

In-situ-Spurenüberwachung mit abstimmbaren MIR Diodenlasern

Hanno Wachernig

Mütek Infrared Laser Systems
Arzbergerstraße 10, D-82211 Herrsching¹

1. Spektroskopische Eigenschaften von MIR-Diodenlasern

1.1 Spektrale Abstimmbarkeit und Helligkeit

Die Anwendbarkeit von Diodenlasern läßt sich aus deren Eigenschaften erkennen. Die spektralen Merkmale einer Bleisalz-Laserdiode werden in der folgenden Modenkarte dargestellt:

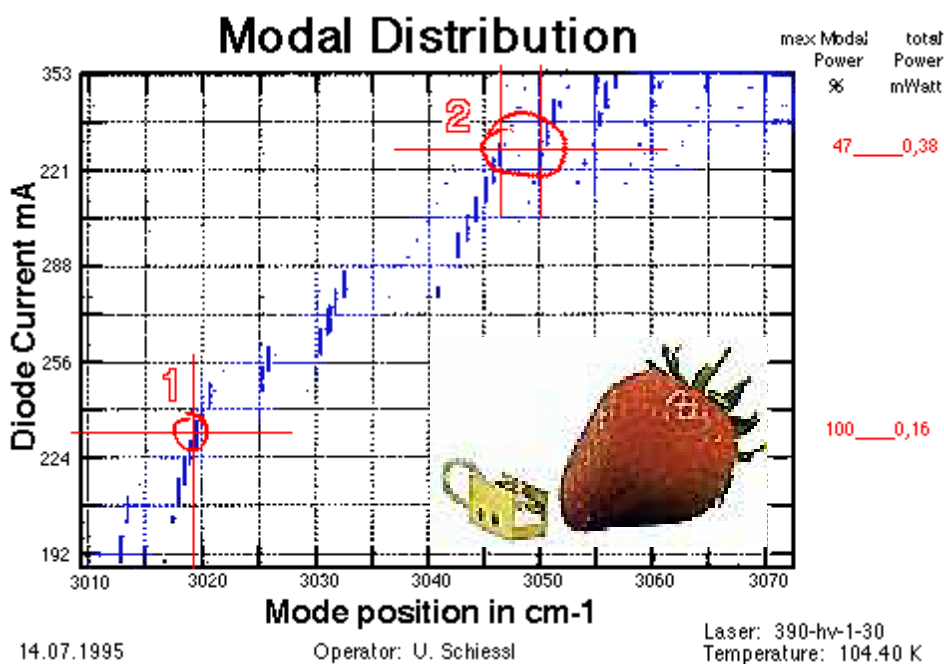


Abb. 1: Modenkarte: Leistung und Abstimmbarkeit einer Bleisalz-Laserdiode von *Laser Components*.

Es gibt keinen Laser, der einem anderen gleicht. Sowohl Leistung als Modenspektrum sind unterschiedlich. Die Emissionsfrequenz der Diodenlaser ist durch die Temperatur und den injizierten Strom gegeben. Die Temperatur ist nur langsam einstellbar, während

¹ www.muetek-infrared.de

die Diode dem Strom unmittelbar folgt. Bei den kommerziell angebotenen Bleisalz-Diodenlasern liegt die optimale Betriebstemperatur für spektroskopische Anwendungen zwischen 20 und 120 K. Für Wellenlängen zwischen 3 und 10,5 μm genügt eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff.

1.2 Betriebsweise der Bleisalz-Diodenlaser

Die Frequenz des Lasers läßt sich mit Hilfe des Stroms schnell durchstimmen, sodaß in den meisten Anwendungsfällen der Strom als Steuerelement fungiert, hingegen die Temperatur als feste Betriebsgröße eingestellt wird. Einige ausgesuchte Stellen im Modenspektrum können *mono-mode* sein. Falls diese *mono-mode*-Stelle genau mit einer Molekülabsorption zusammenfällt, werden solche Diodenlaser gerne zum Monitoring von Molekülen ausgesucht, da sich diese eine Mode genau über die Moleküllinie abstimmen läßt. Meist wird die Frequenz des Lasers durch eine Stromrampe schnell und wiederholt durchgeföhren. Bei *Lock-in*-Verfahren wird der Laser zusätzlich moduliert. Bei der *Rapid Scan*-Methode wird das direkte Spektrum mit Hilfe von Transientenrecordern aufgenommen und aufaddiert..

