

**Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**

Bachelorarbeit
vorgelegt von

Katharina Haase

geboren in Leonberg (Deutschland)

2012

Zentrale Aspekte der Detektion für die Quantenkaskadenlaser-basierte Infrarotmikroskopie

Die Bachelorarbeit wurde von Katharina Haase
ausgeführt am
Kirchhoff-Institut für Physik in Heidelberg
unter der Betreuung von
Herrn Prof. Dr. Wolfgang Petrich

Die Spektroskopie molekularer Schwingungen im mittleren Infrarotbereich der elektromagnetischen Strahlung ermöglicht es, die molekularen Bestandteile von biologischen Proben zerstörungsfrei zu charakterisieren und zu identifizieren. Um das Potential einer *orts aufgelösten* spektroskopischen Untersuchung von Gewebeproben auf Basis eines durchstimmbaren Quantenkaskadenlasers und eines Scanners zu untersuchen, ist eine schnelle und sensitive Detektionseinheit essentiell. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein pyroelektrischer Detektor und ein MCT Detektor für den geplanten Einsatz in Verbindung mit einem durchstimmbaren, gepulsten Quantenkaskadenlaser vergleichend untersucht. Für den pyroelektrischen Detektor wurde für diese Applikation eine Zeitkonstante von $\tau = (0,382 \pm 0,249)$ ms und ein maximales Signal-zu-Rausch-Verhältnis von $S/N_{max} = (2,0 \pm 0,1) \times 10^4$ ermittelt. Das mit $\tau = (1,06 \pm 0,31)$ μ s deutlich schnellere und empfindlichere System ($S/N_{max} = (7,3 \pm 0,3) \times 10^4$) mit MCT Detektor erscheint demgegenüber zu bevorzugen zu sein. Unter Verwendung des Allan-Varianz Algorithmus konnten zudem Rauschquellen und Signaldrift quantitativ erfasst und die sich hieraus ergebenden Konsequenzen für das Gesamtprojekt erörtert werden. Parallel hierzu wurden die spektralen Eigenschaften einiger biologisch relevanter Proben mit Hilfe eines Fouriertransform-Infrarotspektrometers in Trockenschichttechnik vermessen.

The spectroscopy of molecular vibrations in the mid-infrared range of the electromagnetic spectrum allows a non-destructive characterization and identification of molecular compounds in biological samples. Here, a fast and sensitive detection unit is investigated in order to elucidate the potential of spatially resolved spectroscopy of tissue samples on the basis of a tunable quantum cascade laser and a scanner. In this thesis a pyroelectric detector and a MCT detector are compared for the envisaged application in the context of detecting light, which originates from a pulsed, tunable quantum cascade laser. In terms of the pyroelectric detector a time constant of $\tau = (0,382 \pm 0,249)$ ms and a maximum signal-to-noise ratio of $S/N_{max} = (2,0 \pm 0,1) \times 10^4$ were measured. The MCT detector appears more favorable because of its larger bandwidth (corresponding to $\tau = (1,06 \pm 0,31)$ μ s) and better signal-to-noise ratio ($S/N_{max} = (7,3 \pm 0,3) \times 10^4$). In addition, noise and drift could be measured quantitatively by using the Allan variance algorithm. The consequences of these findings for the overall approach will be discussed. In a further investigation, the spectral properties of some biologically relevant samples were measured using Fourier-transform infrared spectroscopy and dry film technology.

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation	9
2. Theoretische Grundlagen	11
2.1. Grundlagen der Schwingungsspektroskopie	11
2.2. Charakteristische Größen von Infrarotdetektoren	12
2.3. Detektortypen im mittleren Infrarot	15
2.3.1. Bolometer	16
2.3.2. Pyroelektrische Detektoren	16
2.3.3. Quecksilber-Cadmium-Tellurid Detektoren	17
2.3.4. Weitere Detektorarten im mittleren Infrarot	17
2.4. Quantenkaskadenlaser	17
2.5. Lock-In Verstärker	20
2.6. Systemrauschen	23
2.7. Allan Varianz	23
3. Quantitative Analyse der Detektoreigenschaften eines MCT und eines pyro-	
 elektrischen Detektors	27
3.1. Untersuchung des MCT Detektors	28
3.1.1. Bestimmung der Zeitkonstante des MCT Detektors	29
3.1.2. Allan Standardabweichung des MCT Detektors für verschiedene La-	
serströme	34
3.2. Untersuchung des pyroelektrischen Detektors	48
3.2.1. Bestimmung der Zeitkonstante des pyroelektrischen Detektors . . .	49
3.2.2. Allan Standardabweichung des pyroelektrischen Detektors für ver-	
schiedene Laserströme	51
3.3. Vergleich von pyroelektrischem und MCT Detektor	55
4. Untersuchung verschiedener Spektren mit einem Infrarotspektrometer	57

