

Laserbohrverfahren zur Detektion verpackter Gefahrstoffe

Inauguraldissertation zur Erlangung des Doktorgrades

- Dr. rer. nat. -

des Fachbereichs 07

Mathematik, Informatik, Physik und Geographie der

Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Dominik Wild

geboren in Lich

Justus-Liebig-Universität Gießen

Juni 2018

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, den 29. Juni 2018

Dominik Wild

Diese Arbeit entstand als kooperative Promotion mit der Justus-Liebig-Universität Gießen am Institut für Detektionstechnologien (IDT) der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg in Rheinbach im Zeitraum Oktober 2011 bis Juni 2018. Teile der vorgestellten Ergebnisse wurden durch Forschungsförderung des Bundes ermöglicht.

Betreuer an der JLU: Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl[†], Prof. Dr. Peter J. Klar
Betreuer an der H-BRS: Prof. Dr. Gerhard Holl

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit sind Untersuchungen zur Detektion von verpackten Gefahrstoffen wie beispielsweise Explosivstoffen. Hierzu wird in einem ersten Schritt die Verpackung mittels Laserbohrens durchdrungen, um anschließend den nun freiliegenden Gefahrstoff nachweisen zu können. Dies geschieht einerseits durch eine lasergestützte Probenahme und anschließende Detektion mit gängigen chemisch-analytischen Verfahren sowie direkt bei der Wechselwirkung zwischen Laser und Gefahrstoff mittels Ramanspektroskopie. Zudem werden schnelle *in situ*-Techniken im Hinblick auf ihre Eignung zur Überwachung des Laserbohrprozesses untersucht. Hier werden kostengünstige und kompakte Sensortechniken (Messung der Prozessgase durch Halbleitersensoren, Messung des Luftschalls mittels Kondensatormikrofon) mit aufwendigeren und komplexeren spektroskopischen Verfahren (Plasma- und Ramanspektroskopie) bewertend verglichen. Anhand ausgewählter Modellsysteme in verkleinertem Maßstab werden die unterschiedlichen Verfahren unter Verwendung gängiger Verpackungs- und Hüllenmaterialien sowie anhand ausgewählter Explosivstoffe charakterisiert. Für das Laserverfahren kommen gepulste Nd:YAG Laser mit unterschiedlichen Emissionswellenlängen zum Einsatz.

Die Ergebnisse zeigen eine grundsätzliche Eignung des Verfahrens zur Probenahme und anschließenden Detektion der Zielstoffe, die ansonsten für Nachweismethoden nur schwer oder gar nicht zugänglich wären. Bezüglich der sensorischen Überwachung der Laserprozesse ergibt sich, dass mittels kompakter Sensorik bereits erste Aussagen zur Materialunterscheidung und Erkennung von Schichtübergängen oder auch des Durchbruchs der Bohrung getroffen werden können. Eine exaktere und auch schnellere sensorische Charakterisierung wird durch spektroskopische Methoden gestattet. So erweist sich der Einsatz der Plasmaspektroskopie als besonders geeignet für die Überwachung des laufenden Bohrfortschritts. Mittels Ramanspektroskopie gelingt eine Identifizierung der Zielstoffe durch den Bohrkanal hindurch unter Verwendung derselben Laserquelle sowohl für den Bohrvorgang als auch für die Anregung des Ramaneffekts.

Laser, Detektion, Gefahrstoffe, Explosivstoffe, Laserbohren, Spektroskopie, LIBS, Raman, Gassensorik

Abstract

Subjects of this work are studies on the detection of concealed hazardous materials like for example explosives. In a first step, the shielding packaging is perforated by means of laser drilling to detect afterwards the now accessible target substance. This is done by a laser based sampling process followed by the detection via established analytical methods and also by the direct interaction between laser and target substance via Raman spectroscopy. In addition, fast and on-site employable methods are examined in terms of their suitability for monitoring the laser drilling process. For this purpose, compact and cost-efficient sensor technologies (measurement of the process gases with semi-conducting gas sensors, measurement of the airborne sound with a capacitor microphone) are compared with more complex and expensive spectroscopic methods (plasma and Raman spectroscopy). With selected test specimens in reduced scale, the different methods are characterised using common packaging and explosive materials. For the laser drilling process, pulsed Nd:YAG lasers with different emission wavelengths come into operation.

Results show the general suitability of the proposed method for the sampling process and detection of target substances, which are not at all or hardly accessible by other detection methods. Relating to the monitoring of the laser processes it can be shown that by using only compact sensors, first information about the drilled materials and material change and the breakthrough of the drilling process can be achieved. A more precise and faster characterisation can be reached using spectroscopic methods. Plasma spectroscopy is shown to be an appropriate method for monitoring the drilling progress. With the help of Raman spectroscopy, the identification of target substances through the bore hole is succeeded using the same laser source for the drilling process as well as for the stimulation of the Raman effect.

laser, detection, hazardous substances, explosives, laser drilling, spectroscopy, LIBS, Raman, gas sensing

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung der Arbeit	3
2	Stand der Technik und theoretische Grundlagen	5
2.1	Laser	5
2.1.1	Grundlagen	6
2.1.2	Lasermaterialbearbeitung	11
2.2	Laserbasierte Spektroskopie- und Detektionsverfahren	17
2.2.1	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS)	17
2.2.2	Ramanspektroskopie	20
2.3	Halbleitersensoren	23
3	Experimentelles	32
3.1	Verwendete Lasersysteme	32
3.1.1	Nd:YAG-Laser bei 1064 nm (System 1)	32
3.1.2	Frequenzkonvertierter Nd:YAG-Laser (System 2)	34
3.2	Versuchsaufbauten	36
3.2.1	Akustische und optische Bohrüberwachung	36
3.2.2	Bohrüberwachung mittels Halbleitersensoren	39
3.2.3	Versuchsaufbau zur LIBS-Detektion	40
3.2.4	Versuchsaufbau zur Ramanspektroskopie	41
3.2.5	Laserunterstützte Probenahme auf Filtern	42
3.3	Materialien und Chemikalien	44
3.3.1	Untersuchte Substanzen	44
3.3.2	Präparation der Proben für den Laserbeschuss	47

4	Ergebnisse	48
4.1	Spektroskopische Methoden zur Überwachung des Bohrvorgangs und zur Substanzdetektion	48
4.1.1	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS)	48
4.1.2	Ramanspektroskopie	59
4.2	Sensorische Methoden	69
4.2.1	Akustische und optische Sensorik	69
4.2.2	Halbleitersensoren	73
4.3	Versuche zur Probenahme	75
5	Diskussion	77
5.1	Spektroskopische Methoden	77
5.1.1	LIBS-Detektion	77
5.1.2	Ramanspektroskopie	79
5.2	Verfahren mit physikalischen und chemischen Sensoren	83
5.2.1	Akustische und optische Sensorik	83
5.2.2	Untersuchungen mit Halbleitersensoren	85
5.3	Probenahme	87
5.4	Konzept eines kombinierten Bohr- und Probenahmekopfes	88
5.5	Fazit	90

Abbildungsverzeichnis

1.1	Übersicht der untersuchten sensorischen und spektroskopische Methoden	4
2.1	Schematischer Grundaufbau eines Lasers	6
2.2	Wechselwirkung zwischen einem Zwei-Niveau-System und einem Photon	7
2.3	Vier-Niveau-Schema der Nd ³⁺ -Ionen im Nd-dotierten YAG-Laser	8
2.4	Schema der Phasenanteile im Wechselwirkungsvolumen	14
2.5	Einfluss der Laserintensität auf die stattfindenden Prozesse bei der Laser-Material-Wechselwirkung	15
2.6	Schematische Darstellung eines typischen Aufbaus für LIBS-Messungen	17
2.7	Schematische Darstellung eines Aufbaus für ramanspektroskopische Messungen.	21
2.8	Verbiegung der Bänder	26
2.9	Schematische Darstellung einer polykristallinen Schicht	28
2.10	Lennard-Jones-Modell der Physisorption und Chemisorption	29
2.11	Wolkenstein-Modell der Chemisorption	31
3.1	Aufbau des Nd:YAG-Lasers (System 1).	33
3.2	Intensitätsverteilung des Nd:YAG-Lasers (System 1)	34
3.3	Aufbau des Nd:YAG-Lasers (System 2).	35
3.4	Skizze des Experimentalaufbaus mit Strahlführung und Anordnung der Sensoren.	36
3.5	Audiosignal dreier Laserbursts beim Bohren in Aluminium mit dargestelltem Hann-Fenster	37
3.6	Akustisches Spektrum einer Bohrung in Aluminium	38

3.7	Versuchsaufbau zur Überwachung des Bohrvorgangs mittels Halbleitergassenoren	39
3.8	Schematische Darstellung des LIBS-Messaufbaus.	40
3.9	Foto des LIBS-Aufbaus (ohne Spektrometer).	40
3.10	Foto des Aufbaus für Ramanmessungen.	41
3.11	Fotografie eines mit SEMTEX 1A befüllten Testkörpers sowie eines Filters zur Probenahme	43
3.12	Schematische Skizze des Versuchsaufbaus zur Probenahme . . .	43
3.13	Strukturformel von RDX	44
3.14	Strukturformel von TATP	45
3.15	Strukturformel von PETN	45
3.16	Foto der verwendeten Probenkörper	47
4.1	Aufgezeichnete LIBS-Spektren unterschiedlicher Metallhüllen . .	49
4.2	Aufgezeichnete LIBS-Spektren unterschiedlicher Polymerhüllen .	50
4.3	Peakfläche der Emissionslinie von Wasserstoff verschiedener Polymere in Abhängigkeit von der jeweiligen theoretischen Wasserstoffkonzentration des Monomers	51
4.4	Veranschaulichung der Integration über die Wasserstoffbande einer LIBS-Messung von Polystyrol	52
4.5	Verhältnis der Peakflächen der C2-Bande zur H-Bande verschiedener Polymere in Abhängigkeit des theoretischen Verhältnisses von Kohlenstoff zu Wasserstoff im jeweiligen Monomer	53
4.6	Aufgezeichnete LIBS-Spektren beim Bohren in einer Polystyrol-Aluminium Kombinationsprobe.	54
4.7	Normierte LIBS-Intensitäten im Bohrverlauf bei einer Polystyrol-Aluminium Kombinationsprobe.	55
4.8	Normierte LIBS-Intensitäten im Bohrverlauf bei der Bearbeitung einer in Aluminium verpackten TNT-Probe.	56
4.9	LIBS-Spektrum von Kupfer hinter einer 4 mm dicken Polystyrolprobe	57
4.10	LIBS-Spektren unterschiedlicher Explosivstoffe	58
4.11	Aufgezeichnete Ramanspektren der freiliegenden Explosivstoffe .	59
4.12	Veranschaulichung der Basislinienkorrektur bei Semtex	60

4.13	Aufgezeichnete Ramanspektren der in Alufolie verpackten Explosivstoffe	61
4.14	Aufgezeichnete Ramanspektren von Alufolie, in Alufolie verpacktem TATP und freiliegendem TATP im Vergleich	62
4.15	Aufgezeichnete Ramanspektren von Alufolie, in Alufolie verpacktem Semtex und freiliegendem Semtex im Vergleich	63
4.16	Aufgezeichnete Ramanspektren der in Polystyrol verpackten Explosivstoffe	64
4.17	Ramanspektren von in Polystyrol verpacktem TATP, freiliegendem TATP und der reinen PS-Hülle im Vergleich	65
4.18	Aufgezeichnete Ramanspektren der in 0,3 mm dickem Kupfer verpackten Explosivstoffe	67
4.19	Ramanspektren von in Kupfer verpacktem TATP, freiliegendem TATP und der reinen Kupferhülle im Vergleich	68
4.20	Mikroskopie-Aufnahme der Bohrlöcher in Kupfer- und Polystyrolproben	68
4.21	Spektrogramm der Bohrung in einem 0,3 mm dicken Aluminiumplättchen	69
4.22	Bohrung in einer Materialkombinationsprobe, bestehend aus Polystyrol (0,6 mm) und Aluminium (0,3 mm)	70
4.23	Verlauf der Frequenz mit stärkster Amplitude beim Bohren in einer Polystyrol/Aluminium-Probe	71
4.24	Zusammengeführte Darstellung der akustischen und optischen Auswertung für eine Bohrung in Aluminium (0,3 mm)	72
4.25	Signale der Gassensoren beim Bohren in Kupfer	73
4.26	Hauptkomponentenanalyse zur Unterscheidung unterschiedlicher Materialien	74
4.27	Nachgewiesene Mengen PETN und HMX aus Versuchen zur Probenahme hinter Kupferverpackung	75
4.28	Vergleich der nachgewiesenen Mengen PETN aus Versuchen zur Probenahme mit 532 nm und 355 nm mit und ohne Hüllmaterial (Kupfer).	76
5.1	Modell zur fluoreszenzfreien Ramanspektroskopie durch den Bohrkanaal.	80

5.2	Vergleich der konfokalen Messmethoden	81
5.3	Konzept eines kombinierten Bohr- und Probenahmekopfes . . .	88

Tabellenverzeichnis

2.1	Einflussparameter auf den Bearbeitungsprozess	11
3.1	Wichtige Parameter des Nd:YAG-Lasers (System 1)	33
3.2	Wichtige Parameter des Nd:YAG-Lasers (System 2)	35
3.3	Verwendete kommerzielle Halbleitersensoren	39

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Die Detektion von Gefahrstoffen im Allgemeinen und Explosivstoffen im Speziellen stellt ein bedeutendes Feld der Sicherheitsforschung dar. Eine besondere Herausforderung besteht im Nachweis von verpackten Substanzen, die nicht frei zugänglich für Detektionstechniken sind. Unkonventionelle Spreng- oder Brandvorrichtungen (USBV) werden zudem häufig getarnt und in Alltagsgegenständen (z.B. Koffer, Tragetaschen) verborgen. Beim Fund besteht das Problem, dass mit den derzeit verfügbaren Verfahren keine ausreichend schnelle und eindeutige Ermittlung des Inhalts und der damit verbundenen Gefährdung vorgenommen werden kann. Bekannte Technologien können bei verdächtigen Gegenständen ausschließlich eine bildliche Darstellung des Inhalts liefern. Die Kenntnis der tatsächlich enthaltenen Substanzen ist aber für das Treffen der richtigen Einsatzentscheidung von großer Bedeutung. Verschiedene chemische Detektionsverfahren oder Sprengstoffspürhunde sind in der Lage, auf der Objektoberfläche Spuren von Explosiv- und Gefahrstoffen nachzuweisen. Jedoch muss die Spur nicht zwingend mit dem tatsächlichen Objektinhalt übereinstimmen. Zudem stoßen viele dem heutigen Stand der Technik entsprechende Detektionsverfahren an ihre Grenzen, wenn der Zielstoff durch eine Verpackung abgeschirmt wird.

Einen möglichen Lösungsansatz bietet das am Institut für Detektionstechnologien (IDT) erforschte Konzept eines kombinierten Laserbohr- und Detektionsverfahrens. Durch den Einsatz von gepulsten Laserstrahlquellen lassen sich gezielt Mikrobohrungen in Verpackungen vornehmen, um Inhaltsstoffe aus dem verdächtigen Objekt auszutragen und zu sammeln oder direkt beim Bohrvorgang spektroskopisch zu untersuchen. Nach der laserunterstützten Probenahme sollen die gesammelten Substanzen mit gängigen und verfügbaren Technologien analysiert werden. Bei einem bestehenden Verdacht wird so eine schnelle und exakte Gefährdungseinschätzung ermöglicht. Auch lassen sich im Vorfeld einer möglichen Entschärfung der USBV Proben von enthaltenen Substanzen sicherstellen, um anschließend eine forensische Untersuchung durchführen zu können. Der spätere Einsatz des Systems ist auf einer ferngelenkten Roboterplattform vorgesehen, wie sie von Entschärfungsdiensten der Polizei eingesetzt wird.

Für das beschriebene Verfahren ist es wichtig, die gesamten Laserprozesse bei Bohrvorgang, Probenahme sowie Detektion genau zu überwachen und zu kontrollieren. Es werden Methoden für die Durchführung einer *intelligenten Laserdurchdringung* mittels sensorischer Techniken benötigt. Der Laser soll im betrachteten Szenarium nicht nur als „Werkzeug“ zur Materialbearbeitung verstanden werden, sondern zusätzlich als Anregungsquelle für unterschiedliche Detektionstechniken fungieren. So sollen zeitaufgelöste Informationen über Ort sowie Art und Weise der Materialwechselwirkung generiert werden. An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Ziel der hier vorgestellten Arbeit ist es, Methoden und Verfahren zur sensorischen Überwachung von Laserbohrprozessen in Modellen von USBVen zu untersuchen. Dabei soll die Leistungsfähigkeit verschiedener Sensorprinzipien hinsichtlich ihrer Eignung im betrachteten Szenarium überprüft werden, um einen optimalen Einsatz in der Explosivstoffdetektion zu erreichen. Hierdurch soll eine kontrollierte und definierte Probenahme und Detektion von verpackten Gefahrstoffen ermöglicht und unterstützt werden. Sämtliche Studien finden an Nachbildungen von USBVen in kleinem Maßstab statt, die mit realem Gefahr- bzw. Explosivstoff befüllt sind. Ziel der Untersuchungen ist es, bereits während des Bohrvorgangs eine Vielzahl unterschiedlicher Informationen über den Bohrfortschritt sowie die Probenzusammensetzung zu gewinnen.

Ein weiteres Ziel ist die Detektion der Inhaltsstoffe über spektroskopische Verfahren nach Durchdringung der äußeren Hülle. Zudem werden exemplarische Ergebnisse zur im Anschluss an den Bohrvorgang stattfindenden laserunterstützten Probenahme gezeigt. Die Ergebnisse dieser Dissertation bilden zudem Vorarbeiten für das Forschungsvorhaben LAGEF¹, das sich unter anderem mit der Laserbearbeitung von empfindlichen Primärexplosivstoffen befasst [WPTH16, WPTH17].

Abbildung 1.1 gibt einen Überblick über die zur Erreichung der Zielsetzung ausgewählten experimentellen Methoden. Aufwendigere spektroskopische Verfahren werden kompakten und kostengünstigen Sensoren vergleichend gegenübergestellt und im Hinblick auf ihre Eignung für die betrachtete Anwendung diskutiert.

¹Lasertechniken zur Beurteilung von Gefahrenlagen mit Objekten mit chemischen und explosiven Gefahrstoffen, BMBF-Verbundprojekt FKZ 13N13286

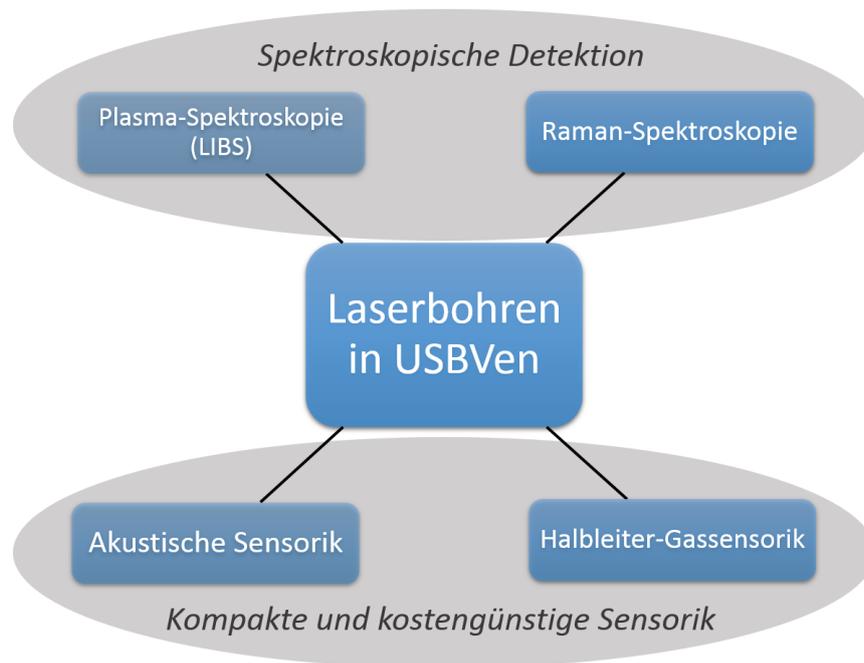


Abbildung 1.1: Schematische Übersicht der untersuchten sensorischen und spektroskopischen Methoden der Thesis

Kapitel 2

Stand der Technik und theoretische Grundlagen

Das folgende Kapitel widmet sich den theoretischen Grundlagen, die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit von Bedeutung sind. Es liefert einen Überblick über die physikalischen Grundlagen von Lasern, deren Anwendung in der Materialbearbeitung, laserspektroskopische Methoden, Sensortechnik sowie weitere Detektions- und Analysetechniken.

2.1 Laser

Von der theoretischen Beschreibung des Prinzips der stimulierten Emission 1916 durch Albert Einstein [Ein16], dessen experimentellen Nachweis 1928 durch Rudolf Ladenburg [Ber04] über die erste technische Realisierung des MASERS 1960 durch Theodore Maiman [Ren17] bis hin zu heutigen ultrakurzgepulsten Systemen zur atomaren Strukturaufklärung [NSD15], ist der Laser¹ heute zu einem der bedeutendsten Werkzeuge in Wissenschaft, Forschung und Industrie gereift [Rad10].

Auf den folgenden Seiten werden grundlegende physikalische Prinzipien und Eigenschaften des Lasers sowie die Anwendung von Laserstrahlung in der Materialbearbeitung vorgestellt.

¹„Light amplification by stimulated emission of radiation“ - Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung

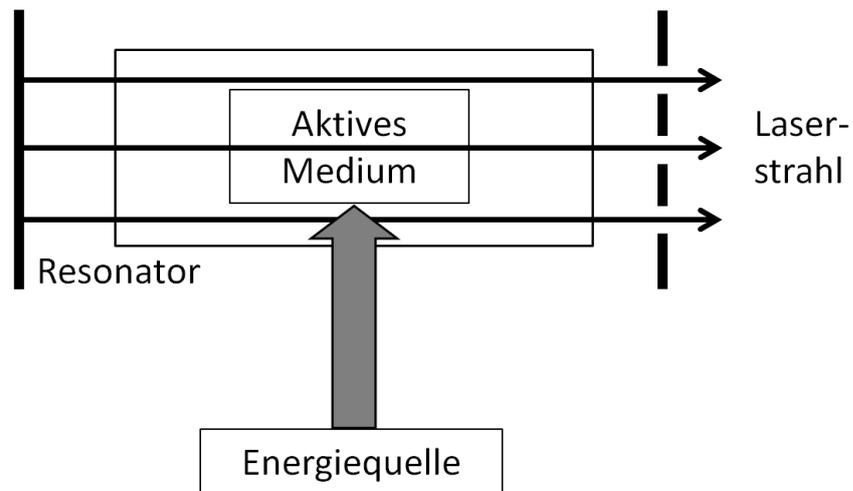


Abbildung 2.1: Schematischer Grundaufbau eines Lasers (Abbildung nach [Kul15, S.19]).

2.1.1 Grundlagen

Laser werden zur Erzeugung von gerichteter, kohärenter und monochromatischer elektromagnetischer Strahlung eingesetzt. Dabei wird das Prinzip der Lichtverstärkung durch stimulierte Emission angewandt, während konventionelle Lichtquellen auf der spontanen Emission von Licht beruhen [Bäu12].

Der Grundaufbau eines Lasers umfasst, wie in Abbildung 2.1 erkennbar ist, eine Energiequelle, das aktive Medium sowie den Resonator mit einer Vorrichtung zur Strahlauskopplung. Durch die äußere Energiequelle (auch Pumpe, beispielsweise eine Blitzlampe oder einen Diodenlaser) werden die Atome des aktiven Mediums angeregt und ihre stimulierte Emission nach mehrfachen Resonatordurchläufen verstärkt ausgekoppelt. [Kul15, S. 19]

Das Prinzip der stimulierten Emission ist in Abb. 2.2 in Abgrenzung zur Absorption und spontanen Emission dargestellt.

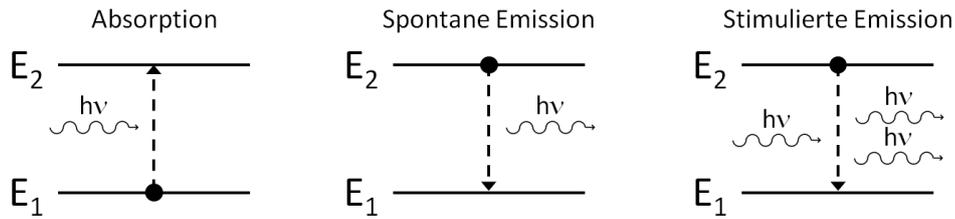


Abbildung 2.2: Wechselwirkung zwischen einem Zwei-Niveau-System und einem Photon (Abbildung nach [EZZ12]).

- Bei der **Absorption** erfolgt ein Übergang von Niveau 1 auf Niveau 2 durch ein eintreffendes Photon der Energie $h\nu = E_2 - E_1$.
- Die **spontane Emission** erfolgt zufällig und es wird ein Photon der Energie $h\nu$ emittiert, indem das angeregte System von Niveau 2 auf Niveau 1 zurückkehrt. Die Zufälligkeit der Emission hat inkohärente Strahlung zur Folge.
- Bei der **stimulierten Emission** hingegen erzeugt das eintreffende Photon einen resonanten Übergang vom angeregten Niveau 2 auf Niveau 1, so dass ein weiteres Photon der Energie $h\nu$ emittiert wird. Aufgrund ihrer Eigenschaft als Bosonen können sich beide Photonen im selben quantenmechanischen Zustand befinden. Bei der stimulierten Emission sind beide emittierte Photonen in ihren Eigenschaften identisch [EZZ12].

Das Laserprinzip wird im Folgenden exemplarisch für den stärksten Übergang eines Nd:YAG-Lasers dargestellt, einem Laser, wie er auch für die Experimente in dieser Thesis eingesetzt wurde (Abb. 2.3). Es liegt ein Vier-Niveau-System vor, bei dem im ersten Schritt eine Anregung der Elektronen aus dem Grundzustand $^4I_{9/2}$ in Pumpbänder erfolgt [Rad10]. Hierdurch kommt es zur Besetzungsinversion, sodass die höheren Energieniveaus entgegen der beim thermischen Gleichgewicht vorliegenden Boltzmannverteilung stärker besetzt sind. Da grundsätzlich diskrete Energiezustände vorliegen, erfordert der Übergang in ein höheres Energieniveau eine spezifische Energie (Frequenzbedingung).

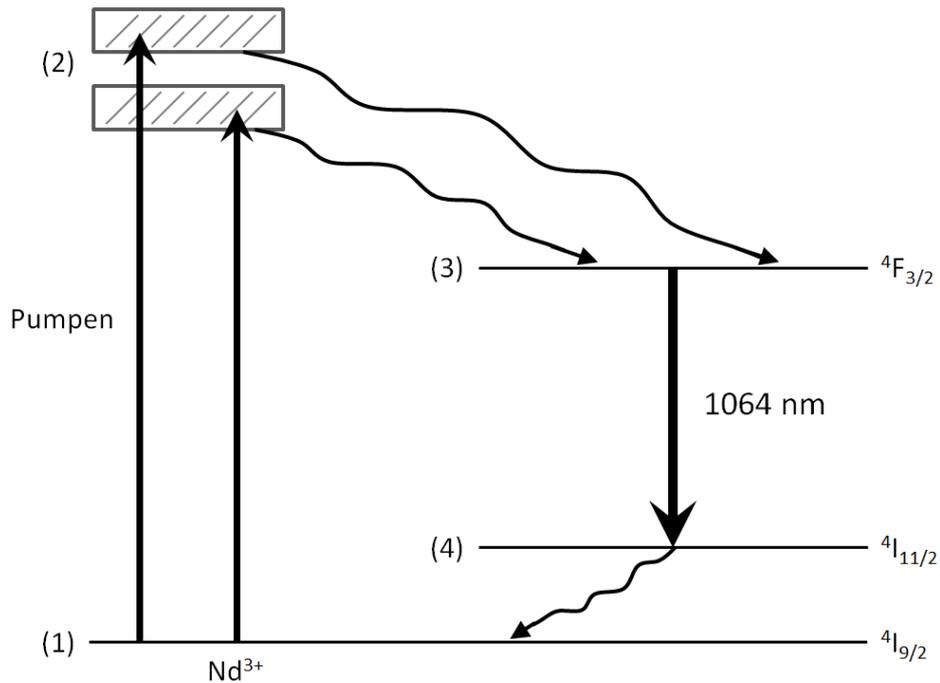


Abbildung 2.3: Vier-Niveau-Schema der Nd³⁺-Ionen im Nd-dotierten YAG-Laser mit Grundzustand (1). Durch optisches Pumpen wird der Zustand (2) besetzt. Der Laserübergang bei 1,06 μm erfolgt von Zustand (3) nach (4) nach einem strahlungslosen Übergang von (2) nach (3). Abbildung nach [Rad10].

Nach einem strahlungslosen Übergang in das obere Laserniveau $^4F_{3/2}$ befindet sich das System in einem angeregten, metastabilen Zustand, dessen Lebensdauer ausreichend groß sein muss. Beim Übergang vom oberen in das untere Laserniveau $^4I_{11/2}$ wird die gewünschte Strahlung von 1,06 μm emittiert. Die deutlich kürzere Lebensdauer des Niveaus $^4I_{11/2}$ von ca. 10^{-7} s stellt sicher, dass der anschließende Übergang zum Grundniveau $^4I_{9/2}$ ausreichend schnell von statten geht. Dies ist wichtig, um eine Besetzungsinversion und damit die Bedingung für Laseraktivität auch bei relativ niedrigen Pumpleistungen aufrecht erhalten zu können. Im Gegensatz zur spontanen Emission entsteht bei der stimulierten Emission kohärente, also phasen- und frequenzgleiche Strahlung [Bäu12]. Dabei kommt es außerdem zu einer Strahlungsverstärkung durch Photonenduplikation innerhalb mehrerer Kettenreaktionen [EE15].

Beim Durchlaufen des Resonators findet eine weitere Verstärkung der Strahlung sowie das Erreichen einer hohen Monochromasie statt. Dem Resonator kommt hierbei zusätzlich zur strahlungsverstärkenden Wirkung noch die Aufgabe zu, die Anzahl der oszillierenden Moden mit höherer transversaler Ordnung zu begrenzen. Dies resultiert in der gewünscht hohen Kohärenz und Strahlqualität [Gra09]. Innerhalb des Resonators bilden sich stehende elektromagnetische Wellen, die durch die Verteilung der Feldstärke - sogenannte Moden - charakterisiert werden. Transversale Moden (TEM), also senkrecht zur Richtung der Lichtausbreitung, werden durch Beugung am Resonatorausgang beeinflusst. Bei der sogenannten Grund- oder Gauß-Mode (TEM_{00}), der für die Anwendung bevorzugten Mode, wird die Intensität des Strahlquerschnitts durch eine Gauß-Funktion beschrieben [EE15].