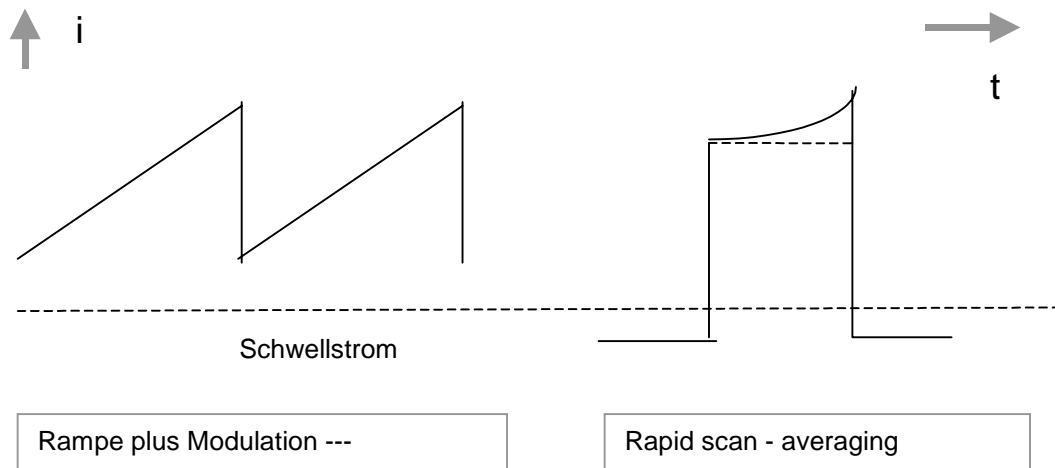


Abb. 2: Die zwei am häufigsten angewendeten Ansteuerungsarten mit der dazugehörigen Datenverarbeitungsmethode.

1.3 Vergleich zur konventionellen Spektroskopie

Beim Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften konventioneller MIR-Spektrometer und abstimmbarer Diodenlaser sind die Hauptunterschiede in der nachfolgenden Abbildung (Abb. 3) und der Tabelle 1 übersichtlich dargestellt:

1.3.1 Strahlführungseigenschaften

Die Emission des Laserstrahls röhrt von einer fast punktförmigen Fläche mit einer Ausdehnung von 10 μm x 20 μm . Die Abstrahlung erfolgt in einen Kegel von etwa 60°. Die Abbildungseigenschaften nachgeschalteter optischer Elemente wirken deshalb beinahe ideal. Die Divergenz eines parallel kollimierten Bündels von 15 mm Durchmesser liegt bei ca. 1 mrad. Der Laserstrahl bleibt auf lange Strecken gut kollimiert, was ihn zur Überwachung auf lange Stecken (km) prädestiniert.

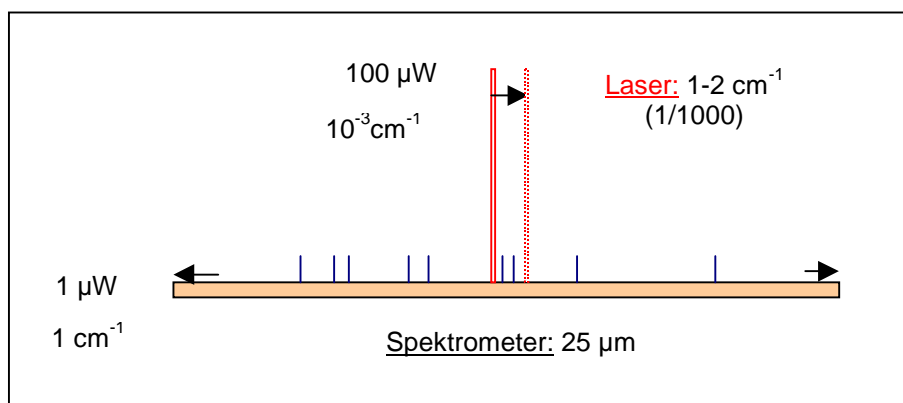


Abb. 3: Vergleich MIR-Diodenlaser mit Spektrometer.