4.1. Fouriertransform-Infrarotspektrometer	57
4.2. Spektren von Albumin in Glucose-Lösung	60
4.3. Untersuchung von FTIR-Spektren von DNA	63
4.3.1. Struktur und Absorptionscharakteristik der DNA	63
4.3.2. Homogenität der Trockenfilme	64
4.3.3. DNA-Absorbanzspektren des FTIR	65
5. Diskussion und Ausblick	69
A. Literaturverzeichnis	73
B. Anhang	77
B.1. Signal-zu-Rausch-Verhältnis des MCT Detektors für verschiedene Laserströme	77
B.2. Fouriertransformation zur Untersuchung des periodischen Störsignals	84
C. Erklärung	85
D. Danksagung	87

1. Motivation

Betrachtet man die Lichtmikroskopie im Hinblick auf die Untersuchung von biologisch relevantem Gewebe, so ist es möglich, Aussagen über lokale Änderungen des Real- und Imaginärteils des Brechungsindex und damit über das Aussehen und über die Beschaffenheit einer Probe zu machen, nicht aber direkt über ihre molekularen Bestandteile.

Informationen über einige molekulare Bestandteile lassen sich hingegen mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie gewinnen, jedoch werden dabei in der Regel die interessanten molekularen Bestandteile mit einem Fluorophor markiert. Nachteilig erweist sich jedoch, dass keine Aussage über andere, nicht markierte Bestandteile gemacht werden kann und die Probe nach einmaligem Einfärben meist nicht erneut mit einem anderen Fluorophor eingefärbt werden kann. Ein weiterer Nachteil ist, dass nicht alle biologischen Stoffe fluoreszenz-markiert werden können.

Die Schwingungsspektroskopie bietet in diesem Fall neue Möglichkeiten [1]. Sie ermöglicht es, auch nicht markierte Proben zu betrachten und aufgrund der verschiedenen Schwingungsniveaus der Bestandteile, welche durch die infrarote Strahlung angeregt werden können, eine Aussage über die in der Probe enthaltenen molekularen Bestandteile zu machen.

In der Vergangenheit wurden einige Mikroskope mit der Möglichkeit zur Infrarotspektroskopie entwickelt. Dabei haben sich zwei verschiedene Strahlungsquellen etabliert, thermische Emittoren wie bspw. der Globar und die Infrarotstrahlung eines Synchrotrons.

Die Verwendung eines Globars (siehe zB. [2]) hat den Vorteil, dass dieser ein sehr breites Strahlungsspektrum erzeugt. Jedoch weist dieser nur eine geringe spektrale Energiedichte sowie ein recht ungünstiges Strahlparameterprodukt auf, wodurch bei der Detektion des Signals eine lange Integrationszeit benötigt wird. Dies führt zu langen Messzeiten und geringeren Signal-zu-Rausch-Verhältnissen.

Die zweite Möglichkeit verwendet als Strahlungsquelle Synchrotronstrahlung im infraroten Bereich (siehe zB. [3]), welche bei der Elektronen-Beschleunigung in einem Synchrotron

anfällt. Der Vorteil dieser Methode ist, dass sowohl Strahlungsintensität als auch spektrale Energiedichte sehr hoch sein können. Dadurch ist die Integrationszeit des Signals und damit auch die Messzeit kürzer. Der entscheidende Nachteil dieser Methode ist, dass ein Synchrotron räumlich gebunden und sehr teuer ist.

