisches Bohren durch den Roboter und anschließend eine laserspektroskopische Analytik mittels LIBS erfolgen.



Abbildung 5.18: LIBS-Minensuchnadel befestigt am Arm eines Polizeiroboters zur Entschärfung von IED's.

Die vorgestellte LIBS-Minensuchnadel lässt sich in hervorragender Weise in ein automatisiertes, elektronisches System integrieren, da die Informationen über das vorgefundene Objekt, im Gegensatz zur konventionellen Suchnadel bereits in elektronischer Form vorliegen.

Besonders interessant könnte in diesem Zusammenhang ein Multisensor-Konzept sein, bei dem die Informationen unterschiedlichster Sensoren gesammelt werden und zu einem gemeinsamen aussagekräftigen Lagebild zusammengefasst werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden verschiedene fasergekoppelte gepulste Laserstrahlquellen entwickelt und ihre Eignung für den Einsatz in der Laserspektroskopie an Hand von Anwendungsbeispielen im Bereich der Sicherheitstechnik geprüft.

Mit passiv gütegeschalteten $\text{Cr}^{4+}\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -Microchiplasern lassen sich im kontinuierlich gepumpten Betrieb Pulse mit einer Pulsdauer $t_p = 1,1$ ns und einer Pulsenergie $E_p = 25$ μJ erzeugen. Die Pulsspitzenenergie beträgt $P_p = 23$ kW. Die Emissionswellenlänge beträgt dabei $\lambda_L = 1064$ nm, die Wiederholrate $f_{rep.} = 15$ kHz. Bei Verwendung einer gepulsten Pumpdiode mit einer Pulsspitzenleistung $P_{p,Pump} = 30$ W kann die mit dem Microchiplaser erzeugte Pulsenergie auf bis zu $E_p = 0,7$ mJ erhöht werden. Die Wiederholrate ist allerdings auf $f_{rep.} = 200$ Hz begrenzt. Die Pulsdauer beträgt $t_p = 2,6$ ns. Daraus ergibt sich eine Pulsspitzenleistung von $P_p = 230$ kW.

Eine Möglichkeit, die Pulsenergie eines Microchiplasers bei einer hohen Wiederholrate zu vergrößern, ist die Nachverstärkung in einem Faserstärker. Es wurden zwei unterschiedliche Konzepte, ein kontinuierliches und ein gepulstes Pumpschema, verfolgt. Der im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute kontinuierlich gepumpte Yb-Faserverstärker wird mit einem cw-Pumplaser mit einer Leistung $P = 30$ W gepumpt. Die Pulse eines $\text{Cr}^{4+}\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -Microchiplasers ($E_p = 25$ μJ , $f_{rep.} = 15$ kHz) durchlaufen den Faserstärker und werden dabei bis zu einem Faktor $V > 30$ verstärkt. Es werden Pulsenergien bis $E_p = 0,8$ mJ, bei einer Pulsdauer $t_p = 1$ ns erreicht. Das entspricht einer Pulsspitzenleistung $P_p = 0,8$ MW.

Bei Wiederholraten $f_{rep.} < 1$ kHz ist das Pumpen eines Faserstärkers mit einem cw-Pumplaser nicht effektiv. Durch Synchronisation eines gepulst gepumpten Faserstärkers mit einem getriggerten Seedlaser ($E_p = 200$ μJ , $f_{rep.} = 200$ Hz) werden Pulse mit einer Pulsenergie $E_p = 1,5$ mJ bei einer Pulsdauer $t_p = 1$ ns erzeugt. Dies entspricht einer Pulsspitzenleistung von $P_p = 1,5$ MW

Für die Lasermaterialbearbeitung werden Laser mit hohen Wiederholraten benötigt. Ein mit einem SAM gütegeschalteter Nd:YVO₄-Laser mit einer Wiederholrate $f_{rep.} = 130$ kHz wird in einem kontinuierlich gepumpten Yb-Faserverstärker nachverstärkt. Die erreichte Pulsenergie $E_p = 25$ μJ ist für die Materialbearbeitung jedoch zu gering. Zukünftig könnte durch den Einsatz von mehrstufigen Verstärkungssystemen die Pulsenergie weiter erhöht werden.

Die technischen Daten der vorgestellten Lasersysteme sind in Tab.6.1 zusammengestellt.

Größe/Laser	Microchip	Microchip	MOFA	MOFA	MOFA
Pumpe	cw	gepulst	cw	gepulst	cw
$P_{av,P}$	2 W	1,9 W	30 W	6 W	30 W
$P_{p,P}$	-	30 W	-	30 W	-
Wellenlänge	808 nm	808 nm	976 nm	976 nm	976 nm
Pulsenergie	25 μ J	0,6 mJ	0,8 mJ	1,5 mJ	25 μ J
Wiederholrate	15 kHz	200 Hz	15 kHz	200 Hz	130 kHz
Pulsdauer	1,1 ns	2,6 ns	1 ns	1 ns	1,5 ns
Pulsspitzenleistung	23 kW	230 kW	800 kW	1,5 MW	16,7 kW
cw-Leistung	330 mW	120 mW	12 W	300 mW	3,25 W

Tabelle 6.1: Technische Daten der unterschiedlichen Lasersysteme.

Die laserinduzierte Breakdownspektroskopie (LIBS) ist eine Form der Atom-Emissions-Spektroskopie (AES). Mit ihr kann die atomare Zusammensetzung einer Probe qualitativ und quantitativ analysiert werden. Grundlagenuntersuchungen unter Verwendung eines Nd:YAG-Lasersystems (Typ: *Infinity*, $E_p > 50$ mJ) und eines Optical Multichannel Analyzers (Typ: *OMA-4*) demonstrieren die Leistungsfähigkeit der LIBS zur Materialanalyse. Auch bei geringeren Pulsenergien ($E_p < 2$ mJ) lassen sich spektroskopisch signifikante, daher automatisiert auswertbare, LIBS-Intensitätsspektren aufnehmen. Die zeitaufgelöste LIBS-Spektroskopie ermöglicht zudem Rückschlüsse auf die molekulare Zusammensetzung einer Probe. Dies ist insbesondere im Bereich der Sicherheitstechnik für die Unterscheidung von Kunst- und Explosivstoffen interessant, da diese eine ähnliche atomare Zusammensetzung aufweisen. Die Verwendung von MOFA-Systemen für die LIBS erlaubt die Bereitstellung von Laserpulsen mit für die Plasmaerzeugung ausreichender Pulsspitzenleistung in Kombination mit den für die zeitaufgelöste LIBS benötigten Wiederholraten.

