

Spektroskopischer Einsatz neuer langwelliger (bis 2 μm) Diodenlaser (VCSEL) für schwierige Bedingungen

Spectroscopic Application of Long-Wavelength (< 2 μm) VCSEL Diode Lasers

Maximilian Lackner, ProcessEng Engineering GmbH,
Franz Winter, Gerhard Totschnig, Technische Universität Wien,
Markus Ortsiefer, Jürgen Roskopf, VertiLas GmbH,
Markus-Christian Amann, Robert Shau, Technische Universität München

Manuskripteingang: 21. November 2002; zur Veröffentlichung angenommen: 27. Februar 2003.

Oberflächenemittierende Diodenlaser (*engl.* VCSEL, Vertical-cavity surface-emitting laser) werden zur raschen direkten *In-situ*-Molekülspektroskopie eingesetzt. Nach dem Verfahren der Absorptionsspektroskopie mittels durchstimmbarer Diodenlaser wird Sauerstoff bei 760 nm, Ammoniak bei 1540 nm, Methan bei 1680 nm sowie Chlorwasserstoff und Wasser bei 1810 nm detektiert. Druckverbreiterte und hochaufgelöste Spektren werden gezeigt und das Prinzip eines langzeitstabilen Spektrometers vorgestellt. Die Wellenlängenmodulation der VCSEL mit der Temperatur und dem Strom wird untersucht. Während der Temperaturkoeffizient in etwa derselbe ist wie für herkömmliche Diodenlaser im nahen Infrarot (DFB-Laser), lassen sich VCSEL deutlich weiter mit dem Strom durchstimmen. Darüber hinaus können VCSEL thermisch wesentlich schneller moduliert werden als konventionelle Kantenemitter. Repetitionsraten bis 5 MHz werden demonstriert. Die neu eröffneten Anwendungsfelder im Hinblick auf den weiten, modensprungfreien Durchstimmbereich (Messung bei hohem Druck, mehrere Spezies, Temperaturverteilungen) und die rasche Modulierbarkeit (Messung extrem transients Prozesse) werden diskutiert. Weiter werden spektroskopisch interessante Eigentümlichkeiten der VCSEL (geringer Schwellstrom und Strombedarf als Vorteil für batteriebetriebene mobile Geräte, Austestmöglichkeit auf der Waferebene) beleuchtet. Die langwelligeren VCSEL mit $\lambda > 1 \mu\text{m}$ auf InP-Basis existieren noch nicht lange. Es wird angenommen, dass diese demnächst verstärkten Einzug in die Molekülspektroskopie halten werden und das Einsatzgebiet von auf Diodenlasern basierenden Geräten beträchtlich nach höheren Drücken und schwierigen Bedingungen hin erweitern werden.

Vertical-cavity surface-emitting lasers (VCSELs) are used for rapid *in-situ* direct molecular spectroscopy. The method of tunable diode laser spectroscopy (TDLS) is applied to measure oxygen at 760 nm, ammonia at 1540 nm, methane at 1680 nm, and hydrochloric acid plus water at 1810 nm. Atmospheric pressure broadened and subatmospheric high resolution spectra are recorded. The principle of a spectrometer with long term stability is presented. The wavelength modulation properties of the VCSELs with temperature and injection current are investigated. While the temperature tuning coefficient is essentially the same as for conventional (edge emitting) diode lasers in the near infrared spectral region (DFB lasers), VCSELs can be wavelength tuned by the injection current much further. Also, VCSELs can be wavelength tuned much faster than edge emitters. Repetition rates up to 5 MHz are demonstrated. New fields of applications with respect to the wide mode hopping free single frequency tuning range (measurements at high pressures, of multiple species, and of temperature distributions) and to the rapid wavelength tunability (investigation of extremely transient processes) are discussed. Particularities of the VCSELs of special interest for the spectroscopist (low threshold and operating current as a benefit for battery powered portable devices, potential for on wafer testability) are addressed. The long wavelength InP based VCSELs with $\lambda > 1 \mu\text{m}$ have become available just recently, yet it is expected that they will quickly find their way into molecular spectroscopy and extend the field of use for diode laser based sensors and systems to high pressure and difficult environments.

Schlagwörter: Gasanalyse, Diodenlaser, Absorptionsspektroskopie, VCSEL, hoher Druck, in situ

Keywords: Gas analysis, diode laser, absorption spectroscopy, VCSEL, high pressure, in situ

1 Einleitung

In der analytischen Chemie ist der Trend zu verzeichnen, dass optische Diagnostikverfahren zusehends konventionelle Analysen verdrängen. Die Vorteile optischer Verfahren liegen vor allem darin, dass Parameter wie Spezieskonzentrationen direkt am Ort des Geschehens, *in situ*, ermittelt werden können. Das untersuchte System wird hierbei unbeeinflusst gelassen, ferner erhält man die gewünschten Daten sehr rasch. Im Vergleich zu nasschemischen Verfahren oder externen Analysatoren wie Gaschromatographen, welche einer diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Probenahme bedürfen, lassen sich Manipulationsfehler vermeiden. Besonderes Interesse gilt Messungen unter schwierigen Bedingungen, wie sie etwa in Kraftwerken oder chemischen Prozessen vorliegen. Will man im Abgas- oder Produktstrom zu Kontroll-, Steuerungs- oder Regelungszwecken Prozessparameter erhalten, so muss man mit hohen Drücken, hohen Temperaturen und einer mitunter massiven Feststoffbeladung zurecht kommen. Sonden zur Probenahme erleiden häufig Verstopfungen, was zu Ausfällen führen kann.

Die Laserspektroskopische Gasanalyse wird im Forschungsbereich intensiv verfolgt. Für den Spektroskopiker stellt ein Laser eine spektral schmale, intensive Lichtquelle dar. Eine Vielzahl relevanter Moleküle wie Wasser, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Ammoniak weisen im infraroten Spektralbereich Übergänge auf und lassen sich somit detektieren. Im mittleren Infrarot (2500–25 000 nm) liegen für gewöhnlich die rovibronischen Grundschnwingungen. Im nahen Infrarot (700–2500 nm) sind Ober- und Kombinationsbanden lokalisiert, welche um etwa zwei Größenordnungen schwächer absorbieren. Zur Erzielung geringer Nachweisgrenzen müssen Messsysteme, die in diesem Bereich arbeiten, auf empfindliche Detektionsmethoden (Modulationspektroskopie) bzw. lange Wegstrecken zurückgreifen.

Der große Vorteil liegt jedoch darin, dass im nahen Infrarot eine Vielzahl günstiger Diodenlaser verfügbar ist. Diese Laser wurden für Massenanwendungen (Telekommunikation, Unterhaltung, Datenspeicherung) entwickelt. Sie sind daher im Vergleich zu großen Festkörperlasern kostengünstig, zuverlässig und kompatibel zu peripherer Ausstattung wie Linsen und optischen Fasern. Diodenlaser sind kompakt und robust, sie lassen sich mit dem Strom und der Temperatur in ihrer Wellenlänge durchstimmen.

Wie im nachfolgenden Teil beschrieben, muss die Wellenlänge des Lasers über ein vollständiges Absorptionsmerkmal der Zielsubstanz durchgestimmt werden, um selektive Absorption von unspezifischer Strahlabschwächung (Streuung, Strahlblockade, Reflexionen) zu unterscheiden. Ein Absorptionsmerkmal ist im einfachsten Fall eine einzelne, von interferierenden Substanzen nicht überdeckte Absorptionslinie.

Die Form einer Absorptionslinie ist temperatur- und druckabhängig. Mit steigendem Druck verbreitert sie sich. Da Diodenlaser nur einen beschränkten Abstimmbereich haben, ist der Methode zu hohen Drücken hin eine Grenze

gesetzt. Diese liegt bei etwa 5–10 bar. Da sich die Absorptionslinien mit zunehmender Temperatur wieder verschmälern, liegt der Einsatzbereich in heißen Umgebungen etwas höher. Die Stärke der Absorption hängt von der Temperatur ab. Werden zwei Absorptionslinien mit bekannter Temperaturabhängigkeit gleichzeitig untersucht, so lässt sich neben der Konzentration der Zielsubstanz auch die Temperatur bestimmen. Drei Linien erlauben die Ermittlung einer Konzentration und von zwei Temperaturen, etc., sodass sich auch Temperaturverteilungen *in situ* bestimmen lassen.

Über die Druckabhängigkeit der Linienform ist es ferner möglich, den Druck zu bestimmen. Der Vorteil einer spektroskopischen Temperatur- und Druckmessung liegt in der sehr hohen erreichbaren zeitlichen Auflösung. „Standardanwendungen“ werden hier sicherlich keine konkurrierende Technik antreffen, da die höheren Aufwendungen an Technik und Kosten nur bei entsprechend schwierigen Problemstellungen gerechtfertigt sind.

Die berührungslose Konzentrationsmessung ist jedoch eine Methode, welche gegenüber konkurrierenden Verfahren deutliche Vorteile aufweist. Generell benötigt man für jeden Analyten einen eigenen, auf die richtige Wellenlänge getrimmten Diodenlaser. Durch Kombination mehrerer Diodenlaser in einem Gerät (Multiplexing) lassen sich somit mehrere Zielsubstanzen simultan bzw. quasisimultan bestimmen.

2 Lasertypen für die Molekülspektroskopie

Im Bereich der starken Grundschnwingungen sind Bleisalzdiodenlaser [1; 2], Quantenkaskadenlaser (QCL) [3–5] und optisch gepumpte Halbleiterlaser verfügbar [6; 7]. Der Einsatz dieser Lasertypen beschränkt sich auf kontrollierte Laborumgebungen, da sie kryogen gekühlt werden müssen bzw. eines hohen Regelaufwands bedürfen. Im praktisch relevanteren nahen Infrarot existiert eine Reihe von verschiedenen Diodenlasertypen, welche sämtlich elektrisch gepumpt werden.

(a) Fabry-Perot-Laser

Die Wellenlänge eines derartigen Lasers ist primär bedingt durch die je nach Substrat verfügbare Materialzusammensetzung der aktiven Zone. Aufgrund des langen Resonators finden mehrere Moden im Resonator Platz. Fabry-Perot-Laser sind die einfachsten Diodenlaser.

Das Durchstimmen der Wellenlänge ist über die Temperatur (langsam) bzw. über den Strom möglich. In der Praxis wird durch die Temperaturwahl die Emissionswellenlänge mit einem interessierenden Absorptionsmerkmal zur Deckung gebracht. Bei konstanter Temperatur wird nun durch Modulation des Laserstroms das Absorptionsmerkmal abgescannt.