Der Einsatz eines Quantenkaskadenlasers im mittleren Infrarot bietet hier die Chance, die kompakte und kostengünstige Bauweise des Globars mit der hohen spektralen Energiedichte und dem guten Strahlparameterprodukt des Synchrotrons zu kombinieren. Ziel der hier vorgestellten Arbeit ist es, Optionen für ein derartiges, Laser-basiertes Mittelinfrarotmikroskop zu untersuchen mit Schwerpunkt auf dem detektorseitig erzielbaren Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Um einen passenden, möglichst schnellen und möglichst sensitiven Detektor für den Aufbau zu finden, werden zwei verschiedene Detektoren auf ihre Schnelligkeit und ihr Signal-zu-Rausch-Verhältnis untersucht. Unter der Annahme, dass im angestrebten Mikroskop ein Mapping-Verfahren angewandt wird, bei dem die Probe im Fokus des Strahls verschoben und dadurch der gewünschte Bereich abgescannt wird, ist es besonders wichtig, die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse des Systems bei geringen Integrationszeiten zu untersuchen um eine Aussage über die minimal erreichbare Messdauer bei ausreichendem Signal-zu-Rausch-Verhältnis machen zu können. Des Weiteren ist es wichtig Langzeitstörungen, wie Systemdrifte, welche während einer Messung auftreten können zu untersuchen und zu identifizieren.

Um zu verifizieren, dass mit einem solchen Mikroskop Aufnahmen von organischen Proben möglich sind, wird die Absorbanz von verschiedenen biologischen Stoffen nämlich das Eiweiß Albumin, das Kohlenhydrat Glucose sowie eine DNA-Lösung betrachtet. Dabei dient die Untersuchung von Albumin und Glucose zur Abschätzung der Reproduzierbarkeit der Probenpräparation und Referenzierung. Die Untersuchung der Absorbanzeigenschaften der DNA soll bei späterer Identifikation von Zellkernen in untersuchten Gewebsschnitten behilflich sein.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Grundlagen der Schwingungsspektroskopie

Absorptionsbanden im infraroten Bereich der elektromagnetischen Strahlung entstehen durch Anregung von Schwingungen in den zu untersuchenden Molekülen. Die Kräfte zwischen einzelnen Atomen können dabei als Eigenzustände des durch einen harmonischen Oszillator genäherten Potentials beschrieben werden. Die Anzahl der möglichen Schwingungen hängt von der Anzahl der Atome und somit von der Anzahl der Freiheitsgrade ab (für lineare Moleküle: $3N - 5$, für nichtlineare Moleküle: $3N - 6$, mit N : Anzahl der Atome). Die Schwingungen am Beispiel des Wasser-Moleküls sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Es treten *symmetrische* und *antisymmetrische Streckschwingungen*, sowie verschiedene *Deformationsschwingungen* auf. Bei komplexeren Molekülen treten aufgrund der großen Anzahl an Freiheitsgrade eine Großzahl verschiedener Normalschwingungen auf. Da an diesen viele Atome des Moleküls beteiligt sind, sind die einzelnen Schwingungsniveaus nicht ohne weiteres zu identifizieren. Da die Anregungsenergien im Bereich der Photonen-Energien im mittleren Infrarot liegen, ermöglicht die Infrarotspektroskopie die Detektion und Differenzierung von Molekülen.

Bei der Betrachtung von Absorbanzspektren biologischer Makromoleküle wie Proteine und

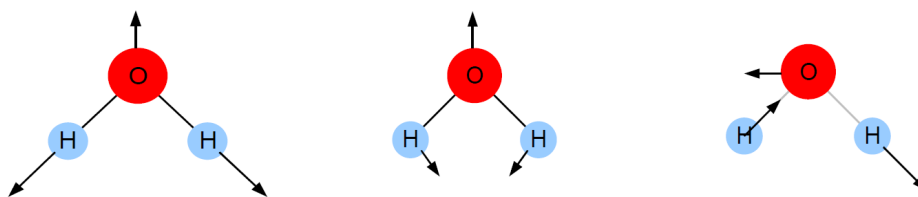


Abbildung 2.1.: Verschiedene Schwingungsmodi des Wassermoleküls (siehe zB. [6]): *Links:* symmetrische Streckschwingung, *Mitte:* Biegeschwingung, *Rechts:* antisymmetrische Streck-schwingung.

DNA, die bekanntermaßen aus bis zu 10^{10} Atomen bestehen können, ist aufgrund der Vielzahl von Schwingungsniveaus eine exakte Zuordnung der einzelnen Peaks gerade in der biomedizinischen Spektroskopie molekularer Schwingungen nur begrenzt möglich [4][5].

