

# 2 Halbleiterlaser als Anregungsquelle für die Raman-Spektroskopie

## 2.1 Grundlagen der Raman-Spektroskopie

Spektroskopische Verfahren nutzen die Wechselwirkung von Licht mit Materie. Hierbei bedient sich beispielsweise die Absorptionsspektroskopie der Absorption von Licht an Atomen und Molekülen. Auf Grund diskreter Energieübergänge bzw. Schwingungs- und Rotationszustände, ergibt sich bei diesen Prozessen ein stoffspezifisches Lichtspektrum, welches mit geeigneten Messaufbauten detektiert wird. Die gemessene spektrale Intensitätsverteilung erlaubt mit Hilfe von Referenzmessungen qualitative und quantitative Aussagen zur Stoffzusammensetzung und Konzentration einzelner Stoffe in z.B. Stoffgemischen.

Neben den genannten Prozessen wird ein geringer Anteil des Lichts an der Materie gestreut. Hierbei unterscheidet man zwischen der elastischen Streuung, der so genannten Rayleigh-Streuung, und der inelastischen Raman-Streuung. Bei der Rayleigh-Streuung wird das gestreute Licht in seiner Wellenlänge nicht verändert. Lord Rayleigh fand hiermit unter anderem die Erklärung für die blaue Färbung der Atmosphäre [2].

Der an Molekülen inelastisch gestreute Anteil des Lichts ist frequenzverschoben und wird für die Raman-Spektroskopie genutzt. Erste theoretische Beschreibungen des Effektes wurden von A. Smekal 1923 veröffentlicht [3]. Die experimentelle Bestätigung des Phänomens gelang 1928 erstmals Chandrasekhara Venkata Raman und Kariamanickam Srinivasa Krishnan [4, 5, 6]. C. V. Raman hat hierfür 1930 den Nobelpreis für Physik erhalten [7].

Die Deutung und Beschreibung des Raman-Effektes ist sowohl klassisch als auch quantenmechanisch mehrfach veröffentlicht [1, 8, 9] und soll hier nur zum Verständnis in Grundzügen skizziert werden. Klassisch betrachtet, beschreibt man den Prozess der Raman-Streuung als Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes  $E$  mit einem Molekül und dem daraus induzierten Dipolmoment  $P$ :

$$P = \alpha E. \quad (2.1)$$

Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  lässt sich für Moleküle als Funktion mit dem Abstand  $R$  der schwingenden Atomkerne durch Ansetzen einer Taylor-Reihe für Moleküle umformulieren.

$$\alpha(R) = \alpha(R_0) + \left(\frac{d\alpha}{dR}\right) \cdot (R - R_0) + \dots \quad (2.2)$$

Schwingt ein Molekül, so wird  $R$  zeitabhängig mit:

$$R(t) = R_0 + R_m \cdot \cos(2\pi\nu_j t). \quad (2.3)$$

## 2.1 Grundlagen der Raman-Spektroskopie

$R_0$  ist der Abstand der Atomkerne im Gleichgewichtszustand und  $R_m$  der maximale Kernabstand. Betrachtet man weiter das eingestrahlte elektromagnetische Feld  $E(t)$  mit der Frequenz  $\nu_0$  als

$$E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.4)$$

und setzt nun Gleichung 2.3 und 2.4 mit 2.2 in 2.1 ein, folgt mit

$$\cos(\alpha) \cdot \cos(\beta) = \frac{1}{2} [\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)] \quad (2.5)$$

der klassische Ausdruck für die Dipolstrahlung mit den entsprechenden Frequenzanteilen:

$$P(t) = \alpha(R_0) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{d\alpha}{dR_j} \right) E_0 R_m \frac{[\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_j)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_j)t)]}{2}. \quad (2.6)$$