Umgekehrt geht durch die hervorragenden Fokussiereigenschaften des Diodenlasers bei Abbildung auf Fasern von $<100 \mu\text{m}$ kein Licht durch Überstrahlung verloren. Mit zunehmender Verfügbarkeit von MIR-Fasern und Raumtemperatur-Lasern erhöhen sich die Einsatzmöglichkeiten rasch.

1.3.2 Schnelle Abstimmbarkeit und Modulierbarkeit

Die Laserdiode ist etwa $0,2 \text{mm}$ klein, hat keinen nennenswerten Widerstand in Durchlaßrichtung, nahezu keine Kapazität und Induktivität, sodaß eine Modulation bis 1GHz möglich ist. Praktisch wird die hohe Abstimmgeschwindigkeit der Diode angewendet. Diese ist eher durch die Ansteuergeräte begrenzt als durch den Laser. Der Laser kann in $10 \mu\text{sec}$ eine oder mehrere Molekülabsorptionslinien mit gutem Signal/Rausch-Verhältnis überstreichen.

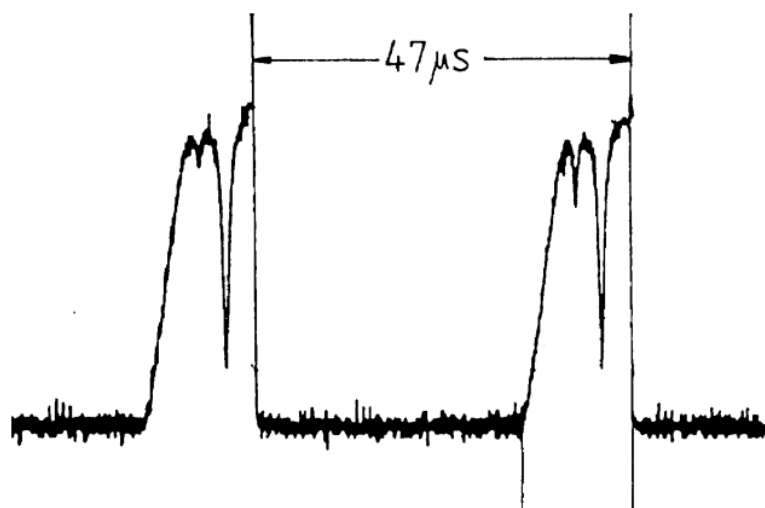


Abb. 4: CO-Absorption während des Aufbaus einer Stoßwelle: Die Absorptionslinien werden vom Laser innerhalb von $14 \mu\text{sec}$ überstrichen (Roth et al., Universität Duisburg).

Merkmal	Konvent. Spektrometer	Diodenlaser
Abstimmbarkeit	1 – 25 μm	step-tunable 100 cm^{-1} , kont. abstimmbar 1 – 2 cm^{-1}
Spektrale Helligkeit	1 $\mu\text{W}/\text{cm}^{-1}$	100 $\mu\text{W}/10^{-3}\text{cm}^{-1}$
Strahlführung	eher divergent	Punktfokus/Parallelität
Schnelligkeit	msec	μsec

Tab. 1: Die Lasereigenschaften in der Übersicht und im Vergleich zum konventionellen Spektrometer.

2. Anwendungsübersicht der Diodenlaser im Vergleich zur konventionellen Spektroskopie

Merkmal	Konvent. Spektrometer	Diodenlaser
Anzahl Spezies	Übersichtsspektrum	Überwachung eines Zielanalyten pro Laser
Empfindlichkeit	< ppm	< ppb
Selektivität	0.1 cm^{-1} (100 mbar)	0.001 cm^{-1} (10 mbar) (Isotopen)
Strahlführung	eher konventionell	Faseranwendungen
Kinetische Vorgänge	> msec	> nsec

Tab. 2: Anwendungsübersicht der Diodenlaser im Vergleich zur konventionellen Spektroskopie.