(b) Laser mit externem Resonator

Durch die Einführung einer zusätzlichen Randbedingung, nämlich das Einbringen eines externen Resonators, kann

erfolgreich Modenselektion (und daneben Verschmälerung der Emissionslinienbreite) bewirkt werden. Ein Teil des ausgekoppelten Laserlichts wird durch ein Beugungsgitter (Littrow-Konfiguration) oder ein Beugungsgitter in Kombination mit einem Spiegel (Litman-Konfiguration) in den Laser zurückgestreut und ruft optisches Feedback hervor. Die Folge ist die Emission einer einzelnen Mode.

Durch mechanische Drehung des Gitters kann ein viel größerer Bereich als mit Fabry-Perot-Lasern abgedeckt werden.

(c) DFB- (Distributed Feedback) und DBR-Laser (Distributed Bragg Reflector)

Bei diesen beiden Lasertypen ist ein wellenlängenselektives Element in der Form eines Gitters direkt in die Laserstruktur eingearbeitet. Hierdurch wird wirkungsvoll das Anschwingen unerwünschter Moden verhindert.

(d) Oberflächenemittierende Laser, VCSEL

Im Regelfall kann man sich einen Laser als Kombination aus Resonator (zwei Endflächen), Pumpmechanismus und Verstärker vorstellen. Der Pumpmechanismus (elektrisch im Fall eines Diodenlasers, d. h. Stromfluss durch eine Diodenstruktur) wirkt bei Kantenemittern senkrecht zur Richtung der Laseremission.

Ein oberflächenemittierender Laser (VCSEL) weist einen zylindrischen Resonator auf. Hierdurch fallen Pumprichtung und Emissionsrichtung zusammen. Die aktive Zone eines VCSELs ist viel kleiner als jene eines konventionellen Kantenemitters. Um dennoch eine ausreichende Verstärkung erzielen zu können, werden hochreflektive Resonatorendflächen benötigt. Dies wird durch den Einsatz von Braggreflektoren mit Reflektivitäten $> 99\%$ ermöglicht. Der Schwellstrom und der nötige Laserstrom sind deutlich geringer als für konventionell aufgebaute Diodenlaser. Durch die sehr kleinen Dimensionen der aktiven Zone liegen benachbarte Moden außerhalb des Verstärkungsprofils des Lasers, sodass nur eine Mode anschwingt. Ferner bewirkt die kleine Dimension der aktiven Zone, dass sich VCSEL besonders weit und besonders rasch mit dem Strom

durchstimmen lassen. Dies macht sie zu optimalen Lasern für spektroskopische Anwendungen. Bisher waren nur kurzwellige VCSEL verfügbar. Nicht unerwähnt bleiben sollen VECSEL, eine Art Hybrid-VCSEL mit einem externen Resonator [8; 9]. In der Literatur finden sich einige Autoren, welche kurzwellige VCSEL für spektroskopische Untersuchungen eingesetzt haben: Nachweis von Sauerstoff bei 760 nm [10; 11], Wasser bei 960 nm [12], Kalium bei 770 nm [13; 14], Cäsium bei 850 nm [15]. Im Rahmen dieser Arbeit werden langwellige VCSEL für ihre Eignung zur Molekülspektroskopie untersucht. Es kommen VCSEL bei 760 nm (Sauerstoff), 1540 nm (Ammoniak), 1680 nm (Methan) und 1810 nm (Wasser, Chlorwasserstoff) zum Einsatz. Messungen dieser Spezies mit konventionellen Diodenlasern finden sich in der Literatur, beispielsweise Sauerstoff in [16–18], Ammoniak in [19–26], Methan in [2; 27–34], Wasser in [35–43] und Chlorwasserstoff in [44].

3 Messprinzip

Viele Moleküle absorbieren bei spezifischen Wellenlängen Licht. In Lösung resultieren breite Absorptionsbanden, in der Gasphase beobachtet man jedoch aufeinander folgende, aufgelöste Absorptionslinien. Diese resultieren aus rovibronischen Übergängen (Schwingungen und Rotationen werden gleichzeitig angeregt) und gruppieren sich zu Bändern (Banden). Da ein Laser eine sehr schmalbandige Lichtquelle darstellt, ist es möglich, anhand einzelner Absorptionslinien Molekülspektroskopie zu betreiben. Man kann Linien selektieren, die von keinen interferierenden Linien gleichzeitig anwesender Moleküle (teilweise) überdeckt werden. Hierin fußt die hohe Selektivität der Methode.

In Bild 1 ist das Schema der Konzentrationsmessung von Gasen mittels durchstimmbarer Diodenlaser demonstriert. Üblicherweise wird der Laser mit einer linear ansteigenden Stromrampe betrieben. Ab Erreichen des Schwellstroms

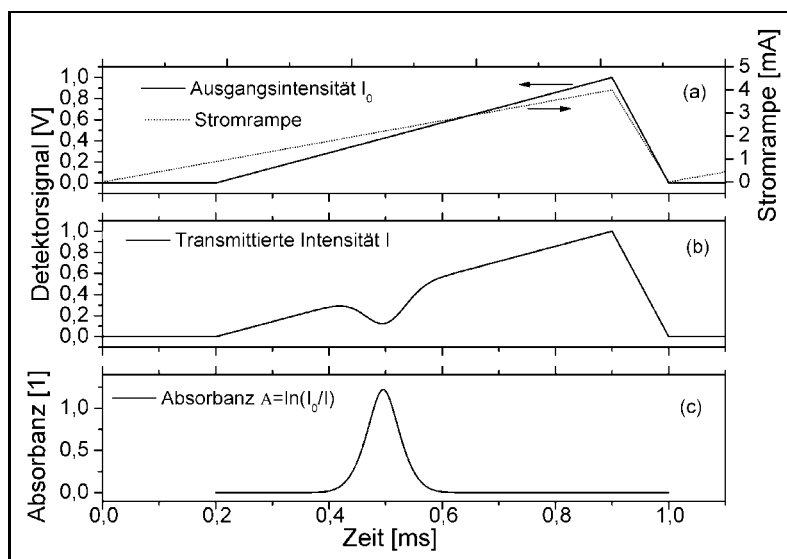


Bild 1: Schema der Konzentrationsmessung von Gasen mittels durchstimmbarer Diodenlaser. (a) zeigt die am Detektor festgestellte Ausgangsintensität I_0 des Lasers als Funktion der Stromrampe, mit welcher dieser beaufschlagt wird. In (b) ist bei einer spezifischen Wellenlänge Absorption zu erkennen; das transmittierte Signal I zeigt selektive Abschwächung. In (c) wurde die Absorbanz als $\ln(I_0/I)$ aufgetragen. Sie ist der Säulendichte der absorbierenden Substanz (Konzentration mal Weglänge) direkt proportional.

steigt die Laserleistung in erster Näherung ebenfalls linear an. Dies ist in (a) dargestellt. Zusätzlich verschiebt sich die Wellenlänge bei steigendem Strom hin zu größeren Werten. Diesen Effekt nutzt man in der Spektroskopie aus. In (b) sieht man schematisch was passiert, wenn eine absorbierende Spezies anwesend ist. Bei der Resonanzwellenlänge tritt selektive Strahlabschwächung auf.

Die Transmission T [1] ist definiert als das Verhältnis transmittierter zu eingestrahelter Intensität: $T = I/I_0$. Absorption A [1] ist definiert als $A = 1 - T$. Die Abschwächung ist proportional zur Säulendichte des Absorbers (Konzentration c mal Weglänge l [cm]). Gemäß dem Gesetz von Lambert und Beer gilt:

$$I = I_0 * \exp(-\alpha(\nu) * l).$$

$\alpha(\nu)$ [cm^{-1}] ist der Absorptionskoeffizient. Dieser kann auch als

$$\alpha(\nu) = P * x_i * \phi * S$$

angeschrieben werden.

P ist der Gesamtdruck [atm], x_i der Molenbruch des Absorbers [1], ϕ eine normierte Linienfunktion [cm] und S die so genannte Linienstärke [$\text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1}$]. Der Partialdruck $P * x_i$ enthält implizit die Konzentration c . Die Linienstärke S ist ein Maß für die Stärke des Übergangs. Sie ist eine Funktion der Temperatur. Die Linienfunktion ϕ hängt stark vom Druck ab. Absorptionslinien besitzen eine endliche Linienbreite und unterliegen einer Reihe von Verbreiterungsmechanismen. Bei subatmosphärischen Drücken dominiert die Dopplerverbreiterung, bei erhöhten Drücken führt die Stoß- oder Druckverbreiterung zu deutlich verbreiterten Absorptionspeaks. Die Linienfunktion beschreibt diese Abhängigkeit in Form verschiedener Profile (z. B. Gauss, Lorentz, Voigt, Galatry, Rautian). Sie ist normiert gemäß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\nu) d\nu = 1\phi$$

Die Absorbanz ist definiert als

$$A = \ln(I_0/I) = \alpha(\nu) * l \sim c$$

(siehe Abb. 1(c)).

Sie ist der Konzentration des Absorbers direkt proportional.

Im Falle eines Laborspektrometers ist es möglich, bei der Wellenlänge maximaler Absorption, also im Zentrum des Peaks, bei einer fixen Wellenlänge die Absorbanz zu bestimmen. Dieser Ansatz versagt jedoch, sobald Störungen auftreten. Ein Leuchten im Probenvolumen führt etwa zu einer scheinbar geringeren Absorption und damit Konzentration des Analyten. Verluste, wie sie durch Streuung oder Reflexionen auftreten, setzen hingegen die Transmission herab und täuschen so eine scheinbar höhere Konzentration vor. Diese Effekte lassen sich durch das Durchstimmen der Wellenlänge über den gesamten Absorptionspeak kompensieren, wie es in Bild 2 schematisch gezeigt wird.

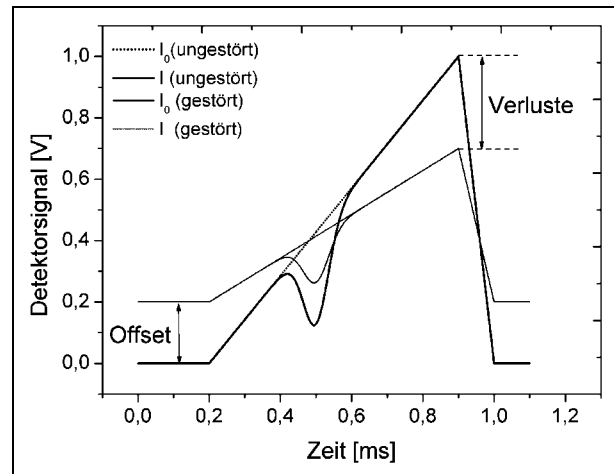


Bild 2: Über das Durchstimmen der Laserwellenlänge wird die Messung im Gegensatz zu bei einer fixen Wellenlänge messenden Verfahren immun gegen störende Einflüsse. Diese haben gemeinsam, dass sie eine schwache Wellenlängenabhängigkeit aufweisen und vergleichsweise langsam ablaufen. Fremdlicht (gekennzeichnet durch den Offset) führt zu einer Anhebung des gesamten Signalpegels; Streuung, Strahlblockade, Reflexion und Beam Steering (in der Grafik als Verluste benannt) führen zu einer gleichmäßigen Abschwächung des Signals. Das Verhältnis I_0/I bleibt dasselbe, die Absorbanz folglich auch.