Für die Erzeugung von kurzen Laserpulsen im Nanosekundenbereich mit hieraus resultierenden hohen Impulsspitzenleistungen wird der Laseraufbau mit einer Güteschaltung versehen. Durch diese wird die Güte des Resonators, also das Verhältnis von gespeicherter zu ausgekoppelter Energie bei Erreichen der maximalen Besetzungsinversion schlagartig verändert [KS15]. Dies kann sowohl in aktiver als auch in passiver Form geschehen. Bei den passiven Verfahren, die sich einfacher und kompakter realisieren lassen, kommen oftmals sättigbare Absorber zum Einsatz. Deren Absorptionskoeffizient variiert in Abhängigkeit der eingekoppelten Strahlintensität [BMB13]. Bei aktiv gütegeschalteten Systemen können beispielsweise akusto-optische Schalter zum Einsatz kommen, die entsprechend der gewünschten Pulsung aktiv angesteuert werden. Vorteilhaft wirkt sich hier die durch aktive Regelung sehr reproduzierbare und zeitlich stabile Pulsung aus, die beispielsweise für LIDAR²-Anwendungen essenziell ist [ANRW12].

Die emittierte gepulste Strahlung lässt sich über verschiedene Parameter klassifizieren. Hierzu zählen die Impulsspitzenleistung (maximale Leistung eines Pulses) sowie die Pulsdauer [KS15]. Sie beschreibt das Zeitintervall, in dem die Leistung größer als die Hälfte der Impulsspitzenleistung ist. Die mittlere

²LIDAR - Light detection and ranging, optische Abstands- und Geschwindigkeitsbestimmung über Messung von Laufzeitunterschieden emittierter und reflektierter Laserpulse

Pulsleistung stellt den Quotienten aus Pulsenergie und Pulsdauer dar [EE15]. Die Pulsenergie wird über Integration der Leistung über die Pulsdauer berechnet. Für die Lasermaterialbearbeitung sind insbesondere die Energiedichte (*Fluenz*: Energie pro Strahlquerschnittsfläche) bzw. die Leistungsdichte (*Intensität*: Leistung pro Strahlquerschnittsfläche) relevant [BMB13]. Die Intensitätsverteilung im Strahlungsquerschnitt wird in erster Linie durch die verwendete Mode bestimmt. Bei der Gauß-Mode ist der Strahlradius häufig als Entfernung zwischen der Strahlachse, auf welcher eine maximale Intensität I_0 gegeben ist, und dem Ort, bei welchem $I = I_0 \cdot e^{-2}$ vorliegt, definiert. Dadurch ist in der entsprechenden Strahlfläche 86,5 % der gesamten Laserintensität enthalten [EE15].

Um hohe Laserintensitäten bei gleichzeitig guter Strahlqualität zu erreichen, kann die sogenannte Oszillator-Verstärker-Anordnung („Master Oszillator Power Amplifier“ - MOPA) verwendet werden [Sie86]. Bei dieser Anordnung ist nach dem Oszillator eine optische Verstärkerstufe vorgesehen, welche die ausgekoppelte Strahlungsintensität im Laserausgang vervielfacht. Hierbei handelt es sich ebenfalls um ein aktiv gepumptes optisches Medium [BMB13].

2.1.2 Lasermaterialbearbeitung

Sämtliche Verfahren zur Lasermaterialbearbeitung nutzen kohärente fokussierte Laserstrahlung hoher Leistungsdichten, um z.B. Phasenumwandlungen im Material durch photothermische Prozesse zu erzielen. Hierdurch können laserbearbeitete Feststoffe in die Schmelze gebracht und anschließend verdampft werden, oder durch Sublimation direkt in die Gasphase überführt werden [SMP10]. Dies gewährleistet einen effizienten und schnellen Materialabtrag. Der Bearbeitungsprozess wird durch eine Vielzahl unterschiedlicher Parameter beeinflusst. Eine Übersicht über ausgewählte relevante Parameter liefert Tabelle 2.1. Eine um weitere Parameter ergänzte Auflistung findet sich in [BMB13].

Einflussparameter	
Laserstrahl	Wellenlänge Moden Polarisierung
Pulseigenschaften	Wiederholrate Pulsdauer Pulsenergie
Strahlführung	Fokussierung Ablenkung
Materialeigenschaften	Absorption, Transmission, Reflektion Wärmeleitfähigkeit Schmelz- und Verdampfungstemperatur
Umgebung	Atmosphäre/Prozessgas

Tabelle 2.1: Einflussparameter auf den Bearbeitungsprozess (nach [BMB13])

Die Wechselwirkung zwischen der Laserstrahlung und dem bearbeiteten Material ist grundsätzlich durch Absorption, Transmission und Reflektion geprägt. Es besteht eine Abhängigkeit dieser Größen sowohl von Materialeigenschaften wie beispielsweise Brechungsindex oder Oberflächenrauheit wie auch von verschiedenen Laserparametern (Wellenlänge, Polarisierung) [KA09]. Gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz nimmt die Strahlintensität mit zunehmender Eindringtiefe ins Material ab [SWM10]. Abhängig vom Absorptionskoeffizienten und der Wärmeleitfähigkeit des Materials lassen sich unterschiedliche Eindringtiefen realisieren.

Findet die Absorption wie bei Metallen hauptsächlich an der Oberfläche statt und wird die Energie über Wärmeleitung in tiefere Regionen abtransportiert, spricht man von einer Oberflächenquelle. Durch einen niedrigeren Absorptionskoeffizienten kann die Strahlung auch in tieferen Schichten absorbiert werden - die Eindringtiefe ist folglich größer. Bei solchen Materialien (z.B. Polymeren) spricht man von Volumenquellen [BMB13]. Treten während des Prozesses Veränderungen in der Stoffzusammensetzung auf, wird die Absorptionskonstante entsprechend beeinflusst. Die Eindringtiefe der Strahlungsenergie ist wiederum auch von der Pulsdauer abhängig. Dieser Zusammenhang wird über die thermische Diffusionslänge beschrieben (Formel 2.1). Bei kürzerer Pulsdauer ist die thermische Diffusionslänge - welche letztlich die Ausdehnung der Wärmeeinflusszone bestimmt - wie auch die Eindringtiefe ins Material geringer [BMB13].

$$L_{th} \sim \sqrt{2\kappa \cdot \tau} \quad (2.1)$$

mit

L_{th} Thermische Diffusionslänge

κ Wärmeleitfähigkeit

τ Pulsdauer

Die Energieübertragung auf das Material kommt hauptsächlich durch die Wechselwirkung der Photonen mit den Elektronen des Materials zustande. Auch eine indirekt Energieübertragung über das entstehende Plasma ist denkbar [Pop06]. Die hierbei auftretenden Prozesse können in thermische und nicht-thermische Vorgänge unterteilt werden. Welche Prozesse auftreten, hängt vom Material selbst und den ablaufenden Mechanismen ab. Auch die Anregungs- und Thermalisierungszeit, in welcher die absorbierte Energie in Phononen umgewandelt werden kann, spielt eine wichtige Rolle [BMB13]. Bei (photo-)thermischen Prozessen, in denen die Thermalisierungsrate größer als die Anregungsrate ist (z.B. bei der Bearbeitung von Metallen mit Nanosekundenpulsen), kann die eingekoppelte Energie nahezu direkt in Wärme umgewandelt werden. Bei einer gegenüber der Thermalisierungsrate ausreichend großen Anregungsrate kommt es hingegen zu nicht-thermischen, photo-chemischen Prozessen sowie zu einer Aktivierung oder Beschleunigung von Reaktionen (z.B. bei der Bearbeitung von Polymeren mit kurzen Wellenlängen), die zum Bindungsbruch und zur Zersetzung führen können [KA09].

Aufgrund der hohen Anregungsrate resultiert die Lasermaterialbearbeitung mit ultrakurzen Pulsen in einer wenig stark ausgeprägten Plasmaentstehung und einer geringen Wärmebelastung des Materials (sog. „kalte Ablation“) [Dow09, NSD15]. Bei Prozessen, die sowohl thermisch als auch nicht-thermischer Natur sind, ist von photo-physikalischen Prozessen die Rede. [BMB13]. Aufgrund der vorherrschenden hohen Temperaturen bilden sich in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit des Materials verschiedene Zonen der beteiligten Phasenanteile aus (Abb. 2.4) [BMB13].

Das bearbeitete Material wird anteilig aufgeschmolzen und durch Verdampfung oder Sublimation in die Gasphase überführt. Hierbei kann sich durch die steigende Verdampfungs- bzw. Sublimationsrate ein hoher Druck bis zu mehreren Kilobar einstellen, der zum Auswurf der Schmelze beiträgt und auch zur Freisetzung ganzer Partikel führen kann [RB05]. Dabei treten Rückstoßkräfte ins Materialinnere auf. Oft bildet sich durch Ionisierung des verdampften Materials und der Umgebungsluft ein Plasma aus, was sich für den Bearbeitungsprozess sowohl vorteilig als auch nachteilig auswirken kann [Pop06]. Negative

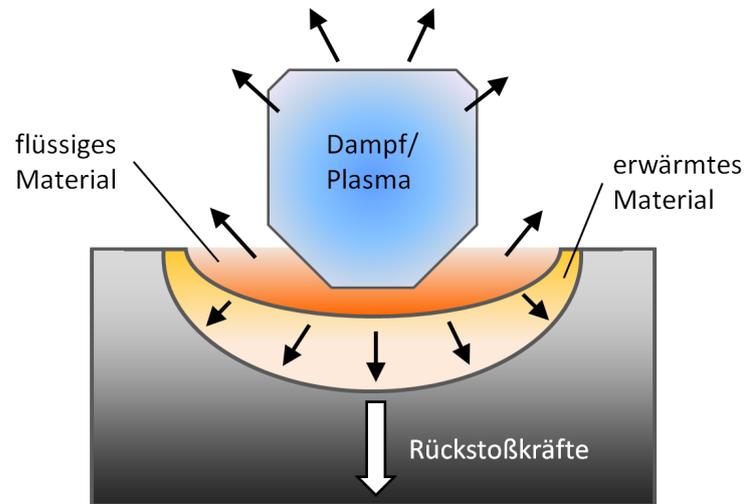


Abbildung 2.4: Schema der Phasenanteile im Wechselwirkungsvolumen (Abbildung nach [BMB13]).

Effekte liegen beispielsweise in einer Abschirmung des Werkstücks, so dass ein nicht unerheblicher Anteil der eintreffenden Strahlung vom Plasma absorbiert wird. Es kann durch das Plasma jedoch auch zu einer verbesserten Energieeinkopplung ins Material kommen [BMB13] [HG14].

Materialabtrag bei der Laserbearbeitung wird auch als *Ablation* bezeichnet [SMP13]. Ablation kann durch thermische Prozesse (wie Verdampfung und Sublimation) oder durch Phasenexplosionen oberhalb einer kritischen Temperatur stattfinden. Auch nicht-thermische Prozesse wie Ionisierung und Bindungsbruch tragen zur Ablation bei [KA09]. Ob ein Materialabtrag stattfindet, hängt von der materialspezifischen Abtrags- bzw. Fluenzschwelle ab. Die Fluenzschwelle kann durch Gleichung 2.2 beschrieben werden [Rud01].

$$F = \frac{\Delta H_s \cdot \rho}{(1 - R) \cdot \alpha \cdot M} \quad (2.2)$$

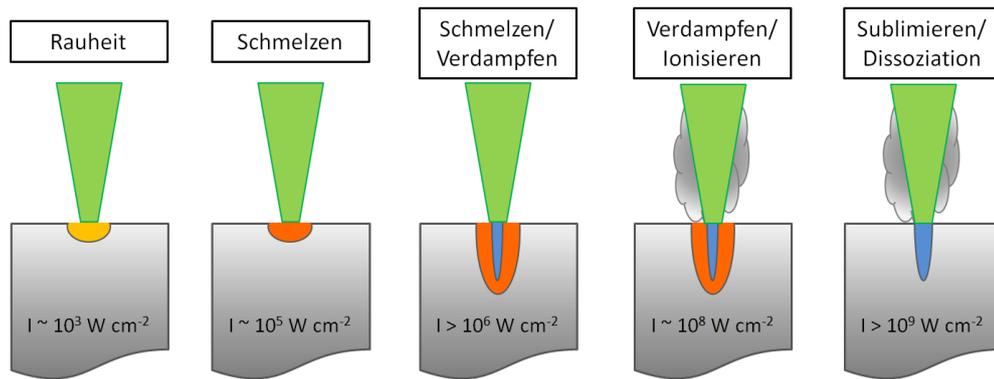


Abbildung 2.5: Einfluss der Laserintensität auf die stattfindenden Prozesse bei der Laser-Material-Wechselwirkung (Abbildung nach [BMB13]).

Hierbei zeigt sich eine Abhängigkeit der Fluenzschwelle von der Sublimationsenthalpie (ΔH_S), der Dichte (ρ), Reflektivität (R) und des Absorptionskoeffizienten (α) des Materials sowie dessen molarer Masse (M). Die Fluenzschwelle wird außerdem durch die Wellenlänge, Pulsanzahl und Pulsdauer beeinflusst. Typische Fluenzschwellen liegen für Metalle zwischen 1 und 10 J/cm², für anorganische Isolatoren zwischen 0,5 und 2 J/cm² und für organische Materialien zwischen 0,1 und 1 J/cm² [Law10]. Die beim Prozess vorzufindenden Phasen sind zudem abhängig von materialspezifischen Schwellintensitäten und lassen sich somit durch die Laserintensität beeinflussen. Hierdurch ergeben sich für unterschiedliche Anwendungen typische Leistungsdichten, die erreicht werden müssen. Der Einfluss der Intensität wird in Abbildung 2.5 verdeutlicht [BMB13].

Laser werden für abtragende Verfahren wie Laserstrahlschneiden oder -bohren verwendet. Beim Laserstrahlbohren kommt es zu einem definierten Materialabtrag hauptsächlich durch Verdampfung und Sublimation bis in größere Materialtiefen. Bis zu welcher Tiefe die Prozesse stattfinden, hängt sowohl von der Impulsleistung als auch von der Einwirkdauer der Strahlung ab. Beim Bohren wird mit Intensitäten von mindestens 10⁷ W/cm² gearbeitet [BMB13]. Die Bohrzeit wird von verschiedenen Parametern wie z.B. der Impulsleistung, Impulsdauer oder der Lage des Fokus beeinflusst. Bei den unterschiedlichen zum Einsatz kommenden Bohrverfahren wird typischerweise zwischen Einzelpuls-,

Perkussions-, Trepanier- und Wendelbohren unterschieden [SMP10]. Bei dem in dieser Thesis zum Einsatz kommenden Perkussionsbohren werden mehrere Pulse nach einer zeitlich festgelegten Impulsfolge auf das Werkstück fokussiert. Die Ausrichtung des Laserstrahls auf das Werkstück wird - abgesehen von einem optionalen Nachführen der Fokusslage - nicht verändert. Ohne solch eine Anpassung der Fokusslage liegen maximal erreichbare Bohrungstiefen bei etwa 20 mm [BMB13]. Durch Mehrfachreflexionen an der Bohrungswand, die zu einer Art Selbstfokussierung des Strahls führen können, kann die Bohrungstiefe stark erhöht werden. Beim Bohren mit Fokus auf der Materialoberfläche entstehen konische Bohrungen mit einer Verjüngung zur Austrittsseite. Diese Geometrie kann durch Änderung der Fokusslage verändert werden [BMB13].

Laserstrahlbohren bietet im Vergleich zu mechanischen Bohrverfahren einige Vorteile und wird vor allem dann eingesetzt, wenn letztere ihre Grenzen finden. Zu den - für das in dieser Thesis beschriebene Verfahren - wichtigsten Vorteilen zählt die Tatsache, dass Laserstrahlbohren berührungslos arbeitet und Materialien schonend bearbeitet werden können. Außerdem besteht die Möglichkeit, kleinste Lochdurchmesser realisieren zu können. Ebenfalls vorteilhaft ist die Tatsache, dass auch anspruchsvolle Werkstoffe wie Hartmetalle, Gläser und Keramiken bearbeitet werden können. Als nachteilig kann die eingeschränkte Bohrungstiefe bzw. das eingeschränkte Aspektverhältnis der Bohrungen angesehen werden [BMB13].

2.2 Laserbasierte Spektroskopie- und Detektionsverfahren

2.2.1 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS)

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (engl. *Laser induced breakdown spectroscopy - LIBS*) stellt eine Variante der Atomemissionsspektroskopie (AES) dar [ST07]. Hierzu wird die zu untersuchende Probe mit einem stark fokussierten Laserstrahl ausreichender Energie bestrahlt, um eine geringe Menge der Probe zu ionisieren und ein Plasma zu zünden (Abb. 2.6). Dieses emittiert kurz nach der Zündung zunächst unspezifische Brems- und Rekombinationsstrahlung, was zu einem kontinuierlichen und breitbandigem Spektrum führt. Nach einigen Hundert Nanosekunden und Abkühlung durch Expansion des Plasmas rekombinieren die angeregten Atome und Ionen unter Aussendung charakteristischer Atomemissionslinien [Nol12].

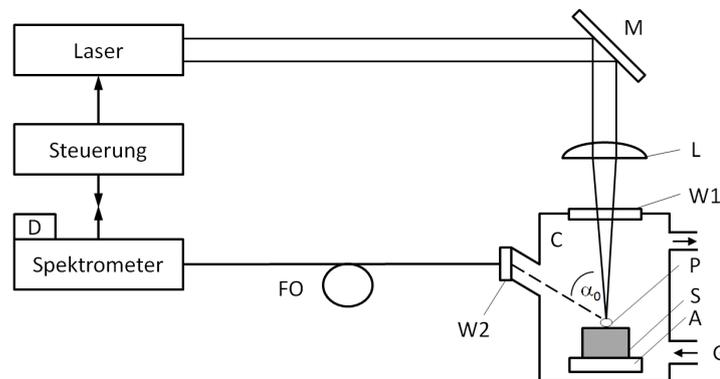


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines typischen Aufbaus für LIBS-Messungen: M = Spiegel, L = Fokussierlinse, W1 = Laserfenster, C = Messkammer, P = laserinduziertes Plasma, S = Probe, A = Probenhalterung, G = Gasanschluss, α_0 = Beobachtungswinkel, W2 = Beobachtungsfenster, FO = Faseroptik, D = Detektor. (Abbildung nach [Nol12])

Vorteile von LIBS sind unter anderem die nicht notwendige Probenvorbereitung sowie die Möglichkeit der Untersuchung fester, flüssiger und gasförmiger Proben [Nol12]. Aufgrund des geringen Materialabtrags pro Laserpuls und aufgezeichnetem Spektrum wird LIBS in der Literatur oft als „quasi-zerstörungsfreie“ Analysemethode betrachtet [Bäu12]. Weiterhin vorteilhaft ist die kurze Messzeit und die kontaktlose Analyse [ST07]. Als Nachteil kann angesehen werden, dass aufgrund von Schwankungen (beispielsweise der Intensität des Anregungspulses) und Änderungen im Absorptionsverhalten der jeweiligen bestrahlten Probe das gezündete Plasma variieren kann. Dies geht zu Lasten der Reproduzierbarkeit der aufgezeichneten Spektren, was eine Kalibrierung und quantitative Messung erschweren kann [MPS06]. Neben den atomaren Emissionslinien lassen sich in LIBS-Spektren auch Banden nachweisen, die aus sich bildenden Molekülen im abkühlenden Plasma resultieren. Bei LIBS-Messungen unter Umgebungsluft können sich hier jedoch auch Signale ergeben, die nicht von der ursprünglichen Probe stammen. Durch Einbeziehung molekularer Banden in die Analyse lassen sich teilweise auch Proben diskriminieren, die über eine ähnliche atomare Zusammensetzung verfügen. So ist in der Literatur beispielsweise die erfolgreiche Unterscheidung verschiedener Polymere untereinander beschrieben [GBP⁺11, UCK⁺13].

Meist wird LIBS lediglich als Analytik für die Oberflächen der untersuchten Proben verwendet. Auch Verfahren für abstandsfähige Messungen über größere Distanzen sind bekannt [WPÖH09]. Unter vielen weiteren Anwendungen spielt auch der Nachweis von Explosivstoffen eine Rolle [LGMM07, LPJ⁺09]. Meist wird hierbei mit zeitaufgelöster Messung gearbeitet, um das Abklingverhalten unterschiedlicher Emissionslinien (z.B. CN-Bande) untersuchen zu können. Hierdurch lässt sich die Aussagekraft der Messung erhöhen, wodurch beispielsweise die Unterscheidung von Explosivstoffen von harmlosen Polymeren gelingt, die sich ansonsten in der Elementzusammensetzung stark ähneln [DLJG13]. Auch die Kopplung von LIBS mit Ramanspektroskopie (siehe Kapitel 2.2.2) stellt ein mögliches Verfahren dar [GH14]. Einen guten Überblick über die LIBS-Technik und deren vielfältiger Anwendungen bietet der Übersichtsartikel von Sallé et al. [SMM07].

In der Literatur sind zudem Arbeiten bekannt, die sich mit tiefenprofilierten LIBS-Analysen befassen. Anwendungen können sowohl die Analyse archäologischer Proben [BFG⁺14] als auch die Qualitätskontrolle in der Halbleiter- oder Stahlindustrie sein [ZHX⁺13, CDK⁺13, AMES95]. Hierbei sind lediglich Materialabträge im Bereich weniger Mikrometer beschrieben. Tatsächliche Laser*bohr*prozesse bei simultaner LIBS-Messung mit Bohrtiefen mehrerer hundert Mikrometer bis einiger Millimeter sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden.

2.2.2 Ramanspektroskopie

Bei der Ramanspektroskopie werden Streuprozesse monochromatischen Lichts an einer Probe (z.B. Festkörper, Moleküle) unter anderem zur Aufklärung von Rotations- und Schwingungszuständen genutzt. Im Folgenden wird schwerpunktmäßig die spektroskopische Untersuchung von Molekülen behandelt. Aufgrund des sehr geringen Streuquerschnitts (ca. 10^{-30} cm^2) des Ramaneffekts wird als Lichtquelle meist ein Laser mit entsprechend hoher Intensität verwendet [Dem02]. Die eingestrahlenen Photonen können grundsätzlich elastisch oder inelastisch an den Molekülen der Probe streuen, wobei nur der letztere Prozess für spektroskopische Zwecke genutzt werden kann. Während bei der elastischen Streuung (auch *Rayleigh-Streuung*) die Energie des gestreuten Photons während des Vorgangs identisch bleibt, kommt es im Fall der inelastischen Streuung zu einer Veränderung, meist Verringerung, der Energie [Lar17].

Diese Energiedifferenz stellt bei der Ramanspektroskopie die Messgröße dar, indem beispielsweise Spektren über die Differenz der gemessenen Wellenzahl gegenüber der Anregungswellenzahl erstellt werden. Die Energie, die vom eintreffenden Photon auf das Molekül beim Streuvorgang übertragen wird, führt zu diskreten Änderungen von Rotations- und Schwingungszuständen oder auch zur elektronischen Anregung. Die dabei beobachteten Signale werden als Stokes-Linien bezeichnet [BRK⁺13]. Trifft ein Photon auf ein bereits angeregtes Molekül, so kann es auch zur Erhöhung der Photonenenergie kommen, während das Molekül in einen niedrigeren Energiezustand zurück fällt. Bei diesem Prozess lassen sich die sogenannten Anti-Stokes-Linien beobachten [BRK⁺13]. Eine schematische Darstellung eines typischen Aufbaus für Ramanmessungen ist in Abbildung 2.7 dargestellt [BWB10]. Die gemessenen Intensitäten der unterschiedlichen Streueffekte unterscheiden sich stark, bedingt durch die unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten der beteiligten Prozesse. Bezogen auf die Intensität einer Rayleigh-Bande (I_R) ergibt sich typischerweise für eine Stokes-Bande eine Intensität von ca. $10^{-3} I_R$. Eine Anti-Stokes-Bande erzeugt lediglich eine Intensität von ca. $10^{-6} I_R$. Die Positionen der Banden eines Ramanspektrums werden im Gegensatz zu Infrarotspektroskopie relativ zur Anregungswellenzahl aufgetragen (sog. *Raman-Shift*).

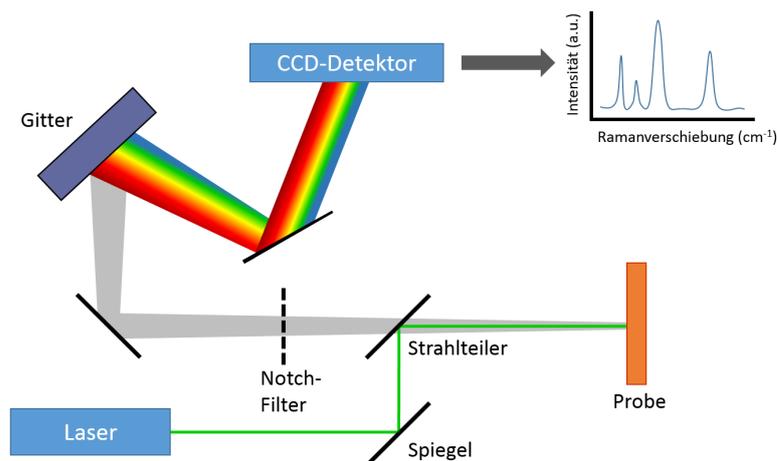


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines Aufbaus für ramanspektroskopische Messungen (Abbildung nach [BWB10]).

Vorteile der Raman-Spektroskopie im Vergleich zu IR-Spektroskopie sind eine oftmals geringere Komplexität der Spektren sowie ein kleinerer Einfluss von Lösemitteln und insbesondere von Wasser [Lar17]. Nachteilig wirkt sich unter Umständen eine Überlagerung der relativ schwachen Ramansignale durch Fluoreszenz aus. Diese kann jedoch durch eine Anregung mit höherer Wellenlänge deutlich reduziert werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass auch die Intensität der Ramansignale mit der vierten Potenz von dem Kehrwert der Anregungswellenlänge abhängig ist, wodurch die Intensität der gemessenen Raman-Banden bei der Verwendung von längeren Anregungswellenlängen deutlich abnimmt [Lar17]. Auch der Einsatz von konfokaler Ramanspektroskopie kann den unerwünschten Einfluss der Fluoreszenz reduzieren. Hierbei wird durch einen speziellen optischen Aufbau mit Lochblenden dafür gesorgt, dass Streusignale außerhalb des Fokuspunkts des Lasers nicht den Detektor erreichen [AES09a, AES09b]. Ein weiterer Nachteil der Raman-Spektroskopie ist durch eine mögliche chemische Veränderung der Probe durch zu intensive Bestrahlung des Anregungslasers gegeben [LMG⁺12].

Die Ramanspektroskopie ist mittlerweile - neben der IR-Spektroskopie - als ein etabliertes Verfahren zur schnellen vor-Ort-Detektion von Explosivstoffen und anderen Gefahrstoffen anzusehen. Insbesondere der heutige Stand der Technik, ein vollwertiges Ramanspektrometer inklusive Laserquelle in tragbarer Form und kompakter Größe fertigen zu können, spielt für die praktische Einsatztauglichkeit eine große Rolle [Iza10, MS09].

Bezüglich des Nachweises von verpackten Explosivstoffen lässt sich die sogenannte „Spatial Offset Raman Spectroscopy“ (SORS) einsetzen. Dabei werden gestreute Raman-Photonen aus tieferen Schichten durch eine örtlich versetzte Detektion nachgewiesen. Bisherige Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf dünne nicht-metallische Hüllenmaterialien, die zudem keine opake Eigenschaft aufweisen dürfen [MCD⁺05, ZGCL11, EMM07, LMB⁺11]. Fluoreszenz, ein zu schwacher Raman-Effekt sowie mögliche Reaktionen - ausgelöst durch die Laserbestrahlung - stellen die Grenzen der Raman-Spektroskopie dar [BGMM16, Yin11]. Die Problematik der geringen Intensität von Raman-Signalen wird in tieferen Schichten zudem verstärkt.

Auch lässt sich die Ramanspektroskopie wie andere laserbasierte Techniken abstandsfähig über größere Distanzen einsetzen [CAL⁺05, ONC11]. Aktuelle Arbeiten weisen Fähigkeiten bis zu mehreren Dutzend Metern nach, teilweise durch resonanzverstärkte Ramanspektroskopie durch Verwendung einer an die Zielsubstanz angepassten Anregungswellenlänge [HBN⁺14]. Problematisch ist hier jedoch die nicht gegebene Augensicherheit der verwendeten Laser sowie ein ungünstiges Signal-zu-Rausch-Verhältnis der zurückgestreuten Nutzsignale über große Distanzen, was sich insbesondere bei Messungen im Spurenbereich (wenige Nanogramm) negativ bemerkbar macht.

Einen guten Überblick über weitere laserbasierte Detektionsverfahren wie z.B. *Laserinduzierte Fluoreszenz* (LIF) oder IR-Spektroskopie mittels durchstimmbarer Quantenkaskadenlaser bieten die Übersichtsartikel von Brown et al. [BGMM16] und von Walling et al. [WPÖH09].

2.3 Halbleitergassensoren

Halbleitergassensoren finden Verwendung im Nachweis von Gasen im Spurenbereich. Das Messsignal beruht auf einer reversiblen Änderung der Leitfähigkeit bei Adsorption und Desorption von oxidierenden oder reduzierenden Gasen an der Halbleiteroberfläche. Als Sensormaterialien kommen Metalloxide wie beispielsweise SnO_2 , WO_3 , ZnO und Ga_2O_3 zum Einsatz [KW14].

Bei Betrachtung der physikalischen Vorgänge des gasaktiven Teils des Sensors, der sogenannten *sensitiven Schicht*, muss zwischen unterschiedlichen Teilbereichen unterschieden werden. So wird im Folgenden auf die Effekte im Kristallvolumen (*bulk*) des Halbleiters sowie an der Oberfläche eingegangen. Im Anschluss wird der Einfluss von Effekten an den Korngrenzen der polykristallinen Strukturen sowie auf unterschiedliche Adsorptionsmechanismen behandelt.

Leitfähigkeit im Volumen

Bei den eingesetzten Metalloxiden bilden sich als Kompensation von stöchiometrischen Abweichungen Sauerstoffvakanzan V_O , die als Elektronendonatoren wirken und zu einem n-leitenden Verhalten des Halbleiters führen [MM12]. Metalloxide mit exakter Stöchiometrie wären intrinsische Halbleiter (auch Eigenhalbleiter genannt), deren Leitfähigkeit ausschließlich durch thermische Anregung von Elektronen ins Leitungsband bestimmt wäre.



Für die erste Ionisierung einer Sauerstoffvakanz (2.3) muss typischerweise eine Energie von einigen 10 meV aufgewendet werden, für SnO_2 beispielsweise 30 meV [Kap01]. Daher sind bei einer gewöhnlichen Betriebstemperatur des Sensors von 600 K, was einer durchschnittlichen thermischen Energie von 50 meV entspricht, die dicht unter der Leitungsbandkante liegenden Donatorzustände vollständig entleert.

Werden nun die einfach ionisierten Sauerstoffvakanzan weitergehend ionisiert (2.4), so bilden sie Donatorzustände, die tiefer in der Bandlücke liegen.

Je nach verwendetem Halbleiter können diese Zustände bei Betriebstemperatur des Sensors ebenfalls entleert sein. Bei WO_3 beträgt die erforderliche Energie z.B. über 150 meV, so dass man hier von einer einfachen Ionisierung ausgehen kann [Poh00]. Die Donatordichte N_D liegt typischerweise bei 10^{17} bis 10^{20} cm^{-3} [Kap01]. Durch die großen Bandlücken der betrachteten Metalloxide von mehr als 3 eV kann der intrinsische Beitrag zur Ladungsträgerdichte bei den üblichen Betriebstemperaturen vernachlässigt werden.