Durch die Zusammenführung von fasergekoppelten Strahlquellen, wie die hier vorgestellten MOFA-Lasersysteme und fasergekoppelten Kompaktspektrometern, lassen sich faseroptische LIBS-Sensoren entwickeln. Diese Sensoren könnten zukünftig beispielsweise in der Sicherheitstechnik zur Detektion von Explosivstoffen oder biologischen Gefahrstoffen eingesetzt werden. Die Anwendung von PCA und Neuronalen Netzen erlaubt eine vollautomatische Datenauswertung.

Es konnte gezeigt werden, dass die LIBS-Technologie für viele Anwendungsbereiche als leistungsfähige analytische Methode einsetzbar ist. Im Bereich der Spurenanalytik ist der alleinige Einsatz der LIBS jedoch als kritisch zu bewerten. Bereits durch einen einzelnen Laserpuls wird die Oberflächenkontamination nahezu vollständig von der Oberfläche ablatiert. Zwar konnten die Arbeiten anderer Arbeitsgruppen [100, 109], welche die Möglichkeit des Spurennachweises von Explosivstoff-

kontaminationen im LIBS-Spektrum von ansonsten reinen Oberflächen beschreiben, auch in dieser Arbeit bestätigt werden, die sichere Identifizierung bei Vorhandensein von Fremdkontaminationen durch einen einzelnen Laserpuls erscheint jedoch fragwürdig. Eine zeitaufgelöste LIBS-Untersuchung ist mit einem einzelnen Laserpuls nicht möglich, so dass eine Diskriminierung zwischen Explosivstoffen und organischen Stoffen oder Polymeren nahezu ausgeschlossen ist. Die zukünftige Entwicklung wird daher in Richtung einer Kombination unterschiedlicher spektroskopischer Ansätze, wie etwa der MIR-Spektroskopie mit der LIBS, in einem System gehen.

Eine Anwendung eines faseroptischen LIBS-Sensors in der Sicherheitstechnik ist die Detektion von im Boden verborgenen Antipersonenminen. Fasern und Optik werden in eine handelsübliche Minensuchnadel integriert. Beim Auftreffen der Nadelspitze auf ein Objekt findet eine Identifizierung durch eine LIBS-Messung an der Oberfläche statt.

Es wurde ein Prototyp einer auf LIBS-Technologie basierenden *Intelligenten Minensuchnadel* aufgebaut. Dazu wurde ein kontinuierlich gepumptes MOFA-System mit einer Pulsenergie von bis zu $E_p = 0,8$ mJ eingesetzt. In Laboruntersuchungen und einer Feldkampagne an der WTD 52 in Oberjettenberg konnte die prinzipielle Eignung der LIBS-Technologie für die Minensuche demonstriert werden. Für die Erzeugung eines spektroskopisch auswertbaren Plasmas auf allen im Boden vorkommenden Materialien sind jedoch höhere Pulsenergien nötig.

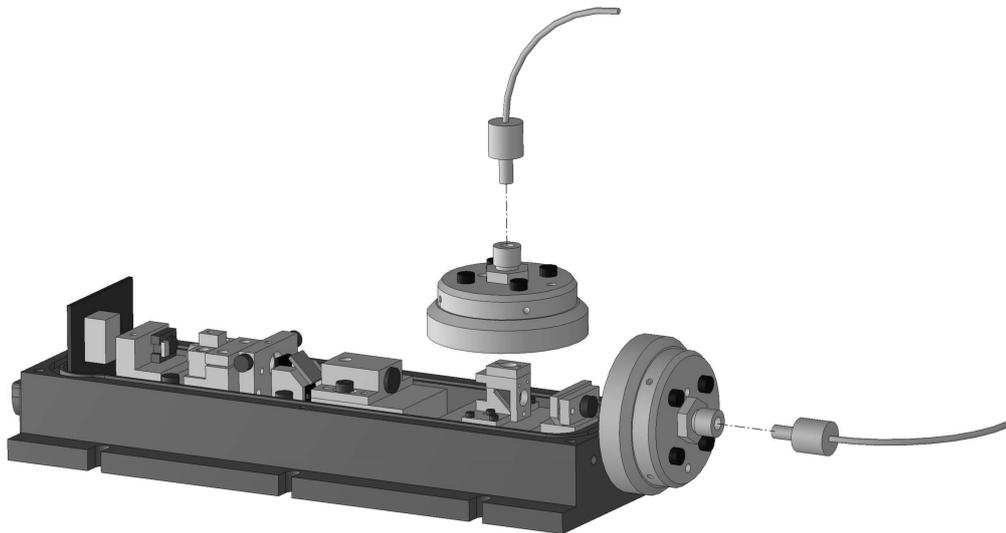


Abbildung 6.1: Skizze der industriellen Umsetzung des gepulst gepumpten MOFA-Systems, entwickelt durch die Fa. CryLaS GmbH.

Die Integration des in Abschnitt 3.4 vorgestellten gepulst gepumpten MOFA-Systems, mit einer Pulsenergie $E_p = 1,5$ mJ in eine LIBS-Minensuchnadel ist der nächste Schritt der Weiterentwicklung. Wie in Kapitel 4 gezeigt werden konnte, lässt sich mit dieser Strahlquelle ein spektroskopisch auswertbares Plasma auf allen bei der Minensuche vorkommenden Materialien erzeugen.

Im Rahmen der Fortführung des vom *WIWEB* geförderten Projektes *Intelligente Minensuchnadel* wird derzeit ein felddauglicher, kompakter Aufbau eines gepulst gepumpten MOFA-Systems in Kooperation mit der Fa. *CryLaS GmbH* entwickelt. Eine Skizze des miniaturisierten, stabilisierten MOFA-Aufbaus ist in Abb. 6.1 dargestellt. In einem abgeschlossenen Gehäuse sind sowohl der Microchip-laser, als auch alle Komponenten des Faserverstärkers untergebracht. Die Faser der Pumplaserdiode und die Verstärkerfaser werden mit Faserstecken mit dem Gehäuse verbunden.

Mit der Integration der LIBS-Sensorik in vollautomatische, robotergestützte Minenräumsysteme bzw. Sprengstoffdetektionssysteme ist ein weites Feld für zukünftige Anwendungen der LIBS in der Sicherheitstechnik gegeben. Besonders die Kombination mit anderen Sensoren ist vielversprechend.

