



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
KAISERSLAUTERN

Christian Petermann



Breitbandspektroskopie
mit Superkontinuum-Quellen

FACHBEREICH PHYSIK



Breitbandspektroskopie mit Superkontinuum-Quellen





Breitbandspektroskopie mit Superkontinuum-Quellen

Christian Petermann

Vom Fachbereich Physik der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte Dissertation

durchgeführt am
Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM
in Freiburg

unter Anleitung von
Prof. Dr. René Beigang
Fachbereich Physik der Technischen Universität Kaiserslautern

Zweitgutachter: Prof. Dr. Georg von Freymann
Fachbereich Physik der Technischen Universität Kaiserslautern

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 30. August 2012

Dissertation
D 386



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2012

Zugl.: (TU) Kaiserslautern, Univ., Diss., 2012

978-3-95404-234-0

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2012

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2012

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-95404-234-0



Für meine Familie.





„In der Mitte von Schwierigkeiten stecken die Möglichkeiten.“
Albert Einstein





Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	iii
Abstract	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen optischer Superkontinua	7
2.1 Nichtlineare Optik	8
2.2 Nichtlineare Effekte dritter Ordnung	10
2.2.1 Erzeugung der dritten Harmonischen und optischer Kerr-Effekt	11
2.2.2 Selbstfokussierung, Selbstphasenmodulation und Solitonen	12
2.2.3 Allgemeine Vier-Wellen-Mischprozesse	18
2.3 Optische Verbreiterung in nichtlinearen Single-Mode Fasern	19
2.4 Klassifizierung der Erzeugungsregimes	23
2.5 Rauscheigenschaften von Superkontinua	24
2.6 Photonische Kristallfasern	27
3 Charakterisierung der Superkontinuum-Quelle	29
3.1 Aufbau	29
3.2 Methoden zur spektralen Charakterisierung von Superkontinuum-Quellen	31
3.3 Spektrale Eigenschaften der Superkontinuum-Quelle	36
3.3.1 Spektrale Verteilung in Abhängigkeit von der Pumpleistung	36
3.3.2 Leistungsstabilität und Driftverhalten	37
3.3.3 Stabilität der spektralen Verteilung	37
3.3.4 Puls-zu-Puls Rauschen und Korrelation zwischen spektralen Bereichen	39
3.4 Eignung für spektroskopische Verfahren	41
4 Eine neue Form von resonatorverstärkter Absorptionsspektroskopie	43
4.1 Motivation	43
4.2 Grundlagen der resonatorgestützten Spektroskopie mit inkohärenten Quellen	44
4.3 CDS-Theorie	45
4.4 Vergleich von CDS mit CRDS	47
4.5 Das CDS Messsystem	48
4.5.1 Das optische System	48
4.5.2 Diskussion der Resonatorverluste	51



4.5.3	Die Elektronik	54
4.5.4	Auswertung der Messdaten	56
4.6	CDS-Experimente	57
4.6.1	Ein-Pixel-Messungen mit der Superkontinuum-Quelle	58
4.6.2	Multi-Pixel-Messungen mit der Superkontinuum-Quelle	59
4.6.3	Multi-Pixel-Messungen mit Superlumineszenz-Diode	60
5	Fourier-Spektroskopie mit kontinuierlicher Frequenzkodierung	65
5.1	Frequenz-kodierte Spektroskopie	66
5.1.1	Die Lock-In Technik	66
5.1.2	Entwicklung in Fourier-Reihen	67
5.1.3	Vorteil von Multiplex-Verfahren	69
5.2	Experimenteller Grundaufbau	70
5.2.1	Das Modulationsrad	70
5.2.2	Das optische System zur Frequenzkodierung	74
5.2.3	Datenverarbeitung	77
5.3	Multifrequenz-Photoakustik	79
5.4	Photostrom-Spektroskopie	81
6	Ortsaufgelöste Photoleitungsspektroskopie an THz-Antennen	85
6.1	THz-Wellen und ihre Erzeugung	85
6.1.1	Das Prinzip der Terahertz Zeitbereichsspektroskopie	88
6.1.2	THz-Antennen auf Basis von LT-GaAs	90
6.2	Messergebnisse	94
6.2.1	Aufbau des Messsystems	94
6.2.2	Aufbau der Materialproben	95
6.2.3	Ergebnisse der Einzelpunkt-Messungen	96
6.2.4	Ortsaufgelöste Photostromspektroskopie	98
7	Zusammenfassung	103
	Veröffentlichungen	107
	Literaturverzeichnis	111
	Danksagung	121
	Lebenslauf	124