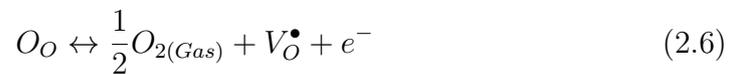
Unter Annahme vollständig einfach ionisierter Sauerstoffvakanzten ist die Leitfähigkeit des Kristallvolumens σ_{bulk} des Halbleiters näherungsweise gegeben durch

$$\sigma_{bulk} = n_e \cdot \mu_e = N_D \cdot \mu_e \quad (2.5)$$

mit n_e für die Dichte der Elektronen im Leitungsband und ihrer Beweglichkeit μ_e .

Neben der Elektronenleitung treten in den betrachteten Metalloxiden zusätzliche ionische Ladungsträger auf, wie beispielsweise die Sauerstofffehlstellen. Deren Ladungsträgerdichte liegt in der gleichen Größenordnung wie die der Elektronen, jedoch ist die Mobilität der Sauerstoffvakanzten verglichen mit der Mobilität der Elektronen 100 bis 1000-fach geringer [MM12]. Daher kann der ionische Beitrag zur Leitfähigkeit ebenfalls im Allgemeinen vernachlässigt werden. Allerdings kann durch Anlegen einer Gleichspannung oder niederfrequenten Wechselspannung an den Halbleiter die räumliche Inhomogenität der Donatorenverteilung verändert werden, was zu einer Änderung Polarisation des Sensors führt [Ski03].

Bei üblichen Betriebstemperaturen besteht zwischen dem Umgebungssauerstoff und der Dichte der Sauerstofffehlstellen thermisches Gleichgewicht.



In Gleichung 2.6 ist dies als Bruttoreaktion für einfach ionisierte Fehlstellen dargestellt.

Für die Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck folgt aus dem Massenwirkungsgesetz

$$\sigma_{bulk} \propto [e^-] \propto p(O_2)^{-n} \quad (2.7)$$

mit $n = 1/4$ für einfach ionisierte und $n = 1/6$ für doppelt ionisierte Vakanz. Bei Betrieb des Sensors unter gleichbleibendem Sauerstoffpartialdruck lässt sich näherungsweise von einer konstanten Dichte der Sauerstoffvakanz ausgehen.

Leitfähigkeit an der Oberfläche

Die Oberfläche des Halbleiters stellt eine Unterbrechung der Periodizität des Kristallgitters dar. Hierdurch können an der Oberfläche nicht mehr alle Bindungen abgesättigt werden (sog. *dangling bonds*) und es entstehen zusätzliche Energieniveaus. Hier muss zwischen intrinsischen Oberflächenzuständen, welche aus der Störung der Gitterperiodizität herrühren, und extrinsischen Oberflächenzuständen durch Ionosorption von Gasen unterschieden werden [DMCS01]. Die zusätzlichen elektronischen Zustände unterhalb des Fermi-niveaus des Einkristalls werden im thermodynamischen Gleichgewicht mit Elektronen besetzt. Dies hat eine negative Oberflächenladung Q_s zur Folge, die im Volumen des Halbleiters kompensiert wird. Dabei gilt folgende Neutralitätsbedingung:

$$Q_s = - \int_0^L \rho(x) dx \quad (2.8)$$

Hierbei ist L die Dicke der Verarmungszone (s.u.) und $\rho(x)$ die Raumladungsdichte.

Da es im Volumen des Halbleiters praktisch keine beweglichen positiven Ladungsträger gibt, erfolgt die Kompensation der Oberflächenladung durch die quasi-ortsfesten ionisierten Sauerstoffvakanz. Durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen Oberflächenladung und diesen Sauerstoffvakanz bildet sich eine Raumladungszone aus, die wegen der vorliegenden Verarmung an Elektronen auch als *Verarmungszone* bezeichnet wird [Wie16]. Die Ausdehnung dieser Zone ist durch die DEBYE-Länge festgelegt, kann aber durch adsorbierte Gase beeinflusst werden. Wenn sich an der Oberfläche ein Sauerstoffmolekül anlagert, entsteht ein neues Akzeptorniveau. Dieses entzieht dem Leitungsband ein Elektron und vergrößert die Ausdehnung der Verarmungszone.

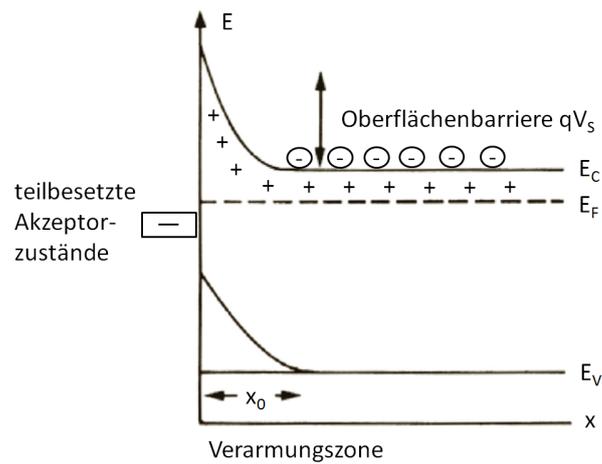


Abbildung 2.8: Verbiegung der Bänder (Abbildung nach [MM12]).

Analog dazu verringert sich die Ausdehnung der Verarmungszone bei Desorption von Sauerstoff. Dies geschieht ebenfalls bei reduzierenden Gasen. Das Adsorbat gibt ein Elektron an das Leitungsband ab, was in einer Verkleinerung der Verarmungszone resultiert. Zusammenfassend bewirkt die Adsorption eines reduzierenden Gases eine Leitwerterhöhung, die Adsorption eines oxidierenden Gases eine Leitwerterniedrigung.

Die Ausbildung der Raumladungsschicht lässt sich im Bändermodell als eine Verbiegung der Bänder verstehen. Dies ist in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt. Die Anzahl der möglichen Oberflächenzustände und damit auch die Zahl der Adsorptionsplätze wird durch die FERMI-Verteilung beschrieben. Als Obergrenze existiert letztlich das WEISZ-Limit mit 10^{12} bis 10^{13} Adsorbatmolekülen pro Quadratzentimeter [MM12].

Polykristalline Strukturen

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Effekte an der Halbleiteroberfläche haben auf die Gesamtleitfähigkeit eines klassischen Einkristalls nur geringe Auswirkung. Um den Einfluss der Adsorbate auf die Leitfähigkeit des Halbleiters zu erhöhen, verwendet man in der Praxis polykristalline Halbleiterschichten mit vielen kleinen Körnern in der Größenordnung von 10 bis 100 nm. Dadurch wird die Gesamtleitfähigkeit des Halbleiters entscheidend von Effekten an den Korngrenzen bestimmt. Zudem erreicht man mit polykristallinem Material eine höhere spezifische Oberfläche, was ebenfalls die Sensitivität des Sensors gegenüber adsorbierten Gasmolekülen vergrößert.

Die bereits angesprochene Verbiegung der Bänder lässt sich durch Integration der POISSON-Gleichung (2.9) berechnen.

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{\rho}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2.9)$$

Hierbei bezeichnet ϕ das elektrische Potential, ρ die Ladungsträgerdichte, ϵ_0 die dielektrische Permittivität und ϵ_r die Dielektrizitätskonstante.

Mit den Randbedingungen

$$\phi(l) = 0 \quad (2.10)$$

$$L = \frac{Q_s}{qN_D} \quad (2.11)$$

wobei Q_s die Oberflächenladung ist, und die Dicke der Verarmungsrandschicht L über die Neutralitätsbedingung 2.8 definiert ist, ergibt sich die Potentialbarriere zu:

$$\phi_{surface} = \frac{Q_s^2}{2qN_D\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2.12)$$

Diese Barriere ist zu überwinden, wenn sich die einzelnen Körner der polykristallinen Schicht nur schwach kontaktieren. Abbildung 2.9 zeigt ein Schema einer polykristallinen Schicht mit Sauerstoffbesetzung.

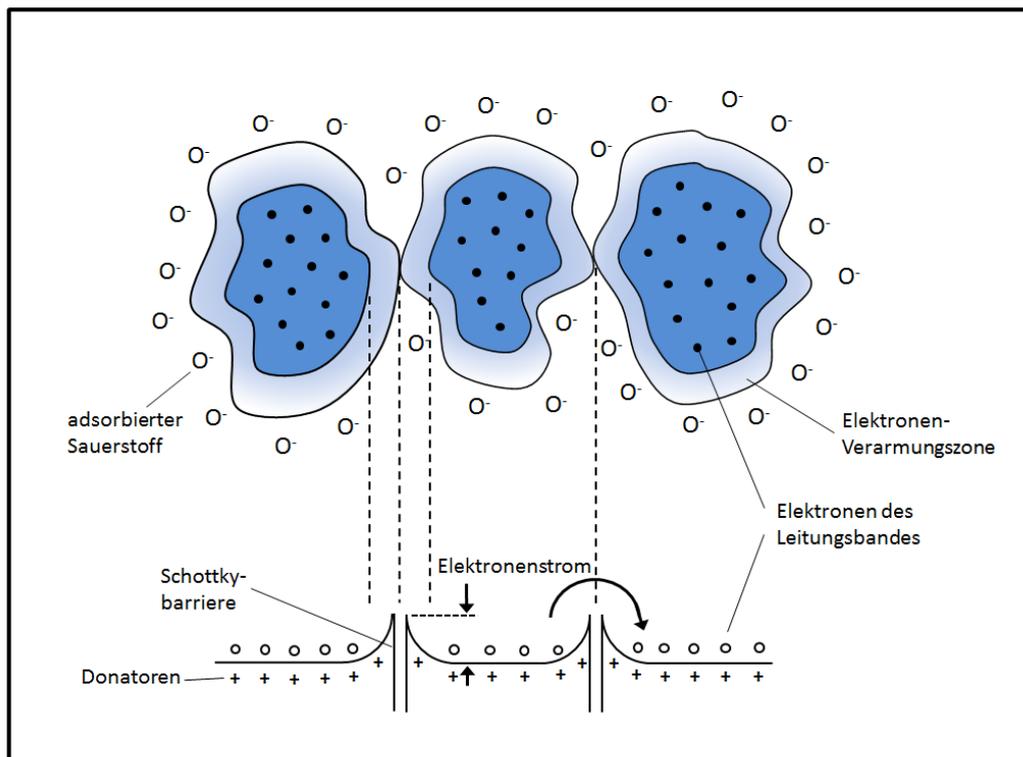


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung einer polykristallinen Schicht (Abbildung nach [MM12]).

Adsorptionsmechanismen und -modelle

Bei der Adsorption von Gasmolekülen an der Oberfläche des Halbleiters lässt sich zwischen drei unterschiedlichen Mechanismen unterscheiden.

Bei der **Physisorption** wirkt zwischen Adsorbat und Oberfläche nur die relativ schwache VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung. Typische Bindungsenergien liegen hierbei unterhalb von 0.3 eV [MM12] beziehungsweise unterhalb von 0.5 eV [Sto01].

Bei der **Chemisorption** liegt hingegen eine chemische Bindung vor, die aus dem Austausch von Valenzelektronen resultiert. Damit einhergehend werden im Gegensatz zur Physisorption deutlich höhere Bindungsenergien von mehr als 0.75 eV [MM12] beziehungsweise mehr als 0.5 eV [Sto01] erreicht.

Bei der **Ionosorption** handelt es sich um eine Sonderform der Chemisorption, die in der Literatur häufig getrennt aufgeführt wird. Hierbei entsteht die Bindung jedoch durch ionische Wechselwirkung. Zu den Vorgängen der Adsorption von Gasteilchen an Oberflächen sind verschiedene Modelle beschrieben. Abbildung 2.10 zeigt das **Lennard-Jones-Modell**. In der Grafik sind die Energieverläufe der Physisorption und Chemisorption gegen den Abstand zwischen Adsorbat und Oberfläche aufgetragen.

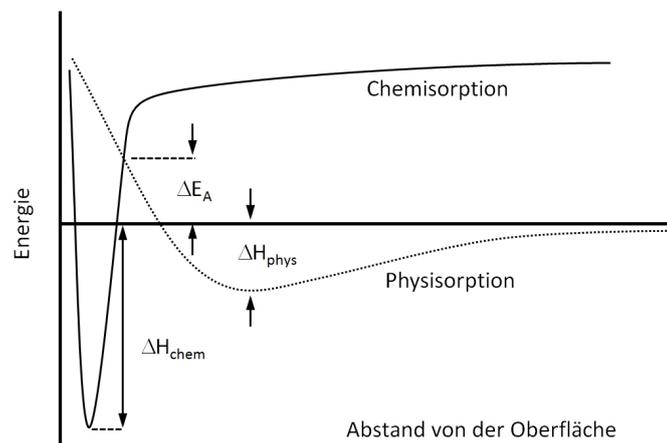


Abbildung 2.10: Lennard-Jones-Modell der Physisorption und Chemisorption (Abbildung nach [MM12]).

Bei Überlagerung der beiden Kurven ergeben sich zwei Energieminima, welche durch die Energiebarriere ΔE_A getrennt werden. Die Bindungsenergie für Physisorption ΔH_{phys} liegt unterhalb von 0.5 eV pro Teilchen, wohingegen die Bindungsenergie für Chemisorption ΔH_{chem} oberhalb 0.5 eV pro Teilchen liegt [HG94]. Daher überwiegt bei mäßigen Temperaturen die Physisorption, bei höheren Temperaturen hingegen die Chemisorption.

Das **Charge-Transfer-Modell (CTM)** beschreibt, dass eine chemische Bindung zwischen Adsorbat und Oberfläche stets mit einem Ladungsaustausch (*charge transfer*) verbunden ist [Sto01]. Ein Gasmolekül im Energieminimum der Physisorption kann mittels thermischer Energie die Potentialbarriere $E_A + \Delta H_{phys}$ überwinden und über einen Ladungsaustausch das niedrigere Energieniveau ΔH_{chem} besetzen. Die Ladungsverschiebung verändert die Ladungsträgerkonzentration in der Verarmungsschicht, wodurch sich eine Änderung der Leitfähigkeit ergibt.

Nach dem **Wolkenstein-Modell** ist die Chemisorption ohne vorherige Physisorption möglich [Wol64]. Ein stabiler Zustand der Physisorption tritt für das Adsorbat jedoch nur dann auf, wenn mit dessen nächstliegendem Oberflächenatom kein bindendes Molekülorbital gebildet werden kann. Ergibt sich durch Überlappung der Wellenfunktionen jedoch die Möglichkeit einer chemischen Bindung, geht das Teilchen direkt in einen chemisorbierten Zustand über. Bei der Chemisorption können zwei unterschiedliche Zustände unterschieden werden. Zunächst verharrt das adsorbierte Gasmolekül im Zustand der schwachen Chemisorption E_a^0 . Durch den anschließenden Einfang eines Elektrons aus dem Leitungsband kann jedoch der Zustand der starken Chemisorption E_a^- erreicht werden. Hierdurch bildet das adsorbierte Teilchen einen geladenen Oberflächenzustand und wird - analog zur Ionenbindung - durch elektrostatische Wechselwirkung gehalten. Abbildung 2.11 zeigt die Energieniveaus für die starke und schwache Chemisorption nach dem Wolkensteinmodell.

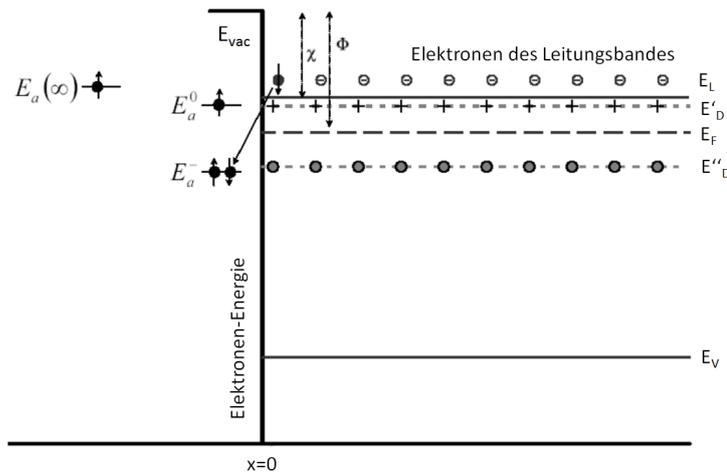


Abbildung 2.11: Wolkenstein-Modell der Chemisorption (Abbildung nach [Wol64]).

Desorption

Adsorbierte Gasmoleküle lassen sich durch Zufuhr von Energie, die für das Aufbrechen der chemischen Bindungen benötigt wird, wieder von der Halbleiteroberfläche entfernen. Dies wird als Desorption bezeichnet. Die Energiezufuhr kann durch thermische Anregung geschehen. Auch eine gezielte Anregung elektronischer und vibronischer Zustände ist denkbar [HG94].

Kapitel 3

Experimentelles

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Versuchsaufbauten, Geräte und Materialien sowie Methodiken zur experimentellen Durchführung und Auswertung vorgestellt.

3.1 Verwendete Lasersysteme

Für einen Großteil der durchgeführten Experimente wurde das im Folgenden als „System 1“ bezeichnete Lasersystem verwendet. Lediglich die Versuche zur Ramanspektroskopie sowie ausgewählte Versuche zur Probenahme wurden mit „System 2“ durchgeführt, da dieses durch eine Frequenzkonversion unterschiedliche Wellenlängen emittieren kann.

3.1.1 Nd:YAG-Laser bei 1064 nm (System 1)

Bei System 1 handelt es sich um einen diodengepumpten Nd:YAG-Festkörperlaser. Dieser ist in einer Oszillator-Verstärkeranordnung konzipiert und emittiert Pulse im Nanosekundenbereich bei der Grundwellenlänge von 1064 nm. Über die Zeitdauer des Pumpulses lässt sich die Anzahl der pro Pulspaket emittierten Einzelpulse einstellen (1 bis max. 14 Pulse). Die Repetitionsrate der Pulspakete hingegen wurde konstant bei 25 Hz belassen.

Abbildung 3.1 zeigt den Aufbau des Lasers. In dieser Anordnung werden zwei

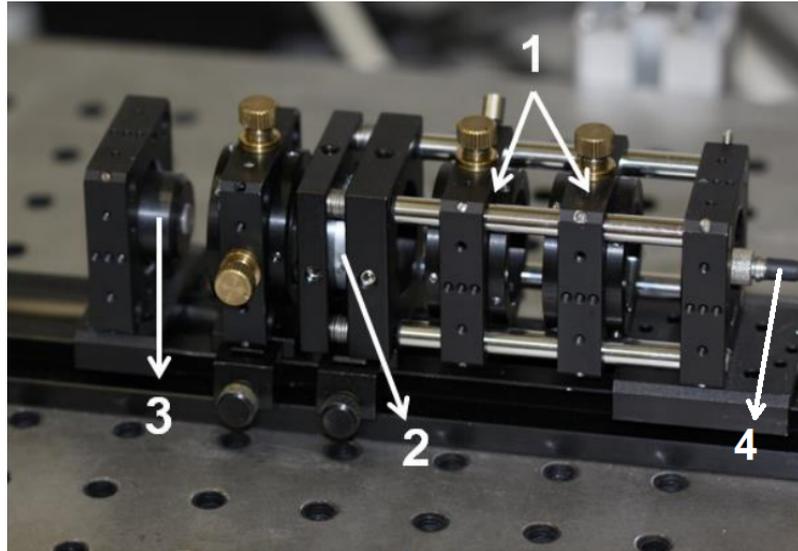


Abbildung 3.1: Aufbau des Nd:YAG-Lasers (System 1).

Parameter	Wert
Wellenlänge	1064 nm
Pulslänge	3-7 ns
Pulsenergie	3,5 mJ
Repetitionsrate (Pulspakete)	25 Hz
Anzahl Einzelpulse pro Pulspaket	variabel (1 bis 14)
max. mittlere Leistung	1225 mW
Laserklasse	4

Tabelle 3.1: Wichtige Parameter des Nd:YAG-Lasers (System 1)

Linsen zur Strahlkollimation (1) verwendet, um die Pumpstrahlung longitudinal in Oszillatorkristall (2) und Verstärkerkristall (3) einzukoppeln. Am Nd:YAG-Kristall (2) angebondet ist ein Cr:YAG-Kristall als sättigbarer Absorber für die passive Güteschaltung zur Pulserzeugung. Rechts in der Abbildung ist der Anschluss der Pumpfaser (4) zu sehen. In Vortests konnte gezeigt werden, dass auch über eine 100 Meter lange Faser noch nahezu verlustfrei gepumpt werden kann. Weitere Informationen zum Laseraufbau sind in der Originalpublikation [PPH11] nachzulesen. Eine Übersicht über die wichtigsten Parameter findet sich in Tabelle 3.1.

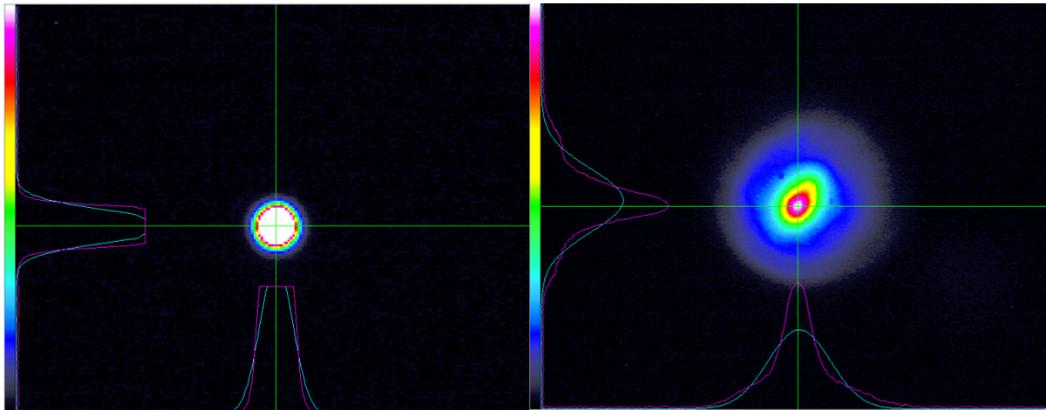


Abbildung 3.2: Intensitätsverteilung des Nd:YAG-Lasers (System 1) hinter der Fokussierlinse, aufgenommen in Nähe der Fokusslage (links) sowie ca. 15 mm davor (rechts).

Abbildung 3.2 zeigt die mit einer Strahlkamera aufgenommene Intensitätsverteilung des Lasers hinter einer plankonvexen Linse ($f = 175 \text{ mm}$) im Fokus (linke Abb.) und ca. 15 mm davor (rechte Abb.). Es liegt erwartungsgemäß näherungsweise eine Gaußverteilung der Intensität vor. Der bei dieser verwendeten Linse erreichte minimale effektive Strahldurchmesser liegt bei ca. $150 \mu\text{m}$. Lasersystem 1 wird im Rahmen dieser Thesis für sämtliche Experimente bis auf Messungen zur Ramanspektroskopie eingesetzt.

3.1.2 Frequenzkonvertierter Nd:YAG-Laser (System 2)

System 2 ist ebenfalls ein diodengepumpter Nd:YAG Festkörperlaser, der jedoch um eine Einheit zur Frequenzkonversion erweitert wurde. So stehen neben der Grundharmonischen (1064 nm) noch die Wellenlängen 532 nm (grün) sowie 355 nm (UV) zur Verfügung. Auch lässt sich beim optischen Pumpen ein höherer duty cycle verwenden, so dass höhere Repetitionsraten möglich sind. Die Energie der Einzelpulse lässt sich mittels einer Anordnung von Dünnpolpolarisatoren gezielt abschwächen. Wichtige Parameter des Lasers sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Ein Foto des gesamten Aufbaus findet sich in Abbildung 3.3. Lasersystem 2 kommt im Rahmen dieser Thesis nur bei den durchgeführten Ramanmessungen sowie ausgewählten Versuchen zur Wellenlängenabhängigkeit der Probenahme zum Einsatz.

Parameter	Wert
Wellenlänge	1064 nm, 532 nm und 355 nm
Pulslänge	3-7 ns
Pulsenergie	bis zu 3,5 mJ (variabel)
Repetitionsrate (Pulspakete)	200 Hz
Anzahl Einzelpulse pro Pulspaket	10
max. mittlere Leistung	6800 mW (bei 1064 nm)
Laserklasse	4

Tabelle 3.2: Wichtige Parameter des Nd:YAG-Lasers (System 2)

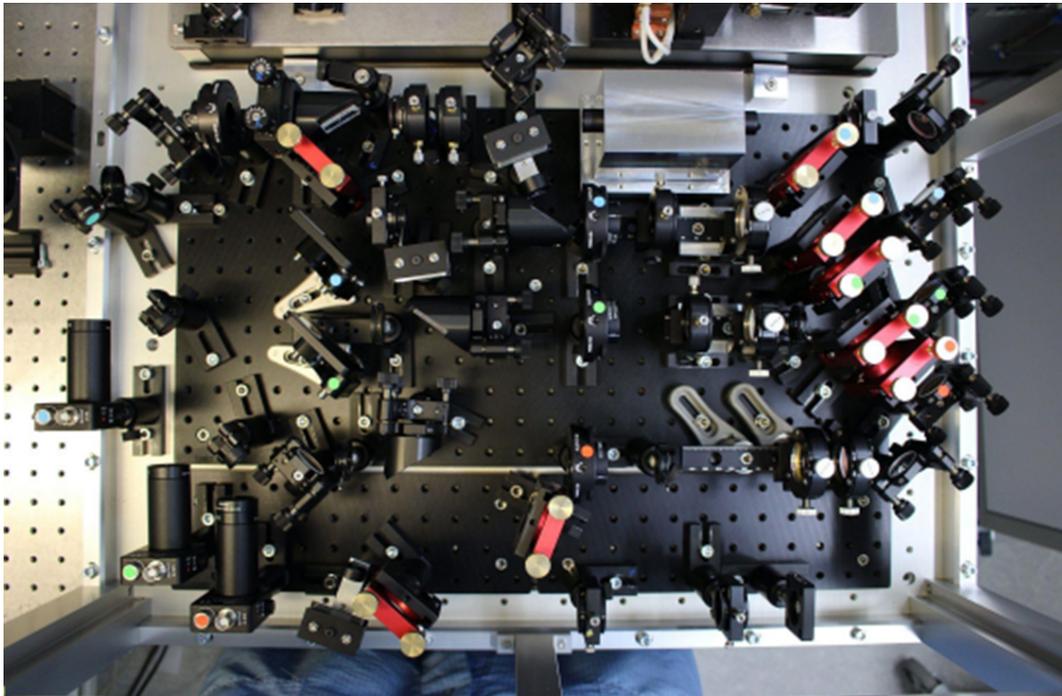


Abbildung 3.3: Aufbau des Nd:YAG-Lasers (System 2).

3.2 Versuchsaufbauten

3.2.1 Akustische und optische Bohrüberwachung

Für die Untersuchungen mittels akustischer und optischer Sensorik wird während des Bohrvorgangs der hierbei entstehende Luftschall durch ein ca. 10 cm von der Probe entfernt angebrachtes Elektret-Mikrofon (Bandbreite ca. 25 Hz - 30 kHz) aufgezeichnet. Zudem wird mit einer Silizium-Fotodiode die emittierte Pulsfolge am Auskoppelspiegel des Lasers registriert. Beide Sensoren werden mit einer Samplerate von 120 kHz mit einer AD-Messkarte (PCI-6221, *National Instruments*) ausgelesen. Zur Detektion des Durchbruchs beim Bohren dient ein hinter dem Werkstück angeordnetes Leistungsmessgerät. Eine Skizze des Experimentalaufbaus ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

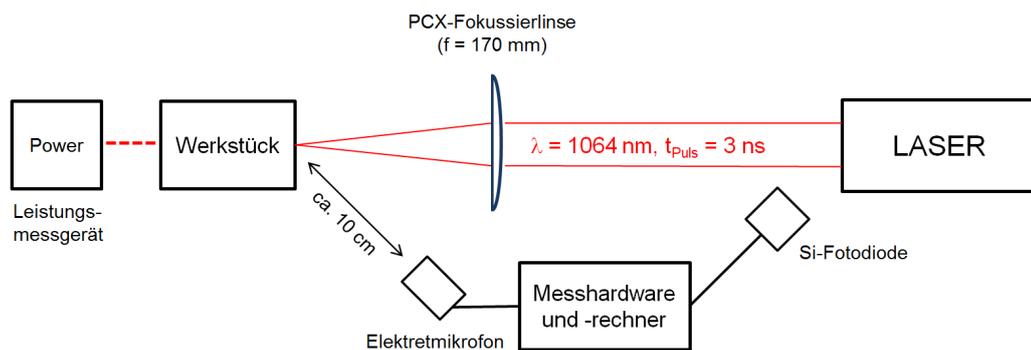


Abbildung 3.4: Skizze des Experimentalaufbaus mit Strahlführung und Anordnung der Sensoren.

Untersucht werden verschiedene Metallplättchen (Aluminium, Kupfer, Messing) unterschiedlicher Dicke sowie Materialkombinationen aus Metall und Kunststoff. Mittels schneller Fourier-Transformation (fast fourier transformation, FFT) wird aus dem Audiosignal jedes Laserbursts ein akustisches Frequenzspektrum errechnet. Zu diesem Zweck wird ein hierfür geschriebenes LabView© - Programm verwendet.

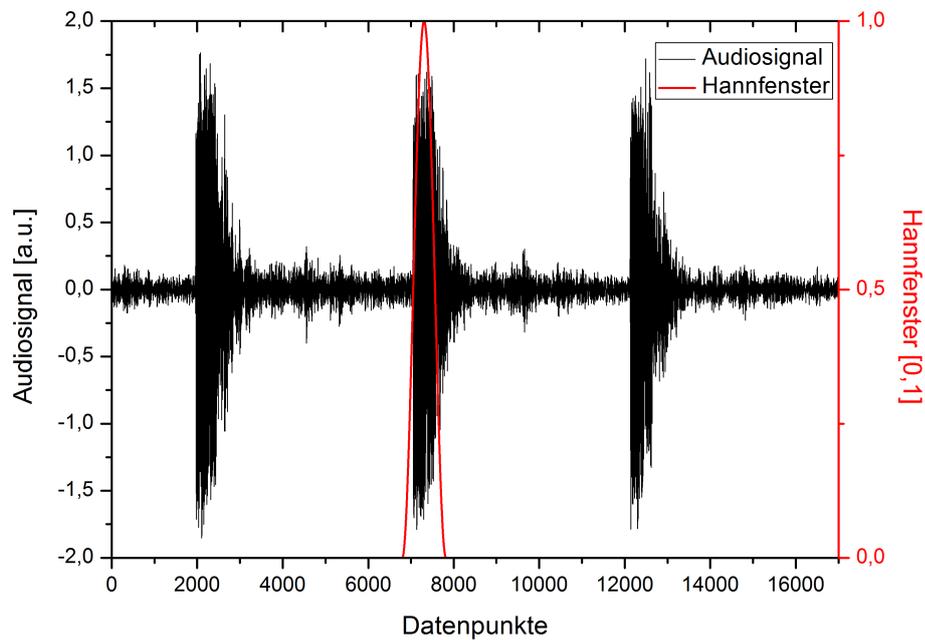


Abbildung 3.5: Audiosignal dreier Laserbursts beim Bohren in Aluminium. Der Bereich für die Berechnung der FFT mit 1024 Datenpunkten wird durch das dargestellte Hann-Fenster definiert.