Andere Applikationen, wie die Umweltanalytik, Altmetallsortierung, die Detektion von Drogen und Überwachungsaufgaben in der Lebensmittelindustrie stellen weitere zukünftige Anwendungsfelder für kompakte, kostengünstige LIBS-Systeme, wie das in dieser Arbeit vorgestellte, dar.

Anhang

Spektrale Positionen einiger starker LIBS-Emissionslinien, die bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben zu beobachten sind.

Element	Wellenlänge λ [nm]
Al	309
	396
Na	589
Cu	324
	327
Zn	250
	256
	330
	335
Mg I	278
	285
Mg II	457
	280
Na(I)	589,0
	589,6
Ca(I) Ca(II)	422,7
	316
	318
	371
	373,7
	393,4
	396,8
K(I)	404,1

Tabelle 6.2: Position häufig vorkommender Spektrallinien [124].

Literaturverzeichnis

- [1] W. Schade, C. Bohling und C. Bauer. Sprengstoffen auf der Spur. *Physik Journal*, **6**(4), 25–30, 2007.
- [2] B. Struve. *Laser, Grundlagen, Komponenten, Technik*. Verlag Technik, 2001.
- [3] J. J. Zayhowski und C. Dill. Diode-Pumped Passively Q-Switched Picosecond Microchip Lasers. *Optics Letters*, **19**(18), 1427–1429, 1994.
- [4] A. Tünnermann, T. Schreiber, F. Roser, A. Liem, S. Hofer, H. Zellmer, S. Nolte und J. Limpert. The renaissance and bright future of fibre lasers. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, **38**(9), 681–693, 2005.
- [5] A. W. Miziolek, V. Palleschi und I. Schechter. *Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*. Cambridge University Press, 2006.
- [6] J Altmann. Neue Technologien für die Minensuche. *Physik in unserer Zeit*, **32**(26), 2001.
- [7] R. Feynman, R. B. Leighton und M. Sands. *Feynman Vorlesungen über Physik, Band II*. Oldenbourg Verlag, 2. Auflage , 1991.
- [8] C.C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloe. *Quantenmechanik, Teil 1*. Walter de Gruyter, 2. Auflage , 1999.
- [9] W. Koecher. *Solid-State Laser Engineering*. Springer, 5. Auflage , 1999.
- [10] P.A. Tipler. *Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, 1994.
- [11] M. Young. *Optics and Lasers*. Springer Verlag, 5 , 2000.
- [12] T. H. Mainman. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, **187**(4736), 493–494, 1960.
- [13] C. Rulliere. *Femtosecond Laser Pulses*. Marcel Dekker Inc., 2001.

- [14] D. Nodop. Neuartige Materialien und Konzepte für passiv gütegeschaltete Microchiplaser. Diplomarbeit, TU Clausthal, 2006.
- [15] G. J. Spühler, R. Paschotta, R. Fluck, B. Braun, M. Moser, G. Zhang, E. Gini und U. Keller. Experimentally confirmed design guidelines for passively Q-switched microchip lasers using semiconductor saturable absorbers. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, **16**(3), 376–388, 1999.
- [16] N. Ainoussi. Numerische Simulation der Dynamik passiv gütegeschalteter Nd:YAG-Microchiplaser. Diplomarbeit, TU Clausthal, 2006.
- [17] J.E. Geusic, H. M. Marcos und L.G. Van Uitert. LASER OSCILLATIONS IN Nd-DOPED YTTRIUM ALUMINUM, YTTRIUM GALLIUM AND GADOLINIUM GARNETS. *Applied Physics Letters*, **4**, 182, 1964.
- [18] J. Eichler und H.J. Eichler. *Laser*. Springer Verlag, 6 , 2006.
- [19] B. E. A. Saleh und M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics*. John Wiley and Sons inc., 1991.
- [20] J. Eichler, L. Dünkel und B. Eppich. Die Strahlqualität von Lasern. *LTJ*, **2**, 63–66, 2004.
- [21] C. Kopp und L. Fulbert. Microchip laser - a comparison between gradient-index lens and ball-lens for pump-laser diode coupling. *Optics Communications*, **235**(1-3), 175–182, 2004.
- [22] J. J. Zayhowski. Microchip lasers. *Optical Materials*, **11**(2-3), 255–267, 1999.
- [23] T. Voss, D. Scheel und W. Schade. A microchip-laser-pumped DFB-polymer-dye laser. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **73**(2), 105–109, 2001.
- [24] W. Schippers. Zweifarben-Microchiplaser zur Erzeugung von THz-Strahlung. Diplomarbeit, TU Clausthal, 2006.
- [25] O. A. Buryy, S. B. Ubiszkii, S. S. Melnyk und A. O. Matkovskii. The Q-switched Nd:YAG and Yb:YAG microchip lasers optimization and comparative analysis. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, **78**(3-4), 291–297, 2004.
- [26] P. Geiser, U. Willer, D. Walter und W. Schade. A subnanosecond pulsed laser-source for mid-infrared LIDAR. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **83**(2), 175–179, 2006.
- [27] C. Romano. priv. Mitteilungen, 2006.