Das eine Kurvenpaar (fett gezeichnet) zeigt I_0 und I für den ungestörten Fall, das zweite Kurvenpaar in Anwesenheit störender Effekte, wie sie in „echten“ Anwendungen auftreten. Diesen Störungen ist gemeinsam, dass sie im Gegensatz zu den untersuchten Absorptionslinien (zumindest in den engen beobachteten Bereichen) keine ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit aufweisen. Flammenleuchten etwa ruft ein zusätzliches Detektorsignal hervor, welches sich dadurch äußert, dass die gesamte Kurve nach oben verschoben ist. Eine teilweise Blockade des Messstrahls, etwa durch feste Partikel wie Ascheteilchen, oder Streuung an Aerosolen führt zu einer konstanten Abschwächung des Messsignals. Das Verhältnis von I_0 zu I wird jedoch, wie es Bild 2 suggeriert, nicht verfälscht. I_0 kann beispielsweise rechnerisch ermittelt werden, indem man die Kurve in den Bereichen links und rechts der Absorptionsflanke, wo keine selektive Absorption auftritt, anfittet. Geht man von (in erster Näherung erfüllten) linearen Verhältnissen aus, so handelt es sich bloß um eine Lineartransformation $y = k * x + d$. Hierbei ist der Parameter y die Basislinie I_0 des gestörten Falls, der Parameter x die Basislinie des ungestörten Falls. Die Konstante k berücksichtigt die Verluste, d den Offset. Damit das beschriebene Verfahren funktioniert, d. h., damit die lineare Abhängigkeit gültig ist, muss der Scan über einen vollständigen Absorptionspeak sehr rasch erfolgen. Ist die Zeitdauer eines Messvorgangs (d. h. einer Laserrampe) kürzer als die Zeitskala der transienten Störungen, scheint das System für die Dauer einer solchen Einzelmessung stillzustehen. Unter dem Begriff Beam Steering wird jener Effekt verstanden, dass Dichtegradienten entlang der Messstrecke auf den Laserstrahl wie Linsen wirken und dadurch die Intensität des auf den Detektor treffenden Laserlichts zeitlich unkorreliert fluktuieren lassen. Beam Steering ist der wichtigste Einfluss in die-

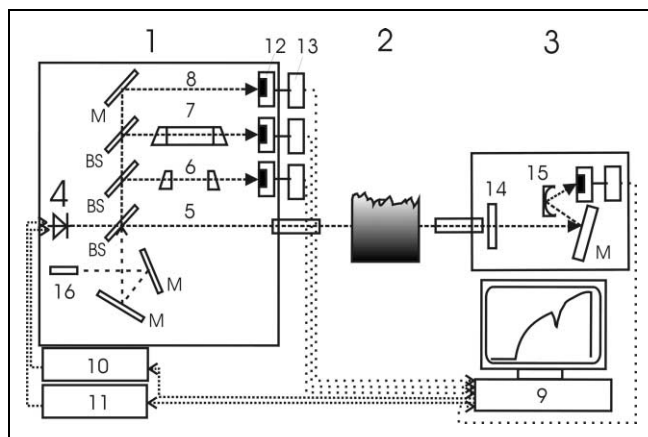


Bild 3: Aufbau eines langzeitstabilen Spektrometers auf Basis eines durchstimmbaren Diodenlasers. 1: Laserbox; 2: Probenvolumen; 3: Detektorbox; 4: VCSEL; 5: Messstrahl (I); 6: Etalon; 7: Referenzküvette mit dem Analyten; 8: Referenzstrahl (I_0); 9: Computer zur Steuerung von Lasertreiber (10) und Temperaturcontroller (11) und zur Datenaufzeichnung; 12, 13: Photodetektor und Verstärker; 14: Interferenzfilter; 15: Sammelspiegel; 16: Alignmentlaser; M: Spiegel; BS: Strahlteiler.

sem Zusammenhang. Details zur Technik der scannenden Diodenlaserspektroskopie finden sich in [45–48]. Speziell eingegangen wird auf Messungen unter schwierigen Bedingungen in [49; 50] bei hohem Druck in [51; 52] und für die industrielle Gasmesstechnik in [13; 53; 54]. Bild 3 zeigt den Aufbau eines langzeitstabilen Spektrometers auf Basis eines durchstimmbaren Diodenlasers.

Prinzipiell arbeitet die Technik kalibrationsfrei. Das ist ein großer Vorteil. Die Stärke der Absorption kann bei bekannten Randbedingungen (Druck, Temperatur, Weglänge) unter Zuhilfenahme der tabellierten Werte des untersuchten Übergangs in eine Konzentration umgerechnet werden. Die wichtigste Datenbank in diesem Zusammenhang ist HITRAN [55]. Sind die genauen spektroskopischen Parameter nicht bekannt, lässt sich die Höhe des Absorptionssignals durch Kalibrationsmessungen mit einer Konzentration in Relation setzen. Im einfachsten Fall besteht ein Messsystem somit aus Laser, Messvolumen und Detektor. Im Einstrahlverfahren lässt sich die Basislinie I_0 entweder zwischen den eigentlichen Versuchen messen, sie kann aber auch rechnerisch über einen Fit bestimmt werden.

Robuster ist ein Zweistrahlverfahren, in welchem ein Strahlteiler einen Teil des Messstrahls vor dem Probenvolumen auskoppelt und direkt auf einen Detektor leitet. Zur absoluten Wellenlängenkalibration kann in einer weiteren Ausbaustufe ein Etalon fix in das Spektrometer integriert sein. Ein Etalon besteht aus zwei planparallelen Platten. Interferenzerscheinungen zwischen den verschiedenen Ordnungen des durchtretenden Lichts (Hauptstrahl und reflektierte Strahlen) bewirken eine periodische Intensitätsmodulation. Zwei benachbarte Transmissionsmaxima sind immer um den Wert des freien Spektralbereichs (FSB) des Etalons getrennt: $\text{FSB} = c/(2 \cdot l \cdot n)$. Nichtlinearitäten im Durchstimmverhalten des Lasers können hierdurch kompensiert werden. Schließlich kann man durch den zu-

sätzlichen Einsatz einer Referenzzelle, welche mit der zu analysierenden Substanz gefüllt ist, die Langzeitstabilität des Spektrometers erhöhen. Wird festgestellt, dass durch Drift der Referenzpeak seine relative Position verändert, kann aktiv auf die Temperatur- und Stromsteuerung der Laserdiode eingewirkt werden. Viele auf durchstimmbaren Diodenlasern basierende Spektrometer zum extraktiven Spurengasnachweis setzen Multi-Pass-Zellen bei Unterdruck ein. Bei kleinen Drücken verschmälern sich die Absorptionslinien, wodurch mögliche Interferenzen minimiert werden. Lange Wegstrecken, wie sie durch mehrfache Reflexion in Multi-Pass-Zellen realisiert werden können, erhöhen die Stärke der Absorption und damit die Nachweisgrenze. Ohne den Einsatz langer Wegstrecken [56–58] sind Spektrometer mit Diodenlasern im nahen Infrarot nicht unmittelbar zur empfindlichen Spurengasanalytik geeignet. Rauschunterdrückungsverfahren, von denen die Mittelung über viele Einzelscans das trivialste ist, schaffen hier Abhilfe. Zum einen lässt sich das Prinzip der Balanced Detection [59] anwenden. Hierbei werden zur Bildung der Absorbanz Signal- und Referenzwert I bzw. I_0 vor deren Verstärkung dividiert ($A = \ln(I_0/I)$). Hierdurch wird im Gegensatz zur Verstärkung der einzelnen Signale das Einbringen von unkorreliertem Rauschen hintangehalten. Zum zweiten kann man die $1/f$ -Abhängigkeit (f =Frequenz) des Rauschens ausnutzen, indem man Modulationstechniken verwendet. Wellenlängenmodulation (WMS) [60; 61], Frequenzmodulation (FMS) [62] und der Spezialfall Zweitonfrequenzmodulation (TTFM) [63; 64] sind häufig praktizierte Verfahren. Das derzeit mit Abstand empfindlichste Verfahren, noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy (NICE-OHMS), ist eine Kombination aus langer Wegstrecke und Rauschunterdrückung [65; 66]. Liegt die minimal detektierbare Absorbanz für die direkte Absorptionstechnik bei etwa 10^{-3} cm^{-1} und 10^{-5} bis 10^{-7} für einfache Modulationstechniken, lässt sich mit NICE-OHMS ein Wert von 10^{-14} cm^{-1} erreichen.

4 Messungen mit oberflächenemittierenden Lasern (VCSEL) im Bereich von 760–1810 nm

Im Zuge der Untersuchungen kamen ein VCSEL bei 760 nm (CSEM, Schweiz) zum Einsatz. Ein 760-nm-VCSEL wurde bereits mehrmals zu spektroskopischen Untersuchungen von Sauerstoff herangezogen [11; 67; 68]. In dieser Arbeit wird die schnelle Wellenlängenmodulation untersucht. Die Zielsubstanz ist ebenfalls Sauerstoff. Ferner wurden langwellige VCSEL bei 1540, 1680 und 1810 nm eingesetzt. Diese Laser auf InP-Basis (VertiLas GmbH, München) beinhalten ein BTJ-Element (buried tunnel heterojunction). Es handelt sich hier um die ersten praxistauglichen langwelligen Oberflächenemitter. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Eignung dieser Lasertypen zur hochauflösenden Molekülspektroskopie untersucht. Eine sehr weite und sehr schnelle Abstimmbarkeit der Wellenlänge mit dem

Strom wurde festgestellt. Es wurden Ammoniak, Methan, Wasserdampf und Chlorwasserstoff untersucht. Details zu den spektroskopischen Untersuchungen von Ammoniak bei 1540 nm finden sich in [69], von Methan bei 1680 nm in [70] und von Chlorwasserstoff und Wasserdampf bei 1810 nm in [71].

4.1 Neue InGaAlAs/InP-BTJ-VCSEL im Bereich von 1,3–2 μm

Das nachstehende Bild 4 zeigt den schematischen Aufbau des neuartigen BTJ-VCSELS. Als entscheidende Strukturelemente gelten hierbei der vergrabene Tunnelkontakt sowie die optimierte Wärmeabfuhr mit dielektrischem Rückspiegel und integrierter Wärmesenke.