Der zur Auswertung gewählte Bereich ist in Abbildung 3.5 exemplarisch für den mittleren Laserburst dargestellt und wird durch ein Hann-Fenster eingeschränkt. Die Einzelpulse im Burst können durch die akustische Messung nicht aufgelöst werden. Für die FFT-Analyse werden jeweils 1024 Datenpunkte verwendet, um hieraus ein logarithmisch skaliertes Leistungsspektrum zu berechnen. Abbildung 3.6 zeigt exemplarisch das errechnete akustische Spektrum eines einzelnen Laserbursts aus einer Bohrung in Aluminium.

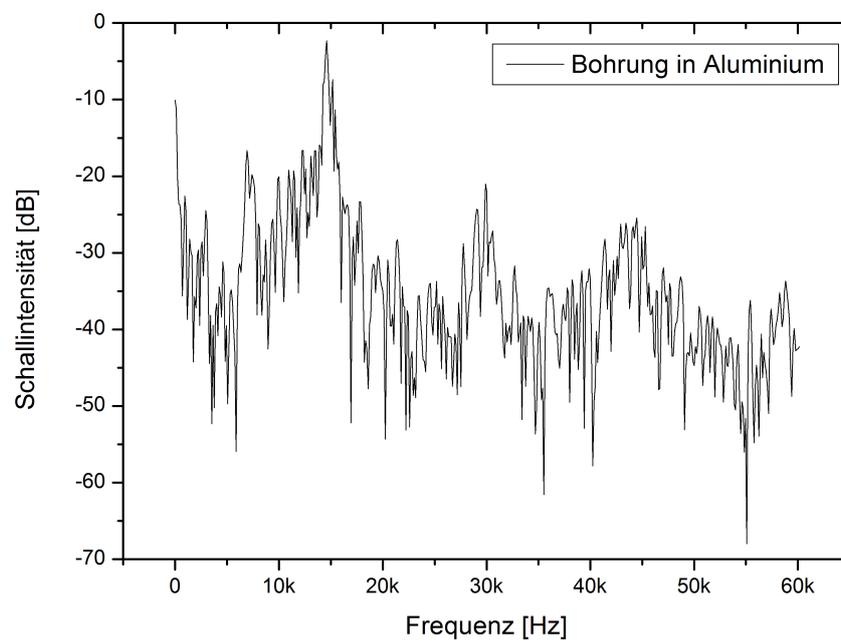


Abbildung 3.6: Mittels FFT berechnetes akustisches Spektrum eines einzelnen Laserbursts aus einer Bohrung in Aluminium.

3.2.2 Bohrüberwachung mittels Halbleitersensoren

Zur Bohrüberwachung mittels Halbleitersensorik wird ein Array vier kommerzieller Metalloxid-Sensoren eingesetzt. Die genauen Typbezeichnungen sowie Betriebsparameter der Sensoren sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Sensor	Typ	Heizspannung [V]	Primäre Zielgase
S1	UST 5430	2,3 V	NO ₂ , O ₃
S2	UST 2430	3,5 V	CO, H ₂ , C ₂ H ₅ OH
S3	UST 3430	3,5 V	C _x H _y
S4	Figaro TGS 2602	5,0 V	VOCs

Tabelle 3.3: Verwendete kommerzielle Halbleitersensoren mit den jeweils verwendeten Heizspannungen und primären Zielgasen [UST17, Fig05].

Abbildung 3.7 zeigt den Versuchsaufbau für die Experimente zur Bohrüberwachung mittels Gassensorik. Die beim Bohrvorgang entstehenden Gase werden abgesaugt (Flussrate 230 ml/min) und in eine Messkammer zur Untersuchung mittels Gassensoren geleitet.

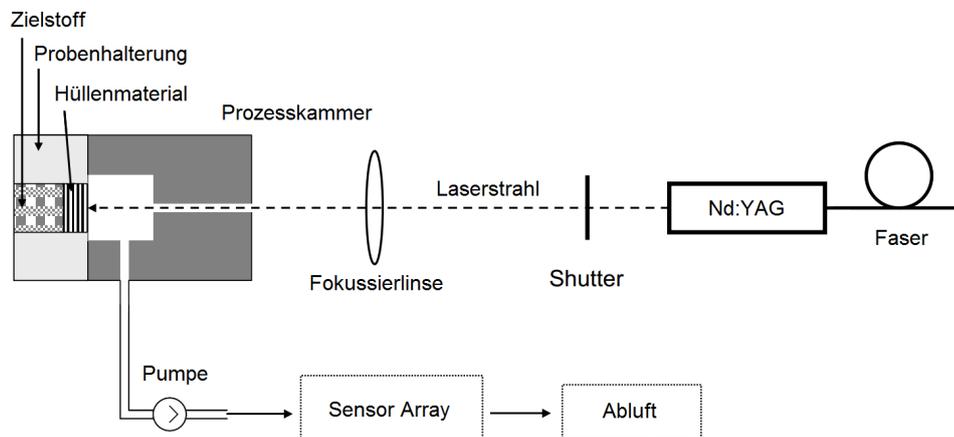


Abbildung 3.7: Versuchsaufbau zur Überwachung des Bohrvorgangs mittels Halbleitersensoren.

3.2.3 Versuchsaufbau zur LIBS-Detektion

Zur Untersuchung des beim Laserbohren entstehenden Plasmas wird der Aufbau um ein System zur Auskopplung des LIBS-Signals erweitert (Abb. 3.8). Verwendet wird ein Parabolspiegel mit 90°-Auskopplung und einer Durchgangsbohrung im Zentrum. Das aus der Probe kommende Plasmasignal wird von der Fokussierlinse des Bohraufbaus kollimiert, durch den Parabolspiegel in eine optische Faser eingekoppelt und an das Spektrometer (HR2000+, *Ocean Optics*) geleitet. Hier findet die spektrale Auftrennung und Messung der jeweiligen Intensitäten statt.

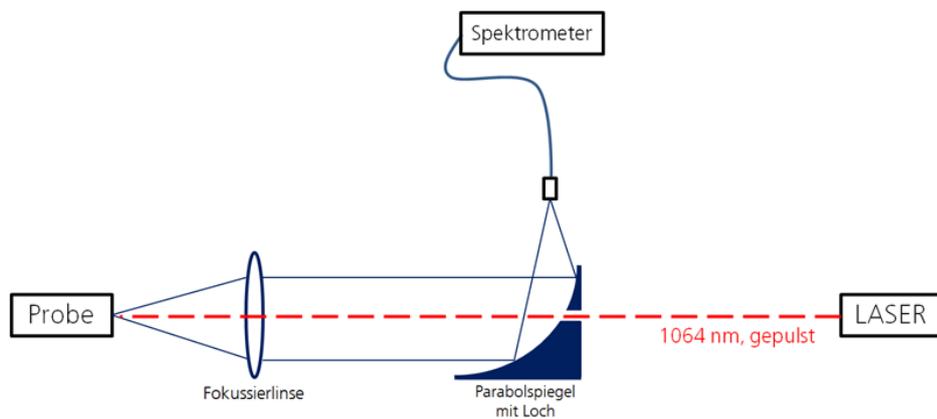


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des LIBS-Messaufbaus.

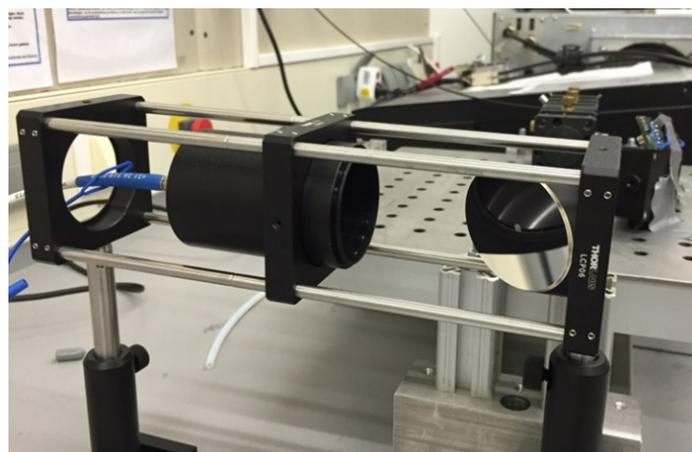


Abbildung 3.9: Foto des LIBS-Aufbaus (ohne Spektrometer).

3.2.4 Versuchsaufbau zur Ramanspektroskopie

Hierfür wird der frequenzkonvertierte Laser bei einer Wellenlänge von 532 nm verwendet. Der Aufbau basiert auf der Anordnung für die LIBS-Messungen (Abb. 3.8), wurde jedoch in einem neu konzipierten und geschlossenen Aufbau umgesetzt. Für die Eliminierung des Rayleigh-gestreuten Lichts wurde zudem ein Kantenfilter (RazorEdge LP532RU, *Semrock*) verbaut. Eine Fotografie des Aufbaus ist in Abbildung 3.10 gezeigt. Zum parallelen Anschluss von LIBS- und Ramanspektrometer (Ventana532, *Ocean Optics*) kann eine y-Faser eingesetzt werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Versuche wurden jedoch nach LIBS und Raman getrennt durchgeführt.

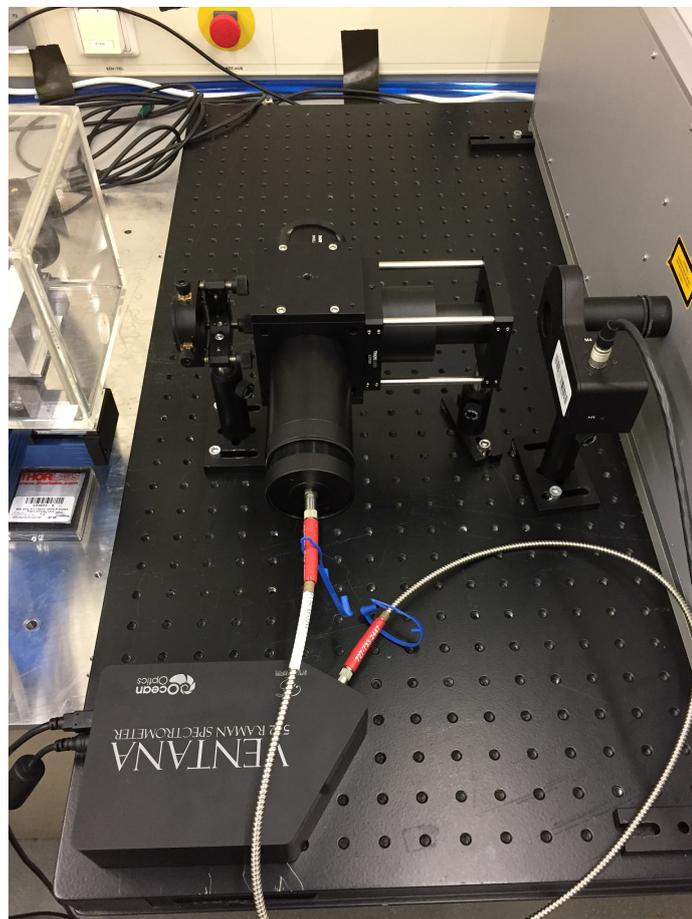


Abbildung 3.10: Foto des Aufbaus für Ramanmessungen. Die optische Strahlführung ist, wie in Abbildung 3.8 gezeigt, ausgeführt. Jedoch wurde vor der Einkopplung in die optische Faser ein Rayleigh-Filter zum Schutz des Spektrometers installiert.

3.2.5 Laserunterstützte Probenahme auf Filtern

Für die Versuche zur passiven Probenahme kommen als Filtermedium poröse Aluminium-Gusskörper (AGK) zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um zylindrische Sinterkörper aus AlSi7Mg (*Exxentis AG, Schweiz*) mit einer zentralen Durchgangsbohrung. Abbildung 3.11 zeigt einen mit SEMTEX 1A befüllten Testkörper sowie einen Aluminiumfilter (AGK) zur Probenahme. Während der Probenahme werden die AGK vor der explosivstoffhaltigen Probe platziert, so dass der Laserstrahl das Zentrum des Filters ungehindert durchstrahlen kann und die beim Bohrprozess freigesetzten Substanzmengen in direkter Bohrlochnähe aufgesammelt werden können. Nach dem Probenahmeprozess werden die AGK mit Acetonitril im Ultraschallbad behandelt, um die gesammelte Substanz zu eluieren. Die Lösung wird anschließend mittels HPLC-MS/MS analysiert, einer Kombination von HPLC und einer Tandem-Massenspektrometrie (Parameter: Elektrospray-Ionisierung, Unpolare C18-Säule, injiziertes Probenvolumen 20 μ l, mobile Phase 60% Acetonitril und 40% Reinstwasser). Die Kalibrierung für PETN (Bestandteil SEMTEX) liegt im Bereich von 2 bis 426 ng/ml, für HMX von 2.5 bis 490 ng/ml. Abbildung 3.12 zeigt den gesamten Versuchsaufbau zur Probenahme.

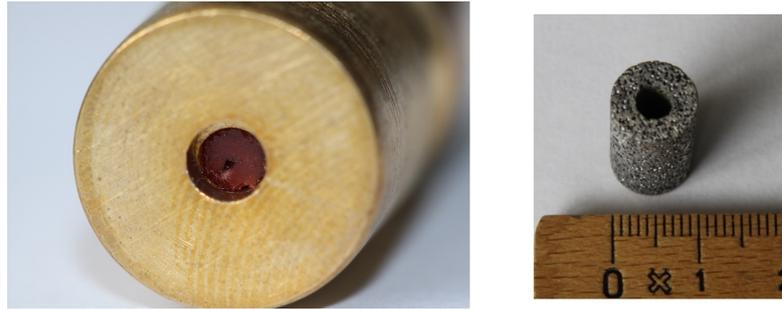


Abbildung 3.11: Mit SEMTEX 1A befüllter Testkörper mit Bohrloch (links), AGK-Filtermedium für Probenahme (rechts).

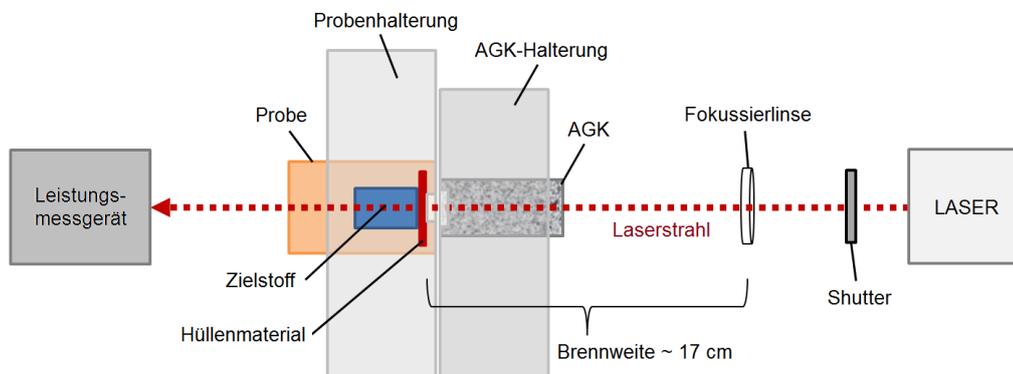


Abbildung 3.12: Schematische Skizze des Versuchsaufbaus zur Probenahme. Gezeigt wird die Platzierung des AGK-Filters in Bezug auf die mit Explosivstoff gefüllten Probekörper.

3.3 Materialien und Chemikalien

3.3.1 Untersuchte Substanzen

Für die Untersuchungen der explosivstoffhaltigen Proben kommen die Explosivstoffe Cyclotrimethylentrinitramin (RDX oder Hexogen), Triacetontriperoxid (TATP), Pentaerythritoltetranitrat (PETN) und SEMTEX 1A zum Einsatz. Bei letzterem handelt es sich um einen plastisch formbaren Explosivstoff auf Basis von PETN.

RDX

Bei Cyclotrimethylentrinitramin bzw. 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinan (RDX) handelt es sich um einen hochbrisanten und toxischen Explosivstoff, der als farblos und kristalliner Feststoff vorliegt. Aufgrund seiner in reinem Zustand hochexplosiven Eigenschaften wird RDX oftmals in Mischungen eingesetzt, zum Beispiel als Bestandteil von plastischen Explosivstoffen [KMH08].

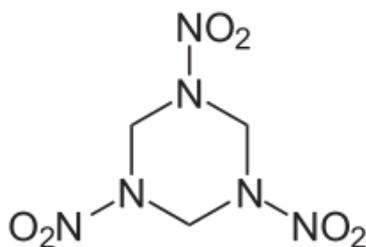


Abbildung 3.13: Strukturformel von 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinan (RDX) [Wik18].

TATP

Triacetontriperoxid bzw. 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-1,2,4,5,7,8-hexaoxonan (TATP) ist eine kristalline und farblose Substanz, welche die Eigenschaften eines Initialsprengstoffes besitzt. Die Synthese von TATP wurde ursprünglich im 19. Jahrhundert von Wolffenstein beschrieben [Wol95]. Es besitzt eine ähnliche Sprengkraft wie Trinitrotoluol (TNT). Aufgrund seiner hohen Sensibilität bezüglich Reibung, Druck oder Hitze und der damit nicht gegebenen Handhabungssicherheit wird es nur selten in der Praxis verwendet. Eine Ausnahme bildet jedoch die zunehmende Verwendung von terroristischen Gruppierungen [Spi15].

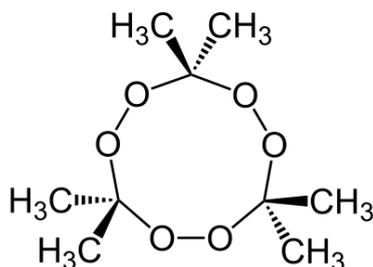


Abbildung 3.14: Strukturformel von 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-1,2,4,5,7,8-hexaoxonan (TATP) [Wik18].

PETN

Bei Pentaerythritoltetranitrat bzw. 1,3-Bis(nitryloxy)-2,2-bis(nitryloxy-methyl)propan (PETN / Nitropenta) handelt es sich um einen relativ unempfindlichen und chemisch stabilen, jedoch leistungsstarken Explosivstoff. Die heutige Hauptverwendung liegt im Bereich gewerblicher Sprengschnüre, sowie als Bestandteil von plastischen Explosivstoffen wie SEMTEX [KMH08]. Ein weiterer Anwendungszweck von Nitropenta stellt die Nutzung im medizinischen Bereich als Arzneimittel zur gefäßerweiternden Wirkung dar [Sfe14].

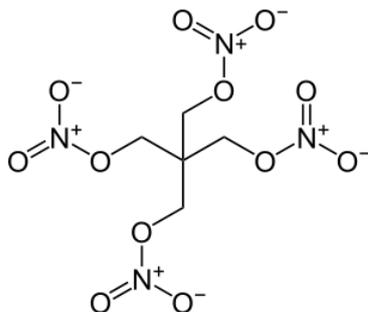


Abbildung 3.15: Strukturformel von 1,3-Bis(nitryloxy)-2,2-bis(nitryloxy-methyl)propan (PETN) [Wik18].

SEMTEX 1A

Bei SEMTEX 1A handelt es sich um einen plastisch formbaren Explosivstoff. Hauptbestandteil stellt mit 83 % PETN dar, weitere 10 bis 15 % entfallen auf das beigefügte Plastifizierungsmittel, ein mit Styrol-Butadien-Kautschuk eingedicktes Mineralöl. Außerdem wird Dimethyldinitrobutan als Markerstoff beigefügt, um eine leichtere Detektion des Stoffes zu ermöglichen. Weitere in Spuren enthaltene Inhaltsstoffe sind Farbstoffe und Stabilisatoren [Exp12].

Zur Nachbildung des Einschlusses der Explosivstoffe durch ein Verpackungsmaterial kommen unterschiedliche Metalle (Kupfer, Aluminium/Magnesium-Legierung und Stahl) sowie Polymere zum Einsatz (Polystyrol, Polyethylen und Polyethylenterephthalat).

3.3.2 Präparation der Proben für den Laserbeschuss

Alle Explosivstoff-, Hüllenmaterial oder Kombinationsproben werden in speziellen Messing-Probekörpern präpariert, die von der Firma ExploTech GmbH bereitgestellt werden (Abb. 3.16). Die Probekörper ermöglichen durch ihren modularen Aufbau eine einfache und flexible Zusammenstellung unterschiedlicher Proben sowie eine unkomplizierte Dekontamination durch die Verwendung von Lösemittel oder durch Ausheizen der metallischen Komponenten. Die zylindrischen Einsätze können ausgetauscht werden, um unterschiedliche Volumina der Explosivstoffe präparieren zu können.

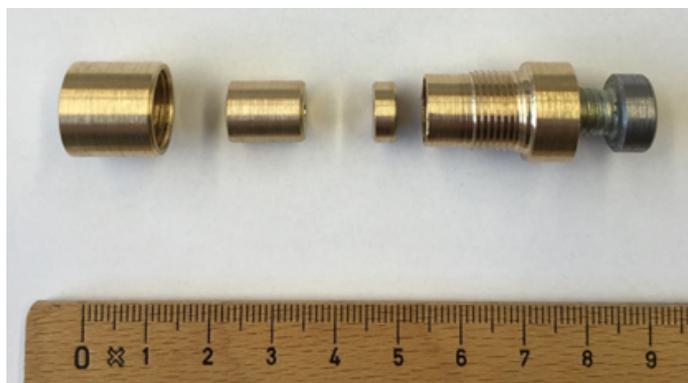


Abbildung 3.16: Foto der verwendeten Probekörper (Fa. ExploTech GmbH).

Kapitel 4

Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit dargestellt. Zunächst werden spektroskopische Verfahren vorgestellt, die eine schnelle und differenzierte Information über die beim Laserbohren bearbeiteten Materialien und Schichtübergänge liefern. Anschließend werden Ergebnisse vorgestellt, bei denen kompakte und kostengünstige Sensorik zur Untersuchung der Proben eingesetzt wurde.

4.1 Spektroskopische Methoden zur Überwachung des Bohrvorgangs und zur Substanzdetektion

4.1.1 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS)

Untersuchung von metallischen Hüllen

Im Fall der Laserbearbeitung einer metallischen Hülle lässt sich direkt aus den beobachteten Emissionslinien auf das Material schließen. Abb. 4.1 zeigt eine Übersicht an LIBS-Spektren, die beim Bohren in unterschiedlichen Metallen aufgezeichnet wurden. Jedes Spektrum weist im betrachteten Bereich zwischen 350 und 800 nm charakteristische Emissionslinien auf, die sich zur Detektion nutzen lassen.

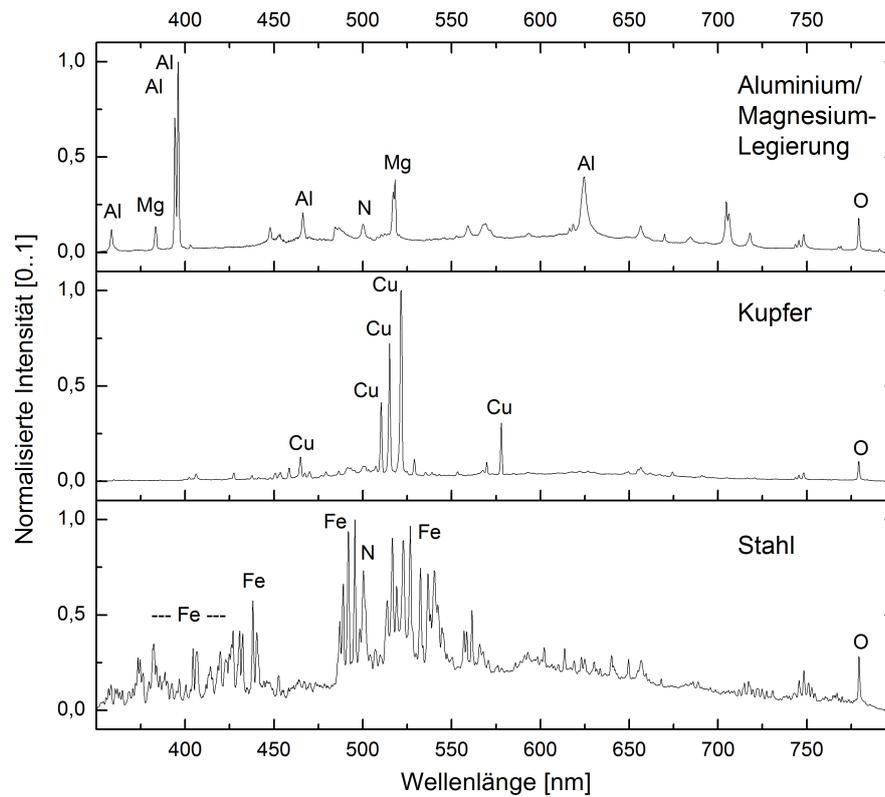


Abbildung 4.1: Aufgezeichnete LIBS-Spektren unterschiedlicher metallischer Hüllen. Ein Spektrum pro Laserburst, Integrationszeit 1 ms, Laserleistung 1200 mW bei 1064 nm.

Es können jeweils mindestens fünf Spektrallinien identifiziert werden, die eine eindeutige Zuordnung zu den Elementen ermöglichen. Im Falle von Legierungen lassen sich Rückschlüsse auf die anteilige Zusammensetzung der beteiligten Metalle ziehen.

Untersuchung von Polymerhüllen

Im Falle der Laserbearbeitung von organischen Substanzen - wie beispielsweise Hüllenmaterialien aus Polymeren - gestaltet sich die Unterscheidung schwieriger, da sich die elementspezifische Detektion hier überwiegend auf die Emissionslinie von Wasserstoff (656 nm) beschränken muss. Exemplarisch hierzu sind in Abbildung 4.2 die LIBS-Spektren von drei unterschiedlichen Polymeren aufgetragen, die eine große Übereinstimmung zueinander aufweisen. Gegebenenfalls auftretende Differenzen in den Spektren rühren zum Teil von zugefügten Füllstoffen her und sind nicht für das eingesetzte Polymer selbst charakteristisch. Aufgrund der Messung unter Umgebungsluft finden sich auch Elementlinien von Stickstoff und Sauerstoff sowie die molekulare CN-Bande bei 388 nm. Auch sind C_2 -Emissionsbanden bei 516 nm nachweisbar.

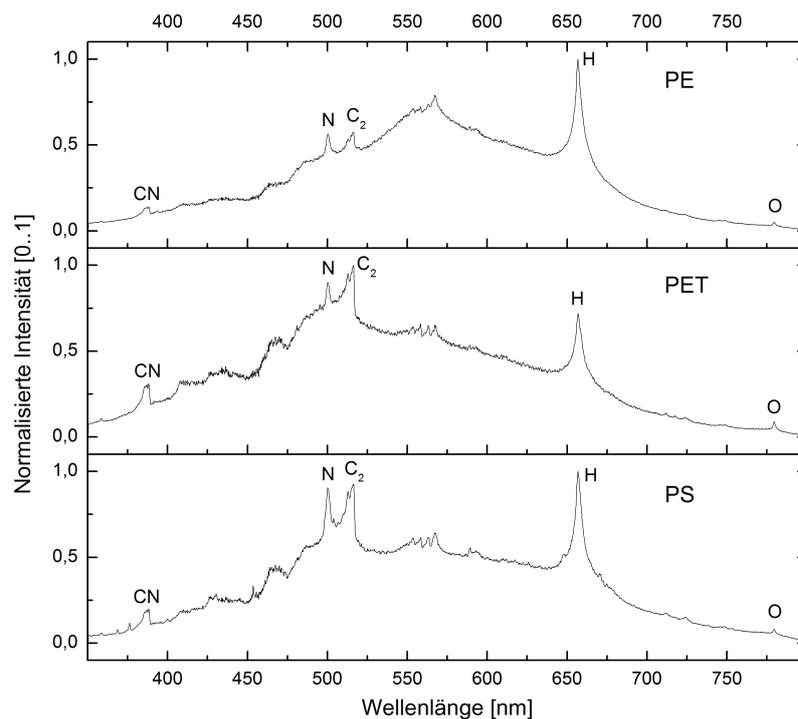


Abbildung 4.2: Aufgezeichnete LIBS-Spektren unterschiedlicher Polymer-Hüllen (PE, PET und PS). Ein Spektrum pro Laserburst, Integrationszeit 1 ms, Laserleistung 1200 mW bei 1064 nm, über jeweils 10 Einzelspektren gemittelt.

Jedoch zeigt sich bei genauerer Analyse insbesondere der Wasserstoffbande (656 nm), dass doch Ansätze für eine Unterscheidung bestehen. Mittels chemometrischer Verfahren lässt sich eine Kalibrierung anhand der Peakfläche der Wasserstoffbande durchführen. So ist in Abbildung 4.3 die Peakfläche der Wasserstoffbande gegen die theoretisch bekannte Wasserstoffkonzentration der Monomermoleküle von PE, PET und PS aufgetragen. Es lässt sich hierbei ein linearer Zusammenhang feststellen. Unter der Prämisse konstanter Laser- und Versuchsparameter ist also eine Kalibrierung auf den Wasserstoffgehalt der Probe durchführbar, sodass eine Klassifizierung organischer Materialien beim Bohren mittels LIBS durch chemometrische Auswertungen möglich erscheint.

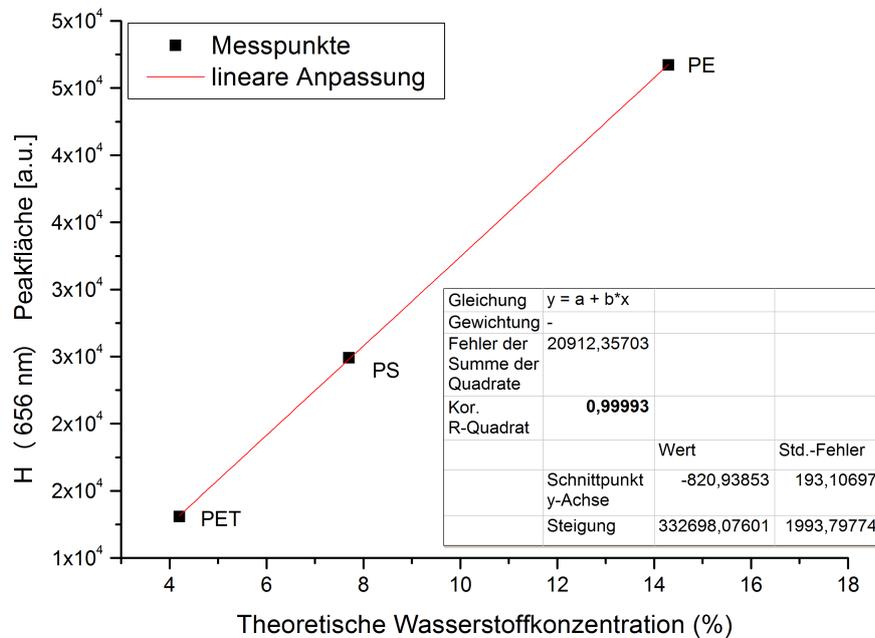


Abbildung 4.3: Peakfläche der Emissionslinie von Wasserstoff (656 nm) verschiedener Polymere in Abhängigkeit von der jeweiligen theoretischen Wasserstoffkonzentration des Monomers.

In Abbildung 4.4 ist exemplarisch für Polystyrol die durchgeführte Integration über die Peakfläche der Wasserstoffbande bei 656 nm dargestellt.