- [28] T. Dascalu und T. Taira. Highly efficient pumping configuration for microchip solid-state laser. *Optics Express*, **14**(2), 670–677, 2006.
- [29] OWIS GmbH. online katalog. www.owis-staufen.de, 2006.
- [30] Hartmut Zimmermann. priv. Mitteilungen, 2006.
- [31] K. Amponsah-Manager, N. Omenetto, B. W. Smith, I. B. Gornushkin und J. D. Winefordner. Microchip laser ablation of metals: investigation of the ablation process in view of its application to laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **20**(6), 544–551, 2005.
- [32] I. B. Gornushkin, K. Amponsah-Manager, B. W. Smith, N. Omenetto und J. D. Winefordner. Microchip laser-induced breakdown spectroscopy: A preliminary feasibility investigation. *Applied Spectroscopy*, **58**(7), 762–769, 2004.
- [33] M.J.F. Digonnet. *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*. Springer, 2. Auflage , 1999.
- [34] A. Liem, J. Limpert, T. Schreiber, H. Zellmer, A. Tünnermann, V. Reichel, S. Unger, S. Jetschke und H. R. Müller. High power fiber laser and amplifier systems. *Glass Science and Technology*, **75**, 211–222, 2002.
- [35] A. Tünnermann, S. Hofer, S. Liem, J. Limpert, M. Reich, F. Roser, T. Schreiber, H. Zellmer, T. Peschel und V. Guyenot. Power scaling of high-power fiber lasers and amplifiers. *Laser Physics*, **15**(1), 107–117, 2005.
- [36] A. Tünnermann, J. Limpert und S. Nolte. Ultrashort pulse fiber lasers and amplifiers. In *Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications*, Band 96 von *Topics in Applied Physics*, Seiten 35–53. Springer, Berlin, 2004.
- [37] A. Liem, J. Limpert, H. Zellmer und A. Tünnermann. 100-W single-frequency master-oscillator fiber power amplifier. *Optics Letters*, **28**(17), 1537–1539, 2003.
- [38] J. Limpert, A. Liem, T. Gabler, H. Zellmer, A. Tünnermann, S. Unger, S. Jetschke und H. R. Müller. High-average-power picosecond Yb-doped fiber amplifier. *Optics Letters*, **26**(23), 1849–1851, 2001.
- [39] J. Limpert, S. Hoffer, A. Liem, H. Zellmer, A. Tünnermann, S. Knoke und H. Voelckel. 100-W average-power high-energy nanosecond fiber amplifier. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **75**(4-5), 477–479, 2002.

- [40] C. D. Brooks und F. Di Teodoro. 1-mJ energy, 1-MW peak-power, 10-W average-power, spectrally narrow, diffraction-limited pulses from a crystal fiber amplifier. *Optics Express*, **13**(22), 8999–9002, 2005.
- [41] F. Di Teodoro und C. D. Brooks. Multistage Yb-doped fiber amplifier generating megawatt peak-power, subnanosecond pulses. *Optics Letters*, **30**(24), 3299–3301, 2005.
- [42] L. F. Kong, Q. H. Lou, J. Zhou, D. Xue und Z. J. Wang. 133-W pulsed fiber amplifier with large-mode-area fiber. *Optical Engineering*, **45**(1), 2006.
- [43] C. Y. Lo, K. Y. Huang, J. C. Chen, C. Y. Chuang, C. C. Lai, S. L. Huang, Y. S. Lin und P. S. Yeh. Double-clad Cr⁴⁺: YAG crystal fiber amplifier. *Optics Letters*, **30**(2), 129–131, 2005.
- [44] Y. Changgeng, Y. Ping, Mali G. und Ming L. Pulsed pumped Yb-doped fiber amplifier at low repetition rate. *Chinese Optics Letters*, **05**, 2004.
- [45] A. V. Avdokhin, S. V. Popov und J. R. Taylor. Totally fiber integrated, figure-of-eight, femtosecond source at 1065 nm. *Optics Express*, **11**(3), 265–269, 2003.
- [46] J. Limpert, T. Schreiber, T. Clausnitzer, K. Zollner, H. J. Fuchs, E. B. Kley, H. Zellmer und A. Tünnermann. High-power femtosecond Yb-doped fiber amplifier. *Optics Express*, **10**(14), 628–638, 2002.
- [47] P. Russell. Photonic crystal fibers. *Science*, **299**(5605), 358–362, 2003.
- [48] J. Limpert, A. Liem, T. Schreiber, F. Roser, H. Zellmer und A. Tünnermann. Scaling single-mode photonic crystal fiber lasers to kilowatts. *Photonics Spectra*, **38**(5), 54–60, 2004.
- [49] J. Limpert, A. Liem, M. Reich, T. Schreiber, S. Nolte, H. Zellmer, A. Tünnermann, J. Broeng, A. Petersson und C. Jakobsen. Low-nonlinearity single-transverse-mode ytterbium-doped photonic crystal fiber amplifier. *Optics Express*, **12**(7), 1313–1319, 2004.
- [50] E. Hecht. *Optik*. Oldenbourg, 3. Auflage, 2001.
- [51] J.D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. Gruyter, 3, 2002.
- [52] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Grosche, V. Ziegler, D. Ziegler und E. Zeidler. *Teubner-Taschenbuch der Mathematik*. B.G.Teubner, 1996.
- [53] U. Willer. *NIR- und MIR- Evaneszenzfeldsensoren -Grundlagen und Anwendungen-*. Dissertation, TU Clausthal, 2001.

- [54] C. Bohling. Faseroptische Lasersensoren für die in-situ Diagnostik von Vulkangasen. Diplomarbeit, TU Clausthal, 2003.
- [55] C. J. Koester und E. Snitzer. Amplification in Fiber Lasers. *Applied Optics*, **3**(10), 1182, 1964.
- [56] R. Paschotta, J. Nilsson, A. C. Tropper und D. C. Hanna. Ytterbium-doped fiber amplifiers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **33**(7), 1049–1056, 1997.
- [57] J. Limpert, N. Deguil-Robin, S. Petit, I. Manek-Honninger, F. Salin, P. Rigail, C. Honninger und E. Mottay. High power Q-switched Yb-doped photonic crystal fiber laser producing sub-10 ns pulses. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **81**(1), 19–21, 2005.
- [58] J. Swiderski, A. Zajac, P. Konieczny und M. Skorczakowski. Numerical model of a Q-switched double-clad fiber laser. *Optics Express*, **12**(15), 3554–3559, 2004.
- [59] F. Brunet, Y. Taillon, P. Galarneau und S. La Rochelle. Practical design of double-clad ytterbium-doped fiber amplifiers using Giles parameters. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **40**(9), 1294–1300, 2004.
- [60] Y. Sintov, O. Katz, Y. Glick, S. Acco, Y. Nafcha, A. Englander und R. Lavi. Extractable energy from ytterbium-doped high-energy pulsed fiber amplifiers and lasers. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, **23**(2), 218–230, 2006.
- [61] Y. Wang. Optimization of pulse amplification in ytterbium-doped double-clad fiber amplifiers. *Journal of Lightwave Technology*, **23**(6), 2139–2147, 2005.
- [62] N. A. Brilliant und K. Lagonik. Thermal effects in a dual-clad ytterbium fiber laser. *Optics Letters*, **26**(21), 1669–1671, 2001.
- [63] J. A. Alvarez-Chavez, H. L. Offerhaus, J. Nilsson, P. W. Turner, W. A. Clarkson und D. J. Richardson. High-energy, high-power ytterbium-doped Q-switched fiber laser. *Optics Letters*, **25**(1), 37–39, 2000.
- [64] D. C. Brown und H. J. Hoffman. Thermal, stress, and thermo-optic effects in high average power double-clad silica fiber lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **37**(2), 207–217, 2001.
- [65] M.J.F. Digonnet. Theory of operation of three- and four-level fiber amplifiers and sources. *Fiber Laser Sources and Amplifiers, Proc.SPIE*, **1171**, 8–26, 1990.