2.2. Charakteristische Größen von Infrarotdetektoren

Bei der Detektion von infraroter Strahlung wird das Signal durch detektorinternes Rauschen und thermische Hintergrundstrahlung beeinflusst. Die Varianz der Anzahl der Ladungsträger des Signals des Detektors ist folglich definiert durch:

$$\langle \delta N^2 \rangle = N_{th} + N_{\phi}. \quad (2.1)$$

Bei N_{th} handelt es sich um die Anzahl der thermisch erzeugten Ladungsträger und bei N_{ϕ} um die Anzahl der Ladungsträger, die durch den fluktuierenden Hintergrund entstehen [8]. Das optimale Detektorsignal erhält man, wenn der Hintergrund-Strom (Elektronenstrom, der durch die Hintergrundstrahlung induziert wird) größer ist als alles thermische Rauschen innerhalb des Detektors. In diesem Fall spricht man von einem Detektor mit *background limited infrared photodetection* (BLIP) [7].

Die *rauschäquivalente Leistung* (engl. "Noise Equivalent Power", NEP) charakterisiert das Rauschen und ist abhängig von der Bandbreite δf des Detektors, der Strahlungsintensität I und der Detektorfläche A .

$$NEP = \frac{IA V_N}{\delta f V_S} \quad (2.2)$$

$\frac{V_N}{V_S}$ stellt hierbei den Quotienten aus Rauschspannung V_N und Signalspannung V_S dar und die Einheit des NEP ist W/\sqrt{Hz} .

Die *Detektivität* (engl. *Detectivity*) D^* eines Detektors ist definiert als der Quotient der Wurzel der sensitiven Fläche A und des NEP.

$$D^* = \frac{\sqrt{A}}{NEP} \quad (2.3)$$

Je größer die Detektivität, umso geringer ist die rauschäquivalente Leistung und umso besser ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis. In Abbildung 2.3 sind die Verläufe der Detektivität für verschiedene Detektormaterialien dargestellt.

Zeitkonstante und frequenzielle Responsivität

Die *Zeitkonstante* τ charakterisiert die Sensitivität eines Detektors und ist definiert als die Zeit, die benötigt wird, bis das Detektorsignal $1/e = 37\%$ des einkommenden Signals erreicht hat. Die Responsivität R stellt die Abhängigkeit der Sensitivität eines Detektors von der Modulationsfrequenz, dh. die Frequenz f der Pulse der Strahlungsquelle, des Signals und der Zeitkonstante dar:

$$R(f) = \frac{R_0}{\sqrt{1 + 4\pi f \tau}}. \quad (2.4)$$

Für $R = R_0/\sqrt{2}$ entspricht die Modulationsfrequenz gerade $f = 1/2\pi\tau$ und es kann dadurch die Zeitkonstante τ bestimmt werden [9]. Für Frequenzen oberhalb von $1/2\pi\tau$ fällt die Responsivität signifikant ab und es wird ein Gleichspannungssignal mit Betrag der Mittleren Intensität detektiert. Dies kann sehr früh bei Detektoren mit großen Zeitkonstanten, bspw. bei thermischen Detektoren, beobachtet werden. Die Zeitkonstante kann außerdem auch durch die Abhängigkeit der Messsignalamplitude S_{mess} des Detektors von der Modulationsfrequenz f des Signals bestimmt werden. Es gilt folgende Beziehung:

$$S_{mess} = \frac{S_{max}}{\sqrt{1 + (2\pi\tau f)}} \quad (2.5)$$

(mit S_{max} : Maximale Messsignalamplitude des Detektorsignals [10]).

Die *Grenzfrequenz* (cutoff frequency) ist definiert als die Frequenz f_c bei der das Signal auf $\frac{1}{\sqrt{2}}S_{max}$ gefallen ist. Da $f = 1/2\pi\tau$ gilt für die Zeitkonstante τ :

$$\tau_c = \frac{1}{2\pi f_c}. \quad (2.6)$$

Die Grenzfrequenz f_c kann durch Extrapolation der linearen Bereiche der logarithmisch aufgetragenen Messsignalamplitude in Abhängigkeit der Modulationsfrequenz des Signals der Lichtquelle bestimmt werden [10]. In Abbildung 2.2 ist diese Vorgehensweise dargestellt.