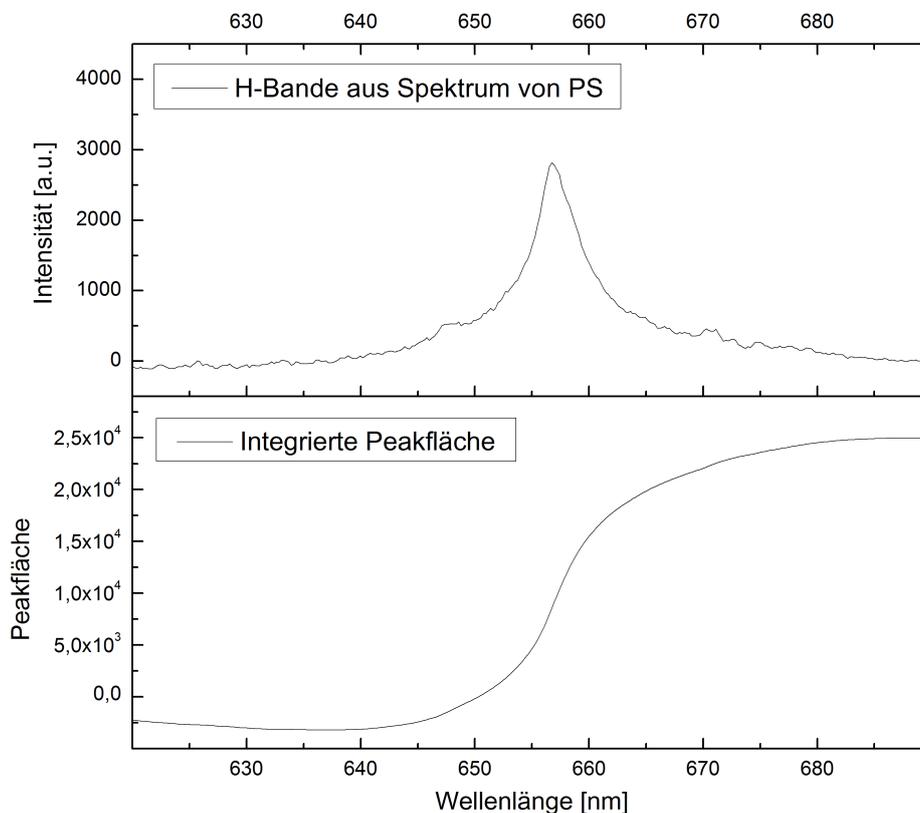


Abbildung 4.4: Veranschaulichung der durchgeführten Integration über die Wasserstoffbande bei 656 nm bei einer LIBS-Messung von Polystyrol.

Für eine robustere chemometrische Auswertung auch bei wechselnden Versuchsparametern (z.B. Laserleistung, Absorptionsgrad der Probe) kann es von Vorteil sein, unterschiedliche Banden relativ zueinander auszuwerten. In Abbildung 4.5 ist das Ergebnis einer Auswertung unter Berücksichtigung der C2-Bande (516 nm) und der Wasserstoffbande (656 nm) dargestellt. Aufgetragen auf die Ordinate ist das Verhältnis der integrierten Peakfläche der C2-Bande in Bezug zur Peakfläche der H-Bande für die drei Polymere PE, PET und PS. Die Abszisse zeigt das korrespondierende Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff im jeweiligen Monomermolekül. Auch hier zeigt sich ein linearer Zusammenhang.

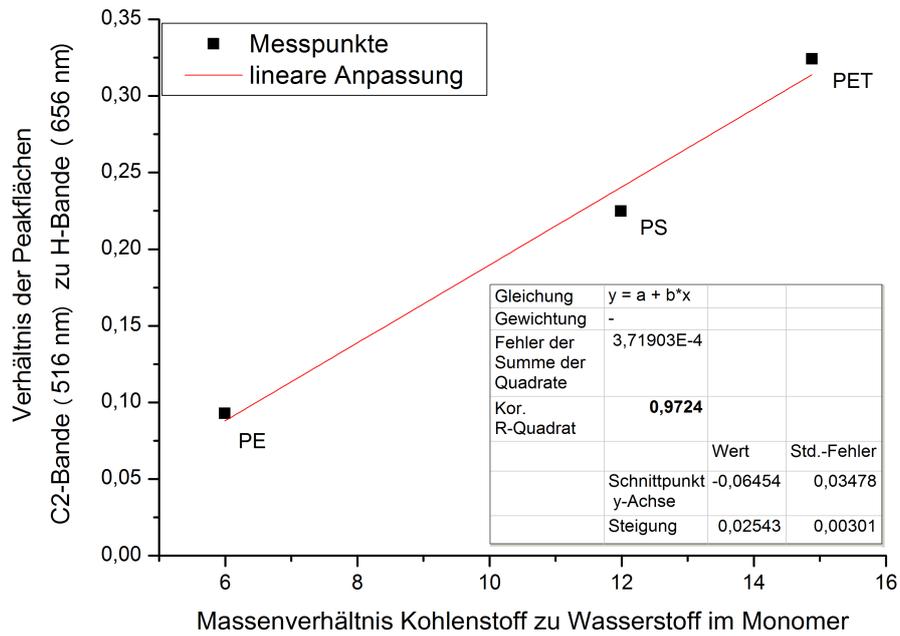


Abbildung 4.5: Verhältnis der Peakflächen der C2-Bande (516 nm) zur H-Bande (656 nm) verschiedener Polymere in Abhängigkeit des theoretischen Verhältnisses von Kohlenstoff zu Wasserstoff im jeweiligen Monomer.

Detektion von Schichtübergängen

Für die Detektion von Schichtübergängen mittels LIBS wurden zunächst Kombinationsproben aus Metallen und Polymeren untersucht. Abb. 4.6 zeigt hierzu ausgewählte Spektren bei einer Bohrung in einer Kombinationsprobe (Aluminium hinter Polystyrol). Ab dem Spektrum des 34. Laserbursts ist deutlich eine Zunahme der charakteristischen Aluminium Doppelbande knapp unter 400 nm zu beobachten, die Rückschlüsse auf den Schichtübergang und die beginnende Bearbeitung der zweiten Schicht erlaubt. Das Vorhandensein der Stickstoffbande bei 500 nm erklärt sich durch die unter Umgebungsluft durchgeführten Messungen.

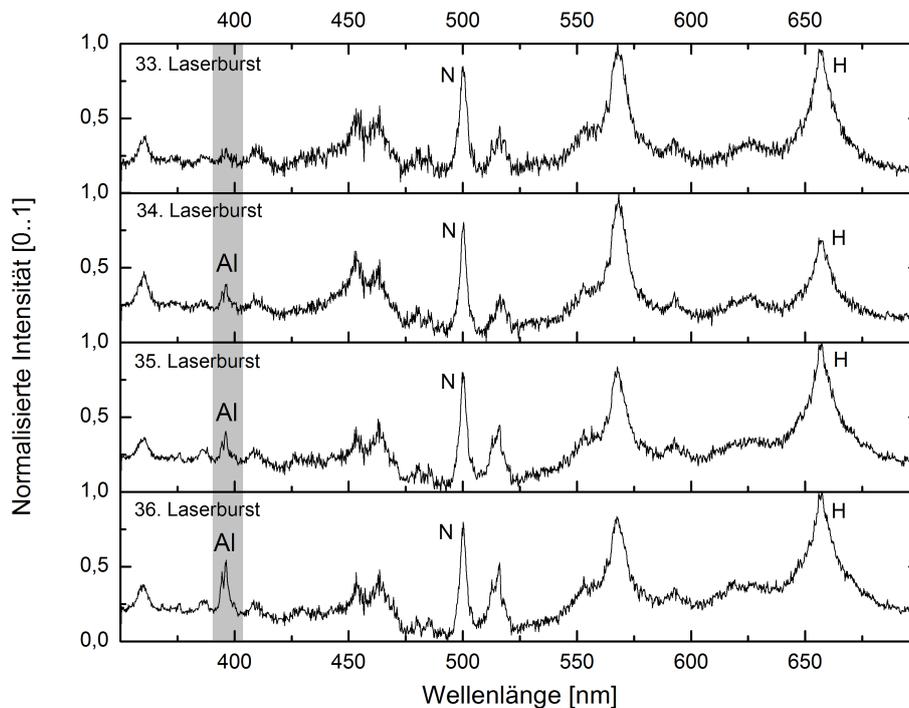


Abbildung 4.6: Aufgezeichnete LIBS-Spektren beim Bohren in einer Polystyrol-Aluminium Kombinationsprobe.

Eine weitere Form der Darstellung ist die Auftragung der Intensitäten relevanter Emissionslinien im laufenden Bohrprozess. Dargestellt sind hier die normierten Intensitäten der Al-396nm und H-656nm Banden gegen die Anzahl der Laserbursts. Die Normierung bezieht sich dabei auf die im Verlauf der Messung höchste auftretende Intensität der Wasserstoffbande. Hier zeigt sich deutlich ein Abnehmen der Wasserstoffbande und eine Zunahme der Aluminiumbande nach ca. 30 Laserbursts, wenn die zweite Schicht der Kombinationsprobe erreicht wird (Abb. 4.7). Nach erfolgtem Durchbruch der Probe sinkt das Signal für Aluminium wieder ab, da nun lediglich schwache Plasmabildung am Randbereich des Bohrkanals auftritt.

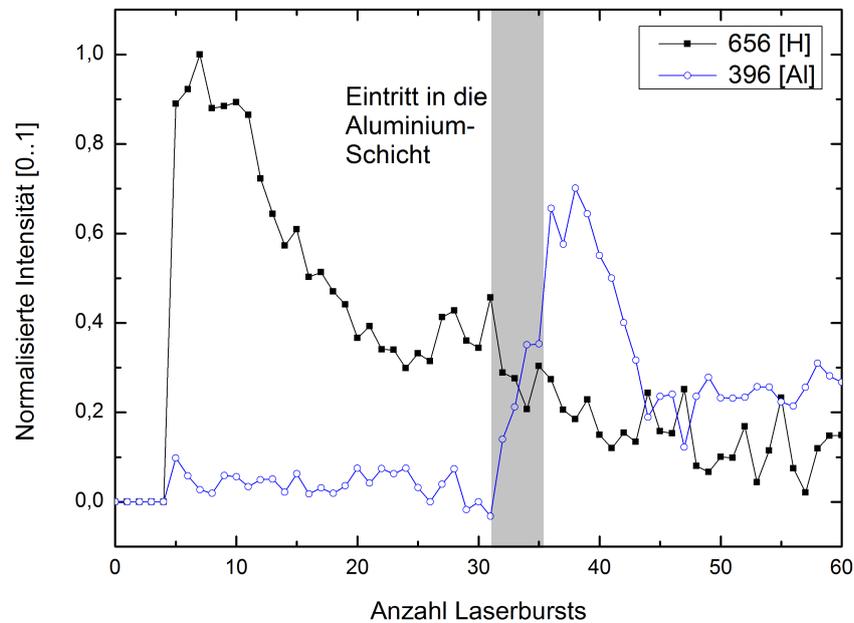


Abbildung 4.7: Normierte LIBS-Intensitäten im Bohrverlauf bei einer Polystyrol-Aluminium Kombinationsprobe.

Diese Form der Darstellung ist in Abb. 4.8 noch für eine reale Explosivstoffprobe demonstriert. Es handelt sich um eine TNT-Schicht hinter einer 0,3 mm dicken Aluminiumhülle. Im Verlauf der Bohrung lässt sich eindeutig ein Anstieg der Wasserstoffbande beobachten, wenn die TNT-Schicht erreicht wird. Zudem geht der Einfluss der Al-Hülle stetig zurück. Nach Durchbruch der gesamten Probe, also auch der TNT-Schicht, geht das Signal der H-Bande ebenfalls stark zurück.

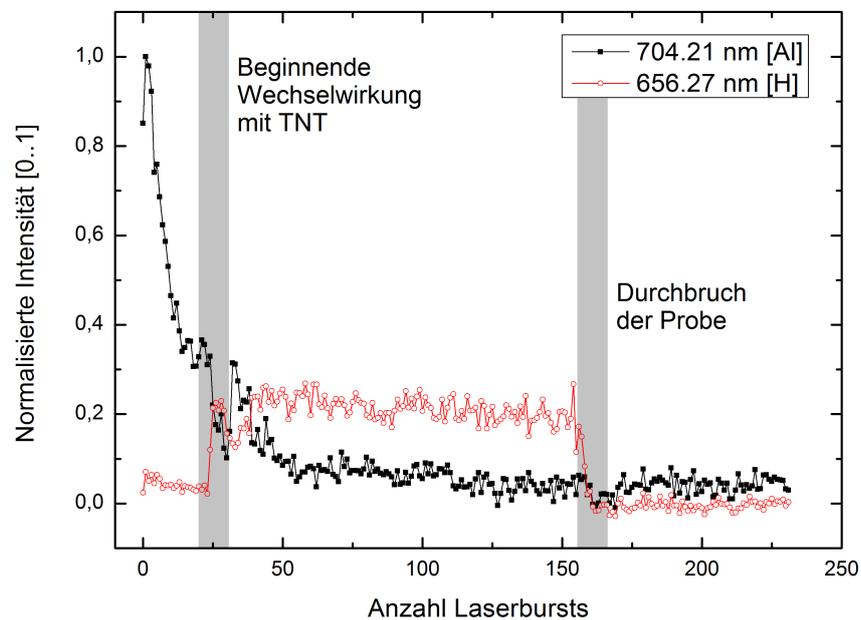


Abbildung 4.8: Normierte LIBS-Intensitäten im Bohrverlauf bei der Bearbeitung einer in Aluminium verpackten TNT-Probe.

In Abbildung 4.9 ist zudem das Ergebnis einer Messreihe dargestellt, die zur Charakterisierung des LIBS-Aufbaus für dickere Verpackungsstärken durchgeführt wurde. Es wurden Polymerhüllen der Dicke 1 mm, 2 mm, 4 mm und 8 mm untersucht, mit jeweils einer dahinterliegenden Kupferschicht. Diese galt es mittels LIBS zu detektieren. Nach der Bohrung durch die Hülle der Stärke 4 mm konnten noch ausreichend starke Emissionsbanden des Kupfers gemessen werden (dargestellt in der Grafik). Für die Verpackungsstärke von 8 mm wurde jedoch mit dem bestehenden Aufbau kein Signal mehr mit hinreichend gutem Signal/Rausch-Verhältnis registriert.

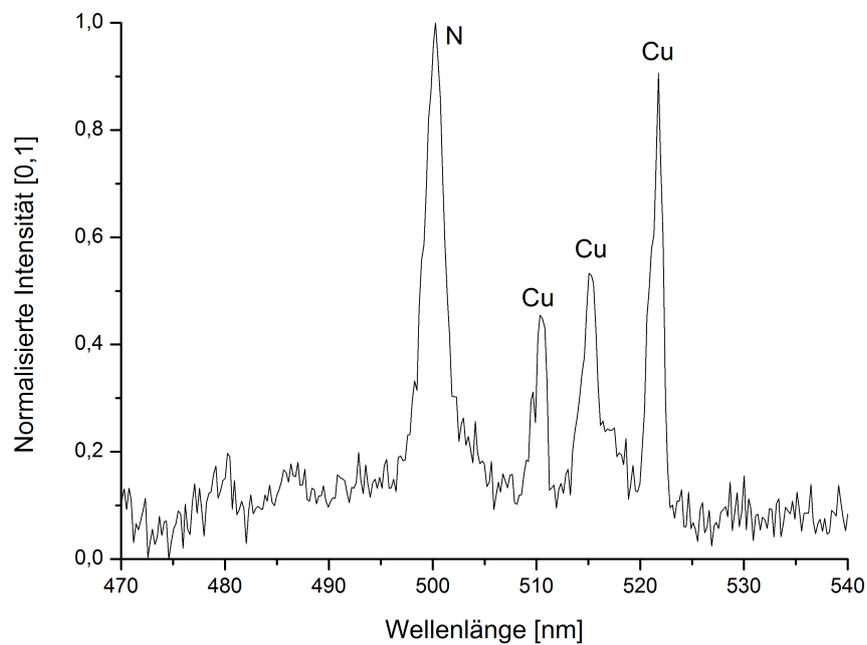


Abbildung 4.9: LIBS-Spektrum von Kupfer hinter einer 4 mm dicken Polymerprobe. Die Stickstoffbande rührt daher, dass die Messung unter Luftatmosphäre stattfindet.

Abbildung 4.10 stellt LIBS-Spektren vier unterschiedlicher Explosivstoffe dar. Diese wurden freiliegend, also ohne äußere Hülle mit Lasersystem 1 bestrahlt. Die jeweils beobachteten Emissionslinien können hiernach für die Überwachung des Bohrvorgangs ausgewählt werden, um eine Unterscheidung von etwaigen Hüllenmaterialien zu erreichen. Auch konnte ein LIBS-Spektrum des empfindlichen Primärexplosivstoffs TATP aufgenommen werden.

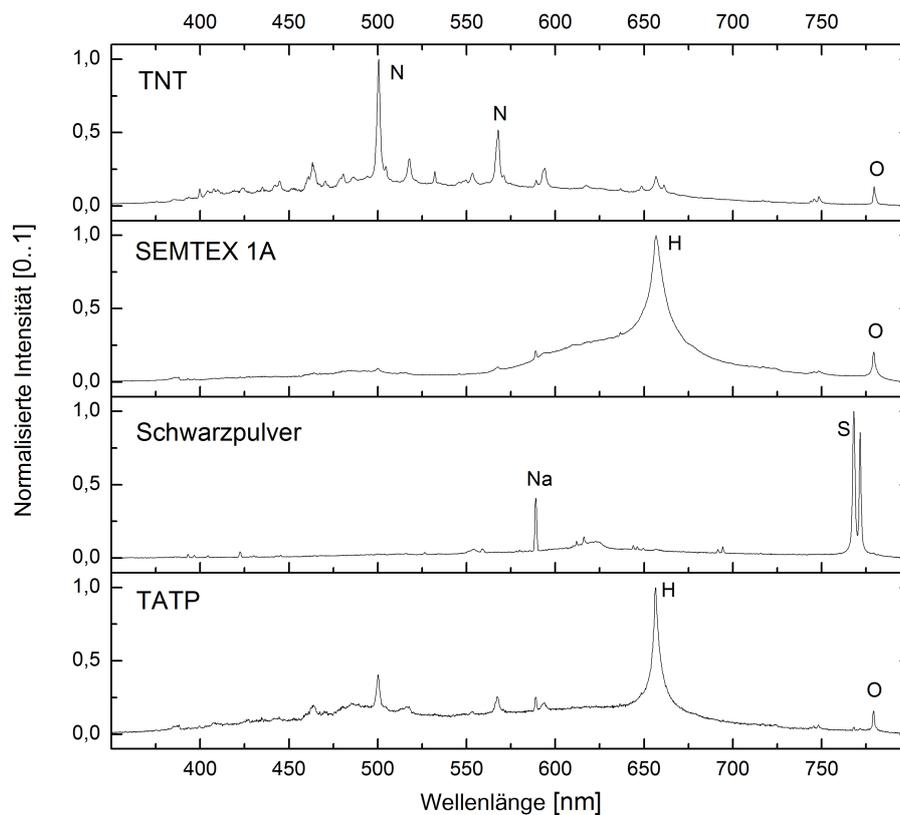


Abbildung 4.10: LIBS-Spektren unterschiedlicher Explosivstoffe.

4.1.2 Ramanspektroskopie

Ramanspektroskopie an freiliegender Substanz

Nach erfolgtem Durchbruch der umhüllenden Verpackung der Proben wurde der Versuch einer ramanspektroskopischen Detektion der Zielstoffe durch den Bohrkanal unternommen. Alle im Folgenden gezeigten Ramanspektren wurden bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm aufgezeichnet (Lasersystem 2). Zur Charakterisierung des Versuchsaufbaus wurden zunächst Ramanspektren von freiliegenden Substanzen, also ohne vorherige Bohrung durch eine Umhüllung, mit dem Puls laser aufgenommen. Abb. 4.11 zeigt eine Aufstellung der Ramanspektren von vier untersuchten Explosivstoffen. Die Spektren weisen eine zur Identifizierung eindeutige Übereinstimmung mit Spektren aus der Literatur auf.

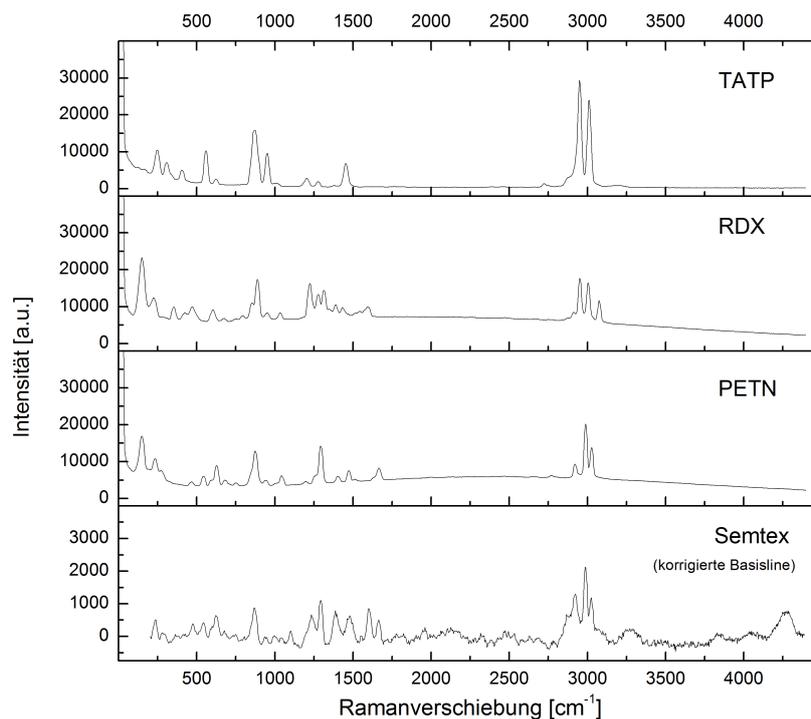


Abbildung 4.11: Aufgezeichnete Ramanspektren der freiliegenden Substanzen TATP, RDX, PETN und Semtex. Anregungswellenlänge 532 nm, Laserleistung 100 mW, Integrationsdauer 1 s, Mittelung über fünf Spektren. Bei Semtex wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt.

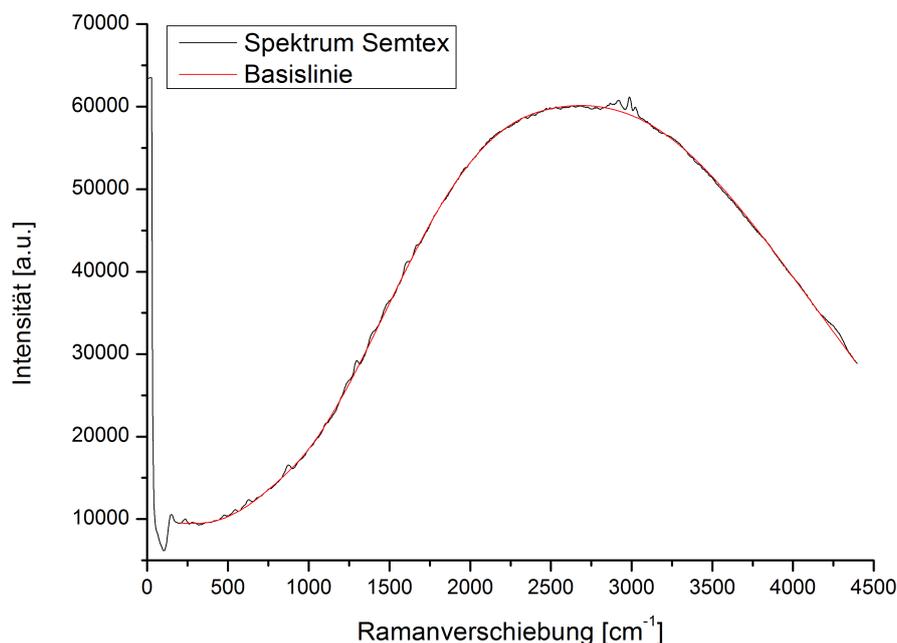


Abbildung 4.12: Veranschaulichung der Basislinienkorrektur bei Semtex. Anregungswellenlänge 532 nm, Laserleistung 100 mW, Integrationsdauer 1 s, Mittelung über fünf Spektren.

Im Falle des bei einer Anregung bei 532 nm aufgrund des enthaltenen Farbstoffs stark fluoreszierenden Semtex wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt (Abb. 4.12), um die Ramanbanden auswerten und mit der Literatur vergleichen zu können. Nach dieser Korrektur ist auch hier ein guter Vergleich mit Literaturspektren möglich. Auch die gute Übereinstimmung mit dem Spektrum des Hauptbestandteils PETN ist ersichtlich. Als Basislinie wurde eine Spline-Interpolation im Bereich zwischen Wellenzahl 200 und 4390 cm⁻¹ mit den Stützpunkten {200, 400, 800, 1000, 1800, 2200, 2500, 3200, 4000, 4390} berechnet. Dazu wurde ein hierfür geschriebenes LabVIEW-Programm verwendet. Die Basislinie wurde mit den aufgezeichneten Spektren durch Subtraktion verrechnet.

Ramanspektroskopie durch dünne Metallfolie

In Abb. 4.13 sind Spektren gezeigt, die durch den Bohrkanal einer ca. 10 bis 15 μm dicken Alufolie aufgenommen wurden. Die Spektren sind nach Durchbruch durch die Alufolie aufgezeichnet worden und es wurde jeweils über drei Spektren gemittelt. Zur besseren Darstellung wurde eine Basislinienkorrektur vorgenommen, da durch die hohe Reflektivität der Metallfolie trotz Verwendung eines Rayleighfilters die Flanke der Anregungswellenlänge im Spektrum nachzuweisen ist.

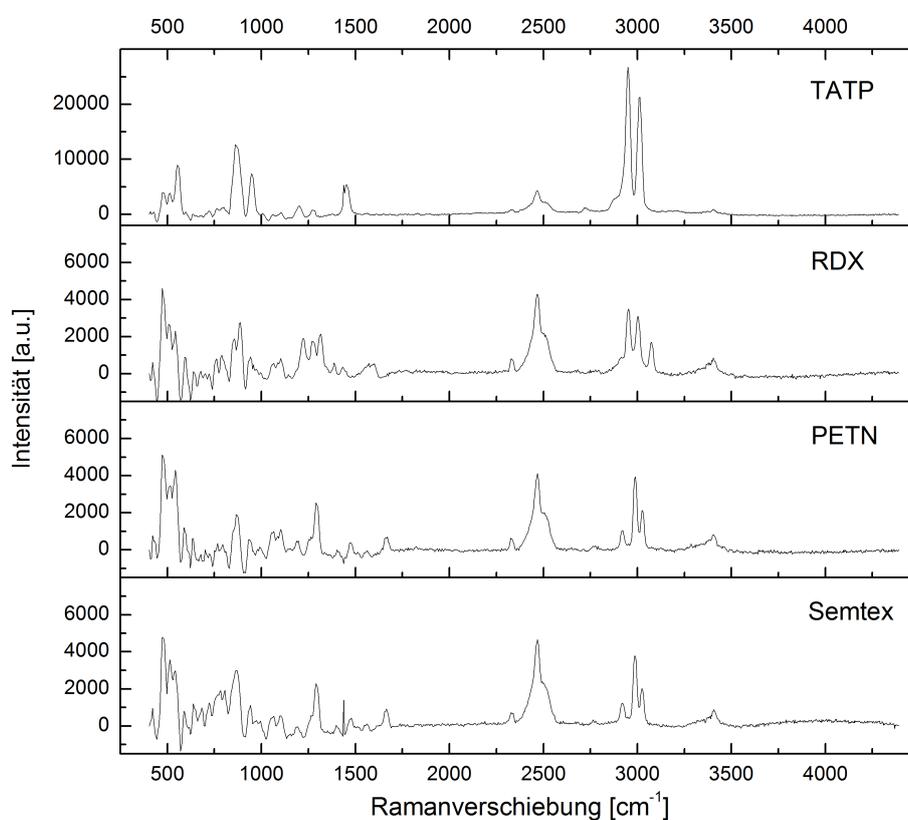


Abbildung 4.13: Aufgezeichnete Ramanspektren der in Alufolie verpackten Substanzen TATP, RDX, PETN und Semtex. Anregungswellenlänge 532 nm, Laserleistung 500 mW, Integrationsdauer 5 s, Mittelung über drei Spektren. Bei allen Spektren wurden Basislinienkorrekturen durchgeführt.

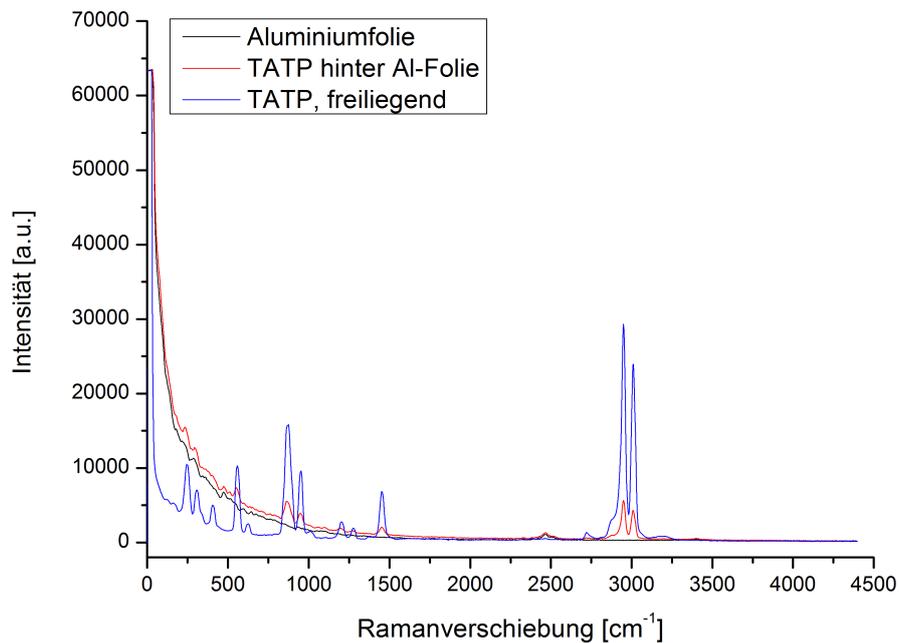


Abbildung 4.14: Aufgezeichnete Ramanspektren von Alufolie, in Alufolie verpacktem TATP und freiliegendem TATP im Vergleich. Anregungswellenlänge 532 nm, Laserleistung 500 mW, Integrationsdauer 5 s, Mittelung über drei Spektren. Es handelt sich um Rohdatenspektren ohne Nachbearbeitungen wie z.B. einer Basislinienkorrektur.

Exemplarisch sind für den Stoff TATP die unbearbeiteten - also nicht basislinienkorrigierten - Spektren gezeigt (Abb. 4.14). Hierbei wird auch der Anteil der Alufolie selbst am Spektrum deutlich sowie die gute Übereinstimmung mit dem Spektrum der freiliegenden Substanz. Das Spektrum der Alufolie wurde in einem separaten Versuch nach dem Durchbohren der Alufolie ohne dahinterliegende Substanz aufgezeichnet. Die hierbei sichtbaren Banden treten bei Messungen an stark reflektierenden Proben auf und stammen vermutlich vom Messaufbau selbst (z.B. von optischen Vergütungen).