- [66] J. Crisp und B. Elliot. *Introduction to Fiber Optics*. Butterworth Heinemann, 5. Auflage, 2006.
- [67] W. Schade, C. Bohling, K. Hohmann und D. Scheel. Zwischenbericht: Berechnung und Justage eines Yb-Faserverstärkers zur Verstärkung eines $\text{Nd}^{3+}\text{Cr}^{4+}$:YAG-Microchiplaser. Technical report, TU Clausthal, Institut für Physik und Physikalische Technologien, 2004.
- [68] Y. Wang. Dynamics of stimulated Raman scattering in double-clad fiber pulse amplifiers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **41**(6), 779–788, 2005.
- [69] K. Hohmann. Microchiplaser als Seedlaser für Yb-Faserverstärker. Diplomarbeit, TU Clausthal, 2006.
- [70] H. A. Jones-Bey. Fiber amplifiers - Coiled fiber amplifier delivers high-power signal. *Laser Focus World*, **38**(6), 42–48, 2002.
- [71] H. Gross. *Handbook of Optical Systems Vol 1, Fundamentals of Technical Optics*. Wiley-VCH, 2005.
- [72] D. A. V. Kliner, F. Di Teodoro, J. P. Koplow, S. W. Moore und A. V. Smith. Efficient second, third, fourth, and fifth harmonic generation of a Yb-doped fiber amplifier. *Optics Communications*, **210**(3-6), 393–398, 2002.
- [73] S. T. Lee und C. J. Chae. Low-cost bidirectional optical amplifier using a unidirectional Er-doped fiber amplifier and a fiber Mach-Zehnder interferometer. *IEEE Photonics Technology Letters*, **13**(1), 76–78, 2001.
- [74] C. Jiang, W. S. Hu und Q. J. Zeng. Improved gain performance of high concentration Er^{3+} - Yb^{3+} -codoped phosphate fiber amplifier. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **41**(5), 704–708, 2005.
- [75] Q. Wang und N. K. Dutta. Er-Yb double-clad fiber amplifier. *Optical Engineering*, **43**(5), 1030–1034, 2004.
- [76] G. Carlone, A. D’Orazio, M. De Sario, L. Mescia, V. Petruzzelli und F. Prudenzeno. Design of double-clad erbium-doped holey fiber amplifier. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **351**(21-23), 1840–1845, 2005.
- [77] K. G. Hougaard, J. Broeng und A. Bjarklev. Low pump power photonic crystal fibre amplifiers. *Electronics Letters*, **39**(7), 599–600, 2003.
- [78] R. Noll. Terms and notations for laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **385**(2), 214–218, 2006.

- [79] G. Kirchhoff und R. Bunsen. Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen. *Wien: Verlag u. Buchhandlung*, 1860.
- [80] V. Sturm und R. Noll. Laser-induced breakdown spectroscopy of gas mixtures of air, CO₂, N₂, and C₃H₈ for simultaneous C, H, O, and N measurement. *Applied Optics*, **42**(30), 6221–6225, 2003.
- [81] V. Sturm, J. Vrenegor, R. Noll und M. Hemmerlin. Bulk analysis of steel samples with surface scale layers by enhanced laser ablation and LIBS analysis of C, P, S, Al, Cr, Cu, Mn and Mo. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **19**(4), 451–456, 2004.
- [82] K. Bell. LIBS finds a niche for portable applications. *Laser Focus World*, **37**(8), 7–15, 2001.
- [83] K. Kincade. LIBS leaves the lab for field work in industry and defense. *Laser Focus World*, **39**(8), 71, 2003.
- [84] L. J. Radziemski. From LASER to LIBS, the path of technology development. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **57**(7), 1109–1113, 2002.
- [85] W. B. Lee, J. Y. Wu, Y. I. Lee und J. Sneddon. Recent applications of laser-induced breakdown spectrometry: A review of material approaches. *Applied Spectroscopy Reviews*, **39**(1), 27–97, 2004.
- [86] A. Fisher, M. W. Hinds, S. N. Nelms, D. M. Penny und P. Goodall. Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **17**(12), 1624–1649, 2002.
- [87] C. G. Lee, J. H. Lee, B. S. Lee, Y. I. Lee, T. Shimosaki und T. Okino. Measurement of the impurity diffusivity of Cu in Fe by Laser Induced Breakdown Spectrometry. In *Diffusion in Materials: Dimat 2004, Pt 1 and 2*, Band 237-240 von *Defect and Diffusion Forum*, Seiten 266–270. TRANS TECH PUBLICATIONS LTD, Zurich-Uetikon, 2005.
- [88] K. Loebe, A. Uhl und H. Lucht. Microanalysis of tool steel and glass with laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*, **42**(30), 6166–6173, 2003.
- [89] F. Ferioli, P. V. Puzinauskas und S. G. Buckley. Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line engine equivalence ratio measurements. *Applied Spectroscopy*, **57**(9), 1183–1189, 2003.

- [90] C. Lopez-Moreno, S. Palanco und J. J. Laserna. Remote laser-induced plasma spectrometry for elemental analysis of samples of environmental interest. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **19**(11), 1479–1484, 2004.
- [91] R. T. Wainner, R. S. Harmon, A. W. Miziolek, K. L. McNesby und P. D. French. Analysis of environmental lead contamination: comparison of LIBS field and laboratory instruments. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **56**(6), 777–793, 2001.
- [92] J. M. Anzano, M. A. Villoria, I. B. Gornushkin, B. W. Smith und J. D. Winefordner. Laser-induced plasma spectroscopy for characterization of archaeological material. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, **47**(5), 134–140, 2002.
- [93] K. Melessanaki, M. Mateo, S. C. Ferrence, P. P. Betancourt und D. Anglos. The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts. *Applied Surface Science*, **197**, 156–163, 2002.
- [94] J. Bublitz, C. Dölle, W. Schade, A. Hartmann und R. Horn. Laser-induced breakdown spectroscopy for soil diagnostics. *European Journal of Soil Science*, **52**(2), 305–312, 2001.
- [95] B. E. Di Gregorio. Uncovering the secret of the rocks with LIBS. *Spectroscopy*, **18**(3), 30–31, 2003.
- [96] R. S. Harmon, F. C. De Lucia, A. W. Miziolek, K. L. McNesby, R. A. Walters und P. D. French. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) - an emerging field-portable sensor technology for real-time, in-situ geochemical and environmental analysis. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis*, **5**, 21–28, 2005.
- [97] F. Hilbk-Kortenbruck, R. Noll, P. Wintjens, H. Falk und C. Becker. Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **56**(6), 933–945, 2001.
- [98] A. I. Whitehouse, J. Young, I. M. Botheroyd, S. Lawson, C. P. Evans und J. Wright. Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **56**(6), 821–830, 2001.
- [99] F. C. De Lucia, R. S. Harmon, K. L. McNesby, R. J. Winkel und A. W. Miziolek. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of energetic materials. *Applied Optics*, **42**(30), 6148–6152, 2003.