Aus den oben dargestellten Merkmalen folgt die unterschiedliche Anwendung beider Techniken: Die spektrale Helligkeit des Lasers hat bei schmalen Absorptionslinien hohe Empfindlichkeit und Selektivität zur Folge. Dieser Vorteil gegenüber den konventionellen Techniken schwindet, je breiter Absorptionslinien oder Absorptionsbanden von Stoffen werden. Die häufigste Anwendung liegt deshalb bei Gasen. Sind die Absorptionen breit ($< 50\text{cm}^{-1}$) wird der Laser jedoch immer noch vorteilhaft bei schnellen Vorgängen und Faserstrahlführung eingesetzt. Während das konventionelle Spektrometer durch seine weite kontinuierliche Abstimmbarkeit eine Menge von Molekülkomponenten erfaßt, reicht die geringe für die Spektroskopie nutzbare kontinuierliche Abstimmbarkeit des Lasers im allgemeinen nur für die Überwachung eines einzigen oder weniger Zielanalyten.

2.1 Hauptanwendungen der Diodenlaser in der *in-situ*-Überwachung

Im folgenden sind zwei grundsätzlich unterschiedliche Betriebsarten der Diodenlaser vorgestellt:

2.1.1 Messung der Konzentration von einzelnen Zielanalyten

Bei der Untersuchung der *luftchemischen Vorgänge* bei der Bildung des Ozonlochs spielt der Diodenlaser eine große Rolle. Innerhalb eines europäischen Forschungspro-

jektet kartographiert eines unserer MIR-Spektrometer von einem Flugzeug aus die HNO₃-Konzentration der Atmosphäre.

Wegen seiner spektralen Helligkeit, seiner Selektivität und der exzellenten Strahlführungsqualitäten kommt der Diodenlaser bei der *in-situ-Spurenüberwachung* zur Anwendung. Mit dem Laser können selbstverständlich auch hohe Stoffkonzentrationen gemessen werden, nur sind die meisten konventionellen Techniken wesentlich billiger.

Man rechnet heute bei Bleisalzdiodenlasern mit 30.000 – 50.000 EURO pro Analyt. Wegen der Komplexheit der Steuerung eines Lasers wird ein Raumtemperaturlasersystem kaum unter die Hälfte dieses Preises kommen.

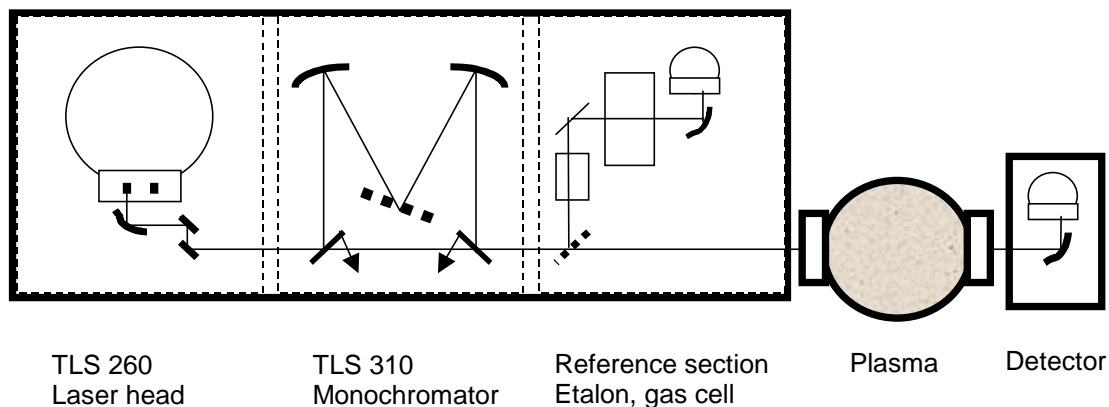


Abb. 5: Plasmadiagnostik mit MIR-Diodenlaser 3 – 25 µm.

Das Laserspektrometer leistet bei der Analyse von chemischen Prozessen in *Plasmen* und zur Messung der Partialdrücke von Molekülen und Ionen in den Plasmen wertvolle Hilfe. Der Aufbau eines solchen Spektrometers zur Entwicklung von *CVD-Anlagen der Halbleiterindustrie* ist in Abb. 5 dargestellt. Meist geht es bei diesen Anwendungen um die Messung von mehreren Molekülen bzw. Ionen. Man braucht also mehrere Laser, wobei jeder Laser auf einen Zielanalyten eingestellt wird. Da die Diodenlaser mehrere Moden gleichzeitig emittieren, dient ein nachgeschalteter Monochromator als Modenfilter.