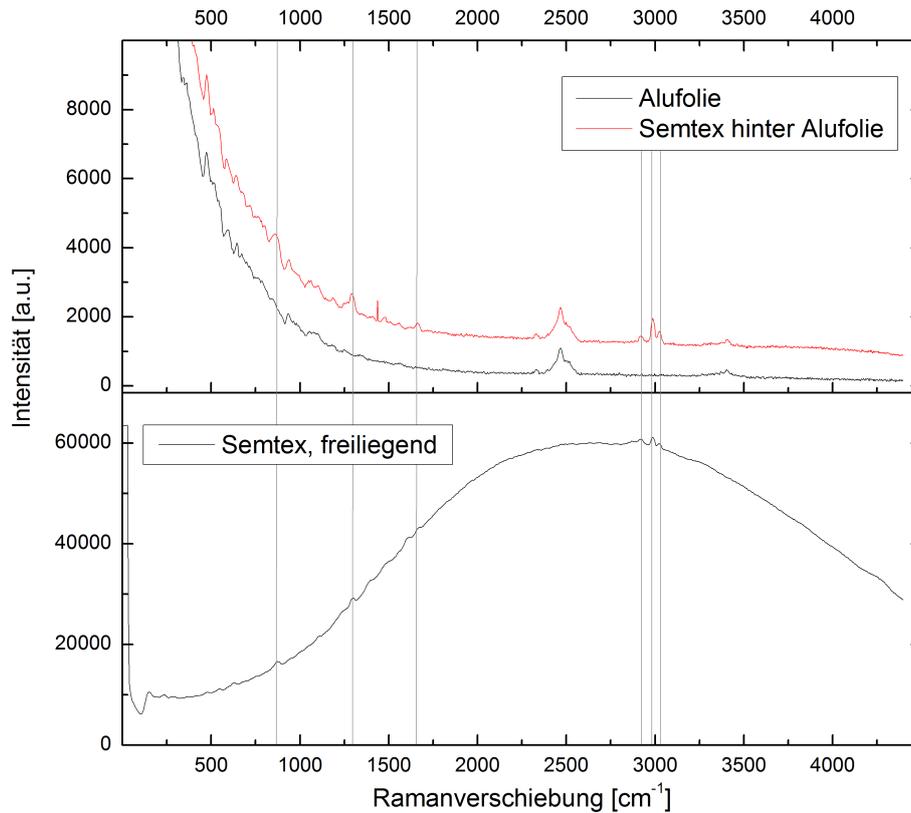


Abbildung 4.15: Aufgezeichnete Ramanspektren von Alufolie, in Alufolie verpacktem Semtex und freiliegendem Semtex im Vergleich. Das Ramanspektrum von Semtex hinter Alufolie weist im Gegensatz zu freiliegendem Semtex nahezu keine Fluoreszenz auf. Anregungswellenlänge 532 nm, Laserleistung 500 mW (oben), 100 mW (unten), Integrationsdauer 1 s, Mittelung über fünf Spektren. Auf eine Basislinienkorrektur wurde verzichtet.

Für Semtex ergibt sich bei der Aufnahme des Ramanspektrums durch den Bohrkanal der Aluminiumfolie ein vorteilhafter Effekt. Das Spektrum kann hierbei - anders als bei freiliegendem Semtex - nahezu fluoreszenzfrei aufgenommen werden. Dies wird in Abbildung 4.15 verdeutlicht.

Ramanspektroskopie durch Polymerhülle

Anschließend wurde der Einfluss einer Polymerhülle (hier PS der Dicke 0,3 mm) auf die Detektionsleistung untersucht. Hierzu findet sich in Abb. 4.16 eine Übersicht über die Ramanspektren der einzelnen Explosivstoffe, aufgenommen durch den PS-Bohrkanal. Es zeigt sich, dass der Einfluss der Hülle im Randbereich der Bohrung minimal ist und die Spektren eine gute Übereinstimmung mit den zuvor gezeigten Spektren der freiliegenden Stoffe aufweisen. Für das Spektrum von Semtex wurde erneut eine Basislinienkorrektur vorgenommen, da durch den Bohrkanal durch PS mit größerem Bohrlochdurchmesser abermals stärkere Fluoreszenz auftritt.

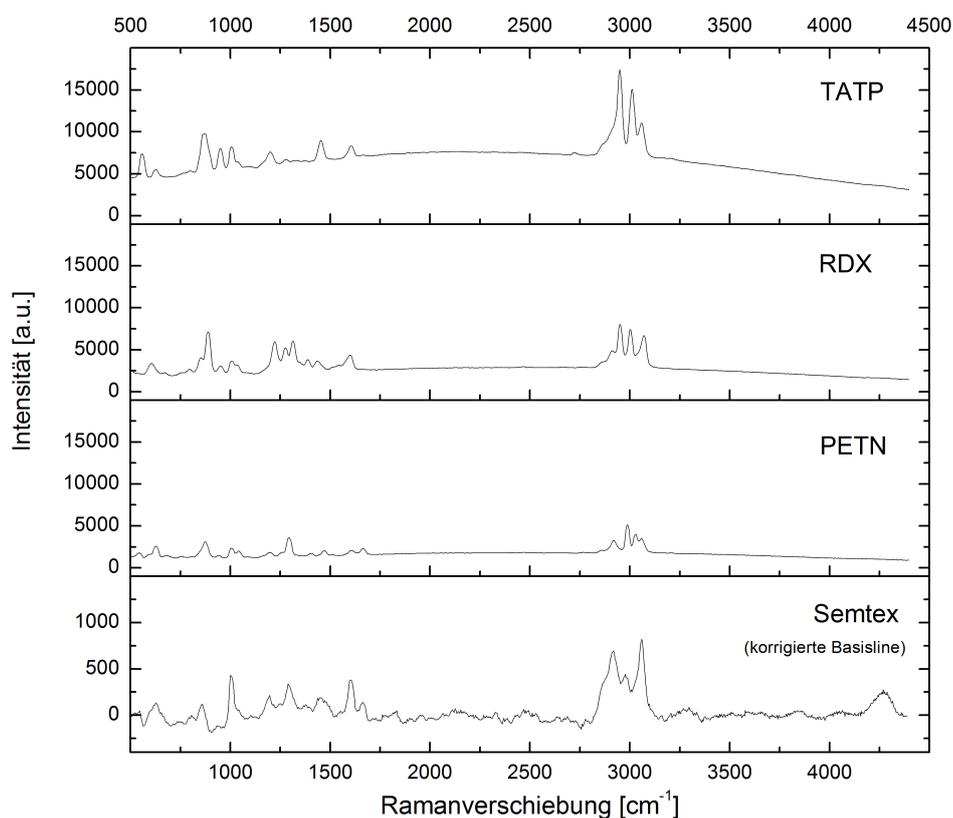


Abbildung 4.16: Aufgezeichnete Ramanspektren der in Polystyrol verpackten Substanzen TATP, RDX, PETN und Semtex. Anregungswellenlänge 532 nm, Laserleistung 500 mW, Integrationsdauer 100 ms, Mittelung über fünf Spektren.

Der Einfluss der Polymerhülle auf die Ramanspektren der Explosivstoffe ist exemplarisch für den Stoff TATP nochmals gegenüber gestellt (Abb. 4.17). Die Aufnahme des Spektrums von PS erfolgte in einem separaten Versuch ohne dahinterliegende Zielsubstanz, nachdem das PS durchbohrt wurde. Es handelt sich also nicht um das Ramanspektrum einer intakten PS-Hülle, sondern um Signale aus dem Randbereich der Bohrung.

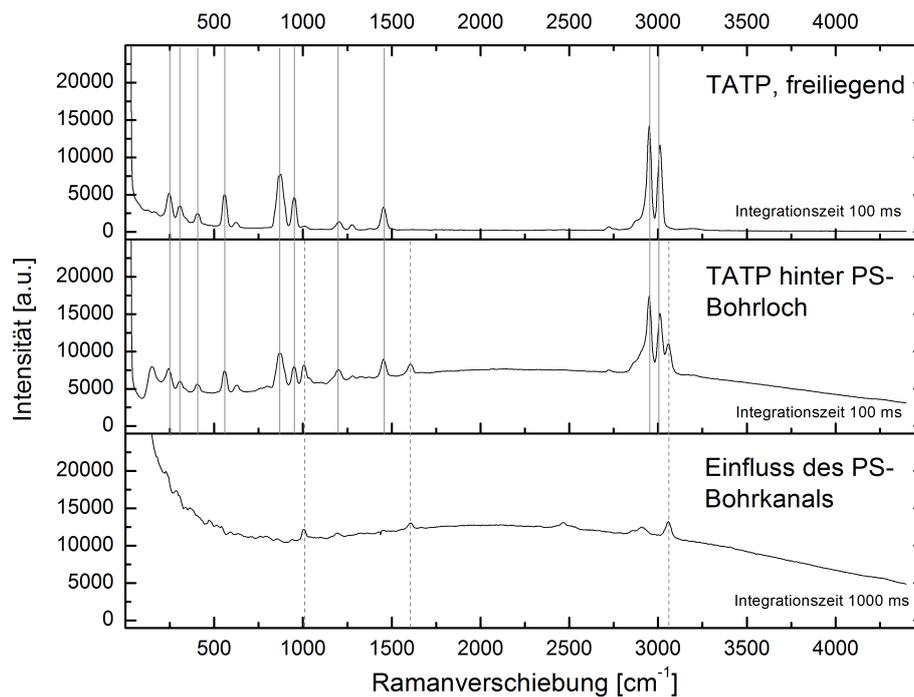


Abbildung 4.17: Ramanspektren von in Polystyrol verpacktem TATP, freiliegendem TATP und der reinen PS-Hülle im Vergleich. Anregungswellenlänge 532 nm, Laserleistung 500 mW, Integrationsdauer 100 ms (oben, Mitte) und 1000 ms (unten), Mittelung über fünf Spektren.

Ramanspektroskopie durch Metallhülle

Auch wurden dickere metallische Hüllen als die zuvor untersuchte Alufolie (hier 0,3 mm starkes Kupfer) untersucht. Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Die Ramanbanden gehen hier zwar bereits deutlich zurück, sind jedoch gerade für CH_3 -Streckschwingungen im Wellenzahl-Bereich um 3.000 cm^{-1} noch nachweisbar. In Abbildung 4.19 ist für die Substanz TATP noch einmal das durch den Kupfer-Bohrkanal aufgezeichnete Spektrum von TATP mit der freiliegenden Substanz und dem Randbereich des Kupferbohrlochs ohne dahinterliegende Substanz verglichen. Dieses Spektrum wurde in einem separaten Versuch nach dem Durchbohren der Kupferhülle ohne dahinterliegende Substanz aufgezeichnet. Die aufgezeichneten Banden zeigen sich bei allen Messungen an stark reflektierenden Oberflächen (z.B. Metalle) und rühren vermutlich vom Messaufbau selbst her.

Zu beachten ist hierbei der geringere Durchmesser der Bohrung in Kupfer (ca. $50\ \mu\text{m}$) im Vergleich zur Bohrung in Polystyrol (ca. $280\ \mu\text{m}$), auch bei einer gleichen Dicke von 0,3 mm. Dies wird durch die Mikroskopaufnahme in Abbildung 4.20 verdeutlicht.

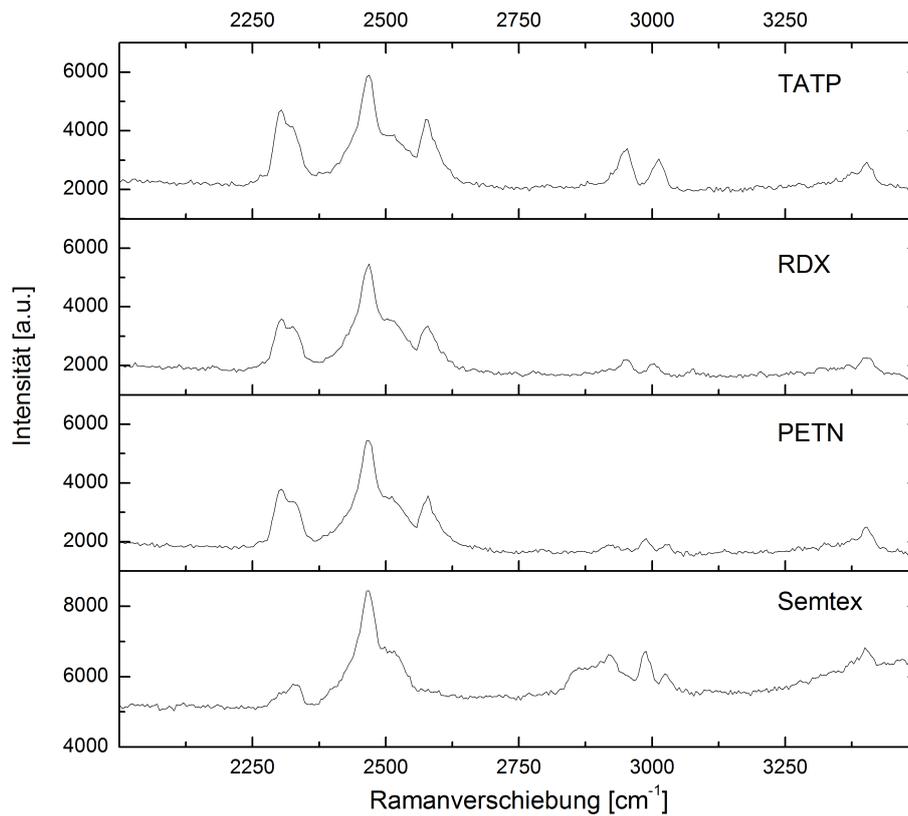


Abbildung 4.18: Aufgezeichnete Ramanspektren der in 0,3 mm dickem Kupfer verpackten Substanzen TATP, RDX, PETN und Semtex. Anregungswellenlänge 532 nm, Laserleistung 500 mW, Integrationsdauer 5 s, Mittelung über drei Spektren. Es wurde keine Basislinienkorrektur durchgeführt. Dargestellt ist der Bereich 2.000 bis 3.000 cm^{-1} , da hier die stärksten Banden gemessen werden konnten.

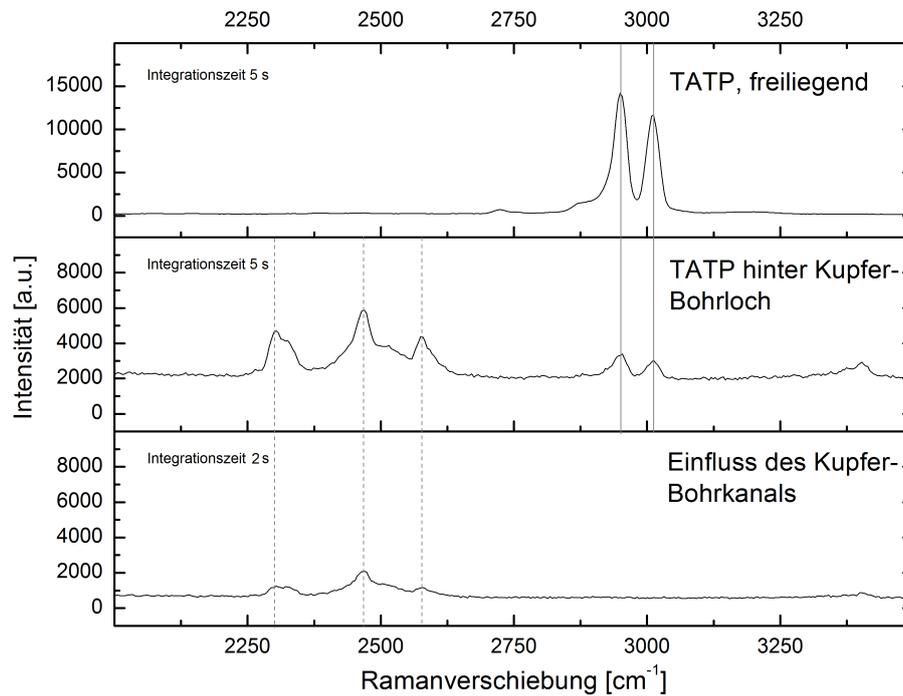


Abbildung 4.19: Ramanspektren von in 0,3 mm dickem Kupfer verpacktem TATP, freiliegendem TATP und dem reinen Kupferhülle im Vergleich. Anregungswellenlänge 532 nm, Laserleistung 500 mW, Integrationsdauer 5 s (oben, Mitte) und 2 s (unten), Mittelung über drei Spektren.

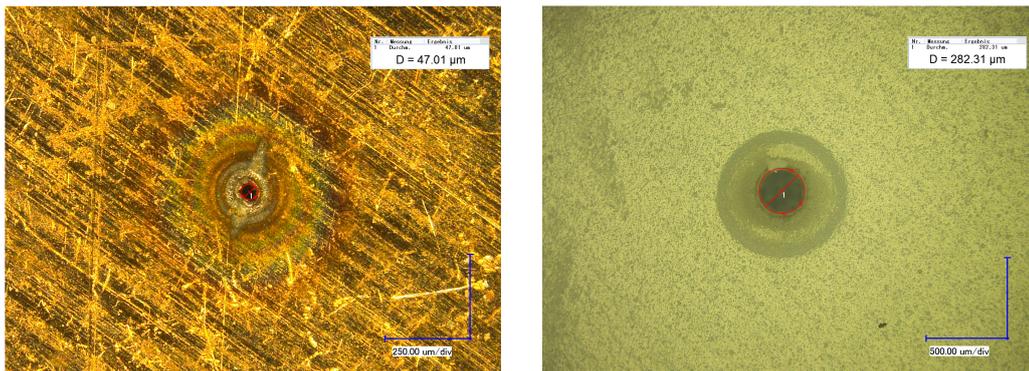


Abbildung 4.20: Mikroskopie-Aufnahme der Bohrlocher in Kupfer- (links) und Polystyrolproben (rechts) der gleichen Dicke von 0,3 mm. Der Durchmesser der Bohrung in Polystyrol fällt deutlich größer aus.

4.2 Sensorische Methoden

4.2.1 Akustische und optische Sensorik

Abbildung 4.21 zeigt die Frequenzauswertung eines typischen Bohrvorgangs in einem 0,3 mm dicken Aluminiumplättchen in Spektrogramm-Darstellung. Auf der Ordinate ist der zeitliche Bohrverlauf in Form der Laserbursts dargestellt, wobei 25 Laserbursts einer Bohrdauer von einer Sekunde entsprechen. Die Abszisse zeigt die mittels FFT errechneten Frequenzspektren des aufgezeichneten Luftschallsignals. Die Amplituden der einzelnen Frequenzbänder sind durch eine logarithmische Farbskala von -65 dB bis 0 dB kodiert.

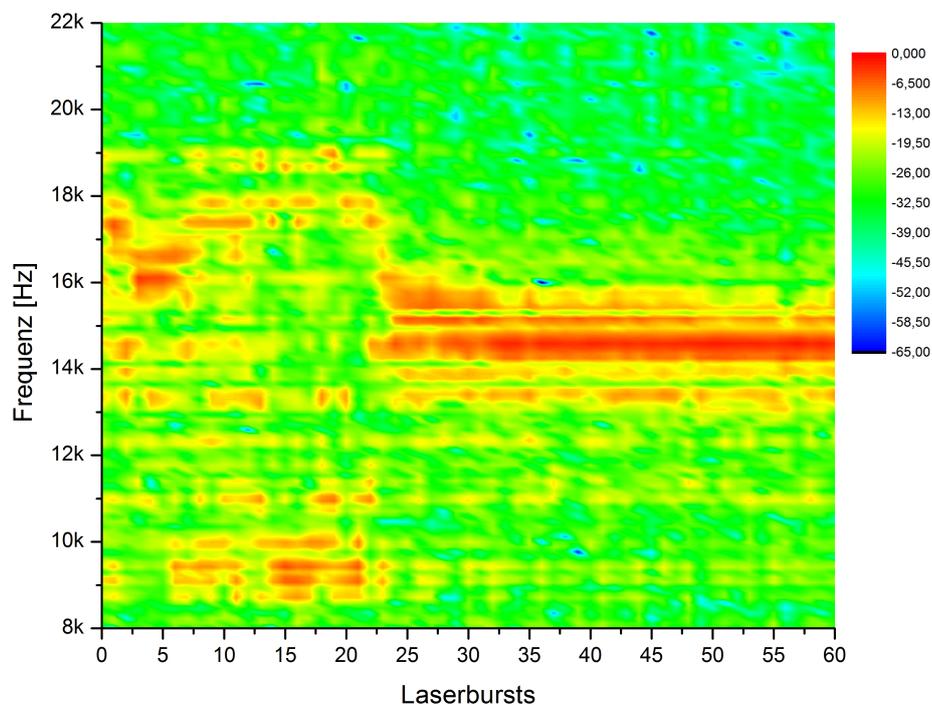


Abbildung 4.21: Spektrogramm der Bohrung in einem 0,3 mm dicken Aluminiumplättchen. Es zeigen sich deutliche Änderungen im akustischen Spektrum beim Durchbruch der Bohrung ab dem 25. Laserburst.

Deutlich erkennbar ist eine Änderung und Homogenisierung des Spektrums ab dem 25. Laserburst, was einem Zeitpunkt von einer Sekunde nach Start der Bohrung entspricht. Dieser Zeitpunkt korreliert mit dem Durchbruch des Plättchens, was durch Messung mit dem Leistungsmessgerät festgestellt wird. Daten des Leistungsmessgeräts wurden jedoch nicht aufgezeichnet. Ähnliche Beobachtungen wie bei Bohrungen in Aluminium ergeben sich auch bei der Untersuchung von Bearbeitungsprozessen in Kupfer und Messing.

Auch bei Werkstücken aus mehrschichtigen Materialien zeigt sich eine Änderung der akustischen Spektren im zeitlichen Verlauf der Bohrung. Beispielhaft sei hier auf das Spektrogramm einer Polystyrol/Aluminium-Probe in Abbildung 4.22 verwiesen. Auch hier lässt sich eine deutliche Veränderung der Spektren beim Materialübergang sowie beim Durchbruch erkennen.

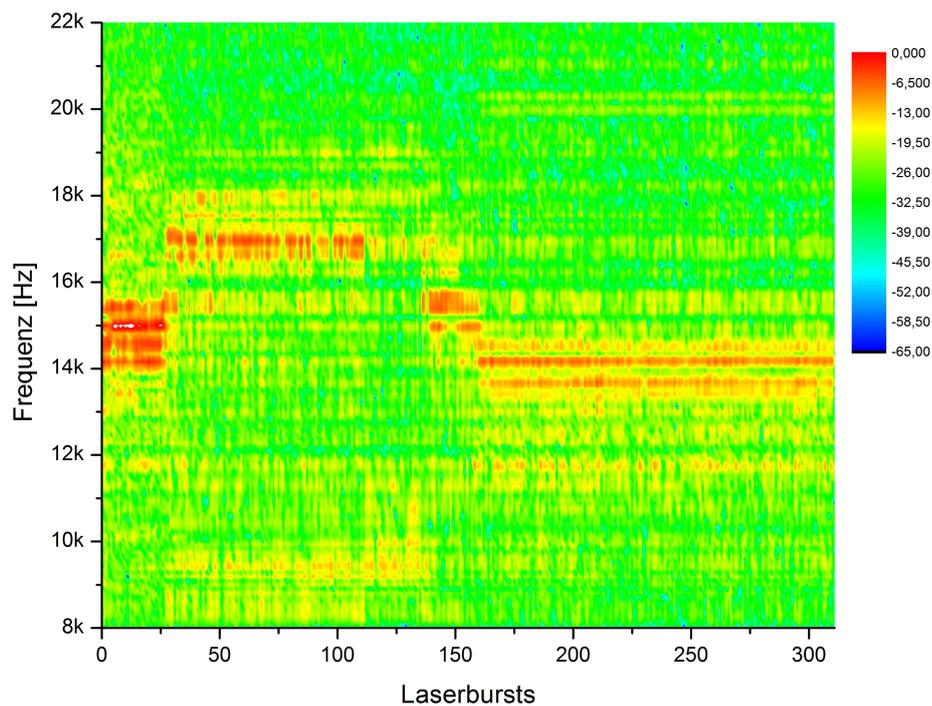


Abbildung 4.22: Bohrung in einer Materialkombinationsprobe, bestehend aus Polystyrol (0,6 mm) und Aluminium (0,3 mm). Die Änderung des Spektrums ab dem 150. Laserburst korreliert mit dem Durchbruch durch beide Schichten. Ab dem 25. Laserburst zeichnet sich der Übergang zwischen den beiden Materialschichten ab.

Aus den errechneten Akustikspektren ist in Abbildung 4.23 die Frequenz mit der stärksten Amplitude gegen die Laserbursts aufgetragen. Es ergibt sich im Frequenzverlauf eine gute Übereinstimmung mit der Darstellung im Spektrogramm (Abbildung 4.22). Auch hier zeigt sich eine deutliche Verschiebung der stärksten Frequenz in Korrelation mit dem Durchbruch der Bohrung sowie beim Materialwechsel von Polystyrol auf Aluminium. Die Darstellung wurde zur besseren Visualisierung um einen gleitenden Durchschnitt mit einer Fensterbreite von 10 Datenpunkten ergänzt.

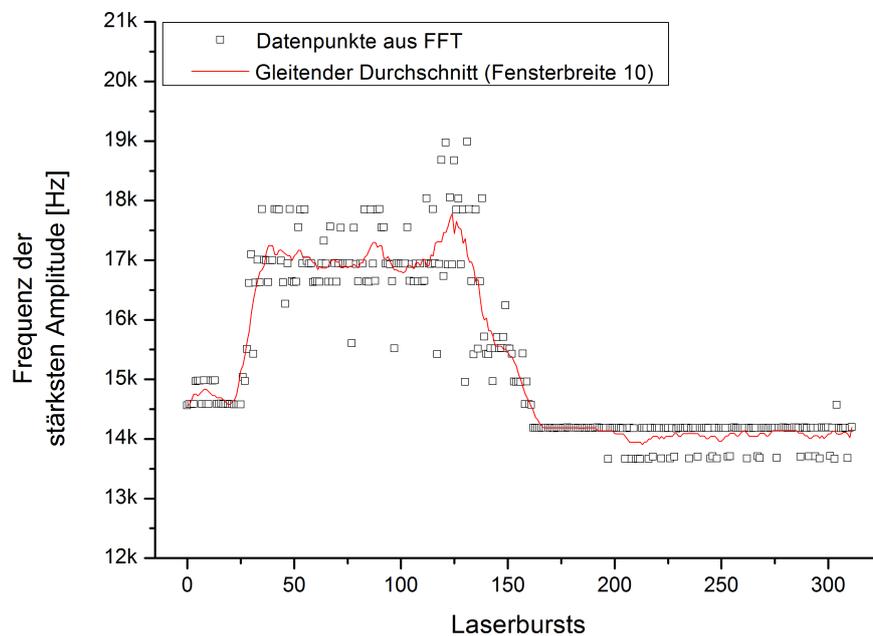


Abbildung 4.23: Verlauf der Frequenz mit stärkster Amplitude beim Bohren in einer Polystyrol/Aluminium-Probe. Es zeigt sich sowohl ab dem 25. als auch ab dem 150. Laserburst eine deutliche Verschiebung der stärksten Frequenz im Spektrum.

Die Auswertung der akustischen Emissionen wird durch die Aufnahmen der Fotodiode am Laserausgang gestützt. Für die Auswertung wurde bei jedem Laserburst separat der Mittelwert der zeitlichen Abstände der Einzelpulse im Burst berechnet und hiervon der Kehrwert gebildet. In Abbildung 4.24 ist das Ergebnis dieser Auswertung zusammen mit der Hauptfrequenz der akustischen Spektren aufgetragen. Beide Frequenzverläufe wurden mit einem digitalen Bandpass (10 kHz - 24 kHz) bearbeitet. Es zeigt sich eine große Übereinstimmung beider Frequenzverläufe in der akustischen und optischen Auswertung.

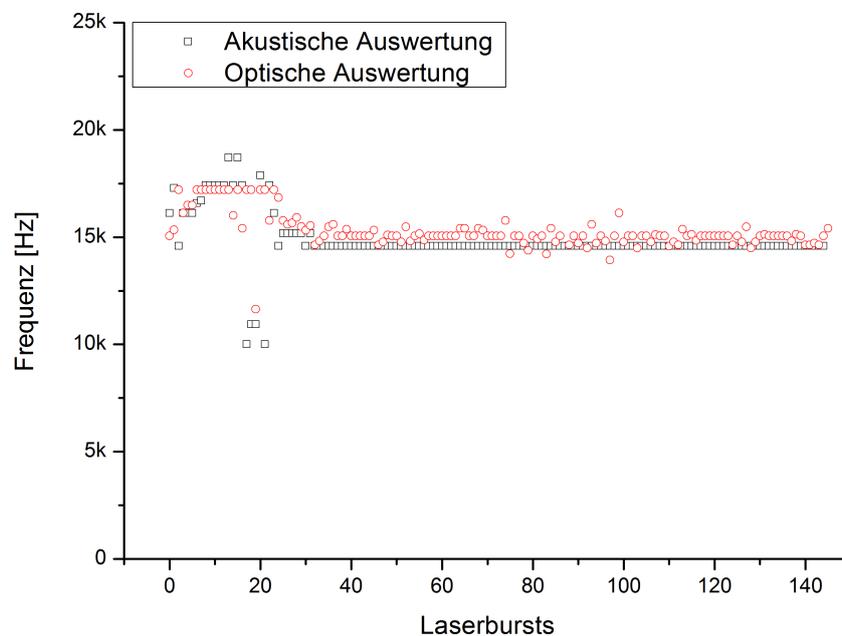


Abbildung 4.24: Zusammengeführte Darstellung der akustischen und optischen Auswertung für eine Bohrung in Aluminium (0,3 mm). Für die akustische Auswertung ist die Frequenz mit der stärksten Amplitude aufgetragen, für die optische Auswertung wird die mittlere Pulsfrequenz im Laserburst dargestellt.

4.2.2 Halbleitersensoren

Für einen kontrollierten und reproduzierbaren Probenahmeprozess ist es wichtig zu wissen, wann das Deckmaterial durchbohrt ist und die Zielsubstanz erreicht wird. Zusätzlich ist das mit dem Laser wechselwirkende Material von Interesse. Daher wird der Bohrvorgang von verschiedenen Sensoren überwacht. In diesem Abschnitt werden Ergebnisse zum Einsatz von Halbleiter-Gassensoren vorgestellt. Hierdurch soll der Bohrprozess nicht nur mit physikalischen, sondern auch chemischen Sensoren überwacht werden sowie eine Klassifizierung der verschiedenen Materialien vorgenommen werden.