- [100] C. Lopez-Moreno, S. Palanco, J. J. Laserna, F. DeLucia, A. W. Miziolek, J. Rose, R. A. Walters und A. I. Whitehouse. Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residues on solid surfaces. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **21**(1), 55–60, 2006.
- [101] C. R. Dockery und S. R. Goode. Laser-induced breakdown spectroscopy for the detection of gunshot residues on the hands of a shooter. *Applied Optics*, **42**(30), 6153–6158, 2003.
- [102] H. Hakkanen, J. Houni, S. Kaski und J. E. I. Korppi-Tommola. Analysis of paper by laser-induced plasma spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **56**(6), 737–742, 2001.
- [103] F. C. DeLucia, A. C. Samuels, R. S. Harmon, R. A. Walters, K. L. McNesby, A. LaPointe, R. J. Winkel und A. W. Miziolek. Laser-induced breakdown spectroscopy (libs): A promising versatile chemical sensor technology for hazardous material detection. *IEEE Sensors Journal*, **5**(4), 681–689, 2005.
- [104] J. D. Hybl, S. M. Tysk, S. R. Berry und M. P. Jordan. Laser-induced fluorescence-cued, laser-induced breakdown spectroscopy biological-agent detection. *Applied Optics*, **45**(34), 8806–8814, 2006.
- [105] C. Respini-Irwin. Knowing is half the battle - LIBS helps to detect explosives, chemical agents, and bioweapons. *Spectroscopy*, **18**(4), 50–50, 2003.
- [106] L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi und E. B. Vadas. Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **57**(7), 1131–1140, 2002.
- [107] D. Menut, P. Fichet, J. L. Lacour, A. Rivoallan und P. Mauchien. Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples. *Applied Optics*, **42**(30), 6063–6071, 2003.
- [108] J. C. Carter, S. M. Angel, M. Lawrence-Snyder, J. Scaffidi, R. E. Whipple und J. G. Reynolds. Standoff detection of high explosive materials at 50 meters in ambient light conditions using a small Raman instrument. *Applied Spectroscopy*, **59**(6), 769–775, 2005.
- [109] C. Lopez-Moreno, S. Palanco und J. J. Laserna. Stand-off analysis of moving targets using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **22**(1), 84–87, 2007.

- [110] K. Stelmaszczyk, P. Rohwetter, G. Mejean, J. Yu, E. Salmon, J. Kasparian, R. Ackermann, J. P. Wolf und L. Woste. Long-distance remote laser-induced breakdown spectroscopy using filamentation in air. *Applied Physics Letters*, **85**(18), 3977–3979, 2004.
- [111] B. Salle, J. L. Lacour, E. Vors, P. Fichet, S. Maurice, D. A. Cremers und R. C. Wiens. Laser-induced breakdown spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **59**(9), 1413–1422, 2004.
- [112] NASA. Homepage: <http://marsrovers.jpl.nasa.gov/home/index.html>.
- [113] A.A. Hauer, H.A. Baldis, L.J. Raziemski und D.A. Cremers. *Laser-induced Plasmas and Applications*, Kapitel Introduction to plasma diagnostics. Marcel Decker, 1989.
- [114] W. Lochte-Holtgreven. *Plasma Diagnostics*. John Wiley and Sons, Inc., 1968.
- [115] R. Gronlund, M. Lundqvist und S. Svanberg. Remote imaging laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence spectroscopy using nanosecond pulses from a mobile lidar system. *Applied Spectroscopy*, **60**(8), 853–859, 2006.
- [116] C. Bauer, P. Geiser, J. Burgmeier, G. Holl und W. Schade. Pulsed laser surface fragmentation and mid-infrared laser spectroscopy for remote detection of explosives. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **85**(2-3), 251–256, 2006.
- [117] J. Uhlenbusch. *Bergmann-Schaefer 5, Lehrbuch der Experimentalphysik, Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten*, Kapitel 2 Niedertemperaturplasmen. Walter de Gruyter, 2. Auflage , 2006.
- [118] D. Meschede. *Gerthsen Physik*. Springer, 23. Auflage , 2006.
- [119] Homepage: <http://www.iter.org>.
- [120] S. Graeser. Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIPS) zur Klassifizierung von Explosivstoffen und Minen. Diplomarbeit, TU Clausthal, 2003.
- [121] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2001.
- [122] H.R. Griem. *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1997.
- [123] A. Wachter und H. Hoerber. *Repetitorium Theoretische Physik*. Springer Verlag, 1998.