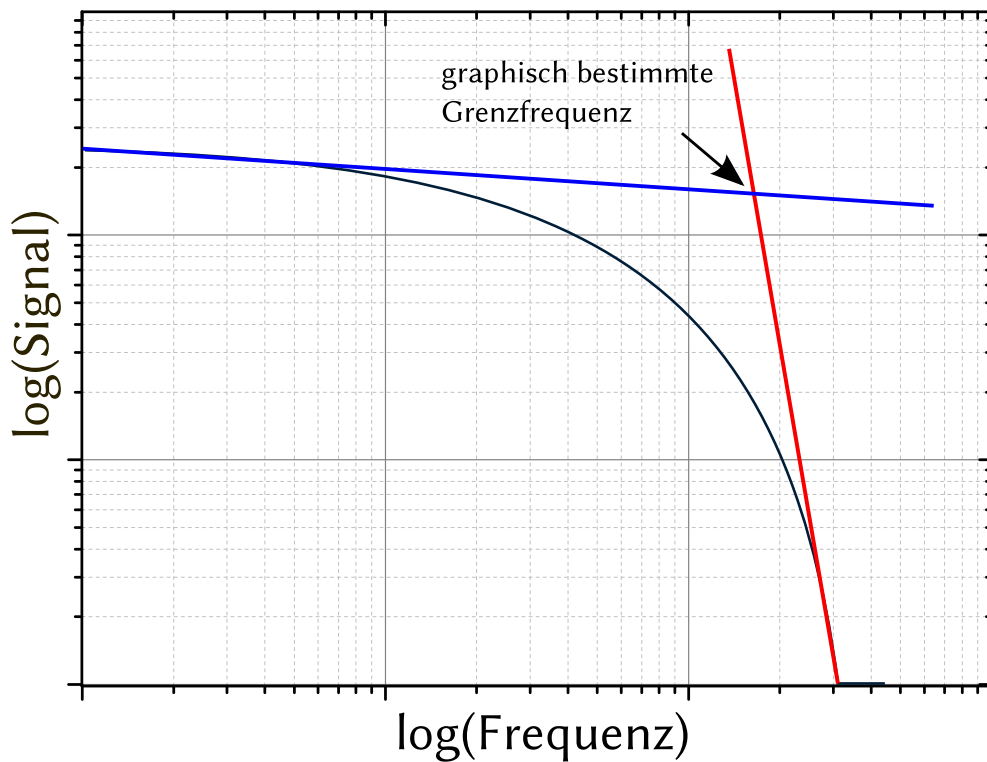


Abbildung 2.2.: Exemplarische Darstellung der Vorgehensweise zur Bestimmung der Grenzfrequenz f_c : die Messsignalamplitude des Detektors wird doppellogarithmisch über die Modulationsfrequenz des Signals aufgetragen und die linearen Bereich extrapoliert (nach Ref. [10]).

2.3. Detektortypen im mittleren Infrarot

Man unterscheidet generell zwischen zwei Arten von Detektoren, den *thermischen* Detektoren und den *photonischen* Detektoren. Unter den thermischen Detektoren versteht man diejenigen, welche ihre Eigenschaften aufgrund einer Erwärmung oder Abkühlung ändern. Sie haben meist eine sehr große Bandbreite und ihre Detektivität ist über den gesamten Wellenlängenbereich nahezu konstant. Zu den thermischen Detektoren gehören unter anderem die Bolometer-, Golay- und pyroelektrische Detektoren. Photonische Detektoren reagieren im Gegensatz zu den thermischen Detektoren direkt auf die einfallende Infrarotstrahlung und ändern durch Absorption der Photonen ihre elektromagnetischen Eigenschaften. Ihre Detektivität ist meist höher als die der thermischen Detektoren, hängt jedoch stark von der Wellenlänge des einfallenden Signals ab und ihre Bandbreiten sind meist geringer als die der thermischen Detektoren. Detektoren photonischer Art sind zum Beispiel photoleitende und photovoltaische Detektoren.