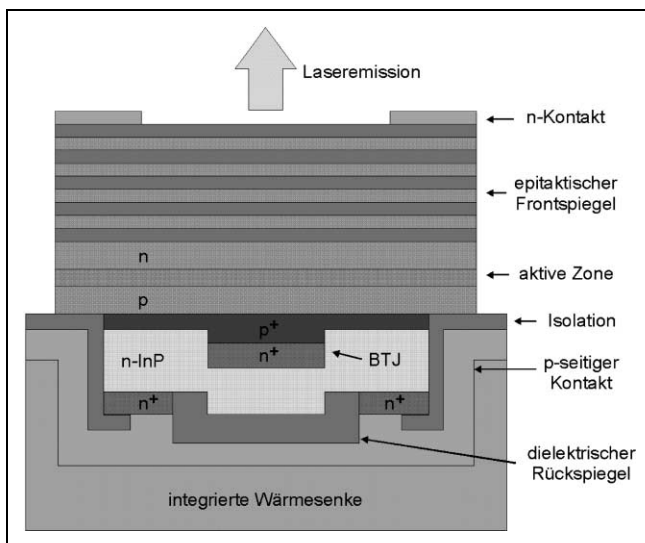


Bild 4: Schematischer Querschnitt durch einen BTJ-VCSEL, welcher bei 1,3 bis 2 μm emittiert.

Der Tunnelkontakt ermöglicht die Verwendung *n*-dotierter niederohmiger Halbleiterschichten und führt aufgrund definierter lateraler Strukturierung zu einer effizienten Strom- und Wellenführung und damit letztendlich zur Reduktion der Verlustleistung. Der dielektrische Rückspiegel mit hohem Brechzahlkontrast ermöglicht sehr dünne Schichtstapel und damit einen niedrigen Wärmewiderstand. All diese Maßnahmen bewirken zusammen ein optimiertes thermisches Design, welches sich als entscheidend für die Bauelementcharakteristik InP-basierter VCSEL und damit für die praktische Anwendbarkeit erweist. Die BTJ-VCSEL decken bisher einen Wellenlängenbereich zwischen 1,3 und 2 μm ab. Details zu den hier eingesetzten InGaAlAs/InP-BTJ-VCSELn finden sich in der Literatur [72–74].

4.2 Charakteristik der Laser für die Spektroskopie

In diesem Abschnitt werden die gewonnenen Ergebnisse exemplarisch dargestellt. Vorab wurden die Eigenschaften der VCSEL in Hinblick auf deren Wellenlängenabstimmbarkeit untersucht. In weiterer Folge wurden Absorptionsspektren verschiedener Moleküle bei unterschiedlichen Bedingungen aufgenommen.

4.2.1 Wellenlängenmodulation mit der Temperatur (1540-nm-VCSEL)

Das Durchstimmverhalten eines VCSELS bei 1540 nm mit der Temperatur ist in Bild 5 dargestellt. Reines Ammoniak wurde in eine Quarzzone (44 cm lang, 25 $^{\circ}\text{C}$, 9,6 mbar) eingelassen. Der Laser durchquerte die Zone zwei Mal und wurde mithilfe eines InGaAs-Photodetektors (10 MHz Bandbreite, PDA400, Thorlabs) registriert.

Durchstimmverhalten eines VCSELS bei 1540 nm mit der Temperatur: Bild 5(a) zeigt ein gemessenes Spektrum von Ammoniak, dessen linker Teil bei einer Lasertemperatur von 15,2 $^{\circ}\text{C}$ und dessen rechter Teil bei –3,6 $^{\circ}\text{C}$ aufgenommen wurde. Ein Bereich von mehr als 4 nm kann kontinuierlich durchgescannt werden.

Der rechte Flügel des Spektrums in der oberen Teilgraphik (a) wurde bei einer Lasertemperatur von –3,6 $^{\circ}\text{C}$ durch Modulation des Stroms (0–5,8 mA) gewonnen. Durch Erhöhung der Lasertemperatur auf 15,2 $^{\circ}\text{C}$ wurde der linke Flügel unter sonst unveränderten Bedingungen aufgenommen. Der Durchstimmbereich des Lasers bei 15,2 $^{\circ}\text{C}$ und 1 kHz Modulationsfrequenz war 12,2 cm^{-1} (2,9 nm). So war es möglich, einen zusammenhängenden Bereich von 4,8 nm (20,4 cm^{-1}) durchzuscannen. Im Bild 5(b) sieht man ein berechnetes Spektrum (Parameter aus [75]; 296 K, 9,6 mbar). Die Möglichkeit, die Wellenlänge eines Diodenlasers über die Temperatur zu verändern, wird bei konventionellen Halbleiterlasern dazu benutzt, in die Nähe des zu untersuchenden Absorptionspeaks zu gelangen. Im Regelfall wird dann über Modulation des Stroms die Wellenlänge durchgestimmt. Temperaturnuning ist für die meisten Anwendungen zu langsam. Ein Novum stellt hier die Methode des schnellen thermischen Durchstimmens dar [76]. Bei diesem Verfahren wird eine Laserdiode mit Laserpulsen beschossen, wodurch ein sehr schnelles Aufheizen hervorgerufen wird, welches wiederum

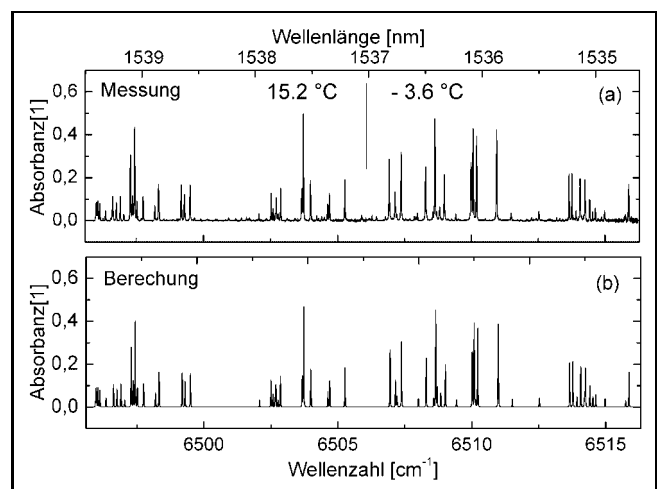


Bild 5: Durchstimmverhalten eines VCSELS bei 1540 nm mit der Temperatur. (a) zeigt ein gemessenes Spektrum von Ammoniak, dessen linker Teil bei einer Lasertemperatur von 15,2 $^{\circ}\text{C}$ und dessen rechter Teil bei –3,6 $^{\circ}\text{C}$ aufgenommen wurde. Ein Bereich von mehr als 4 nm kann kontinuierlich durchgescannt werden.

eine Wellenlängendrift mit sich bringt. Der 1540-nm-InGaAlAs/InP-VCSEL konnte über den gesamten Durchstimmbereich ohne Modensprünge durchgescannt werden. Der Schwellstrom betrug 0,93 mA (20 °C), die Ausgangsleistung 0,6 mW (bei 6 mA). Die gemessenen Durchstimmraten betragen 0,7 nm/mA ($-2,96 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$) und 0,11 nm/K ($-0,46 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$).

4.2.2 Wellenlängenmodulation mit dem Strom (1680-nm-VCSEL)

Bild 6 zeigt die Durchstimmcharakteristik eines 1680-nm-VCSELS mit dem Strom. Die Laserleistung wurde als Funktion des Laserstroms aufgetragen (Bild 6(a)).

Zu erkennen ist der Roll-over bei etwa 4 mA. Der Schwellstrom des VCSEL liegt mit 750 μA (15 °C) deutlich unterhalb von 1 mA. Die Schwellspannung beträgt 0,86 V. Dieser Wert ist etwa ein Zehntel der benötigten Ströme, mit welchen konventionelle Diodenlaser betrieben werden müssen. Zur Feststellung des Durchstimmverhaltens wurde ein Etalon (5,0 mm dickes Saphirglas) in den Strahlengang gebracht. Sein freier Spektralbereich (FSB) beträgt, wie im kleineren Bild 6(b) gezeigt, 0,574 cm^{-1} (0,162 nm).

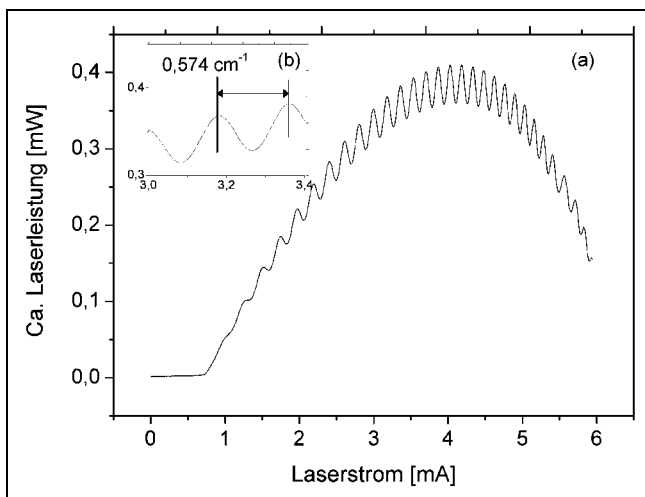


Bild 6: Durchstimmcharakteristik eines 1680-nm-VCSELS mit dem Strom. Der freie spektrale Bereich (FSB) des eingesetzten Etalons (5,0 mm dickes Saphirfenster) beträgt 0,574 cm^{-1} (b). Mehr als 16 cm^{-1} können kontinuierlich durchgescannt werden (a).

Die Temperatur des Lasers betrug 15 °C. Die Wellenlänge konnte kontinuierlich über mehr als 16 cm^{-1} (4,5 nm) durchgestimmt werden. Dieser Wert liegt deutlich über dem Durchstimmbereich vergleichbarer Diodenlaser wie etwa DFB-Laser (siehe Tabelle 1).

Auch der InGaAlAs/InP-VCSEL bei 1680 nm konnte über den gesamten Durchstimmbereich von $> 16 \text{ cm}^{-1}$ ohne Modensprünge durchgescannt werden. Die gemessenen Durchstimmraten betragen 0,86 nm/mA ($-3,05 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$) und 0,11 nm/K ($-0,40 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$).

4.2.3 Hochauflösende Molekülspektroskopie (1810-nm-VCSEL)

In Bild 7 wurde ein VCSEL bei 1810 nm zur Aufnahme hochauflösender Absorptionsspektren von Chlorwasserstoff eingesetzt.