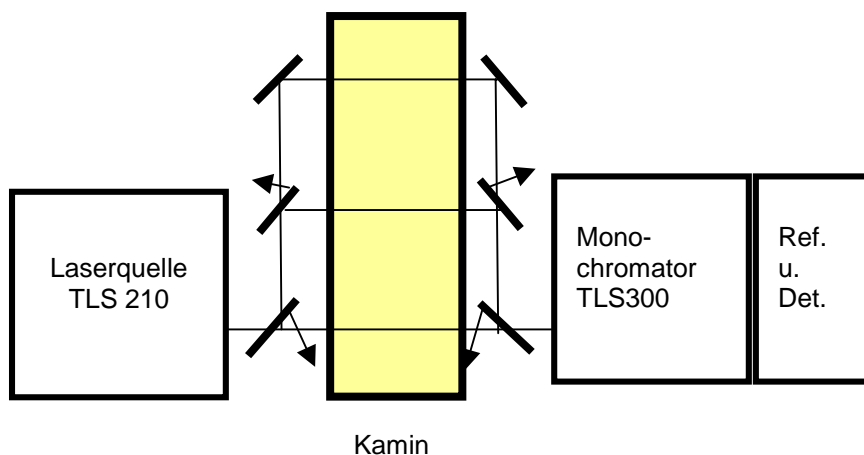


Abb. 6: In-situ-Gasüberwachung an drei Stellen.

Ein weiteres Beispiel ist die Bestimmung des Ammoniakgehaltes bei der Eindüsung von Urinstoff in *Verbrennungsöfen*. Damit die Anlage nicht verschlackt, sollte der Ammoniak möglichst gleichmäßig über den ganzen Verbrennungsquerschnitt zu Wasserdampf und N_2 reduziert werden. Abbildung 6 zeigt einen Aufbau zur Beobachtung der Verbrennung an 3 Stellen.

Die Bestimmung der Konzentration von (chlorierten) *Kohlenwasserstoffen in Wasser* wird in Zukunft bedeutender werden. Die Absorptionen liegen zwischen 900 und 1100 cm^{-1} . Erste Versuche wurden an der TU Wien am Institut für Analytische Chemie gefahren. Die Empfindlichkeit liegt hier im ppb-Bereich. Man kann zwischen Silberhalogenid- oder Chalcogenidfasern wählen, wobei die Chalcogenidfasern vom Sichtbaren bis ca. $9\text{ }\mu\text{m}$ und die Halogenidfasern bis über $20\text{ }\mu\text{m}$ transparent sind.

2.1.2 Beobachtung schneller Vorgänge

Molekülreaktionen in Verbrennungs- oder Katalysevorgängen werden online untersucht. Man beobachtet die Kinetik verschiedener Molekülkomponenten, kann auch Temperaturen online messen. Im obigen Beispiel (Abb. 4) mit dem CO-Spektrum in der Schockwelle rührt die linke Absorptionslinie von einem höheren Übergang, der erst durch die Boltzmann-Besetzung bei höheren Temperaturen angeregt wird. Im Verlauf der Schockwelle erhöht sich die Temperatur. Sie kann aus dem Verhältnis beider Linien abgelesen werden.

3. Ausblick in die Zukunft

Es wird nicht mehr lange dauern, bis anwendungstaugliche Raumtemperatur-Diodenlaser zur Verfügung stehen. Hauptaugenmerk wird dem künftigen Betrieb bei Raumtemperatur gewidmet. Auch Standard-Bleisalz-Diodenlaser wurden schon bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ betrieben, allerdings mit einer Pulslänge von nur 10 nsec. Die Spitzenleistung betrug beachtliche 80 mW. (Märzausgabe 99 von Laser Components). Der Betrieb bei Raumtemperatur ist für alle Anwendungen ein Vorteil, vor allem auch in Kombination mit MIR-Fasern.