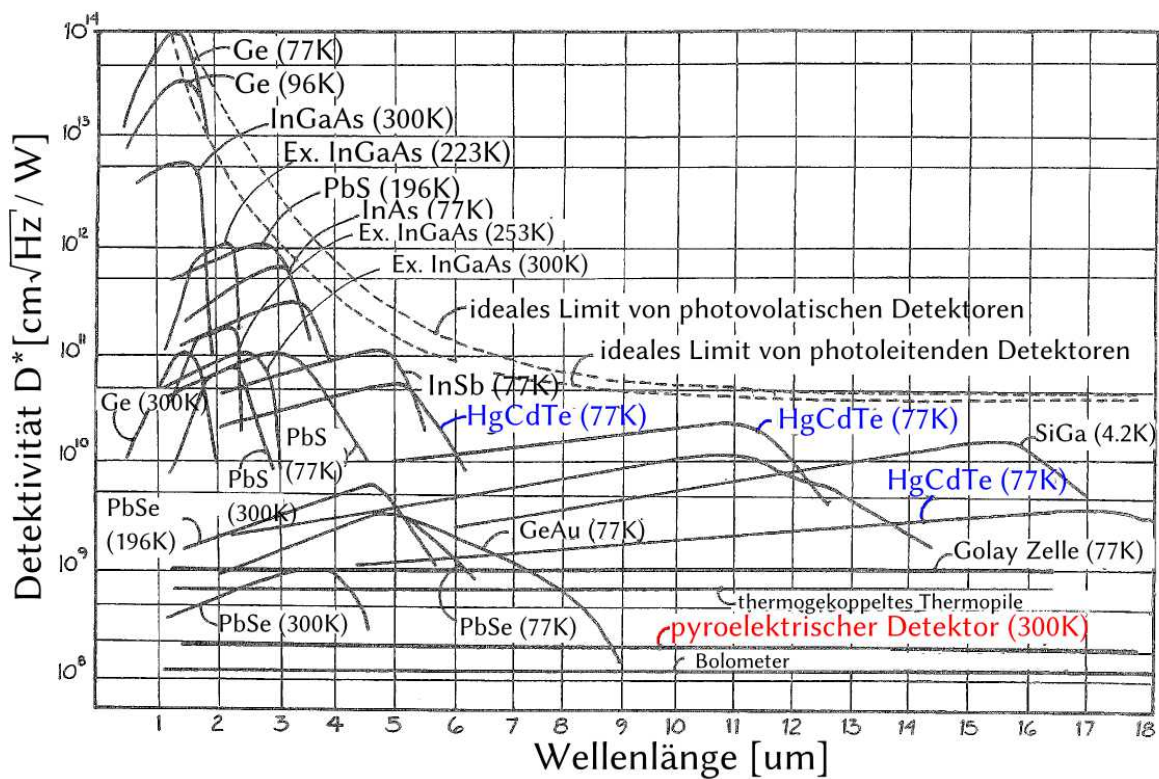


Abbildung 2.3.: Detektivitätskurven von verschiedenen Detektormaterialien (angelehnt an Ref. [11]).

2.3.1. Bolometer

Ein Bolometer ist ein Detektor, der die Eigenschaft von Festkörpern, ihren elektrischen Widerstand \tilde{R} in Abhängigkeit von ihrer Temperatur T zu ändern, ausnutzt. Dies geschieht gemäß dem Gesetz:

$$\tilde{R}(T) = \tilde{R}_0[1 + \gamma(T - T_0)] \quad (2.7)$$

\tilde{R}_0 bezeichnet den Widerstand bei der Temperatur T_0 und γ ist der Temperaturkoeffizient des Widerstands. Für Bolometer werden Materialien mit möglichst hohen Temperaturkoeffizienten gewählt, da dadurch eine Änderung in der Temperatur eine größere Änderung des Widerstands verursacht. Man verwendet in der Regel Metalle, halbleitende Materialien oder sogar supraleitende Materialien, die sich aufgrund ihres großen Temperaturkoeffizienten besonders gut eignen [11]. Da die thermische Zeitkonstante dem Quotient aus Wärmekapazität und thermischer Leitfähigkeit entspricht, ist diese nicht sonderlich gut und liegt in der Regel bei über 1 ms [12].