In eine Glaszelle (44 cm Weglänge, 25 °C) wurde Chlorwasserstoff eingeleitet, welcher in einem Kipp'schen Apparat gemäß der Reaktion $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ dargestellt wurde. Man sieht einen größeren Peak bei 1810 nm sowie einen kleineren bei knapp über 1811 nm. Dazwischen liegen drei Peaks wegen Wasserdampfabsorption in der Raumluft zwischen Laser, Zelle und Detektor. Für Drücke von 1,00, 0,74 und 0,29 bar sieht man die Absorptionslinien im großen Bild 7(a). In Bild 7(b) wurde der kleine HCl-Peak bei 1,00 bar mit einer berechneten Kurve verglichen die Differenz zeigt Bild 7(c). Man erkennt, dass ein Linienprofil nach Lorentz (Druckverbreiterung) sehr gut mit der Messung übereinstimmt. Der eingesetzte VCSEL eignet sich ersichtlich gut zur hochauflösenden Molekülspektroskopie. Ebenso wie die beiden kürzerwelligen InGaAlAs/InP-VCSEL konnte der 1810-nm-Laser über den gesamten Durchstimmbereich ohne Modensprünge durchgescannt werden. Die gemessenen Durchstimmraten betragen 0,9 nm/mA ($-2,75 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$) und 0,125 nm/K ($-0,38 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$). Der Schwellstrom lag bei 30 °C bei 0,9 mA.

4.2.4 Extrem rasche Wellenlängenmodulation (1680-nm-VCSEL, 760-nm-VCSEL)

Die beiden folgenden Bilder 8 und 9 demonstrieren das rasche Durchstimmverhalten der VCSEL.

Tabelle 1: Vergleich der Durchstimmraten mit dem Strom $\Delta\lambda/\Delta I$ und mit der Temperatur $\Delta\lambda/\Delta T$ sowie des Schwellstroms für die verwendeten VCSEL. Zum Vergleich sind die Werte für DFB-Laser angeführt; (a): Daten aus [64], (b): Daten aus [68].

Laser	$\Delta\lambda/\Delta I$	$\Delta\lambda/\Delta T$	Schwellstrom
760-nm-VCSEL	0,29 nm/mA ($-5,0 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$)	0,05 nm/K ($-0,86 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$)	2,3 mA (25 °C)
1540-nm-VCSEL	0,11 nm/mA ($-2,96 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$)	0,11 nm/K ($-0,46 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$)	0,93 mA (20 °C)
1680-nm-VCSEL	0,86 nm/mA ($-3,05 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$)	0,11 nm/K ($-0,40 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$)	0,75 mA (15 °C)
1810-nm-VCSEL	0,9 nm/mA ($-2,75 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$)	0,125 nm/K ($-0,38 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$)	0,90 mA (30 °C)
Typischer DFB-Laser 760 nm	0,0047 nm/mA ^(a) ($-0,081 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$)	0,0597 nm/K ^(a) ($-1,03 \text{ nm}/\text{K}$)	~ 30 mA (25 °C)
Typischer DFB-Laser 1580 nm	0,003 nm/mA ^(b) ($-0,012 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$)	0,15 nm/K ^(b) ($-0,60 \text{ nm}/\text{K}$)	~ 30 mA (25 °C)

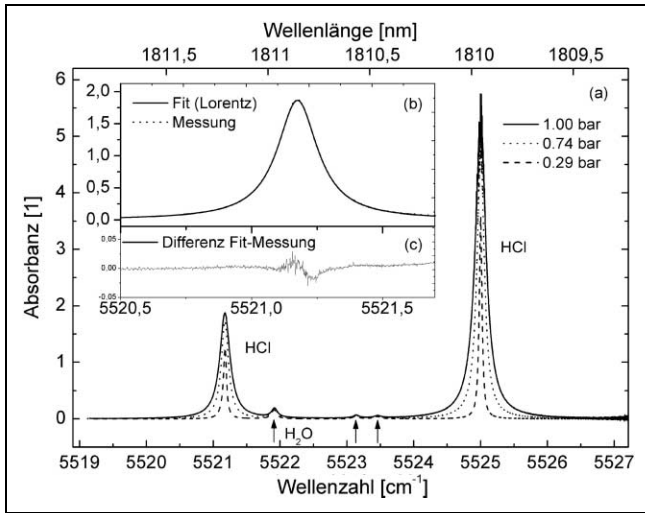


Bild 7: Hochauflösende Absorptionsspektren mit einem VCSEL bei 1810 nm. (a) zeigt zwei Absorptionspeaks von Chlorwasserstoff (HCl) sowie drei kleine Peaks von Wasser (H_2O , Pfeile) bei Drücken von 1,00, 0,74 und 0,29 bar. In (b) sieht man für den kleineren HCl-Peak einen Vergleich Messung mit Fit (Lorentzprofil) für 1,00 bar. In (c) ist die Differenz Fit-Messung gegeben.

In Bild 8 ist für den VCSEL bei 1680 nm der Durchstimmbereich als Funktion der Modulationsfrequenz aufgetragen. Zwar schrumpft der Durchstimmbereich (mithilfe eines Etalons im Strahlengang bestimmt) mit zunehmender Frequenz, jedoch war es möglich, Repetitionsraten von mehreren MHz zu erreichen. Unterhalb von 20 kHz betrug der Durchstimmbereich 16 cm^{-1} (4,5 nm) und bei 1 MHz $2,6 \text{ cm}^{-1}$ (0,73 nm). Bei 5 MHz betrug er immer noch $0,36 \text{ cm}^{-1}$ (0,10 nm). Solch hohe Geschwindigkeiten sind mit konventionellen Diodenlasern nicht annähernd realisierbar. Die Bandbreite kommerziell erhältlicher Lasertreiber endet unterhalb des MHz-Bereichs. Für die raschen Messungen wurde daher anstelle eines Laserdiodentreibers der analoge Ausgang eines Funktionsgenerators (GFG8050) verwendet. Um eine hohe Regelgenauigkeit zur Verfügung

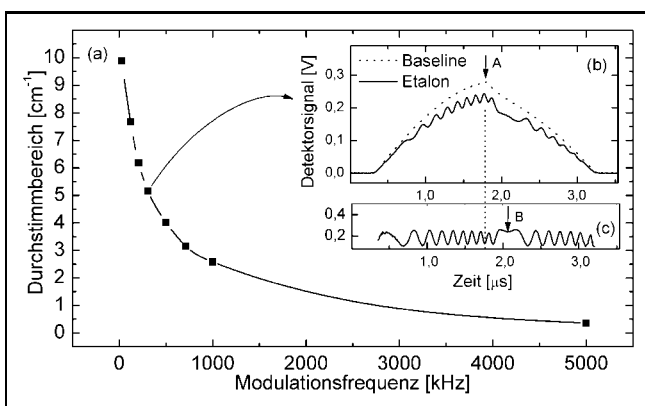


Bild 8: Rasches Durchstimmen eines 1680-nm-VCSEL über den Strom. Der sehr weite Durchstimmbereich nimmt mit zunehmender Modulationsfrequenz ab (a). Bei 5 MHz beträgt er immer noch $0,36 \text{ cm}^{-1}$. In (b) und (c) sieht man für 200 kHz, dass das Durchstimmen der Wellenlänge den Punkt der Stromumkehr (Punkt A) überschießt und erst bei Punkt B die Scanrichtung der Wellenlänge umdreht.

zu haben, wurde eine Spannungsrampe von etwa 0–10 V gewählt. Sie hatte die Form eines symmetrischen Dreiecks. Zur Strombegrenzung auf wenige mA wurde ein Ohm'scher Widerstand ($2 \text{ k}\Omega$) in Serie mit der Laserdiode geschaltet. Bei 5 MHz wurde das Limit erreicht, bedingt durch die zur Verfügung stehende experimentelle Ausrüstung (Schnelligkeit des Funktionsgenerators, Bandbreite der Datenerfassungskarte). Das kleine Bild in 8(b) zeigt für den Datenpunkt bei 200 kHz Details zur Durchstimmcharakteristik. Das Ausgangsdetektorsignal ist als gepunktete Kurve (dreiecksförmig, „Baseline“) dargestellt. Bei Punkt A hat der Strom sein Maximum erreicht und geht wieder zurück, daher sinkt auch die Laserintensität wieder. Diese folgt dem Laserstrom ohne Verzögerung. Ein in den Strahlengang eingebrachtes Etalon verursacht die markante Modulation (siehe durchgezogene Linie „Etalon“). In Bild 8(c) sieht man das Etalonsignal in Form einer Absorbanz $\ln(I_0/I)$ („Baseline“/„Etalon“). Die Wellenlänge stimmt, wie zu erkennen ist, bis zum Punkt B durch. Zwar sinkt der Strom wieder ab Punkt A, die inhärente Trägheit des VCSELs lässt die Wellenlänge jedoch noch weiter steigen. Die Durchstimmrate bei 1 MHz Repetitionsfrequenz betrug $5,2 \text{ cm}^{-1}/\mu\text{s}$ ($1,46 \text{ nm}/\mu\text{s}$).

Bild 9 demonstriert nun eine Messung von Sauerstoff mit einem 760-nm-VCSEL bei einer Wiederholrate von 5 MHz. Bild 9(a) zeigt die Basislinie I_0 . Diese erscheint nicht mehr als Dreieck (vergleiche Bild 7(b)), sondern massiv geglättet. Der Grund hierfür liegt in der beschränkten Bandbreite des Photodetektors und des Datenerfassungssystems. Das Signal und die korrespondierende Etalonkurve sind auch zu sehen. Die gesamte Messung dauert etwa 100 ns. In Bild 9(b) wurde der Absorptionspeak als Absorbanz dargestellt. Die Etalonkurve diente der relativen Kalibration der Wellenlänge. Bei dem Sauerstoffpeak handelt es sich um den R9R9-Übergang im A-Band von molekularem Sauerstoff bei $13144,053 \text{ cm}^{-1}$ (760,800 nm). Die Messung erfolgte in Raumluft (25°C , 1 bar) über eine Wegstre-

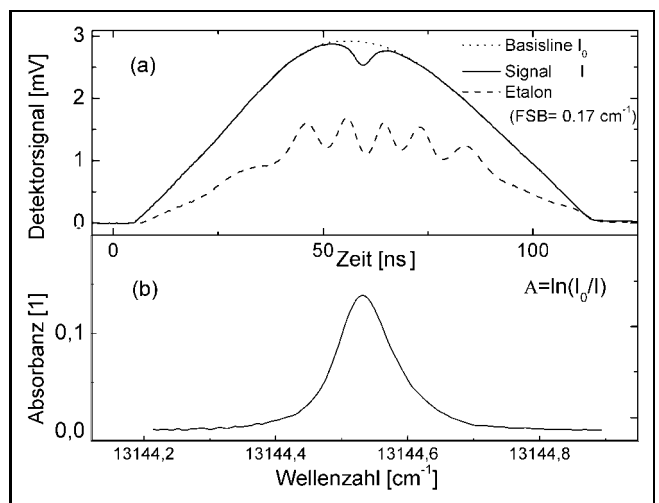


Bild 9: Extrem rasche Messung von Sauerstoff mit einem 760-nm-VCSEL bei einer Wiederholrate von 5 MHz. Die Absorptionslinie bei $13144,530734 \text{ cm}^{-1}$ (Übergang R9R9) liegt im A-Band von Sauerstoff.