Kurzzusammenfassung

Die Entwicklung robuster Faserlaser mit Pulslängen im Bereich von Pikosekunden (ps) und die Verfügbarkeit photonischer Kristallfasern haben dazu geführt, dass seit einigen Jahren Superkontinuum-Quellen mit mehreren Watt Ausgangsleistung bei einer spektralen Breite von mehr als zwei Oktaven am Markt verfügbar sind. Deren hervorragende Strahlqualität ermöglicht lange Wechselwirkungsstrecken mit dem Analyten, wobei die hohe spektrale Bandbreite eine große Zahl von Spezies zugänglich macht. Da diese Quellen auch ohne Nutzereingriff zuverlässig arbeiten, sind sie gut zum Einbau in analytische Geräte geeignet.

Das Ziel dieser Arbeit, *Breitbandspektroskopie mit Superkontinuum-Quellen*, ist es, die charakteristischen Eigenschaften von ps-gepumpten Superkontinuumquellen darzustellen und Messmethoden zu entwickeln, die von den Stärken dieses Lichtquellentyps profitieren, ohne unter ihren Nachteilen zu leiden.

Die spektrale Charakterisierung dieser Lichtquellen stellt wegen der großen Breite des emittierten Spektrums eine Herausforderung dar. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, ist die Nutzung mehrerer kalibrierter Spektrometer und einer gegenüber Strahldivergenz toleranten Einkopplung nötig, um quantitative Aussagen über die spektrale Verteilung treffen zu können.

Die Analyse des Rauschverhaltens zeigt, dass ps-gepumpte Superkontinuum-Quellen aufgrund ihrer geringen zeitlichen Kohärenz und der daraus resultierenden Schwankungen der spektralen Intensitätsverteilung zur schmalbandigen Gasspektroskopie nur schlecht geeignet sind. Mit zunehmender Breite der betrachteten Spektralbereiche nehmen die relativen Intensitätsschwankungen jedoch ab. Dies macht Superkontinuum-Quellen zu einem geeigneten Werkzeug zur Untersuchung von spektral breiten Absorptionen, wie sie zum Beispiel in Flüssigkeiten und Festkörpern vorkommen.

Das erste im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Spektroskopieverfahren nutzt ein aktives akustooptisches Element zur Kopplung von Licht an einen optischen Resonator. Durch die aktive Schaltung der Beugungseffizienz dieses Elements ist es möglich, sogar zeitlich inkohärentes Licht von ps-gepumpten Superkontinuum-Quellen effizient in einen Resonator hoher Güte ein- und auszukoppeln. Durch aufeinander folgende Lade-, Abkling- und

Entladephase kann die Abklingzeit des Lichtfeldes und damit der Absorptionskoeffizient der im Resonator vorhandenen Analyten bestimmt werden. Es werden Messungen vorgestellt, die einen Spektralbereich von mehr als 100 nm Breite um 760 nm abdecken.

Das Verfahren zeichnet sich außerdem dadurch aus, dass der Dynamikbereich der Messungen nicht, wie bei der verwandten Methode der Cavity-Ring-Down-Spektroskopie, zu starken Absorptionen hin von der Reflektivität der Spiegel begrenzt wird, sondern von der Beugungseffizienz des akustooptischen Elements. In dieser Arbeit werden Messungen vorgestellt, bei denen die Absorption pro Umlauf über einen Bereich von vier Größenordnungen, bis zu maximal 7,5 %, vermessen wird.

Diese Messmethode kann auch mit anderen Lichtquellen niedriger zeitlicher Kohärenz, wie zum Beispiel Superlumineszenz-Dioden, implementiert werden. Unter Verwendung einer solchen Lichtquelle konnte eine rauschäquivalente Absorption von $1,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ pro Spektralkanal erreicht werden.

Die zweite im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Messmethode macht sich die hohe Strahlqualität der Superkontinuum-Quellen zunutze und ermöglicht die Verwendung des gesamten emittierten Spektrums. Ein spezielles Modulationsrad erzeugt eine kontinuierliche, wellenlängenabhängige Modulation des räumlich dispergierten Lichtstrahls. Nach Rekollimierung des Strahls kann dieser dann zur photoakustischen, photothermischen oder Photostrom-Spektroskopie eingesetzt werden, bei der das eingestrahlte Licht ein „farblo- ses“ Signal erzeugt. Eine Frequenzanalyse des Messsignals liefert die Stärke der Absorption im Medium bei den entsprechenden Wellenlängen.