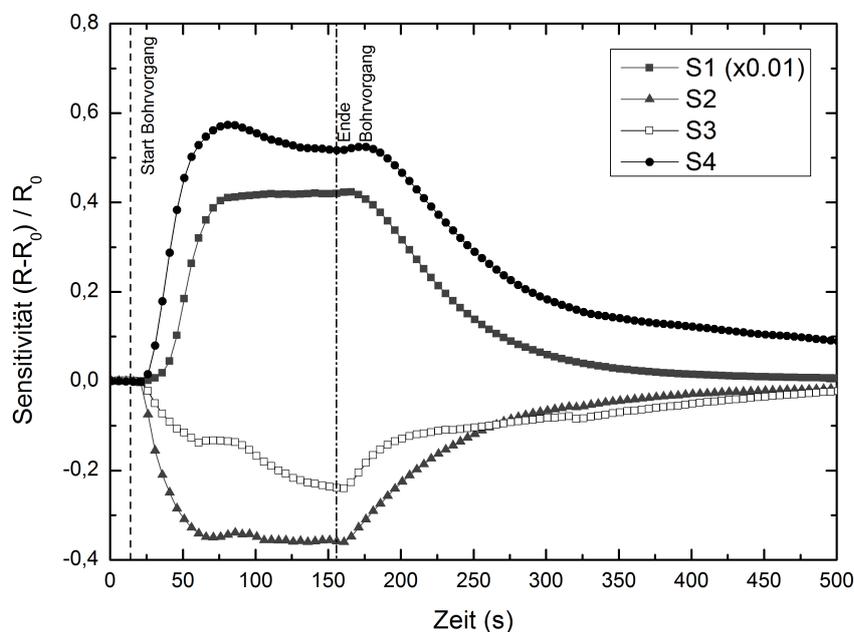


Abbildung 4.25: Signale der Gassensoren beim Bohren in einem 0,3 mm dickem Kupferplättchen. **Sensoren:** UST 5430 (S1), UST 2430 (S2), UST 3430 (S3), Figaro TSG 2602 (S4).

Abbildung 4.25 zeigt exemplarisch die Sensorantwort während des Bohrvorgangs in einem 0,3 mm dicken Kupferplättchen. Beginn und Ende des Bohrvorgangs sind in dem Diagramm markiert. Nach dem Start zeigen die Sensoren eine Änderung des Signals, die zur Ausbildung eines Plateaus führt.

Nach Ende des Bohrvorgangs gehen die Signale näherungsweise zu den Startwerten zurück. Die unterschiedlichen Reaktionen der Sensoren führen zu charakteristischen Mustern für jedes Material. Für eine Klassifizierung wurde aus Daten von 3 der 4 Sensoren eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) durchgeführt (Abbildung 4.26). Als Merkmale für die PCA wurden aus jedem Sensorsignal der Zeitpunkt sowie Höhe des ersten auftretenden lokalen Extremwerts verwendet. Für mehrere der dargestellten Materialien gelingt eine gute Diskriminierung. Für die Metalle Kupfer und Messing und die Kunststoffe PS und PMMA sowie PA und PC ergeben sich zum Teil Überschneidungen der Punktwolken. Die Unterscheidung zwischen Metallen und Kunststoffen ist gänzlich erfüllt.

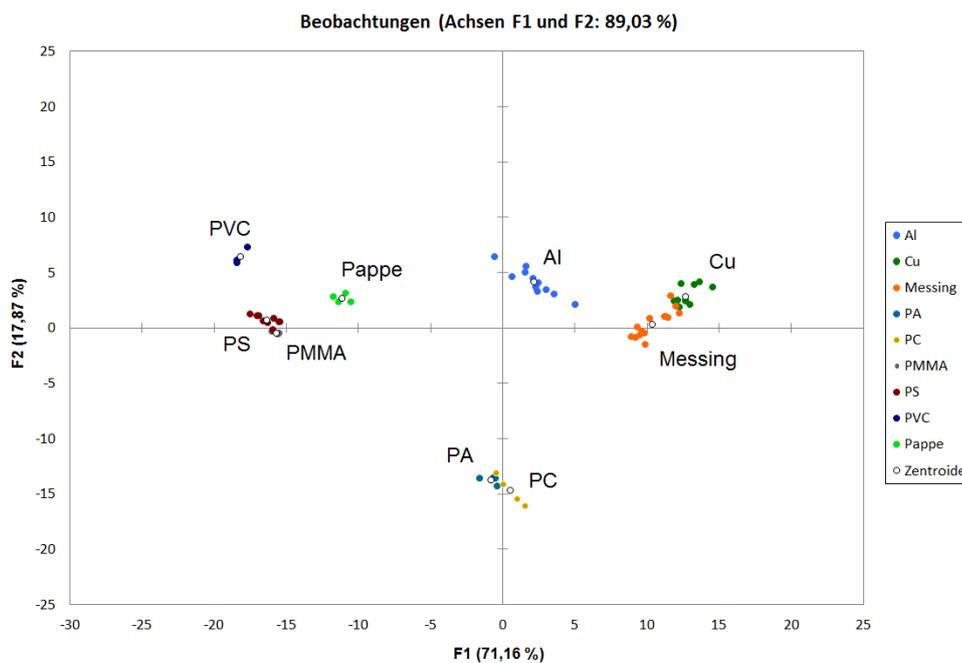


Abbildung 4.26: Hauptkomponentenanalyse zur Unterscheidung von neun unterschiedlichen Materialien beim Laserbohren.

4.3 Versuche zur Probenahme

Die Analyse der mittels Filter gesammelten Substanzmengen zeigt, dass die laserbasierte Probenahme mit Freisetzung der verpackten Substanzen PETN (in SEMTEX 1A) und HMX durch den Bohrkanal erfolgreich ist (Abb. 4.27). Es lassen sich ausreichende Mengen im Mikrogrammbereich des chemisch unveränderten Materials nach dem Bohrvorgang nachweisen. Die Experimente wurden anhand von Proben hinter 0,3 mm dicker Kupferverpackung mit Lasersystem 1 (Repetitionsrate 350 Hz, Pulsenergie 3,5 mJ, Wellenlänge 1064 nm) bei einer Probenahmedauer von 30 Sekunden im Zielstoff durchgeführt. Die Stoffauswahl auf PETN und HMX erfolgte exemplarisch. Im Diagramm sind die nachgewiesenen durchschnittlichen Mengen aus 5 Versuchen mit der sich ergebenden Standardabweichung aufgetragen.

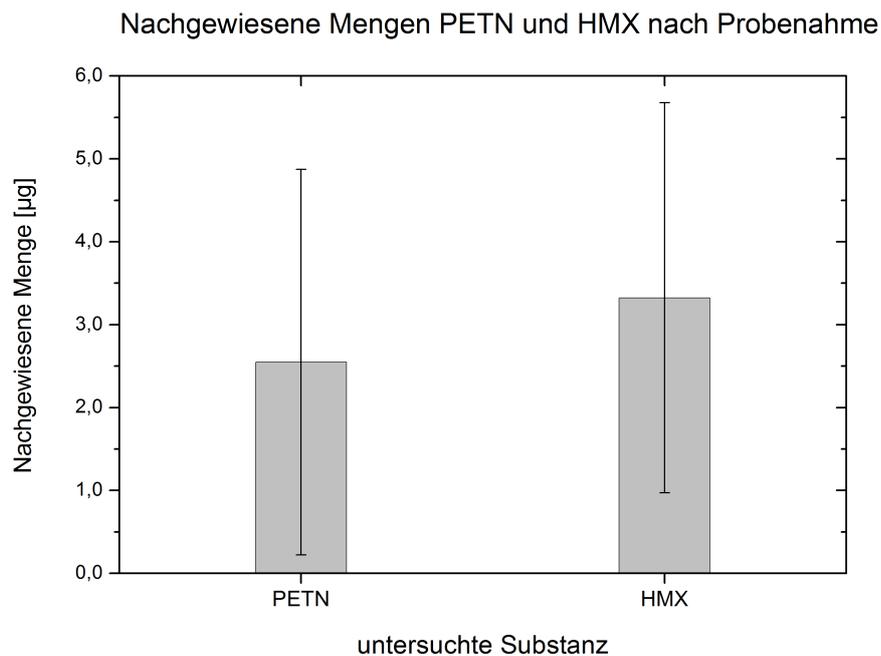


Abbildung 4.27: Nachgewiesene Mengen PETN und HMX aus Versuchen zur Probenahme hinter Kupferverpackung ($n = 5$).

In Abbildung 4.28 sind Ergebnisse zur Probenahme von SEMTEX 1A dargestellt. Die Analyse mittels HPLC/MS wurde nach dem enthaltenen Hauptexplosivstoff PETN durchgeführt. Dargestellt sind Ergebnisse zur Probenahme bei einer Bearbeitungswellenlänge von 532 nm und 355 nm. Zudem wird ein Vergleich zwischen einer offenliegenden SEMTEX-Probe und einer hinter Kupferhülle eingeschlossenen Probe gezogen. Dieser Versuch wird mit Lasersystem 2 und einer Probenahmedauer von 5 Minuten durchgeführt. Erwartungsgemäß können bei der freiliegenden Probe deutlich größere Mengen Explosivstoff gesammelt und nachgewiesen werden als bei der hinter Metall verpackten Probe. Dennoch liegen die Mengen auch hier in einem für die Analytik mehr als ausreichend hohen Bereich.

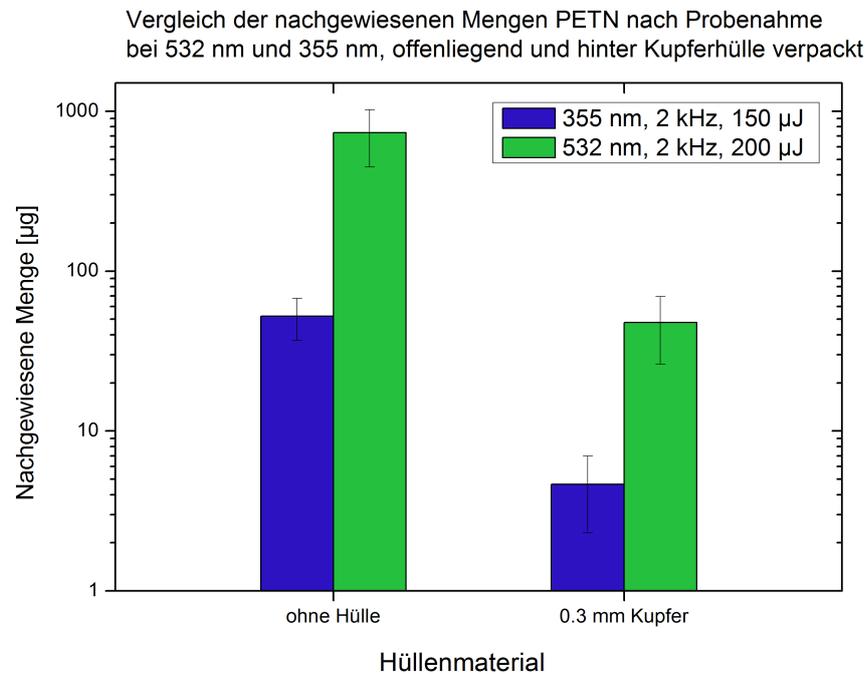


Abbildung 4.28: Vergleich der nachgewiesenen Mengen PETN aus Versuchen zur Probenahme mit 532 nm und 355 nm mit und ohne Hüllenmaterial (Kupfer).

Kapitel 5

Diskussion

In diesem Kapitel werden die vorgestellten Ergebnisse diskutiert und im Hinblick auf Zielsetzung der Arbeit sowie existierenden Arbeiten aus der Literatur differenziert betrachtet.

5.1 Spektroskopische Methoden

5.1.1 LIBS-Detektion

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass sich bei Bearbeitung von Metallen oder anderen elementar vorliegenden Substanzen bereits bei der Aufnahme des ersten Spektrums eine eindeutige Identifikation des Materials vornehmen lässt. Die Emissionsbanden, die im untersuchten Spektralbereich aufgenommen wurden, lassen eine eindeutige Identifizierung der Elemente (wie z.B. Aluminium, Kupfer, Eisen) zu.

Bei der Untersuchung von Polymerproben konnte die Schwierigkeit festgestellt werden, dass mit dem verwendeten experimentellen Aufbau (ohne Optimierung) lediglich die $H\alpha$ -Linie von Wasserstoff zur Verfügung stand. Atomare Kohlenstoffbanden ließen sich in den Untersuchungen nicht nachweisen. Hierfür wird die Messung im UV-Bereich vorgeschlagen, um insbesondere die Banden unterhalb von 300 nm nachweisen zu können. Dennoch konnte gezeigt werden, dass auch durch die Auswertung nur einer einzelnen Emissionsbande eine

Kalibrierung durchgeführt werden kann. Somit lässt sich anschließend durch Auswertung der gemessenen Wasserstoffbande ein Rückschluss auf die in der Probe vorhandene Konzentration dieses Elements vornehmen. Dies konnte anhand unterschiedlicher Polymere demonstriert werden, indem die Peakfläche der H-Bande (656 nm) mit dem stöchiometrischen Anteil im jeweiligen Monomer verglichen wurde.

Eine weitere Stärke der LIBS-Diagnostik ist die Möglichkeit zur Durchführung von Tiefenprofil-Messungen. Hier lassen sich die Spektren im zeitlichen Bohrverlauf darstellen und untersuchen. Bei Kombinationsproben aus Metallen und Polymeren konnte so der Übergang zwischen den verschiedenen Schichten beim Bohren detektiert werden. Dies funktioniert in der Regel pulsgenau (also im untersuchten Umfang mit einer Pulsburstrate von 25 Hz und einer Integrationszeit von 1 ms) und somit in Echtzeit begleitend zum Bearbeitungsprozess. Diese Information kann genutzt werden, um den Durchbruch der Verpackung und die anschließend stattfindende beginnende Wechselwirkung mit dem eigentlichen Zielstoff zu detektieren.

Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass Verfahren zur tiefenprofilierenden LIBS-Diagnostik bisher lediglich bei geringen Tiefen von wenigen Mikrometern demonstriert wurden [BFG⁺14, ZHX⁺13, CDK⁺13, AMES95]. Ein tatsächliches Laserbohrverfahren mit simultaner LIBS-Analytik bei Bohrtiefen im Bereich von mehreren Hundert Mikrometern bis hin zu einigen Millimetern wurde bisher nicht publiziert.

5.1.2 Ramanspektroskopie

Zur Identifizierung der Zielstoffe im Anschluss an den Laserbohrvorgang wurde neben dem Ansatz der Probenahme und anschließenden chemisch-analytischen Detektion (siehe Kapitel 5.3) ein echtzeitfähiger und vor Ort einsetzbarer Ansatz der Ramanspektroskopie gewählt. Die hierdurch erhaltenen Ergebnisse belegen, dass es sich hierbei um einen vielversprechenden Ansatz handelt. Nach Durchdringung dünner Metall- oder Polymerhüllen lassen sich gute Spektren der Zielstoffe aufzeichnen, die vor dem Laserbohrvorgang spektroskopisch nicht nachweisbar waren.

Auch bei dickeren metallischen Verpackungen bis zu 0,3 mm konnten noch Signale aufgezeichnet werden, wenn auch unter geringerem Informationsgehalt, da lediglich der Bereich der CH-Streckschwingungen (um 3000 cm^{-1}) noch gut aufgezeichnet werden konnte. Eine wichtige Rolle für die Qualität der Spektren spielt hierbei das erreichte Aspektverhältnis der Bohrung. Im direkten Vergleich zwischen Metall- und Polymerhüllen gleicher Dicke zeigt sich, dass bei der Polymerhülle deutlich stärkere Ramansignale gemessen werden konnten. Dies ist vermutlich auf den hierbei erreichten größeren Bohrlochdurchmesser zurückzuführen, wodurch eine größere Intensität der Streustrahlung zum Detektor gelangt. Für zukünftige Untersuchungen wird daher vorgeschlagen, mittels angepasster Bohrtechnik (z.B. Trepanier- oder Wendelbohrung) größere Bohrlöcher zu fertigen, um auch bei dickeren Wänden durch den Bohrkanal noch qualitativ gute Spektren der Einschlüsse aufzeichnen zu können. Die Ergebnisse geben einen ersten Hinweis darauf, dass ein kritisches Aspektverhältnis existiert, bis zu welchem noch qualitativ hochwertige Spektren aufgezeichnet werden können.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Unterdrückung von Fluoreszenz, die bei bestimmten Substanzen (hier bei Semtex gezeigt) das Spektrum überlagert. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass bei der Ramanspektroskopie durch den Bohrkanal bei ausreichend kleinem Bohrlochdurchmesser eine Unterdrückung der Fluoreszenz gelingt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass im Fall von freiliegenden Substanzen eine große Fläche der Probe vom Sichtfeld des Detektors abgedeckt wird.

Dadurch gelangt auch gestreutes Raman- oder Fluoreszenzlicht aus Bereichen außerhalb des Fokusbereichs zum Detektor. Wird die Messung aber durch ein Bohrloch vorgenommen, wirkt dieses als Apertur ähnlich wie in der Konfokalspektroskopie, bei der auch bereits in der Literatur ein vorteilhafter Effekt in Bezug auf fluoreszenzreduzierte Spektren beschrieben wurde [AES09a, AES09b]. Statt der Anbringung in der Nähe zum Detektor ist die Apertur hier jedoch direkt vor der zu vermessenden Probe in Form des Bohrkanals platziert. Dies wird durch die zwei folgenden Skizzen verdeutlicht. Abbildung 5.1 vergleicht die Ramanmessung an einer freiliegenden Probe sowie durch einen Bohrkanal hindurch. Auf die Darstellung des Detektors sowie der optischen Aufbauten zum Sammeln des gestreuten Ramansignals wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Es wird ersichtlich, dass im ersten Fall der freiliegenden Probe gestreutes Raman- bzw. Fluoreszenzlicht aus einem größeren Bereich detektiert werden kann, während bei der Spektroskopie durch den Bohrkanal lediglich Signale aus dem unmittelbaren Fokusbereich des Lasers den Detektor erreichen können. Dieser Umstand wirkt sich offenbar positiv auf eine Reduzierung des Fluoreszenzsignals aus.

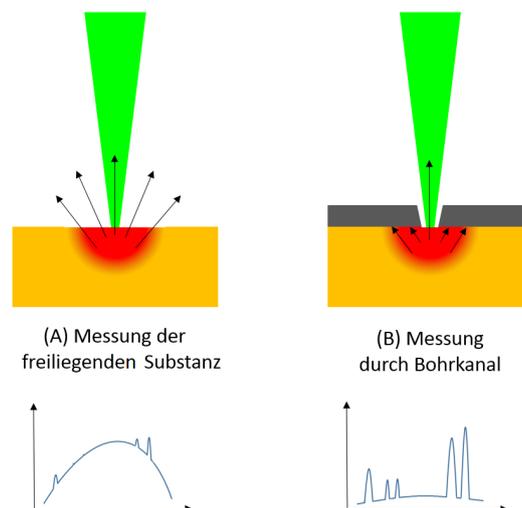


Abbildung 5.1: Modell zur fluorenszenzfreien Ramanspektroskopie durch den Bohrkanal.

In Abbildung 5.2 ist links ein klassischer Aufbau von Konfokal-Mikroskopie bzw. -Spektroskopie dargestellt. Durch eine Apertur vor dem Detektor wird erreicht, dass nur gestreute Anteile aus der Fokusebene den Detektor erreichen können. Somit können Anteile aus höher oder tieferliegenden Schichtbereichen ausgeblendet werden. Dies wird in der Mikroskopie für Messungen mit Tiefenschärfe eingesetzt, zudem ist für spektroskopische Verfahren eine Reduzierung von Fluoreszenzsignalen beschrieben. Rechts in der Grafik ist der Fall der Spektroskopie durch den Bohrkanal gezeigt, bei dem das Bohrloch als Apertur direkt vor der Probe fungiert. Auch hier lässt sich der Effekt erreichen, dass Ramansignale aus tieferen Schichten für den Detektor ausgeblendet werden.

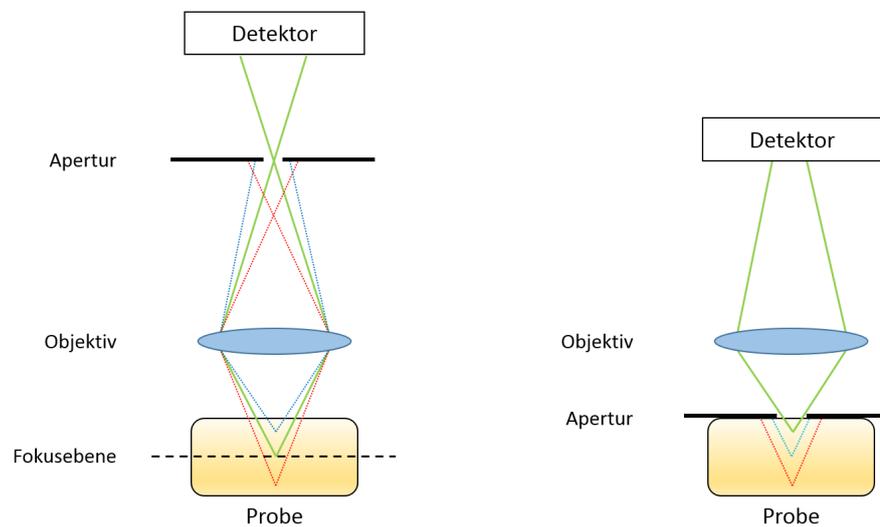


Abbildung 5.2: Vergleich der konfokalen Messmethoden: Apertur vor Detektor (links), Apertur vor der Probe (rechts), wie es bei der Spektroskopie durch den Bohrkanal erfolgt.

Besonders hervorzuheben ist auch, dass sich die Ramanspektroskopie prinzipiell mit demselben optischen Aufbau wie für die LIBS-Messungen benötigt durchführen lässt, sich beide Verfahren also optimal für analytische Zwecke ergänzen. Jedoch muss dafür Sorge getragen werden, dass das schwächere Ramansignal nicht durch ein stärkeres Plasmasignal überdeckt wird. Hierfür kann eine Anpassung der Pulsenergie auf den jeweilig erwünschten Prozess vorgenommen werden. Für LIBS-Messungen wird eine Pulsenergie gewählt, die über der Plasmaschwelle einer breiten Materialklasse liegt, während für die Aufzeichnung von Ramanspektren deutlich unter der Plasmaschwelle gearbeitet wird. Eine weitere Besonderheit ist der Einsatz desselben Lasers sowohl für den Bohrvorgang als auch für die Spektroskopie. Auf die aufwendige Einkopplung eines zweiten Lasers (üblicherweise ein Dauerstrichlaser) zur Anregung des Ramaneffekts kann so verzichtet werden. Hierdurch ist auch ohne aufwendige Justage sichergestellt, dass die Spektroskopie exakt im Bohrkanal ohne eine örtliche Abweichung stattfindet .

Ein weiteres positives Resultat liegt in der Tatsache, dass bei der Spektroskopie durch ramanaktive Hüllenmaterialien (z.B. Polymere) hindurch zwar Mischspektren aus Hülle und der eigentlichen Zielsubstanz entstehen, der Einfluss letzterer sich jedoch deutlich stärker im Spektrum manifestiert. Offenbar findet lediglich im Randbereich des gaußförmigen Strahlprofils des Lasers eine Wechselwirkung mit dem Rand des Bohrkanals statt, die sich in entsprechend niedrigen Signalen im Ramanspektrum niederschlägt. Der Großteil der Wechselwirkung findet jedoch mit der gewünschten Zielsubstanz statt. Auch hier würde sich die Erzeugung von größeren Bohrlochdurchmessern und anschließender Messung mit fokussiertem Laserstrahl im Zentrum der Bohrung sicherlich vorteilhaft auf die Qualität der Zielsubstanzspektren auswirken. Jedoch muss auch berücksichtigt werden, dass bei Wahl eines zu großen Bohrlochdurchmessers wiederum der Effekt der Fluoreszenzunterdrückung verringert wird. Hier gilt es, eine sinnvolle Abwägung zu treffen.

5.2 Verfahren mit physikalischen und chemischen Sensoren

5.2.1 Akustische und optische Sensorik

Es zeigt sich deutlich, dass durch Analyse des Frequenzspektrums der akustischen Emissionen und durch die Auswertung der Pulsfrequenz im Laserburst eine einfache und echtzeitfähige Überwachung des Bohrvorgangs ermöglicht wird. So lassen sich sowohl Materialübergänge in der Probe als auch der gesamte Durchbruch einer Bohrung pulsgenau detektieren. Die Messungen der Fotodiode zeigen, dass im akustischen Spektrum die Frequenz der Repetitionsrate des Lasers dominiert, welche sich in Abhängigkeit des Bohrfortschritts ändert. Eine Variation des zeitlichen Auftretens der Pulse ist bei Lasern mit passiver Güteschaltung im Gegensatz zu aktiv gütegeschalteten Systemen grundsätzlich möglich und wird als Jitter bezeichnet [Sen06, S. 29-30].

Dem beobachteten Effekt zugrunde liegend sind vermutlich Rückstreuungen der von der Probe reflektierten Strahlung in den Resonator des Lasers. Die Probe und der Laser bilden hierdurch ein System gekoppelter optischer Resonatoren. Dies wird durch die optische Verstärkung der reflektierten Strahlung in der Oszillator-Verstärker-Anordnung zusätzlich begünstigt. Unkontrolliert kann dies bis zu einem in der Literatur als „chaotischer Betrieb“ beschriebenen Zustand führen [BMB13, S. 119-121]. In den hier vorgestellten Untersuchungen lässt sich dieser Effekt jedoch für die sensorische Überwachung des Bohrvorgangs vorteilhaft ausnutzen, zumal die Qualität der Bohrungen durch die geringfügige Änderung der Pulsfrequenz nicht beeinträchtigt wird.

Für die Echtzeitüberwachung wird letztendlich ausgenutzt, dass in Abhängigkeit von Material und Prozessfortschritt unterschiedlich starke Anteile der Laserstrahlung von der Probe zurück in den Resonator des Lasers reflektiert werden. Denkbar ist, dass die zurückgekoppelte Strahlung einerseits Photonen für den nächsten Laserpuls injiziert und außerdem für eine teilweise Sättigung des Absorbers im Güteschalter sorgt. Dies führt zu einer Verschiebung der Energieschwelle, die für die Emission des nächsten Einzelpulses überschritten

werden muss [SNM⁺10]. Folglich lässt sich eine Verschiebung der relativen zeitlichen Abstände der Einzelpulse im Burst und somit eine Änderung der Pulsfrequenz messen, die sich auch im akustischen Spektrum der Bohrung niederschlägt. So lässt sich zu Beginn des Bohrvorgangs eine Erhöhung der Pulsfrequenz beobachten, da hier noch ein vergleichsweise großer Anteil der Strahlung reflektiert wird.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem vorgestellten Verfahren eine Detektion des Durchbruchs beim Laserbohren möglich ist. Auch lässt sich der Übergang zwischen unterschiedlichen Materialschichten in Echtzeit verfolgen. Dabei ist das Verfahren messtechnisch besonders kostengünstig und ohne Modifikationen am Laseraufbau realisierbar. Durch die frequenzbasierte Auswertung ergibt sich zudem eine im Gegensatz zu bestehenden Verfahren geringere Anfälligkeit gegenüber äußeren Störeinflüssen, da das Messsignal im Gegensatz zur reinen Messung von Schallpegeln eine Frequenzverschiebung darstellt. Allerdings ist davon auszugehen, dass bei Laserkonfigurationen mit aktiver Güteschaltung oder unterdrückter Rückstreuung in den Resonator der hier beschriebene Effekt nicht genutzt werden kann.

5.2.2 Untersuchungen mit Halbleitergassensoren

Die Untersuchungen mittels Halbleitergassensoren zeigen, dass bereits mit einem einfachen Aufbau bestehend aus einem Vierfach-Array kommerzieller Halbleitergassensoren gute Ergebnisse erzielt werden können. Eine breite Palette an unterschiedlichen Materialien lässt sich nach Auswertung der Rohdaten mittels Merkmals-Extraktion und Durchführung einer Hauptkomponentenanalyse gut auftrennen. Insbesondere lassen sich Metalle und Nicht-Metalle (Polymere, Pappe) unterscheiden. Hierdurch wird beim Bohrvorgang eine erste Einschätzung des bearbeiteten Materials geliefert, wodurch beispielsweise eine Anpassung der optimalen Laserparameter durchgeführt werden kann. Diese Aussagen lassen sich bereits mit wenigen kostengünstigen Sensoren und einer einfachen Auswertung vornehmen, ohne in Echtzeit mit teureren spektroskopischen Verfahren arbeiten zu müssen. Als Schwächen des Verfahrens können momentan die verzögerte Reaktionszeit der Sensorik durch die vorhandenen Schlauchwege, eine teilweise auftretende Überladung und Übersättigung der sensitiven Schicht durch zu hohe Analytkonzentrationen sowie die fehlende Möglichkeit zur Erkennung von Schichtübergängen genannt werden. Hierbei ist man auf die Ergänzung durch andere - zum Teil in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren - angewiesen.

Bei Laserbohrprozessen in den untersuchten Materialien ist von der Entstehung eines komplexen Gasgemisches auszugehen. Neben Zersetzungsprodukten der bearbeiteten Materialien ist auch mit der Bildung von Reaktionsprodukten aus Bestandteilen der Umgebungsluft auszugehen, insbesondere durch das entstehende Plasma während des Bohrprozesses bedingt. Hier kann beispielsweise die Erzeugung von Stickoxiden oder Ozon genannt werden [PHKW10]. Dies wird auch als Erklärungsansatz für das Vorhandensein von Sensorsignalen beim Bohrvorgang in Metallen herangezogen, wo die Bildung von Reaktionsprodukten der Probe selbst nicht plausibel erscheint. In [RC03] ist die Bildung von Stickoxiden im Luftplasma durch Laserbestrahlung beschrieben. Auch wird eine Quantisierung der entstandenen NO_x -Konzentrationen in Abhängigkeit der Laserintensität vorgenommen. In den eigenen Messungen dieser Dissertation wurde im Rahmen der Experimente zur Gassensorik mit konstanten Laserparametern und unterschiedlichen Proben gearbeitet. Hier ist davon

auszugehen, dass die Stärke des entstehenden Luftplasmas mit dem Absorptionskoeffizient bzw. der Plasmaschwelle der bestrahlten Probe korreliert. So ist bei der Bestrahlung von Metallproben mit einer stärkeren Bildung von Reaktionsprodukten aus dem Luftplasma zu rechnen als bei der Bestrahlung von Polymerproben. Da jeder der eingesetzten Gassensoren auf andere Zielgase hin optimiert ist, ergeben sich dadurch unterschiedlich starke Signale bei der Messung des angebotenen Gasgemisches. Dies lässt sich nach Vornahme einer Merkmalsextraktion und Durchführen einer Hauptkomponentenanalyse nutzen, um die unterschiedlichen Materialproben zu diskriminieren. Dieses Verfahren lässt sich auch für die Überwachung von Bohrvorgängen in bekanntem Material einsetzen, um eine Überwachung der Kontinuität der Laserparameter und des Bohrprozesses zu gewährleisten. So kann beispielsweise prozessbegleitend durch kompakte und kostengünstige Sensorik festgestellt werden, ob die Plasmaschwelle beim Bohrprozess unter- oder überschritten wird. Dies bietet einen Vorteil für anspruchsvolle Anwendungen in der Materialbearbeitung, bei denen für eine hohe Qualität der Bohrung oberhalb der Ablationsschwelle, jedoch unterhalb der Plasmaschwelle gearbeitet werden soll.

5.3 Probenahme

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zur Probenahme zeigen, dass die laserinduzierte Freisetzung der verpackten Substanzen durch den Bohrkanal erfolgreich ist (gezeigt an SEMTEX und HMX). Es lassen sich ausreichende Mengen im Mikrogrammbereich des chemisch unveränderten Materials nach dem Bohrvorgang nachweisen. Die Probenahme lässt sich anhand unterschiedlicher Effekte bezüglich der Wechselwirkung zwischen hochenergetischer Laserstrahlung und Zielsubstanz erklären. Verdampfungs- und Sublimationsprozesse, Auswurf von Schmelze sowie Ablation von Partikeln können als mögliche Prozesse genannt werden [Law10, BA10]. Trotz der auftretenden photochemischen Effekte wie Zersetzung und Fragmentierung lassen sich hinreichende Mengen des chemisch unveränderten Stoffes nachweisen. Eine Reduzierung der Laserleistung bzw. Pulsenergie kann sich zusätzlich vorteilhaft auf die nachgewiesenen Mengen auswirken, jedoch im Gegenzug zu längeren Bearbeitungsdauern führen.