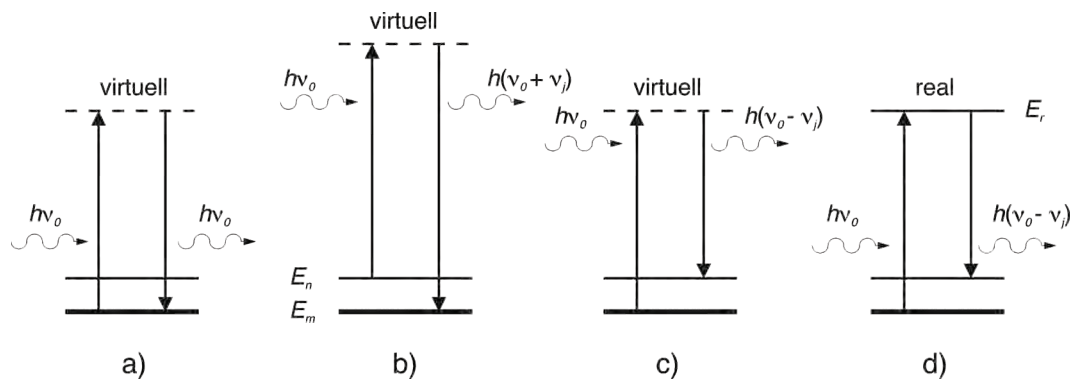


Abbildung 2.1: Termschema für die **a)** Rayleigh-Streuung, **b)** Anti-Stokes-Streuung, **c)** Stokes-Streuung, **d)** resonante Stokes-Streuung

Die Schwingung eines Moleküls ist demnach Raman-aktiv wenn  $\delta\alpha/\delta R_j \neq 0$  gilt. Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  eines Moleküls muss sich während der Schwingung mit dem Abstand  $R$  der Kerne im Molekül ändern.

Abbildung 2.1 zeigt die Frequenzanteile in einem Termschema. Fall **a)** beschreibt die elastische Rayleigh-Streuung.

Im Fall der inelastischen Streuung eines Photons an einem Molekül mit einem Energiezustand  $E_m$  geht dieses in den höheren Energiezustand  $E_n$  über und umgekehrt. Der Energiezustand während des Streuvorgangs wird als virtueller Zustand bezeichnet. Die Energiedifferenz geht im Fall **b)** der Anti-Stokes-Streuung von angeregten Schwingungs- bzw. Rotationszuständen des Moleküls an das Photon über. Das gestreute Licht wird zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Im Fall der Stokes-Streuung **c)** gibt das Photon seine Energie an das Molekül in Form von angeregten Schwingungs- bzw. Rotationszuständen ab und wird zu längeren Wellenlängen hin verschoben.

---

## 2.1 Grundlagen der Raman-Spektroskopie

---

Die in dieser Arbeit gezeigten Raman-Spektren liegen spektral stets im Stokes-Bereich. Fällt das virtuelle Niveau mit einem realen Energieniveau  $E_r$  zusammen **d**) so spricht man im Stokes-Fall von einer resonanten Raman-Streuung.

Die Intensität der Raman-Streuung  $I_R$  verhält sich proportional zur eingestrahlten Frequenz mit:

$$I_R \sim \nu^4 \quad (2.7)$$

und ist demnach reziprok von der vierten Potenz der Anregungswellenlänge abhängig [1].

### 2.1.1 Auswahlkriterien einer geeigneten Anregungslichtquelle

Unabhängig von der Wahl der Wellenlänge müssen verschiedene Kriterien und Eigenschaften einer Lichtquelle erfüllt sein, um als Anregungsquelle in der Raman-Spektroskopie eingesetzt werden zu können [1].