- [124] National Institut of Standards and Technology. NIST Atomic Database. Homepage: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>.
- [125] D.A. Cremers und Radziemski. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Wiley, 2006.
- [126] K. L. Eland, D. N. Stratis, T. S. Lai, M. A. Berg, S. R. Goode und S. M. Angel. Some comparisons of LIBS measurements using nanosecond and picosecond laser pulses. *Applied Spectroscopy*, **55**(3), 279–285, 2001.
- [127] V. Detalle, M. Sabsabi, L. St-Onge, A. Hamel und R. Heon. Influence of Er:YAG and Nd:YAG wavelengths on laser-induced breakdown spectroscopy measurements under air or helium atmosphere. *Applied Optics*, **42**(30), 5971–5977, 2003.
- [128] L. St-Onge, V. Detalle und M. Sabsabi. Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **57**(1), 121–135, 2002.
- [129] G. Schlaghecken. *Der Materialtransfer bei der Abscheidung von Keramik mit gepulster Laserstrahlung*. Dissertation, Lehrstuhl für Lasertechnik, RWTH Aachen, 1999.
- [130] G. Colonna, A. Casavola und M. Capitelli. Modelling of LIBS plasma expansion. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **56**(6), 567–586, 2001.
- [131] J. Uebing, J. Brust, W. Sdorra, F. Leis und K. Niemax. Reheating of a laser-produced plasma by a second laserpulse. *Appl. Spectrosc.*, **45**, 1419–1423, 1991.
- [132] R. Sattmann, V. Sturm und R. Noll. Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd:YAG laser pulses. *J. Phys. D.:Appl. Phys.*, **28**, 2181–2187, 1995.
- [133] A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, F. Colao, R. Fantoni und V. Lazic. Double-pulse LIBS in bulk water and on submerged bronze samples. *Applied Surface Science*, **247**(1-4), 157–162, 2005.
- [134] H. Haken und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer Lehrbuch, 3. Auflage, 1998.
- [135] D.A. Cremers, L.J. Radziemski und T. Loree. Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark. *Appl. Spectrosc.*, **38**, 721–726, 1984.

- [136] L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman, S. T. Massie, D. P. Edwards, J. M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, A. McCann, R.R. Gamache, R.B. Wattson, K. Yoshino, K.V. Chance, K.W. Jucks, L.R. Brown, V. Nemtchinov und P. Varanasi. The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **1996 edition**, 665–710, 1998.
- [137] W. Demtroeder. *Laserspektroskopie*. Springer, 4. Auflage , 2006.
- [138] C. Banwell und E. McCash. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. The McGraw-Hill Company, 4. Auflage , 1994.
- [139] L. Bergmann und C. Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 3*. Walter de Gruyter, 6. Auflage , 1974.
- [140] A.H. Messiah. *Quantum Mechanics*. North-Holland Publishing Company, 1961.
- [141] B. Salle, D. A. Cremers, S. Maurice und R. C. Wiens. Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **60**(4), 479–490, 2005.
- [142] I. I. Sobelmann, L. A. Vainstein und E. A. Yukov. *Excitation of Atoms and Broadening of Spectral Lines*. Springer, 2. Auflage , 1998.
- [143] G. Traving. *Über die Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien*. Braun, 1960.
- [144] D. Body und B. L. Chadwick. Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **56**(6), 725–736, 2001.
- [145] D. Body und B. L. Chadwick. Simultaneous elemental analysis system using laser induced breakdown spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, **72**(3), 1625–1629, 2001.
- [146] C. Bauer. priv. Mitteilungen, 2006.
- [147] C. A. Munson, F. C. De Lucia, T. Piehler, K. L. McNesby und A. W. Miziolek. Investigation of statistics strategies for improving the discriminating power of laser-induced breakdown spectroscopy for chemical and biological warfare agent simulants. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **60**(7-8), 1217–1224, 2005.

- [148] M. Z. Martin, N. Labbe, T. G. Rials und S. D. Wullschleger. Analysis of preservative-treated wood by multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy spectra. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **60**(7-8), 1179–1185, 2005.
- [149] W. Schade, M. Reuter, C. Bohling, K. Hohmann und D. Nodop. Abschlussbericht: Intelligente Laser-Minensuchnadel. Technical report, TU Clausthal, Institut für Physik und Physikalische Technologien, 2005.
- [150] D. Scheel. priv. Mitteilungen, 2006.
- [151] C. Bohling, D. Scheel, K. Hohmann, W. Schade, M. Reuter und G. Holl. Fiber-optic laser sensor for mine detection and verification. *Applied Optics*, **45**(16), 3817–3825, 2006.
- [152] M. Reuter und S. Dierkes. Neural Network. *Biomedical Soft-Computing and Human Sciences*, **5**, 61, 2000.
- [153] J. B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni, L. Sarger, S. Tellier, M. Potin-Gautier und I. Le Hecho. Qualitative and quantitative investigation of chromium-polluted soils by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neural networks analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **385**(2), 256–262, 2006.
- [154] C. E. Mortimer. *Chemie*. Georg Thieme Verlag, 6. Auflage , 1996.
- [155] W.T. Chan und R.E. Russo. Study of laser-material interactions using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Spectrochim. Acta Part. B*, **46**(11), 1471–1486, 1991.
- [156] P. Yaroshchyk, D. Body und RJS Morrison. A semi-quantitativ standart-less analysis method for laser-induced breakdown spectroscopy. *Apecreochimica Acta, Part B*, **61**(2), 200–209, 2006.
- [157] K. Song, Y. I. Lee und J. Sneddon. Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy Reviews*, **37**(1), 89–117, 2002.
- [158] J. E. Carranza, E. Gibb, B. W. Smith, D. W. Hahn und J. D. Winefordner. Comparison of nonintensified and intensified CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*, **42**(30), 6016–6021, 2003.
- [159] Coherent, Inc. Laser Group. *Operator´s Manual, The Coherent Infinity-XPO Laser*.

- [160] Avantes GmbH. Homepage: <http://www.avantes.com>.
- [161] S. Morel, P. Adam und J. Amouroux. Analysis of polluted surfaces by time resolved laser induced breakdown spectroscopy. *High Temperature Material Processes*, **4**(4), 525–536, 2000.
- [162] W. Schade, C. Bohling, K. Hohmann und D. Scheel. Laser-induced plasma spectroscopy for mine detection and verification. *Laser and Particle Beams*, **24**(2), 241–247, 2006.
- [163] C. Bohling, K. Hohmann, D. Scheel, C. Bauer, W. Schippers, J. Burgmeier, U. Willer und W. Schade. All-fiber coupled LIBS sensor for hazardous material analysis. *Spectrochimica Acta, Part B*, **submitted**, 2007.
- [164] W. Schade, C. Bohling, K. Hohman, C. Bauer, R. Orghici, S. Waldvogel und D. Scheel. Photonic sensors for security applications. *Photonic international*, 2007.
- [165] G. Holl. priv. Mitteilungen, 2007.
- [166] J. D. Hybl, G. A. Lithgow und S. G. Buckley. Laser-induced breakdown spectroscopy detection and classification of biological aerosols. *Applied Spectroscopy*, **57**(10), 1207–1215, 2003.
- [167] M. Z. Martin, S. D. Wullschleger, C. T. Garten, A. V. Palumbo und J. G. Smith. Elemental analysis of environmental and biological samples using laser-induced breakdown spectroscopy and pulsed Raman spectroscopy. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **25**(5), 687–694, 2004.
- [168] A. C. Samuels, F. C. DeLucia, K. L. McNesby und A. W. Miziolek. Laser-induced breakdown spectroscopy of bacterial spores, molds, pollens, and protein: initial studies of discrimination potential. *Applied Optics*, **42**(30), 6205–6209, 2003.
- [169] N. Leone, G. D'Arthur, P. Adam und J. Amouroux. Detection of bacterial deposits and bioaerosols by Time-Resolved Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (TRELIBS). *High Temperature Material Processes*, **8**(1), 1–22, 2004.
- [170] S. Morel, N. Leone, P. Adam und J. Amouroux. Detection of bacteria by time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*, **42**(30), 6184–6191, 2003.