cke von 6,82 Metern. Zur Unterdrückung unerwünschter Polarisationsmoden wurde ein Polarisator eingesetzt. Bei den langwelligen BTJ-VCSELn war dies nicht möglich. Für die untersuchten extrem hohen Durchstimmraten (bis zu 5 MHz) gibt es keine kommerziell erhältlichen Laserdiodentreiber. Daher wurde der Laser, welcher mit einem 1-k Ω -Widerstand in Serie geschaltet war, mit einer dreiecksförmigen Spannungsrampe (0–10,8 V) eines analogen Funktionsgenerators (GFG 8050) beaufschlagt. Die Temperatur des Lasers wurde auf 11,7 °C thermostatisiert. Als Photodetektor wurde ein Hochgeschwindigkeitsdetektor 818-BB21 der Firma Newport verwendet (1 ns Ansprechdauer, 0,25 mm² Fläche, 0,4 mA/mW @ 830 nm). Zur Aufzeichnung kam ein digitales 4-GS/s-Speicheroszilloskop (Waverunner LT584L, LeCroy) zum Einsatz. Aufgrund der relativ geringen vertikalen Auflösung (8 bit bzw. 256 Punkte) wurden jeweils 4000 Einzelspektren zur Mittelung herangezogen. Der Durchstimmbereich des 760-nm-VCSELs bei 5 MHz lag bei 0,85 cm⁻¹ (0,05 nm). Unterhalb von 20 kHz betrug er 32 cm⁻¹ (1,85 nm). Zur Messung wurde ein Etalon, bestehend aus zwei 29,3 mm entfernten ZnSe-Fenstern, verwendet (FSB 0,17 cm⁻¹ = 0,01 nm). Die höchste Durchstimmrate wurde bei 3 MHz zu 24,7 cm⁻¹/μs (1,43 nm/μs) gemessen.

5 Vergleich von VCSELn mit anderen Diodenlasern

Ein direkter Vergleich zwischen Laserdioden des Typs VCSEL und DFB findet sich für kurzwellige Laser (760 nm) in [11; 67; 68]. In Tabelle 1 sind spektroskopisch interessante Daten der eingesetzten Laser zusammengefasst. Zu Vergleichszwecken sind die Werte für DFB-Laser (760 und 1580 nm) ebenfalls angeführt. Der Schwellstrom eines VCSELs beträgt weniger als ein Zehntel des Wertes konventioneller Diodenlaser. Die Durchstimmcharakteristik für die Temperatur ist im Wesentlichen dieselbe für VCSEL wie für DFB-Laser. Geht man von einer Betriebstemperaturspanne von -10 °C bis +40 °C aus, so lässt sich die Wellenlänge um ca. 5 nm verschieben (0,1 nm/K). Hierbei gilt es jedoch zu beachten, dass bei Temperaturen der Laserdiode unterhalb von 15 °C unter gewissen Witterungsbedingungen bereits mit Betauung gerechnet werden muss. Tiefe Temperaturen erfordern daher stets eine Kapselung der Laserdiode. Pro 10 °C Temperaturerhöhung halbiert sich in etwa die Lebensdauer des Lasers. Daher ist für den Dauereinsatz ein eingeschränktes Temperaturintervall von 20–30 °C erstrebenswert. Die Wellenlängenabhängigkeit eines VCSELs und eines DFB-Lasers von dem aufgetragten Strom unterscheidet sich hingegen grundlegend. Wie aus der Tabelle ersichtlich beträgt der Stromdurchstimmkoeffizient für VCSEL etwa 3 cm⁻¹/mA, während er für DFB-Laser mit 0,01 cm⁻¹/mA deutlich darunter liegt. Der in einem Scan (100 Hz bis unterer kHz-Bereich) abstimmbare Wellenlängenbereich liegt bei VCSELn deutlich höher. Typischerweise liegt der Abstimmbereich eines

DFB-Lasers nicht über einigen hundertstel nm, während ein VCSEL > 1 nm erreicht. Der 1680-nm-VCSEL konnte über 4,5 nm (16 cm⁻¹), der 760-nm-VCSEL über 1,85 nm (32 cm⁻¹) durchgestimmt werden. Auch die Scanrate der VCSEL ist schneller als jene konventioneller Diodenlaser: 1,43 nm/μs (670-nm-VCSEL) und 1,47 nm/μs (1680-nm-VCSEL) im Vergleich zu 0,3 nm in 0,25 ms in [78]. Der Sauerstoffpeak in Bild 8, etwa 0,85 cm⁻¹ breit, wird in knapp über 50 ns abgefahren. Kantenemitter mit einem zusätzlichen externen Resonator schaffen es bis 100 nm und darüber abzuscanen, jedoch sind hier mechanische Komponenten involviert und der Vorgang ist deutlich langsamer. Aufgrund der Komplexität dieser Lasertypen haben sie außerhalb von kontrollierten Umgebungen erhebliche Nachteile. VCSEL verfügen über die Möglichkeit, die Wellenlänge sehr rasch und sehr weit mit dem Strom durchzustimmen. Dies macht sie für den Einsatz in Umgebungen mit hohem Druck, wo die Linienverbreiterung konventionelle Diodenlaser über ihren Einsatzbereich treibt, zu einem ausgefeilten Analyseinstrument. Die sehr schnelle Abstimmbarkeit eröffnet weitere Einsatzfelder. So ist es mit auf VCSELn basierenden Sensoren möglich, sehr stark transiente Umgebungen zu untersuchen. Experimentelles Rauschen, wie dieses etwa in der Verbrennungsdiagnostik durch Flammenemission und feste Partikel, die den Strahlengang passieren, hervorgerufen wird, lässt sich wirkungsvoll unterdrücken, wenn der Laser schneller über das ausgewählte Absorptionsmerkmal scannt als die Zeitkonstante der Fluktuationen ist. In [49] wurde die typische Zeitskala des Rauschens in Flammen und partikelbeladenen Gasströmen untersucht. Der Laserstrahl wurde durch eine 10 cm breite Flamme (Propan-/Butan-Gemisch) sowie einen Strahl frei herabrieselnder Sandkörner geschickt. Die Transmission des Lasers (760-nm-VCSEL) unterlief starken Schwankungen. Die schnellsten Spikes in der Transmission waren 150–300 μs lang. Eine hohe Modulationsfrequenz des Lasers zur Detektion der Sauerstoffkonzentration entlang des Weges bewirkte quasi einen „Stillstand“ des Systems, in welchem der einzige Einfluss der Sandkörner und des durch Brechungsindexgradienten hervorgerufenen Beam-Steerings eine (momentan) konstante Strahlabschwächung war. Mit Abstimmraten im MHz-Bereich ist es möglich, auch sehr stark transiente Umgebungen zu untersuchen. Beispiele wären hier Zündvorgänge, Explosionen und Untersuchungen zur Kinetik schneller Prozesse. Neben der Messung bei hohen Drücken und der zeitlich hochaufgelösten Messung bieten sich VCSEL noch für zwei weitere Anwendungen an. Aufgrund des hohen Abstimmbereichs ist es möglich, die Wellenlänge des Lasers so zu wählen, dass man zwei geeignete Absorptionslinien verschiedener Spezies mit einem einzigen Laser gleichzeitig untersuchen kann. Mit konventionellen Diodenlasern ist dies nur in Ausnahmefällen möglich (z. B. in [79]). Dieses „echte“ Multiplexing weist gegenüber dem Einsatz zweier Laser Vorteile der einfacheren Handhabbarkeit sowie auf der Kostenseite auf. Genauso ist es möglich, mehrere Linien derselben Substanz gleichzeitig zu vermessen. Dies wurde bereits zur Messung der Temperatur bzw. im A-Band

von Sauerstoff bei 760 nm zur Messung von Temperaturverteilungen angewandt [80–82]. Neben diesen technischen Aspekten weisen VCSEL noch eine Reihe weiterer Eigenschaften auf, die sie als optimale Laserquelle in zukünftigen Spektrometern erscheinen lassen. Sie sind inhärent single-modig, das Fernfeld ist symmetrisch und nicht elliptisch. Dadurch ist es leicht in optische Fasern einzukoppeln; auf (hochpreisige) asphärische Kollimationsoptiken kann verzichtet werden. Auch ist ein VCSEL weniger anfällig auf optisches Feedback, wodurch auf den Einsatz optischer Isolatoren verzichtet werden kann. Der im Vergleich zu konkurrierenden Lasertypen geringere Strombedarf legt den Gedanken nahe, VCSEL bevorzugt in mobilen, batteriebetriebenen Geräten einzusetzen. VCSEL werden in zweidimensionalen Strukturen auf einem Wafer erzeugt. Das Testen und selektieren der Laser kann direkt auf dem Wafer erfolgen. Dies wurde in [70] und [71] demonstriert. Das Testen auf Waferebene noch vor der kostenintensiven Vereinzelung der Laser ergibt ein deutliches Potential zur Kostenreduktion in Hinblick auf den Einsatz von VCSELn in Geräten für einen Massenmarkt. Die einzelnen VCSEL auf dem Produktionswafer liegen sehr eng beisammen. In ein zukünftiges Spektrometer könnte man anstatt eines einzelnen VCSELs ein Waferfragment mit einigen Lasern derselben Wellenlänge unterbringen. Fällt der eigentliche Mess-VCSEL aus, ist ein Ersetzen vor Ort gegen seinen „Nachbarn“ sehr einfach.

Nachteilig ist die geringe Ausgangsleistung (sub-mW). Durch die jüngst eingetretene Verfügbarkeit längerwelliger VCSEL kann von einem verstärkten Einsatz dieser Lasertypen in der Gasanalytik ausgegangen werden.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Eignung langwelliger VCSEL (1,54 µm, 1,68 µm und 1,81 µm), welche erst unlängst verfügbar wurden, zur Molekülspektroskopie untersucht. Darüber hinausgehend wurden erstmals Diodenlaser mit einer Repetitionsfrequenz von bis zu 5 MHz betrieben. Diese sehr rasche Modulation ist mit kantenemittierenden Diodenlasern nicht möglich.

VCSEL werden in einer zweidimensionalen Struktur auf einem Wafer erzeugt, sodass sich in einem Herstellungsdurchlauf einige tausend Laser produzieren lassen. In ein zukünftiges Spektrometer könnte man anstatt eines VCSELs ein Waferfragment mit einigen Lasern einbauen. Beim Ausfall des Messlasers könnte sein „Nachbar“ dessen Funktion unmittelbar übernehmen. Durch den deutlich reduzierten Strombedarf der VCSEL sind diese Laser prädestiniert für den Einsatz in batteriebetriebenen, mobilen Geräten.