1. **Die spektrale Breite** der Emission  $\Delta\lambda$  muss zur spektralen Auflösung einzelner Raman-Linien, innerhalb der spektralen Strukturbreite der zu untersuchenden Raman-Signale liegen. Diese wird unabhängig von der Anregungswellenlänge in Wellenzahlen angegeben und liegt bei  $\Delta\tilde{\nu} = 10 \text{ cm}^{-1}$  für feste und flüssige Proben.
2. **Die spektrale Stabilität** sollte für einen kalibrierfreien Einsatz des Messsystems über typische Messzeiträume von z.B. einige Stunden einen Wert von  $\delta\tilde{\nu} < 1 \text{ cm}^{-1}$  nicht überschreiten.
3. **Die Ausgangsleistung** bzw. die optische Leistung an der Probe sollte für ausreichend intensive Raman-Signale innerhalb kurzer Messzeiten, z.B. einige Sekunden, im Spektralbereich zwischen 400 nm und 600 nm einige 10 mW und zwischen 600 nm und 800 nm einige 10 mW bis einige 100 mW betragen.  
Hierbei ist immer die Leistungsdichte und somit die Größe des Anregungsflecks und die Art der Probe zu berücksichtigen. Diese darf natürlich während der Anregung durch das intensive Laserlicht weder zerstört noch verändert werden.

Für den Bereich der Raman-Mikroskopie ist neben den oben genannten Eckpunkten die Ortsauflösung ein wichtiger Bestandteil. Sie wird durch die Größe des Anregungsflecks definiert und liegt typischer Weise bei einigen  $\mu\text{m}$ . Die Fokussierbarkeit des Laserlicht und somit ein nahezu Gauß-förmiges Strahlprofil sind hierbei entscheidend für die Qualität von z.B. zwei-dimensionalen Vermessungen von Proben.

Der Wirkungsquerschnitt für die nicht-resonante Raman-Streuung liegt generell um mehrere Größenordnungen (bis  $10^8$ ) [10] unter dem der Fluoreszenz.

Wie bereits angesprochen sind für die Raman-Spektroskopie intensive Lichtquellen zur Anregung notwendig. Erste Experimente auf diesem Gebiet wurden von C. V. Raman mit Hilfe von Sonnenlicht durchgeführt [4].

Mit der Entwicklung von Quecksilberdampflampen wurden diese mit ihren Emissionlinien im ultravioletten (UV) und visuellen (VIS) Spektralbereich zur Anregung genutzt.

---

## 2.1 Grundlagen der Raman-Spektroskopie

---

Erst mit der Entdeckung der Mikrowellen-(MASER<sup>1</sup>) bzw. Lichtverstärkung (LASER<sup>2</sup>) durch stimulierte Emission gelang es genügend intensive Anregungsquellen für die Raman-Spektroskopie zu nutzen. Charles Hard Townes, Nicolay Gennadiyevich Basov und Aleksandr Mikhailovich Prokhorov bekamen hierfür 1964 den Nobelpreis für Physik [11]. C. H. Townes beschrieb erstmals die prinzipielle Eignung solcher Lichtquellen zur Anregung für die Raman-Spektroskopie [12].

Laser als ideale Anregungsquellen für die Raman-Spektroskopie sind ab dem Zeitpunkt ihrer Entwicklung als zuverlässige Lichtquellen im Einsatz. Die spektral schmalbandige Emission in Verbindung mit hohen Ausgangsleistungen ermöglichen die spektral aufgelöste Detektion intensiver Raman-Signale. Hierbei unterscheidet man in der spektral selektiven Detektion zwischen der dispersiven- und der nicht-dispersiven Raman-Spektroskopie. Die nicht-dispersive Raman-Spektroskopie z.B. Fourier-Transform (FT) Raman-Spektroskopie nutzt vor allem Anregungslichtquellen im NIR-Spektralbereich z.B. Nd:YAG Laser mit einer Emissionswellenlänge bei 1064 nm. Im Gegensatz hierzu wird in der dispersiven Raman-Spektroskopie das gestreute Licht mit Hilfe dispersiver Elemente z.B. optischer Beugungsgitter spektral zerlegt und mit Vielkanaldetektoren z.B. CCDs aufgezeichnet. Auf der Seite der Anregung werden hier Lichtquellen vom UV bis zum NIR-Spektralbereich genutzt. Unter verschiedenen Lasertypen findet man insbesondere die Gas-Laser, die als so genannte „working horse laser“ seit einigen Jahrzehnten ihren zuverlässigen Einsatz in der Raman-Spektroskopie gezeigt haben. Hier sind im VIS-Spektralbereich u.a. die starken Emissionslinien des Argon-Ionen Lasers bei 488,0 nm und 514,5 nm, sowie die des Helium-Neon Lasers bei 632,8 nm, als auch die des Krypton-Ionen Lasers bei 647,1 nm und 676,4 nm zu nennen.