Für die gegenüber den freiliegenden Substanzen erzielten geringeren Nachweismengen bei verpackten Substanzen können mehrere Effekte in Betracht gezogen werden. Zum einen ist der Auswurf von Material durch den geringen Bohrkanalquerschnitt reduziert. Auch ist bei der Wechselwirkung zwischen Laser und der Metallhülle mit einer verstärkten Plasmabildung zu rechnen, die wiederum zu höheren Zersetzungsraten des Explosivstoffs führen kann. Des Weiteren lassen sich geringere Nachweismengen für den Probenahmeprozess bei einer Bearbeitungswellenlänge im UV-Bereich (355 nm) nachweisen. Auch hier kommt eine möglicherweise verstärkt auftretende Zersetzung aufgrund der kürzeren Wellenlänge in Betracht.

5.4 Konzept eines kombinierten Bohr- und Probenahmekopfes

Ein Vorteil der in dieser Arbeit gezeigten methodischen Verfahren ist es, dass die Kombination in einem gemeinsamen Aufbau gut durchführbar ist. In Abbildung 5.3 wird hierzu ein Konzept vorgestellt. Dargestellt ist ein modular aufgebauter und Laserbohr- und Probenahmekopf, der in einem definierten Abstand an das zu untersuchende Objekt herangefahren wird. Der über eine Glasfaser gepumpte Laseraufbau beinhaltet eine Optik zur Fokussierung des Laserstrahls auf die Objektoberfläche sowie eine Auskopplungsoptik für die begleitenden LIBS- und Ramanmessungen. Hierzu kann ein Parabolspiegel mit zentraler Durchführungsbohrung für den Laserstrahl verwendet werden. Abgeschlossen wird die optische Baugruppe durch ein Fenster, das Schutz vor Verschmutzung durch äußere Einflüsse gewährleistet.

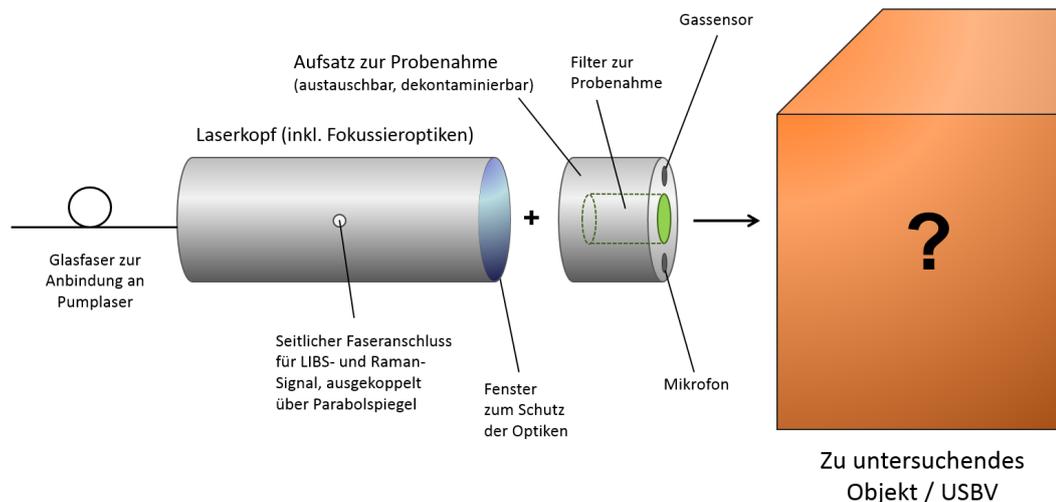


Abbildung 5.3: Konzept eines kombinierten Bohr- und Probenahmekopfes, mit dem sich am zu untersuchenden Objekt eine Probenahme der verpackten Inhaltsstoffe durchführen lässt. Diese wird durch spektroskopische (LIBS und Raman) sowie sensorische Verfahren (Akustik und Gassensorik) überwacht.

Zur Aufnahme der LIBS- und Ramanspektren kann ein einzelnes Spektrometer verwendet werden, das durch einen Notch-Filter vor Übersättigung durch Laserstrahlung geschützt wird. Für die jeweilige spektroskopische Methode ist eine Anpassung der Laserleistung erforderlich, um beispielsweise das schwächer ausgeprägte Ramansignal durch Zündung eines Plasmas nicht zu überstrahlen. An die optische Baugruppe schließt der Aufsatz zur Probenahme an, der einen Filter zum Sammeln der Zielstoffe beim Probenahmeprozess beinhaltet. Dieser lässt sich anschließend entnehmen für weitere analytische Untersuchungen der sichergestellten Substanzen. Das gesamte Probenahmemodul muss einfach austauschbar oder ausreichend dekontaminierbar sein. In das vordere Ende des Moduls lässt sich zusätzliche Sensorik verbauen, die eine akustische Überwachung des Bohrvorgangs mittels Mikrofon und eine Messung der entstehenden Reaktionsprodukte durch Halbleitersensoren gestattet.

Insgesamt ist durch das dargestellte Konzept eine ideale Kombination aller eingesetzten sensorischen und spektroskopischen Verfahren gegeben. Dies ermöglicht die Durchführung eines optimierten Bohr- und Probenahmeprozesses an Objekten mit verpackten Gefahrstoffen zur Aufklärung des tatsächlichen Inhalts.

5.5 Fazit

In der vorliegenden Arbeit konnte ein neues Verfahren zur Detektion verpackter Gefahrstoffe demonstriert werden. Die Technik, mittels Laserbohrens einen Zugang zum Zielstoff zu erlangen und diesen daraufhin mit spektroskopischen und analytischen Verfahren zu untersuchen, ist in der Literatur bisher nicht beschrieben und liefert einen deutlichen Mehrwert bei der Aufklärung von möglichen Gefährdungslagen durch verpackte und verborgene Substanzen. Insbesondere die Möglichkeit einer raman-spektroskopischen Analyse durch einen mikroskopischen Bohrkanal („minimalinvasiver“ Ansatz) bei gleichzeitig erzielter Reduzierung störender Fluoreszenzeffekte ist hervorzuheben.

Die in der Arbeit vorgestellten Ergebnisse bergen ein großes Potential für die zukünftige Arbeit der Sicherheitskräfte zur Gefahren einschätzung bei verdächtigen Gegenständen. Der Einsatz der Technologie als Verifikationsmethode bei unklaren Lagen und begründetem Anfangsverdacht kann einen deutlichen Mehrwert für eine schnelle und qualifizierte Einschätzung der Gefahrenlage vor Ort aus sicherer Entfernung darstellen und somit für mehr Sicherheit und Schutz der Sicherheitskräfte und Bevölkerung sorgen.

Literaturverzeichnis

- [AES09a] ALI, Esam M. A. ; EDWARDS, Howell G. M. ; SCOWEN, Ian J.: Raman spectroscopy and security applications: the detection of explosives and precursors on clothing. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 40 (2009), Nr. 12, S. 2009–2014
- [AES09b] ALI, Esam M. ; EDWARDS, Howell G. ; SCOWEN, Ian J.: In-situ detection of single particles of explosive on clothing with confocal Raman microscopy. In: *Talanta* 78 (2009), Nr. 3, S. 1201–1203
- [AMES95] ANDERSON, David R. ; MCLEOD, Cameron W. ; ENGLISH, Tim ; SMITH, A. T.: Depth Profile Studies Using Laser-Induced Plasma Emission Spectrometry. In: *Appl. Spectrosc.* 49 (1995), Nr. 6, S. 691–701
- [ANRW12] ANSMANN, A. ; NEUBER, R. ; RAIROUX, P. ; WANDINGER, U.: *Advances in Atmospheric Remote Sensing with Lidar: Selected Papers of the 18th International Laser Radar Conference (ILRC), Berlin, 22–26 July 1996*. Springer Berlin Heidelberg, 2012. – ISBN 9783642606120
- [BA10] BROWN, Matthew S. ; ARNOLD, Craig B.: *Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. – ISBN 978-3-642-10523-4
- [Bäu12] BÄUERLE, D.: *Laser: Grundlagen und Anwendungen in Photonik, Technik, Medizin und Kunst*. Wiley, 2012. – ISBN 9783527661633
- [Ber04] BERTOLOTTI, M.: *The History of the Laser*. CRC Press, 2004. – ISBN 9781420033403

- [BFG⁺14] BONIS, A. D. ; FILIPPO, B. D. ; GALASSO, A. ; SANTAGATA, A. ; SMALDONE, A. ; TEGHIL, R.: Comparison of the performances of nanosecond and femtosecond Laser Induced Breakdown Spectroscopy for depth profiling of an artificially corroded bronze. In: *Applied Surface Science* 302 (2014), S. 275 – 279
- [BGMM16] BROWN, Kathryn E. ; GREENFIELD, Margo T. ; MCGRANE, Shawn D. ; MOORE, David S.: Advances in explosives analysis-part II: photon and neutron methods. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 408 (2016), Nr. 1, S. 49–65
- [BMB13] BLIEDTNER, J. ; MÜLLER, H. ; BARZ, A.: *Lasermaterialbearbeitung: Grundlagen - Verfahren - Anwendungen - Beispiele*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2013. – ISBN 9783446429291
- [BRK⁺13] BRANDMÜLLER, J. ; RAMAN, C.V.S. ; KRIEGSMANN, H. ; MOSER, H. ; MATZ, G.: *Einführung in die Ramanspektroskopie*. Steinkopff, 2013 (Wissenschaftliche Forschungsberichte). – ISBN 9783642865206
- [BWB10] BISWAS, Abhijit ; WANG, Tao ; BIRIS, Alexandru S.: Single metal nanoparticle spectroscopy: optical characterization of individual nanosystems for biomedical applications. In: *Nanoscale* 2 (2010), Nr. 9, S. 1560–1572
- [CAL⁺05] CARTER, J C. ; ANGEL, S M. ; LAWRENCE-SNYDER, Marion ; SCAFFIDI, Jon ; WHIPPLE, Richard E. ; REYNOLDS, John G.: Standoff detection of high explosive materials at 50 meters in ambient light conditions using a small Raman instrument. In: *Applied Spectroscopy* 59 (2005), Nr. 6, S. 769–775
- [CDK⁺13] CANEL, T ; DEMIR, P ; KACAR, E ; OZTOPRAK, B G. ; AKMAN, E ; GUNES, M ; DEMIR, A: Optimization of parameters for depth resolution of galvanized steel by LIBS technique. In: *Optics & Laser Technology* 54 (2013), S. 257–264

- [Dem02] DEMTRÖDER, W.: *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*. Springer Berlin Heidelberg, 2002 (Advanced Texts in Physics). – ISBN 9783540652250
- [DLJG13] DE LUCIA JR, Frank C. ; GOTTFRIED, Jennifer L.: Influence of molecular structure on the laser-induced plasma emission of the explosive RDX and organic polymers. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 117 (2013), Nr. 39, S. 9555–9563
- [DMCS01] DING, J ; MCAVOY, TJ ; CAVICCHI, RE ; SEMANCIK, S: Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 77 (2001), Nr. 3, S. 597–613
- [Dow09] DOWDEN, J.: *The Theory of Laser Materials Processing: Heat and Mass Transfer in Modern Technology*. Springer Netherlands, 2009 (Springer Series in Materials Science). – ISBN 9781402093401
- [EE15] EICHLER, H.J. ; EICHLER, J.: *Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg, 2015. – ISBN 9783642414381
- [Ein16] EINSTEIN, A.: *Strahlungs-Emission und -Absorption nach der Quantentheorie*. Friedr. Vieweg & Sohn, 1916 (Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft)
- [EMM07] ELIASSON, C ; MACLEOD, NA ; MATOUSEK, P: Noninvasive detection of concealed liquid explosives using Raman spectroscopy. In: *Analytical Chemistry* 79 (2007), Nr. 21, S. 8185–8189
- [Exp12] EXPLOSIA: Safety data sheet - SEMTEX 1A. (2012)
- [EZZ12] EICHHORN, M. ; ZSCHERPEL, E. ; ZOCHOLL, F.: *Laserphysik: Grundlagen und Anwendungen für Physiker, Maschinenbauer und Ingenieure*. Springer Berlin Heidelberg, 2012 (O+, OnlinePLUS). – ISBN 9783642326486
- [Fig05] FIGARO GMBH: TGS 2602 - for the detection of Air Contaminants. Datenblatt des Herstellers Rev. 01/05. (2005). <http://www.figarosensor.com/products/2602pdf.pdf>

- [GBP⁺11] GRÉGOIRE, Sylvain ; BOUDINET, Marjorie ; PELASCINI, Frédéric ; SURMA, Fabrice ; DETALLE, Vincent ; HOLL, Yves: Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 400 (2011), Nr. 10, S. 3331–3340
- [GH14] GLAUS, Reto ; HAHN, David W.: Fiber-coupled laser-induced breakdown and Raman spectroscopy for flexible sample characterization with depth profiling capabilities. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 100 (2014), S. 116–122
- [Gra09] GRAF, T.: *Laser*. Vieweg+Teubner Verlag, 2009. – ISBN 9783834807700
- [HBN⁺14] HOKR, Brett H. ; BIXLER, Joel N. ; NOOJIN, Gary D. ; THOMAS, Robert J. ; ROCKWELL, Benjamin A. ; YAKOVLEV, Vladislav V. ; SCULLY, Marlan O.: Single-shot stand-off chemical identification of powders using random Raman lasing. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111 (2014), Nr. 34, S. 12320–12324
- [HG94] HENZLER, M. ; GÖPEL, W.: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Vieweg+Teubner Verlag, 1994 (Teubner Studienbücher Physik). – ISBN 9783519130475
- [HG14] HÜGEL, H. ; GRAF, T.: *Laser in der Fertigung: Grundlagen der Strahlquellen, Systeme, Fertigungsverfahren*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014. – ISBN 9783834818171
- [Iza10] IZAKE, Emad L.: Forensic and homeland security applications of modern portable Raman spectroscopy. In: *Forensic Science International* 202 (2010), Nr. 1, S. 1–8
- [KA09] KANNATEY-ASIBU, E.: *Principles of Laser Materials Processing*. Wiley, 2009 (Wiley Series on Processing of Engineering Materials). – ISBN 9780470459195
- [Kap01] KAPPLER, J.: *Charakterisation of high-performance SnO₂ gas sensors for CO-detection by in situ techniques*, Universität Tübingen, Diss., 2001

- [KMH08] KÖHLER, Josef ; MEYER, Rudolf ; HOMBURG, Axel: *Explosivstoffe*. John Wiley & Sons, 2008
- [KS15] KNEUBÜHL, F.K. ; SIGRIST, M.W.: *Laser*. Vieweg+Teubner Verlag, 2015 (Teubner Studienbücher Physik). – ISBN 9783322996886
- [Kul15] KULL, H.J.: *Laserphysik: Physikalische Grundlagen des Laserlichts und seiner Wechselwirkung mit Materie*. De Gruyter, 2015 (De Gruyter Studium). – ISBN 9783486859249
- [KW14] KOHL, C.D. ; WAGNER, T.: *Gas Sensing Fundamentals*. Springer Berlin Heidelberg, 2014 (Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors). – ISBN 9783642545191
- [Lar17] LARKIN, P.: *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier Science, 2017. – ISBN 9780128042090
- [Law10] LAWRENCE, J.R.: *Advances in Laser Materials Processing: Technology, Research and Application*. Elsevier Science, 2010 (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials). – ISBN 9781845699819
- [LGMM07] LUCIA, Frank C. D. ; GOTTFRIED, Jennifer L. ; MUNSON, Chase A. ; MIZIOLEK, Andrzej W.: Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of explosives: Initial study towards improved discrimination. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007), Nr. 12, S. 1399 – 1404. – ISSN 0584–8547
- [LMB⁺11] LOEFFEN, Paul W. ; MASKALL, Guy ; BONTHRON, Stuart ; BLOOMFIELD, Matthew ; TOMBLING, Craig ; MATOUSEK, Pavel: Chemical and explosives point detection through opaque containers using spatially offset Raman spectroscopy (SORS). In: *Proc. SPIE* Bd. 8018, 2011, S. 80181E–1
- [LMG⁺12] LAMBERT, J.B. ; MARSMANN, H. ; GRONERT, S. ; SHURVELL, H.F. ; LIGHTNER, D.A.: *Spektroskopie - Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*. Pearson, Higher Education, 2012 (Always learning). – ISBN 9783868941463

- [LPJ⁺09] LAZIC, V. ; PALUCCI, A. ; JOVICEVIC, S. ; POGGI, C. ; BUONO, E.: Analysis of explosive and other organic residues by laser induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009), Nr. 10, S. 1028 – 1039. – ISSN 0584–8547
- [MCD⁺05] MATOUSEK, P. ; CLARK, I. P. ; DRAPER, E. R. C. ; MORRIS, M. D. ; GOODSHIP, A. E. ; EVERALL, N. ; TOWRIE, M. ; FINNEY, W. F. ; PARKER, A. W.: Subsurface Probing in Diffusely Scattering Media Using Spatially Offset Raman Spectroscopy. In: *Applied Spectroscopy* 59 (2005), Nr. 4, S. 393–400
- [MM12] MADOU, M.J. ; MORRISON, S.R.: *Chemical Sensing with Solid State Devices*. Elsevier Science, 2012. – ISBN 9780323139854
- [MPS06] MIZIOLEK, A.W. ; PALLESCHI, V. ; SCHECHTER, I.: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Cambridge University Press, 2006. – ISBN 9781139458313
- [MS09] MOORE, David S. ; SCHARFF, R J.: Portable Raman explosives detection. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 393 (2009), Nr. 6-7, S. 1571–1578
- [Nol12] NOLL, R.: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 2012 <https://books.google.de/books?id=M6Fo4MEVaGsC>. – ISBN 9783642206689
- [NSD15] NOLTE, S. ; SCHREMPPEL, F. ; DAUSINGER, F.: *Ultrashort Pulse Laser Technology: Laser Sources and Applications*. Springer International Publishing, 2015 (Springer Series in Optical Sciences). – ISBN 9783319176598
- [ONC11] ÖSTMARK, Henric ; NORDBERG, Markus ; CARLSSON, Torgny E.: Stand-off detection of explosives particles by multispectral imaging Raman spectroscopy. In: *Applied Optics* 50 (2011), Nr. 28, S. 5592–5599
- [PHKW10] PETIT, Yannick ; HENIN, Stefano ; KASPARIAN, Jérôme ; WOLF, Jean-Pierre: Production of ozone and nitrogen oxides by laser

- filamentation. In: *Applied Physics Letters* 97 (2010), Nr. 2, S. 021108
- [Poh00] POHLE, R.: *In-Situ-Untersuchungen gassensitiver Prozesse an Metalloxidoberflächen mit infrarotspektroskopischen Methoden*, TU München, Diss., 2000
- [Pop06] POPRAWA, R.: *Lasertechnik für die Fertigung: Grundlagen, Perspektiven und Beispiele für den innovativen Ingenieur*. Springer Berlin Heidelberg, 2006 (VDI-Buch). – ISBN 9783540264354
- [PPH11] PEUSER, Peter ; PLATZ, Willi ; HOLL, Gerhard: Miniaturized, high-power diode-pumped, Q-switched Nd: YAG laser oscillator–amplifier. In: *Applied Optics* 50 (2011), Nr. 4, S. 399–404
- [Rad10] RADLOFF, W.: *Laser in Wissenschaft und Technik*. Spektrum Akademischer Verlag, 2010 (Spektrum Sachbuch). – ISBN 9783827424280
- [RB05] RUBAHN, H.G. ; BALZER, F.: *Lasernwendungen: an harten und weichen Oberflächen*. Vieweg+Teubner Verlag, 2005 (Lehrbuch Physik). – ISBN 9783519004905
- [RC03] RAHMAN, Mahbubur ; COORAY, Vernon: NO x generation in laser-produced plasma in air as a function of dissipated energy. In: *Optics & Laser Technology* 35 (2003), Nr. 7, S. 543–546
- [Ren17] RENK, K.F.: *Basics of Laser Physics: For Students of Science and Engineering*. Springer International Publishing, 2017 (Graduate Texts in Physics). – ISBN 9783319506517
- [Rud01] RUDOLPH, P.: *Physikalische Chemie der Laser-Material-Wechselwirkung mit Ba-Al-Borosilikatglas, AlN, SiC, SiC-TiC-TiB₂*, Freie Universität Berlin, Diss., 2001
- [Sen06] SENNAROGLU, A.: *Solid-State Lasers and Applications*. CRC Press, 2006. – ISBN 9781420005295
- [Sfe14] SFETCU, N.: *Health & Drugs: Disease, Prescription & Medication*. Nicolae Sfetcu, 2014

- [Sie86] SIEGMAN, A.E.: *Lasers*. University Science Books, 1986. – ISBN 9780935702118
- [Ski03] SKIERA, D.: *Instabilität im Einschaltverhalten WO₃-Sensoren.*, Universität Gießen, Diss., 2003
- [SMM07] SALLÉ, B ; MAUCHIEN, P ; MAURICE, S: Laser-induced breakdown spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007), Nr. 8, S. 739–768
- [SMP10] SUGIOKA, K. ; MEUNIER, M. ; PIQUÉ, A.: *Laser Precision Microfabrication*. Springer Berlin Heidelberg, 2010 (Springer Series in Materials Science). – ISBN 9783642105234
- [SMP13] STAFE, M. ; MARCU, A. ; PUSCAS, N.N.: *Pulsed Laser Ablation of Solids: Basics, Theory and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Springer Series in Surface Sciences). – ISBN 9783642409783
- [SNM⁺10] STEINMETZ, Alexander ; NODOP, Dirk ; MARTIN, Andreas ; LIMPERT, Jens ; TÜNNERMANN, Andreas: Reduction of timing jitter in passively Q-switched microchip lasers using self-injection seeding. In: *Optics Letters* 35 (2010), Nr. 17, S. 2885–2887
- [Spi15] SPIEGEL ONLINE: Terror in Frankreich - Die grausame Professionalität der Attentäter. (2015). <http://www.spiegel.de/politik/ausland/anschlaege-in-paris-terroristen-handelt-grausam-professionell-a-1062923.html>
- [ST07] SINGH, J.P. ; THAKUR, S.N.: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Elsevier Science, 2007. – ISBN 9780080551012
- [Sto01] STORM, U.: *Entwicklung eines multifunktionalen Gassensorsubstrates zur Optimierung der Gasselektivität*, Universität Bremen, Diss., 2001

- [SWM10] STEEN, W. ; WATKINS, K.G. ; MAZUMDER, J.: *Laser Material Processing*. Springer London, 2010. – ISBN 9781849960625
- [UCK⁺13] UNNIKRISHNAN, VK ; CHOUDHARI, KS ; KULKARNI, Suresh D. ; NAYAK, Rajesh ; KARTHA, VB ; SANTHOSH, C: Analytical predictive capabilities of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) with principal component analysis (PCA) for plastic classification. In: *RSC Advances* 3 (2013), Nr. 48, S. 25872–25880
- [UST17] UST GMBH: MOX-Gassensorelemente der GGS-Serie - Typen und detektierbare Gase. (2017). <http://www.umweltsensortechnik.de/gassensoren/mox-gassensoren-typen.html>
- [Wie16] WIEGLEB, G.: *Gasmesstechnik in Theorie und Praxis: Messgeräte, Sensoren, Anwendungen*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016. – ISBN 9783658106874
- [Wik18] WIKIMEDIA COMMONS: Zentrales Medienarchiv. (2018). https://de.wikipedia.org/wiki/Hilfe:Wikimedia_Commons
- [Wol95] WOLFFENSTEIN, Richard: Über die einwirkung von wasserstoff-superoxyd auf acetone und mesityloxyd. In: *European Journal of Inorganic Chemistry* 28 (1895), Nr. 2, S. 2265–2269
- [Wol64] WOLKENSTEIN, T.: *Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern*. Veb Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1964
- [WPÖH09] WALLIN, Sara ; PETTERSSON, Anna ; ÖSTMARK, Henric ; HOBRO, Alison: Laser-based standoff detection of explosives: a critical review. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395 (2009), Nr. 2, S. 259–274. – ISSN 1618–2650
- [WPTH16] WILD, D. ; PSCHYKLENK, L. ; THEISS, C. ; HOLL, G.: Mit Laserstrahlen Sprengstoff entdecken. In: *Crisis Prevention* (2016)
- [WPTH17] WILD, D. ; PSCHYKLENK, L. ; THEISS, C. ; HOLL, G.: Remote laser drilling and sampling system for the detection of concealed explosives. In: *Proceedings of SPIE* 10192 (2017), 10192 -

10192 - 10. <http://dx.doi.org/10.1117/12.2263752>. – DOI
10.1117/12.2263752

- [Yin11] YINON, J.: *Counterterrorist Detection Techniques of Explosives*. Elsevier Science, 2011 <https://books.google.de/books?id=F2UA7VCBkVMC>. – ISBN 9780080545202
- [ZGCL11] ZACHHUBER, Bernhard ; GASSER, Christoph ; CHRYSOSTOM, Engelene t. ; LENDL, Bernhard: Stand-Off Spatial Offset Raman Spectroscopy for the Detection of Concealed Content in Distant Objects. In: *Analytical Chemistry* 83 (2011), Nr. 24, S. 9438–9442
- [ZHX⁺13] ZHANG, Jun ; HU, Xuansheng ; XI, Junhua ; KONG, Zhe ; JI, Zhengu: Depth profiling of Al diffusion in silicon wafers by laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28 (2013), Nr. 9, S. 1430–1435

Im Rahmen dieser Dissertation entstandene Publikationen und Vorträge:

Publikationen:

D. Wild, P. Kaul, G.Holl „Zivile Sicherheit: Detektion von Explosivstoffen mittels Laserbohren“, Ressourcen-Wissen: Hebung ungenutzter Potentiale. Tagungsband Vortragsveranstaltung der Fachgruppe Ressourcen des Graduierteninstitutes NRW, März 2017, ISBN 978-3-9819028-1-5

D. Wild, L. Pschyklenk, C. Theiß, G. Holl „Remote laser drilling and sampling system for the detection of concealed explosives“, Proc. SPIE 10192, Laser Technology for Defense and Security XIII, 101920J (May 1, 2017); doi:10.1117/12.2263752

D. Wild, L. Pschyklenk, C. Theiß, G. Holl „Mit Laserstrahlen Sprengstoff entdecken“, Beitrag in Zeitschrift Crisis Prevention, Ausgabe 4/2016

D. Wild, P. Kaul, G. Holl „Akustische und optische Echtzeitüberwachung von Bohrprozessen mit passiv-gütegeschaltetem Nd:YAG Laser“, Proceedings zum 12. Dresdner Sensor-Symposium, Dresden 2015, DOI 10.5162/12dss2015/P4.3

D. Wild, C. Theiß, P. Kaul, G. Holl „Robot-based laser drilling system for the detection of concealed threats“, Proceedings zur AUBE-Konferenz, Duisburg 2014, ISBN 978-3-940402-02-8

Vorträge:

D. Wild, G. Holl „Projekt LIED“, DEKRA Aviation Days, Juni 2018, Bad Neuenahr

D. Wild, G. Holl „Berührungslose Detektion von Explosivstoffen hinter Umhüllungen“, Fraunhofer C-IED Workshop, Februar 2018, Ettlingen

D. Wild, L. Pschyklenk, C. Theiß, G. Holl „Remote laser drilling and sampling system for the detection of concealed explosives“, SPIE Defense and Security, April 2017, Anaheim (USA)

D. Wild, P. Kaul, G.Holl „Zivile Sicherheit: Detektion von Explosivstoffen mittels Laserbohren“, Ressourcen-Wissen: Hebung ungenutzter Potentiale. Veranstaltung des Graduierteninstitut NRW, März 2017, HS Bochum

D. Wild, G. Holl „Verifikationssensor zur Detektion verpackter Explosiv- und Gefahrstoffe durch Lasertechnik“, Vortrag DWT-Tagung Angewandte Forschung für Verteidigung und Sicherheit in Deutschland, Februar 2016, Bonn

D. Wild, G. Holl „Forschungsprojekte zur abstandsfähigen Detektion von Explosiv- und Gefahrstoffen“, Vortrag zur 6. Nationalen Counter-IED Konferenz, September 2015, Bonn

D. Wild, C. Theiß, P. Kaul, G. Holl „Robot-based laser drilling system for the detection of concealed threats“, Vortrag zur AUBE-Konferenz, Oktober 2014, Duisburg

D. Wild, C. Theiß, A. Lanzenrath, G. Holl „Combined laser drilling and LIBS technique for the detection of concealed threats“, Kurzvortrag Engineering of Functional Interfaces EnFI, März 2014, Jülich

Patente:

D. Wild, P. Kaul, G. Holl „Verfahren zur frequenzspezifischen Überwachung der Laserbearbeitung eines Werkstückes mit gepulster Strahlung und Vorrichtung zu seiner Durchführung“, DE 10 2014 017 780 A1

D. Wild, G. Holl, C. Theiß „Verfahren und Vorrichtung zur berührungslosen Detektion eines Zielstoffs hinter einer Umhüllung“, *DE-Patent in Anmeldung*

Danksagung

Zuallererst danke ich postum meinem Doktorvater Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl[†], der diese Arbeit ermöglicht hat und mir in den vergangenen Jahren als Betreuer und Mentor mit seiner Fachexpertise zur Seite stand. Durch ihn durfte ich bereits während meines Studiums das interessante Forschungsfeld der Sensorik und Detektionstechniken kennen und schätzen lernen.

Prof. Dr. Peter J. Klar danke ich vielmals für seine Bereitschaft, die Betreuung meiner weitgehend fertiggestellten Arbeit fortgeführt und mich in der finalen Phase mit Rat und Tat unterstützt zu haben.

Meinem Betreuer an der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Prof. Dr. Gerhard Holl, danke ich für die Möglichkeit, in interessanten und spannenden Forschungsprojekten tätig sein zu können und dafür, dass er neben dem Tagesgeschäft immer ein offenes Ohr für die Belange rund um meine Promotion hatte.

Ebenso danke ich Prof. Dr. Peter Kaul für die Aufnahme am Institut, die vertrauensvolle Zusammenarbeit in den letzten Jahren, viele hilfreiche Diskussionen und seine Unterstützung in der Fertigstellungsphase meiner Arbeit.

Meinen Kolleginnen und Kollegen in gemeinsamen Forschungsprojekten, Cathrin Theiß, Lukas Pschyklenk, Kosta Konstantynovski und Christof Hammer danke ich für die erfolgreiche und angenehme Zusammenarbeit, bei der auch der Spaß an der Arbeit nicht zu kurz kam.

Allen weiteren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des IDT und ISF möchte ich ebenfalls für die kollegiale und schöne Zusammenarbeit danken, namentlich Johannes Warmer, Ramona Makarow, Christopher Becher, Sara Schäfer, Sawsan Jaafreh, Stephan Maurer, Johannes Wilms, Silvia Stelzig, Katja Stienecker, Urda Baiertl-Becker, Rene Breuch und Daniel Klein.

Zum Schluss danke ich meinen Eltern, die mein Studium erst ermöglicht haben und mich immer dazu ermuntert haben, meine Ziele zu verfolgen und zu verwirklichen. Danke!