2.3.2. Pyroelektrische Detektoren

Pyroelektrische Detektoren bestehen aus pyroelektrischen Kristallen und machen sich, wie der Name schon sagt, den *pyroelektrischen Effekt* zu Nutze. Unter diesem versteht man die Eigenschaft der Kristalle, bei Absorption von Strahlung bzw. der daraus resultierenden Temperaturänderung ihre Gitterstruktur so zu verändern, dass die Polarisierung verschoben wird. Dies führt dazu, dass sich gegenüberliegende Kristallflächen kurzzeitig gegeneinander elektrisch aufladen, was temporär als Spannungsänderung detektiert werden kann. Da nur die Änderung der Infrarotleistung zu einem Signal führt, können mit einem pyroelektrischen Detektor ohne weitere Hilfsmittel (Chopper o. Ä.) keine konstanten Signale gemessen werden. Umgekehrt sind pyroelektrische Detektoren aber bis zu Modulationsfrequenzen des betrachteten Signals im kHz-Bereich einsetzbar. Außerdem können sie bei Raumtemperatur ohne Kühlung betrieben werden [13]. Pyroelektrische Kristalle, die zur Detektion verwendet werden sind zum Beispiel $LiTaO_3$, $SrBaNbO_3$, $PbTiO_3$ und $NaNbO_3$. Ihr Spektralbereich ist sehr breit und liegt zwischen 100 nm und 1000 μm [13].

2.3.3. Quecksilber-Cadmium-Tellurid Detektoren

Quecksilber-Cadmium-Tellurid Detektoren (mercury cadmium telluride detectors, MCT) sind photovoltaische oder (meist) photoleitende Detektoren welche die Halbleiterverbindung Quecksilber-Cadmium-Tellurid als detektierendes Material verwenden. Die Mischung des schwach p-leitfähigen Halbleiters Quecksilbertellurid $HgTe$ mit dem Halbleitermaterial $CdTe$ (Bandlücke: 1,5 eV) kann genutzt werden, um Bandlücken zwischen Leitungs- und Valenzband zu erzeugen, die für das mittlere Infrarot gut zugänglich sind. MCTs zeichnen sich durch eine sehr kleine Zeitkonstante aus, die bis in den ns-Bereich reichen kann. MCT Detektoren sind meist thermoelektrisch oder mit flüssigem Stickstoff gekühlt um eine bessere Sensitivität zu erhalten. Im Wellenlängenbereich von $1\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ sind MCT Detektoren bzgl. ihrer Detektivität derzeit herausragend gegenüber anderen Detektoren.

2.3.4. Weitere Detektorarten im mittleren Infrarot

Es gibt weitere Detektorarten für das mittlere Infrarot, beispielsweise Thermopiles oder DTGS-Detektoren. Die umfassende Darstellung würde den Rahmen der Arbeit deutlich sprengen, für nähere Informationen hierzu sei auf die Literatur verwiesen [9][11].

2.4. Quantenkaskadenlaser

Quantenkaskadenlaser (Quantum cascade lasers, QCL) sind erstmals 1993 realisierte [14] Laser im mittleren Infrarot-Bereich aus halbleitenden Materialien. Bei normalen Halbleiterlasern entstehen die emittierten Photonen durch Rekombination von Elektronen aus dem Leitungsband mit Löchern im Valenzband, sogenannte *Interbandübergänge*. Im Gegensatz dazu werden beim QCL die Übergänge durch Rekombinationen in quantisierten Unterbändern im Leitungsband oder im Valenzband von Quantenfilmen erzeugt und verstärkt. Das führt dazu, dass Rekombinationselektronen im Leitungsband verbleiben und nicht wie bei herkömmlichen Lasern im Valenzband enden. Diese Übergänge werden deshalb auch *Intra-bandübergänge* genannt. Die Struktur des Lasermaterials lässt sich in verschiedene Bereiche unterteilen: Injektorregionen und aktive Regionen (Abbildung 2.4). In der aktiven Region findet die Photonenemission statt, es liegen drei diskrete Energieniveaus vor, von denen der Übergang des Elektrons vom obersten Zustand in den nächst unteren Zustand ein Photon emittiert. Aus den beiden unteren Energieniveaus der aktiven Region werden die Elektronen