### 2.1.2 Störmechanismen in der Raman-Spektroskopie

Wie bereits angesprochen, gibt es neben der Raman-Streuung auch Prozesse mit weit größeren Wirkungsquerschnitten, wie die der Fluoreszenz. Gerade bei biologischen Proben können die in der Raman-Spektroskopie gemessenen Raman-Signale beispielsweise durch eine Fluoreszenz überlagert werden. Eine Identifikation der Substanz mit Hilfe eines Raman-Spektrums wird somit unmöglich.

Auch Umgebungslicht und Teile der elastischen Rayleigh-Streuung im spektralen Bereich der Detektion können das Raman-Spektrum maskieren und müssen, z.B. mit geeigneten Raumfiltern vor dem Eintritt in das Spektrometer eliminiert werden.

Die in dieser Arbeit genutzten Raman-Messaufbauten nutzen eine CCD und die o.g. dispersive Technik zur spektral selektiven Detektion. Sie ermöglichen nicht nur kurze Messzeiten auf der Seite des Vielkanaldetektors, sondern lassen sich nach dem heutigen Stand der Technik in kompakten Baumaßen für die mobile Raman-Spektroskopie fertigen. Diese CCDs haben jedoch verschiedene Rauschquellen, die sich als Störuntergrund im Raman-Spektrum bemerkbar machen können.

Grundsätzlich stellt das Schrotrauschen, auch „Shot-Noise“ genannt, die physikalische De-

---

<sup>1</sup>MASER: Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation

<sup>2</sup>LASER: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

---

## 2.1 Grundlagen der Raman-Spektroskopie

---

tektionsgrenze. Weiterhin besteht das CCD-Feld bzw. die CCD-Zeile aus einzelnen Detektoren, den Pixeln der CCD. Diese können auf Grund ihrer Fertigungstechnologie jeweils eine leicht unterschiedliche Lichtempfindlichkeit haben. Diese erzeugt einen feststehenden Störuntergrund im Spektrum, das so genannte „Fixed-Pattern-Noise“. Gerade bei geringen Lichtintensitäten kann dies zur Verschlechterung des Signal-zu-Untergrund Rauschens<sup>3</sup> beitragen und eine Identifikation geringer Raman-Signale erschweren. Weitere Rauschquellen wie das Dunkelstromrauschen und das Ausleserauschen können technisch z.B. durch Kühlen der CCD bzw. durch Subtraktion eines Dunkelspektrums vom gemessenen Raman-Spektrum minimiert werden.

### 2.1.3 Methoden zur Untergrund-reduzierten Raman-Spektroskopie

Eine Möglichkeit zur Vermeidung einer Überlagerung von Raman-Signalen durch Fluoreszenz liegt in der Wahl der Anregungswellenlänge. Eine Anregung im NIR-Spektralbereich, z.B. bei 1064 nm, liegt spektral außerhalb elektronischer Übergänge von z.B. organischen Molekülen. So werden Raman-Spektren von Störsignalen wie der Fluoreszenz weniger überlagert. Da der Wirkungsquerschnitt der Raman-Streuung von der Anregungswellenlänge mit  $1/\lambda^4$  abhängt, benötigt man für ausreichend intensive Raman-Signale hohe Laserleistungen z.B.  $> 1$  W bzw. lange Messzeiten bis zu einigen Minuten. Beides ist für portable Raman-Messsysteme wie Handgeräte und Messzeiträume im Sekundenbereich nicht geeignet.