Da VCSEL nun auch im Bereich 1–2 µm verfügbar sind, kann angenommen werden, dass sie konventionelle kantenemittierende Diodenlaser zumindest teilweise ersetzen werden. Darüber hinaus werden sie das Anwendungsgebiet der diodenlaserbasierenden Molekülspektroskopie in

Richtung hoher Drücke (> 10 bar) und rascher Messungen (> 1 MHz) beträchtlich erweitern.

Literatur

- [1] V. M. Krivtsov, Y. A. Kuritsyn, V. R. Mironenko, I. Pak and E. P. Snegirev, Spectroscopic investigations with pulsed Pb-salt diode lasers, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Spectrosc.*, 52(8), (1996), 925–953.
- [2] R. Koga, M. Kosaka and H. Sano, Field methane tracking with a portable and real-time open-gas monitor based on a cw-driven Pb-salt diode laser, *Opt. Laser Technol.*, 17(3), (1985), 139–144.
- [3] S. Schilt, L. Thévenaz, E. Courtois and P. A. Robert, Ethylene spectroscopy using a quasi-room-temperature quantum cascade laser, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomolecular Spectrosc.*, 58(11), (2002), 2533–2539.
- [4] A. A. Kosterev, R. F. Curl, F. K. Tittel, R. Köhler, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco and A. Y. Cho, Transportable automated ammonia sensor based on a pulsed thermoelectrically cooled quantum-cascade distributed feedback laser, *Appl. Opt.*, 41(3), (2002), 573–578.
- [5] A. A. Kosterev, R. F. Curl, F. K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson and A. Y. Cho, Absorption spectroscopy with quantum cascade lasers, *Laser Phys.*, 11(1), (2001), 39–49.
- [6] I. Mukhopadhyay and S. Singh, Optically pumped far infrared molecular lasers: molecular and application aspects, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomolecular Spectrosc.*, 54(3), (1998), 395–410.
- [7] G. Springholz, T. Schwarzl, W. Heiß, M. Aigle and H. Pascher, Molecular beam epitaxy of lead salt-based vertical cavity surface emitting lasers for the 4–6 µm spectral region, *J. Cryst. Growth*, 227–228, (2001), 722–728.
- [8] E. Bertseva, A. A. Kachanov and A. Campargue, Intracavity laser absorption spectroscopy of N₂O with a vertical external cavity surface emitting laser, *Chem. Phys. Lett.*, 351, (2002), 18–26.
- [9] N. Picqué, Sensitive instrumental developments in high-resolution laser and Fourier transform spectroscopies, *Vibrational Spectrosc.*, 29, (2002), 83–88.
- [10] P. Vogel and V. Ebert, Near shot noise detection of oxygen in the A-band with vertical-cavity surface-emitting lasers, *Appl. Phys. B* 72, (2001), 127–135.
- [11] V. Ebert, T. Fernholz and P. Vogel, Empfindlicher extraktiver Gasnachweis mit Nahinfrarot-Diodenlasern am Beispiel von O₂ und CH₄, *tm (Technisches Messen)*, 68, (2001), 439–447.
- [12] D. C. Hovde and C. A. Parsons, Wavelength modulation detection of water vapor with a vertical cavity surface-emitting laser, *Appl. Opt.* 36, (1997), 1135–1138.
- [13] E. Schlosser, T. Fernholz, H. Teichert and V. Ebert, In situ detection of potassium atoms in high-temperature coal-combustion systems using near-infrared-diode lasers, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomolecular Spectrosc.*, 58(11), (2002), 2347–2359.
- [14] P. Monkhouse, On-line diagnostic methods for metal species in industrial process gas, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 28(4), (2002), 331–381.
- [15] S. T. Sanders, D. W. Mattison, L. Ma, J. B. Jeffries and R. K. Hanson, Wavelength-Agile Diode Laser Sensing Strategies for Monitoring Gas Properties in Optically Harsh Flows: application in Cesium-Seeded Pulse Detonation Engine, *Opt. Express*, 10, (2002), 505–514.
- [16] L. Gianfrani, A. Sasso and G. M. Tino, Monitoring of O₂ and NO₂ using tunable diode lasers in the near-infrared

- region, *Sensors Actuators B: Chem.*, 39(1)–(3), (1997), 283–285.
- [17] C. Corsi, M. Gabrysch and M. Inguscio, Detection of molecular oxygen at high temperature using a DFB-diode-laser at 761 nm, *Opt. Commun.*, 128(1)–(3), (1996), 35–40.
- [18] R. Benedetti, K. Giulietti and M. Rosa-Clot, Line shape analysis of O₂ in air as a way to measure temperature using a DFB-diode-laser at 761 nm, *Opt. Commun.*, 154(1)–(3), (1998), 47–53.
- [19] Z. Bozoki, A. Mohacsi, G. Szabo, Z. Bor, M. Erdelyi, W. Chen, F. K. Tittel, Near-infrared diode laser based spectroscopic detection of ammonia: A comparative study of photoacoustic and direct optical absorption methods, *Appl. Spectrosc.*, 56(6), (2002), 715–719.
- [20] A. Schmohl, A. Miklós and P. Hess, Detection of ammonia by photoacoustic spectroscopy with semiconductor lasers, *Appl. Opt.*, 41(9), (2002), 1815–1823.
- [21] J. S. Warland, G. M. Dias and G. W. Thurtell, A tunable diode laser system for ammonia flux measurements over multiple plots, *Environ. Pollution*, 114(2), (2001), 215–221.
- [22] G. Baldacchini, G. Buffa, F. D'Amato, O. Tarrini, M. De Rosa and F. Pelagalli, New results for the temperature dependence of self-broadening and shift in the ν_2 ammonia band, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 67(5), (2000), 365–374.
- [23] L. Králík, S. Civis, P. Pracna, S. Urban and Z. Zelinger, Rovibrational intensities in the ν_4 band of ammonia, *J. Mol. Structure*, 482–483, (1999), 305–309.
- [24] G. Modugno and C. Corsi, Water vapour and carbon dioxide interference in the high sensitivity detection of NH₃ with semiconductor diode lasers at 1.5 μm , *Infrared Phys. Technol.*, 40(2), (1999), 93–99.
- [25] A. Popov, V. Sherstnev, Yu. Yakovlev, S. Civis and Z. Zelinger, InAsSbP/InAs lasers (2.9 μm) for spectroscopy of ammonia: low temperature investigations, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomolecular Spectrosc.*, 54(6), (1998), 821–829.
- [26] P. Cancio, C. Corsi, F. S. Pavone, R. U. Martinelli and R. J. Menna, Sensitive detection of ammonia absorption by using a 1.65 μm distributed feedback InGaAsP diode laser, *Infrared Phys. Technol.*, 36(6), (1995), 987–993.
- [27] P. Werle, K. Maurer, R. Kormann, R. Mücke, F. D'Amato, T. Lancia and A. Popov, Spectroscopic gas analyzers based on indium-phosphide, antimonide and lead-salt diode-lasers, *Spectrochim. Acta. Part A, Mol. Biomolecular Spectrosc.*, 58(11), (2002), 2361–2372.
- [28] P. Werle, F. Slemr, K. Maurer, R. Kormann, R. Mücke and B. Jänker, Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis, *Opt. Lasers Eng.*, 37(2)–(3), (2002), 101–114.
- [29] G. Durry, Balloon-borne near-infrared diode laser spectroscopy for in situ measurements of atmospheric CH₄ and H₂O, *Spectrochim. Acta. Part A, Mol. Biomolecular Spectrosc.*, 57(9), (2001), 1855–1863.
- [30] H. R. Barry, L. Corner, G. Hancock, R. Peverall and G. A. D. Ritchie, Cavity-enhanced absorption spectroscopy of methane at 1.73 μm , *Chem. Phys. Lett.*, 333(3)–(4), (2001), 285–289.
- [31] D. G. Lancaster, R. Weidner, D. Richter, F. K. Tittel and J. Limpert, Compact CH₄ sensor based on difference frequency mixing of diode lasers in quasi-phaseshifted LiNbO₃, *Opt. Commun.*, 175(4)–(6), (2000), 461–468.
- [32] M. Hippler and M. Quack, Cw cavity ring-down infrared absorption spectroscopy in pulsed supersonic jets: nitrous oxide and methane, *Chem. Phys. Lett.*, 314(3)–(4), 3 (1999), 273–281.
- [33] A. Nadezhdinskii, A. Berezin, S. Chernin, O. Ershov and V. Kutnyak, High sensitivity methane analyzer based on tunable near infrared diode laser, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomolecular Spectrosc.*, 55(10), (1999), 2083–2089.
- [34] G. Restelli, F. Cappellani and G. Melandrone, High-Resolution measurements of absolute line intensities in the Q and R branch of the ν_4 fundamental of ¹²CH₄, *Chem. Phys. Lett.*, 66(3), (1979), 454–456.
- [35] G. Durry, Balloon-borne near-infrared diode laser spectroscopy for in situ measurements of atmospheric CH₄ and H₂O, *Spectrochim. Acta. Part A, Mol. Biomolecular Spectrosc.*, 57(9), (2001), 1855–1863.
- [36] B. Parvitte, V. Zéninari, I. Pouchet and G. Durry, Diode laser spectroscopy of H₂O in the 7165–7185 cm⁻¹ range for atmospheric applications, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 75(4), (2002), 493–505.
- [37] G. Toci, P. Mazzinghi, B. Mielke and L. Stefanutti, An air-borne diode laser spectrometer for the simultaneous measurement of H₂O and HNO₃ content of stratospheric cirrus clouds, *Opt. Lasers Eng.*, 37(5), (2002), 459–480.
- [38] G. D'Amico, G. Pesce, G. Rusciano and A. Sasso, A DFG spectrometer at 3 μm for high resolution molecular spectroscopy and trace gas detection, *Opt. Lasers Eng.*, 37(5), (2002), 481–493.
- [39] M. Lepère, A. Henry, A. Valentin and C. Camy-Peyret, Diode-Laser Spectroscopy: Line Profiles of H₂O in the Region of 1.39 μm , *J. Mol. Spectrosc.*, 208(1), (2001), 25–31.
- [40] B. L. Upschulte and M. G. Allen, Diode laser measurements of line strengths and self-broadening parameters of water vapor between 300 and 1000 K near 1.31 μm , *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 59(6), (1998), 653–670.
- [41] P. L. Ponsardin and E. V. Browell, Measurements of H₂¹⁶O Linestrengths and Air-Induced Broadenings and Shifts in the 815-nm Spectral Region, *J. Mol. Spectrosc.*, 185(1), (1997), 58–70.
- [42] V. G. Avetisov, A. I. Nadezhdinskii, A. N. Khusnutdinov, P. M. Omarova and M. V. Zyrianov, Diode Laser Spectroscopy of Water Vapor in 1.8 μm : Line Profile Measurements, *J. Mol. Spectrosc.*, 160(2), (1993), 326–334.
- [43] D. G. Lancaster, D. Richter and F. K. Tittel, Portable fiber-coupled diode-laser-based sensor for multiple trace gas detection, *Appl. Phys. B, Lasers Opt.*, 69, (1999), 459–465.
- [44] P. Dietrich, M. Quack and G. Seyfang, Time-resolved diode laser infrared absorption spectroscopy of the nascent HCl in the infrared laser chemistry of 1,2-dichloro-1,1-difluoroethane, *Chem. Phys. Lett.*, 167(6), (1990), 535–541.
- [45] A. W. Mantz, A review of spectroscopic applications of tunable semiconductor lasers, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Spectrosc.*, 51(13), (1995), 2211–2236.
- [46] A. W. Mantz, A Review of the Applications of Tunable Diode Laser Spectroscopy at High Sensitivity, *Microchemical J.*, 50(3), (1994), 351–364.
- [47] P. A. Martin, Near-infrared diode laser spectroscopy in chemical process and environmental air monitoring, *Chem. Soc. Rev.*, 31(4), (2002), 201–210.
- [48] M. G. Allen, Diode laser absorption sensors for gas-dynamic and combustion flows, *Meas. Sci. Technol.*, 9(4), (1998), 545–562.
- [49] G. Totschnig, Development of diode laser systems for *in-situ* combustion diagnostics and trace-gas sensing, Dissertation, Technische Universität Wien (2002).
- [50] S. T. Sanders, D. W. Mattison, J. B. Jeffries and R. K. Hanson, „Sensors for High-Pressure, Harsh Combustion Environments Using Wavelength-Agile Diode Lasers,“ 29th Int. Symp. on Combustion, Sapporo, Japan, July 2002; *Proc. Comb. Inst.*, 29, (2002), in press.
- [51] J. Wang, S. T. Sanders, J. B. Jeffries and R. K. Hanson, Oxygen Measurements at High Pressures using Vertical Cavity