Stellt man an künftige Raumtemperatur-Diodenlaser spektroskopische Qualitätsanforderungen, dann werden sie danach beurteilt werden, wie aufwendig deren Abstimmung über Absorptionslinien zu betreiben sein wird. Welche Mühe hat man bei der Temperatureinstellung, welche bei der Konstanthaltung der Temperatur und welche bei der kontinuierlichen Frequenzabstimmung? Wie zuverlässig wird der Dauerstrichbetrieb sein? Jedenfalls steht fest, daß bei der heutigen Wiederholbarkeit von Diodenlaserqualitäten, die durch die Technik der Molekularstrahl-Aufdampfanlagen gewährleistet wird, das einmal erfolgreiche Exemplar mit derselben Qualität und mit denselben spektroskopischen Eigenschaften in hoher Stückzahl zuverlässig wieder hergestellt werden kann.

Zum Abschluß wird ein Spektrum von Methan gezeigt, das mit einem Laser der Gruppe von C. Alibert am CNRS in Montpellier gefahren wurde. Es spricht für sich.

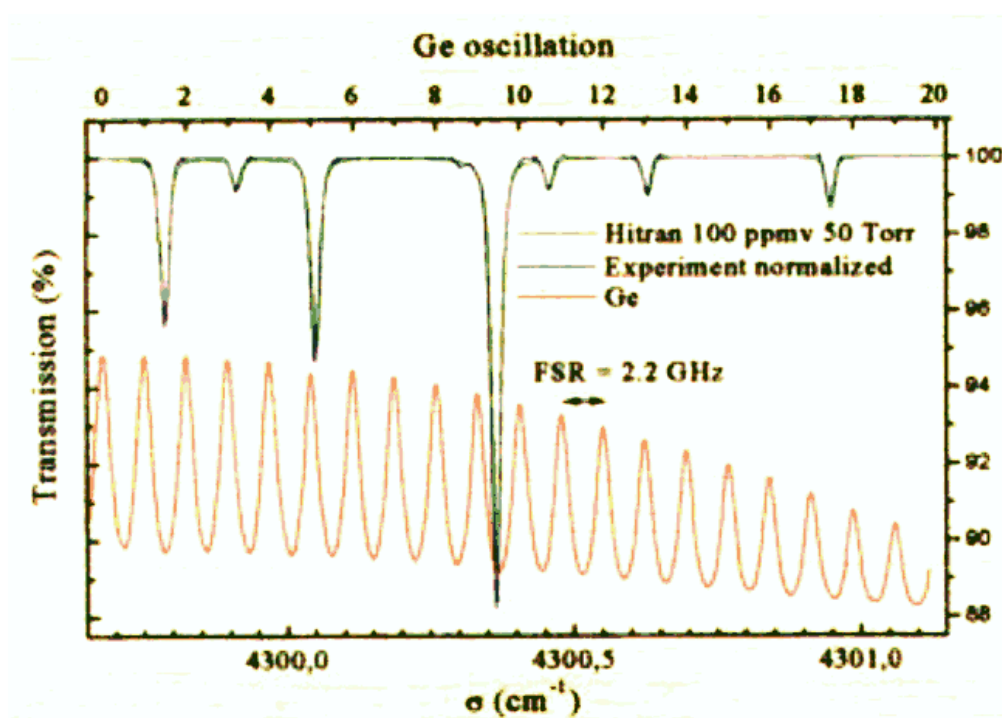


Abb. 7: Spektrum von Methan, gemessen mit einer 2,3 μm -GaInAsSb-Laserdiode des CNRS Montpellier bei 20 °C — perfekte Überlappung von Meßresultat und theoretischer Berechnung nach HITRAN.

In diesem Konferenzband sind eine Reihe von Vorträgen über neueste Laserentwicklungen zu finden. Sie werden hier nicht eigens aufgeführt.

Alleine durch die Möglichkeit des Raumtemperaturbetriebs werden sich neben den anspruchsvollen spektroskopischen Anwendungen eine Reihe von einfacheren industriellen Einsatzgebieten finden, die einem Spektroskopiker wie mir heute noch verborgen sind.