Zur Vermeidung einer Maskierung durch Fluoreszenz bzw. der Separation gemessener Raman-Signale von einem Störuntergrund wurden unabhängig von der Anregungswellenlänge verschiedene Techniken in der Raman-Spektroskopie entwickelt und erprobt.

Lieber *et al.* generierten mit Hilfe von mathematischen Polynomen einen künstlich angepassten Untergrund und subtrahierten diesen vom gemessenen Raman-Spektrum [13]. Hierbei benötigt man keinen zusätzlichen apparativen Aufwand. Liegen die Strukturbreiten im „Fixed-Pattern-Noise“, jedoch in der Größenordnung der spektralen Breiten der Raman-Signale, können diese nicht mit dem genannten Verfahren unterschieden und eliminiert werden.

Eine weitere Technik nutzt die im Verhältnis zur inelastischen Streuung zeitlich längere Lebensdauer der Fluoreszenz.

Matousek *et al.* regten hierbei die Probe mit gepulstem Laserlicht bei 400 nm, mit einer Pulsdauer von 1 ps und einer Wiederholrate von 1 kHz, an [14, 15]. Eine detaillierte Beschreibung des Lasersystems wurde von Towrie *et al.* gegeben [16]. Das gesammelte Licht wird mit Hilfe eines „Kerr-Gate“ getort. Dieses Tor basiert auf einer Kerr-Zelle<sup>4</sup>. Das Raman-Licht passiert das „Kerr-Gate“ und gelangt in ein Spektrometer. Das zeitlich nachfolgende Fluoreszenzlicht wird von der „Kerr-Zelle“ geblockt. Da es sich hierbei um eine gepulste Anregung mit einem Tastverhältnis von  $1 : 2 \cdot 10^{-9}$  handelt, sind für ein genügend intensives Raman-Signal Messzeiten von einigen hundert Sekunden notwendig [14].

---

<sup>3</sup>Signal-zu-Untergrund-Rauschen: Signal-to-background noise  $S/\bar{\sigma}_B$

<sup>4</sup>Kerr-Zelle: Nutzt den Kerr-Effekt und eine angelegte elektrische Spannung zur Modulation der Polarisation des Lichts

---

## 2.1 Grundlagen der Raman-Spektroskopie

---

Zusätzlich liegen die Ausmaße des kompletten Messaufbaus inklusive Lasersystem im Labormaßstab und lassen eine Integration in mobile Raman-Messsysteme, z.B. Handgeräte, nicht zu.

Die in der Raman-Spektroskopie zur Anregungswellenlänge spektral verschobenen Raman-Linien, eröffnen eine alternative Methode zur Separation der Raman-Signale von einem Störuntergrund. Diese Methode nennt sich „shifted excitation Raman difference spectroscopy“ (SERDS) und wurde von verschiedenen Gruppen als eine effektive Methode zur Untergrund-reduzierten Raman-Spektroskopie präsentiert [17, 18, 19].

Prinzipiell nutzt die Methode SERDS zwei generierte Raman-Spektren mit leicht unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Zwischen den beiden Messungen werden alle anderen Messparameter inklusive der Wellenlängen-Kalibrierung des Spektrometers nicht verändert. Der Abstand zwischen diesen Wellenlängen liegt zur Optimierung des SERDS-Effekts bei der Strukturbreite der zu untersuchenden Raman-Linien und somit bei festen und flüssigen Proben bei  $10\text{ cm}^{-1}$  [19]. Alle Untergrundsignale inklusive die der Fluoreszenz bleiben von der geringen Verschiebung der Anregungswellenlänge unberührt. Beide Spektren werden subtrahiert und es entsteht ein „Differenz-Spektrum“. Dieses beinhaltet ausschließlich die übrig gebliebenen Raman-Signale. Es ist ebenso frei von einem „Fixed-Pattern-Noise“ generierten Störuntergrund. Nach geeigneter Rekonstruktion, z.B. mit Hilfe einer angepassten Integration des „Differenz-Signals“, generiert man ein „Untergrund-freies“ Raman-Spektrum.