- [171] M. Baudelet, L. Guyon, J. Yu, J. P. Wolf, T. Amodeo, E. Frejafon und P. Laloi. Spectral signature of native CN bonds for bacterium detection and identification using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **88**(6), 2006.
- [172] P. Hering, J. P. Lay und S. Stry. *Laser in Environmental and Life Sciences. Modern Analytical Methods*. Springer, 2003.
- [173] U. Willer. priv. Mitteilungen, 2007.
- [174] UNO. Ottawa Konvention, 1996. <http://www.landmine.de>.
- [175] K. Trimble, S. Adams und M. Adams. Anti-personnel mine injuries. *Current Orthopaedics*, **20**(5), 354–360, 2006.
- [176] V. Bohle. *Mein Leben als Minenräumerin*. Fischer Verlag, 2004.
- [177] C. Fischer, A. Herschlein, M. Younis und W. Wiesbeck. Detection of anti-personnel mines by using the factorization method on multistatic ground-penetrating radar measurements. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, **45**(1), 85–92, 2007.
- [178] M. Acheroy. Mine action: status of sensor technology for close-in and remote detection of anti-personnel mines. *Near Surface Geophysics*, **5**(1), 43–55, 2007.
- [179] Hauptfeldwebel Dickmann. priv. Mitteilungen, 2006. Heeres Pionierschule.
- [180] R. S. Harmon, F. C. DeLucia, A. LaPointe, R. J. Winkel und A. W. Miziolek. LIBS for landmine detection and discrimination. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **385**(6), 1140–1148, 2006.
- [181] W. Schade, C. Bauer, C. Bohling, K. Hohmann, D. Nodop, W. Schippers, J. Burgmeier und N. Ainoussi. Abschlussbericht: Intelligente Laser-Minensuchnadel. Technical report, TU Clausthal, Institut für Physik und Physikalische Technologien, 2006.
- [182] Meltron I.S.S. GmbH. Homepage: www.meltron.com.
- [183] Thorlabs Inc. Thorlabs Inc. European Catalog, 2006.
- [184] B. Wittenberg. priv. Mitteilungen, 2006.
- [185] Schott AG. *KG3-Datasheet*, 1990.
- [186] Oberstleutnant Sponfeldner. priv. Mitteilungen, 2006. Heeres Pionierschule.

- [187] P. G. De Santos, E. Garcia, J. Estremera und M. A. Armada. DYLEMA: Using walking robots for landmine detection and location. *International Journal of Systems Science*, **36**(9), 545–558, 2005.

Danksagung

Ich danke allen, die durch ihre tatkräftige Unterstützung das Entstehen dieser Arbeit möglich gemacht haben.

Ganz besonders danke ich Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schade für die Möglichkeit an immer wieder neuen, interessanten Projekten mitzuwirken, sowie für die Betreuung dieser Arbeit.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Detlef Kip für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit.

Die gute Zusammenarbeit mit Konrad Hohmann, Dr. Dirk Scheel und Wolfgang Schippers beim Projekt *LIBS-Minensuchnadel* ermöglichte uns, ausgehend von ersten Laborergebnissen, einen Prototypen für Feldtests bei der Bundeswehr aufzubauen.

Dr. Dirk Scheel entwickelte die Software für die Steuerung der Laser und die Auswerterroutinen. Ihm danke ich ganz besonders, denn ohne seine großen Fachkenntnisse auf den Gebieten der Elektronik und Programmierung wäre die Umsetzung der *Intelligenten Minensuchnadel* nicht möglich gewesen.

Die feinmechanische Werkstatt unter Leitung von Herrn Bernd Wittenberg baute schnell und präzise die feinmechanischen Komponenten. Nur dem grossen persönlichen Einsatz von Herrn Wittenberg ist es zu verdanken, dass die Minensuchnadel rechtzeitig zum Feldversuch fertig geworden ist.

Unsere Sekretärin, Frau Ingrid Nietzel ist jederzeit hilfsbereit. Vielen Dank für die freundliche Hilfe bei allen administrativen Problemen.

Dr. Ulrike Willer ist immer bereit mit ihrem Fachwissen und ihrer offenen Art bei allen anfallenden Problemen zu helfen. Dafür und für die kritische Durchsicht dieser Arbeit danke ich ihr ganz besonders.

Die gute Stimmung im Büro 122S der AG-Schade half über die bei der Forschung naturgemäß periodisch auftretenden Frustphasen hinweg. Dafür möchte ich meinen Mitinsassen Roszalia Orghici, Christoph Bauer und Konrad Hohmann herzlich danken.

Auch allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe und des Instituts danke ich für das freundschaftliche Arbeitsklima und die ständige Bereitschaft, über physikalische Fragestellungen bei einem guten Pott Kaffee lebhaft zu diskutieren.

Ich bedanke mich ganz besonders bei meiner Grundschullehrerin Charlotte Truschinski, die mich bereits früh förderte. Ebenso danke ich meinem Lehrer im Leistungskurs Physik, Uwe Coordes, sowie dem Leiter der Chemie-AG, Dr. Werner Pakroppa, die mein Interesse an wissenschaftlichen Fragestellungen geweckt und gefördert haben.

Ohne die Unterstützung meiner Eltern wäre das Studium der Physik nicht möglich gewesen, ich danke Ihnen und meiner ganzen Familie für ihre Hilfe und den großartigen Zusammenhalt.

Nicht zuletzt danke ich meiner Freundin Geeske Jarecki, die mir in allen Lebenslagen immer hilfreich zur Seite stand und sich als Medizinerin durch das Manuskript gequält hat.