- Surface-Emitting Lasers, *Appl. Phys. B*, 72, (2001), 865–872.
- [52] M. Lackner, Ch. Forsich, F. Winter, H. Kopecek, E. Wintner, In-situ Investigation of Laser-induced Ignition and the Early Stages of Methane-Air Combustion at High Pressures Using a Rapidly Tuned Diode Laser at 2.55 micrometer, in press, *Spectrochimica Acta Part A* (2003).
- [53] G. Ankerhold and R. Buchtal, Einsatz von Diodenlaserspektroskopie für die Industrielle Gasesstechnik, *tm (Technisches Messen)*, 68, (2001), 415–423.
- [54] I. Linnerud, P. Kaspersen and T. Jæger, Gas Monitoring in Process Industry Using Diode Laser Spectroscopy, *Appl. Phys. B* 67, (1998), 297–305.
- [55] L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman, S. T. Massie, D. P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Ana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. Yoshino, K. V. Chance, K. W. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov and P. Varanasi, The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.*, 60(5), (1998), 665–710.
- [56] G. Gagliardi and L. Gianfrani, Trace-gas analysis using diode lasers in the near-IR and long-path techniques, *Opt. Lasers Eng.*, 37(5), (2002), 509–520.
- [57] G. Totschnig, D. S. Baer, J. Wang, F. Winter, H. Hofbauer and R. K. Hanson, Multiplexed Continuous-Wave Diode-Laser Cavity Ringdown Measurements of Multiple Species, *Appl. Optics*, 39, (2000), 2009–2016.
- [58] R. Peeters, G. Berden, and G. Meijer, Near-infrared cavity enhanced absorption spectroscopy of hot water and OH in an oven and in flames, *Appl. Phys. B* 73, (2001), 65–70.
- [59] P. Hobbs, Ultrasensitive laser measurements without tears, *Appl. Optics*, 36(4), (1997).
- [60] J. P. Silveira and F. Grasdepot, New signal processing for wavelength modulation spectroscopy: application to an industrial methane sensor, *Infrared Phys. Technol.*, 37(1), (1996), 143–147.
- [61] P. Kluczynski, J. Gustafsson, Å. M. Lindberg and O. Axner, Wavelength modulation absorption spectrometry – an extensive scrutiny of the generation of signals, *Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectrosc.*, 56(8), (2001), 1277–1354.
- [62] F. S. Pavone and M. Inguscio, Frequency- and Wavelength-Modulation Spectroscopies: Comparison of Experimental Methods Using an AlGaAs Diode Laser, *Appl. Phys. B* 56, (1993), 118–122.
- [63] F. D'Amato and M. De Rosa, Tunable diode lasers and two-tone frequency modulation spectroscopy applied to atmospheric gas analysis, *Opt. Lasers Eng.*, 37(5), (2002), 533–551.
- [64] G. Modugno, C. Corsim, M. Gabrysch and M. Inguscio, Detection of H₂S at the ppm level using a telecommunication diode laser, *Opt. communications*, 4755, (1998), 76–80.
- [65] J. Ye, L.-S. Ma and J. L. Hall, *J. Opt. Soc. Am.*, B 15, (1998), 6–15.
- [66] R. W. Fox., L. Gianfrani and L. Hollberg, Long path-length spectroscopy using NICE-OHMS technique, *SPIE*, 3491, (1998), 794–798.
- [67] V. Weldon, J. O'Gorman, J. J. Perez-Camacho and J. Hegarty, Oxygen sensing using single frequency GaAs-AlGaAs DFB laser diodes and VCSELs, *Electron. Lett.*, 32, (1996), 219.
- [68] V. Weldon, J. O'Gorman, J. J. Pérez-Camacho, D. McDonald, J. Hegarty, J. C. Connolly, N. A. Morris, R. U. Martinelli and J. H. Abeles, Laser diode based oxygen sensing: A comparison of VCSEL and DFB laser diodes emitting in the 762 nm region, *Infrared Phys. Technol.*, 38, (1997), 325–329.
- [69] G. Totschnig, M. Lackner, R. Shau, M. Ortsiefer, J. Roszkopf, M.-C. Amann and F. Winter, High speed vertical-cavity surface-emitting laser (VCSEL) absorption spectroscopy of ammonia (NH₃) near 1.54 µm, *accepted for publication in Appl. Phys., B* (2002).
- [70] M. Lackner, G. Totschnig, F. Winter, M. Ortsiefer, M.-C. Amann, R. Shau and J. Roszkopf, Demonstration of rapid absorption spectroscopy of methane at 1.68 µm using VCSELs with up to 5 MHz repetition rate, *Meas. Sci. Technol.*, 14(1), (2003), 101–106.
- [71] G. Totschnig, M. Lackner, R. Shau, M. Ortsiefer, J. Roszkopf, M.-C. Amann and F. Winter, 1.8 µm vertical-cavity surface-emitting laser (VCSEL) absorption spectroscopy of HCl, H₂O and CH₄, *Meas. Sci. Technol.* 14(4), (2003), 472–478.
- [72] R. Shau, M. Ortsiefer, J. Roszkopf, G. Böhm, F. Köhler, M. C. Amann, Vertical-cavity surface emitting laser diodes at 1.55 µm with large output power and high operation temperature, *Electron. Lett.*, 37, (2001), 1295–1296.
- [73] M. Ortsiefer, R. Shau, G. Böhm, F. Köhler and M. C. Amann, Low-threshold index-guided 1.5 µm long-wavelength vertical-cavity surface-emitting laser with high efficiency, *Appl. Phys. Lett.*, 76, (2000), 2179.
- [74] M. Ortsiefer, R. Shau, G. Bohm, M. Zigludrum, J. Roszkopf and M. C. Amann, 90 degrees C continuous-wave operation of 1.83 µm vertical-cavity surface-emitting lasers, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 12, (2000), 1435.
- [75] L. Lundsberg-Nielsen, F. Hegelund and F. M. Nicolaisen: „Analysis of the High-Resolution Spectrum of Ammonia (¹⁴NH₃) in the Near-Infrared Region, 6400–6900 cm⁻¹“, *J. Mol. Spectrosc.*, 162, (1993), 230.
- [76] S. T. Sanders, D. W. Mattison, J. B. Jeffries and R. K. Hanson, „Rapid Temperature-Tuning of a 1.4 µm Diode Laser with Application to High Pressure H₂O Absorption Spectroscopy“, *Opt. Lett.*, 26, (2001), 1568–1570.
- [77] P. Vogel and V. Ebert, *Appl. Phys.*, B 72, (2001), 127.
- [78] V. Nagali, J. T. Herbon, D. C. Horning, D. F. Davidson and R. K. Hanson, „Shock Tube Study of High-Pressure H₂O Spectroscopy“, *Appl. Optics*, 38, (1999), 6942–6950.
- [79] M. Lackner, G. Totschnig and F. Winter, In-situ measurements of CO and CH₄ close to the surface of a single burning fuel particle, *Meas. Sci. Technol.*, 13, (2002), 1545–1551.
- [80] L. Sandström and D. Malmberg, On-line and in situ monitoring of oxygen concentration and gas temperature in a reheating furnace utilizing tunable diode-laser spectroscopy, *Spectrochim. Acta. Part A, Mol. Biomolecular Spectrosc.*, 58(11), (2002), 2449–2455.
- [81] R. Benedetti, K. Giuliotti and M. Rosa-Clot, Line shape analysis of O₂ in air as a way to measure temperature using a DFB-diode-laser at 761 nm, *Opt. Commun.*, 154(1)–(3), (1998), 47–53.
- [82] S. T. Sanders, J. Wang, J. B. Jeffries and R. K. Hanson, „VCSEL Absorption Sensor for Line-of-sight Temperature Distributions“, *Appl. Opt.*, 40, (2001), 4404–4415.

Dipl.-Ing. Maximilian Lackner, ProcessEng Engineering GmbH, Postfach 30, A-2500 Baden;
E-Mail: lackner@processeng.at

Prof. Dr. Franz Winter, Dr. Gerhard Totschnig, Institut für Verfahrenstechnik, Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9/166, A-1060 Wien, Österreich.

Prof. Dr.-Ing. Markus-Christian Amann, Dipl.-Phys. Robert Shau, Walter Schottky Institut, Technische Universität München, Am Coulombwall, D-85748 Garching.

Dr. Markus Ortsiefer, Dipl. Phys. Jürgen Roszkopf, VertiLas GmbH, Lichtenberg-Straße 8, D-85748 Garching.