Mosier-Boss *et al.* [17] nutzen zur Anregung der Probe einen Ar-Ionen Laser und ein Spektrometer in einer Czerny-Turner Konfiguration. Zwei Raman-Spektren werden mit einer Anregungswellenlänge von 488 nm erzeugt und bei zwei unterschiedlichen Positionen eines im Spektrometer integrierten optischen Gitters aufgenommen. Die spektrale Kalibrierung bleibt zwischen den Messungen unverändert. Hierbei verschiebt sich die gesamte spektrale Intensitätsverteilung inklusive des Störuntergrunds. Eine vollständige Eliminierung, z.B. eines Fluoreszenzuntergrunds, ist somit nur begrenzt möglich.

Ein weiterer Ansatz wurde von Zaho *et al.* [18] vorgestellt. Als Anregungslichtquelle dient ein Diodenlaser bei 785 nm mit einer Ausgangsleistung von 70 mW. Die Verschiebung der Anregungswellenlänge wird über die Betriebstemperatur am Halbleiterlaser eingestellt. Da es sich hierbei nicht um eine kalibrierfreie Lichtquelle handelt, wird zur spektralen Kalibrierung zusätzlich eine Argon-Neon-Gasentladungslampe im Messsystem eingesetzt. Dessen Spektrallinien werden zur Kalibrierung der Raman-Spektren und der beiden Emissionswellenlängen des Anregungslasers genutzt.

Shreve *et al.* [19] regen ihre Probe mit einem Titan:Saphir-Laser bei 775 nm an. Die für SERDS frequenzverschobene Anregung um  $10\text{ cm}^{-1}$  wird mit Hilfe einer spektralen Durchstimmung über ein dispersives Element innerhalb des Laserresonators realisiert. „Raman-Differenz-Spektren“ konnten so mit einem Signal-zu-Rausch Verhältnis (SNR)<sup>5</sup> auf der Rauschebene des „Shot-Noise“ erzielt werden [19].

---

<sup>5</sup>SNR: signal-to-noise ratio

---

## 2.1 Grundlagen der Raman-Spektroskopie

---

Zusammenfassend stellen sich an Anregungsquellen für SERDS ebenso Auswahlkriterien:

1. Alle in **2.1.1 genannten Auswahlkriterien** einer Anregungslichtquelle für die Raman-Spektroskopie müssen erfüllt sein.
2. **Der spektrale Abstand** zwischen den beiden Anregungswellenlängen sollte bei der Strukturbreite der zu untersuchenden Raman-Signale liegen und somit im günstigen Fall für feste und flüssige Proben bei  $\delta\tilde{\nu}_{SERDS} = 10 \text{ cm}^{-1}$  [19].

Die Emission von Halbleiterlasern lässt sich mit geeigneten Elementen wie Beugungsgittern spektral stabilisieren und durchstimmen. Sie zeigen optische Ausgangsleistungen von einigen Milliwatt bis Leistungen in den Wattbereich und sind für den VIS- und NIR-Spektralbereich verfügbar. Wellenlängen-stabilisierte Diodenlaser sind demnach eine geeignete und kompakte Anregungslichtquelle für die Raman-Spektroskopie.

Die in dieser Arbeit entwickelten Halbleiterlaser basierten Mikrosystemlichtquellen sollen die o.g. Anforderungen an eine Anregungslichtquelle für die Raman-Spektroskopie erfüllen. Eine detailliertere Beschreibung aller Zielspezifikationen wird in den entsprechenden Kapiteln zur Entwicklung der Lichtquellen mit den Emissionslinien bei 671 nm und 488 nm gegeben. Darüber hinaus sollen die Eigenschaften der Lasermodule erstmals einen Einsatz der Lichtquellen bei den genannten Anregungswellenlängen für SERDS ermöglichen. Ein kompaktes Baumaß und eine geringe elektrische Gesamtleistung soll eine Integration dieser robusten Lichtquellen in mobile-Raman-Messsysteme ermöglichen.