Mit dieser Methode ist es möglich, sowohl breitbandig als auch mit hoher Ortsauflösung die spektralen Absorptionseigenschaften einer Probe zu vermessen. Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens wird anhand von photoakustischen und photoelektrischen Messungen demonstriert. Es erlaubt insbesondere die Analyse der Photoleitungseigenschaften von niedertemperaturgewachsenem Galliumarsenid im Bereich unterhalb der Bandlückenenergie. Dies ist von besonderem Interesse für die Entwicklung von effizienten photoleitenden Schaltern zur Erzeugung von THz-Wellen.

Die Kombination aus hervorragender Strahlqualität und spektraler Breite ermöglicht die Charakterisierung der THz-Komponenten zwischen 700 nm und 1700 nm bei einer Ortsauflösung von $10 \mu\text{m}$ und einem Dynamikumfang von mehr als 80 dB. Dies erlaubt die gleichzeitige Analyse der Ein- und Zwei-Photonen-Absorptionsprozesse im Material sowie die Erstellung von Photoleitungskarten im Maßstab der Metallstrukturen des Bauelements.

Abstract

The development of robust fiber lasers with picosecond pulse lengths and photonic crystal fibers enabled the commercial production of supercontinuum sources during the last decade. Today, several companies offer supercontinuum sources delivering several watts of output power and having spectra spanning more than two octaves. The interaction path between light and analyte can be very long due to the diffraction limited beam quality. The wide spectrum gives access to a big number of species. Paired with almost maintenance free operation and turn-key behavior those light sources are well suited to be installed in analytical instruments.

The aim of this work, *broadband spectroscopy using supercontinuum sources*, is to point out the characteristic properties of picosecond pumped supercontinuum sources and to provide measurement techniques, which benefit of the properties of those sources without suffering of their drawbacks.

The spectral characterization of this kind of light source is challenging due to the very broad spectrum. As it is shown in this work, it is necessary to use more than one calibrated spectrometer and divergence tolerant sampling optics to quantitatively characterize the whole emission spectrum.

The analysis of the noise behavior implies that picosecond pumped supercontinuum sources are not well suited for narrow band gas spectroscopy due to low temporal coherence and the corresponding spectral intensity noise. However, this intensity noise decreases with increasing width of the measured spectral window. Therefore, supercontinuum sources are an appropriate tool for the detection of broad absorption features which are mostly present in liquids or solids.

The first spectroscopic method developed during this work, makes use of an active acousto-optical element to couple light to an optical resonator. By actively switching the coupling efficiency of this element, even temporally incoherent light from a picosecond pumped supercontinuum source can be efficiently coupled into and out of a resonator having a high quality factor. By subsequent load-, decay-, and readout-phases it is possible to measure the decay time constant of the light field inside the resonator. Consequently, the absorption coefficient of the analyte present inside the resonator can be determined. Measurements covering a spectrum of more than 100 nm around 760 nm are presented.

One important feature of this method is the high dynamic range compared to the related cavity ring-down spectroscopy (CRDS). While in CRDS the loss of the cavity mirrors determines the upper boundary of measurable loss in the resonator, here the diffraction efficiency of the acousto-optical element is the limiting factor. Measurements that differ by four orders of magnitude in the loss due to the sample, including losses of up to 7.5 %, are presented.

The method also works well with other light sources of low temporal coherence as superluminescent diodes. Measurements, performed with this kind of light source, showing a noise equivalent absorption of $1.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ per spectral channel demonstrate the power of this technique.

A second method developed during this work makes use of the excellent beam quality of picosecond pumped supercontinuum sources and offers the potential to take advantage of the whole emitted spectrum. A special mechanical chopper design permits a continuous wavelength-dependent modulation of the spatially dispersed light. After recombination of all spectral components, the light beam can be used for photo-acoustic, -thermal, or -current spectroscopy, which all give a “colorless” measurement signal. A frequency analysis of the signal reveals the amount of absorption in the medium at the corresponding wavelengths.

Using this method it is possible to measure the spectral absorption of a given sample with both, broad spectral range and high spatial resolution, which is demonstrated on photo-acoustic and photo-current measurements. In particular, the photo-conductive properties of gallium arsenide at photon energies well below the band-gap are investigated. This is of major interest for the development of photoconductive switches for the generation of THz-waves using lasers at telecom wavelengths. Due to the combination of superior beam quality and spectral range it is possible to characterize THz components between 700 nm and 1700 nm with a spatial resolution of $10 \mu\text{m}$ and a dynamic range of more than 80 dB. This covers both, the one- and two-photon absorption energies, and allows to create photo-resistivity maps on the scale of the metal structures of typical photo-conductive antennas.