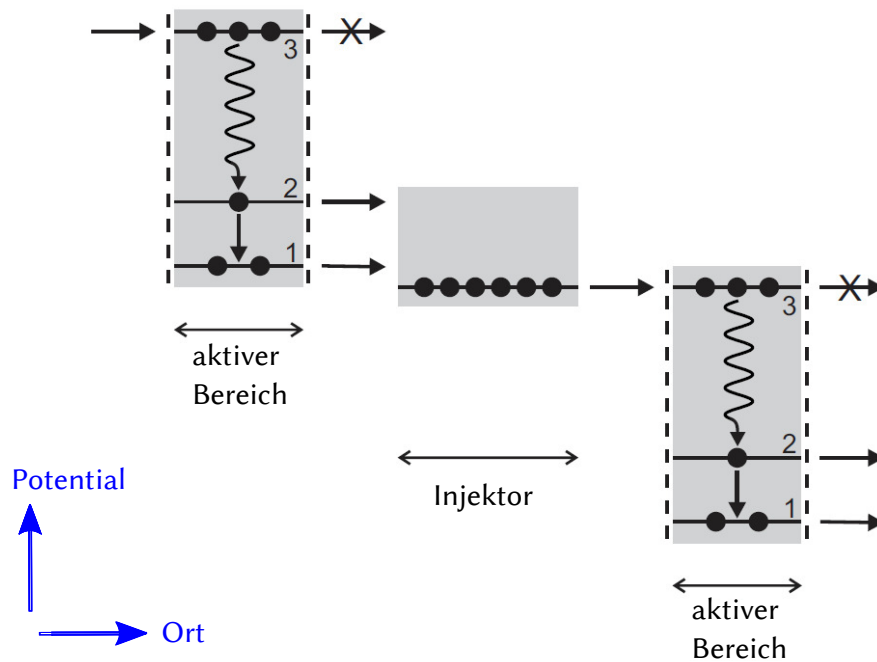


Abbildung 2.4.: Schematische Ansicht der Übergänge in den verschiedenen Bereichen des QCLs (aus Ref. [15]). Beim Anlegen einer charakteristischen Spannung verschieben sich die Potentialtöpfe in die gezeigte Konstellation, es werden Elektronen in das obere Energieniveau des aktiven Bereichs injiziert (3) und fallen dann unter Emission eines Photons auf das Energieniveau darunter (2), aus Energieniveau 2 und 1 können sie dann in die Injektorschicht gelangen und von dort wieder in die obere Schicht des angrenzenden aktiven Bereichs.

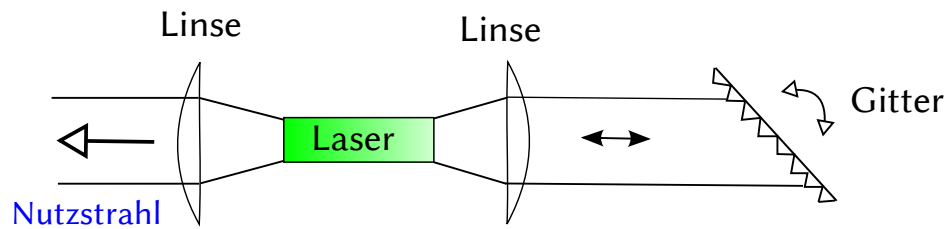


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung des Littrow Aufbaus wie sie vom Datenblatt des verwendeten Lasers suggeriert (siehe Ref. [17]) wird. Der Laserstrahl wird zunächst auf ein Gitter geschickt. Aufgrund der Gitterposition wird die 1. Mode einer bestimmten Wellenlänge zurück in den Laser reflektiert. Die anderen Moden werden nicht verstärkt. Es entsteht ein Resonator, welcher die 1. Mode einer Wellenlänge verstärkt und auf der anderen Seite des Lasers als Nutzstrahl auskoppelt. Durch Variation der Gitterposition kann die Wellenlänge der verstärkten Mode und somit des Nutzstrahls verändert werden. (angelehnt an Ref. [16])

in die Injektorregion injiziert, diese dient sozusagen als Ladungsträgerreservoir und enthält Minibänder die durch Minigaps voneinander getrennt sind. Von der Injektorregion werden die Elektronen weiter in den angeregten Zustand der angrenzenden aktiven Region injiziert, wo sie wiederum unter Abgabe eines Photons in ein energetisch niedrigeres Energieniveau übergehen und so weiter. Das Anlegen einer charakteristischen Spannung führt dazu, dass sich die Potentialtöpfe derart verschieben, dass die unteren Energieniveaus einer aktiven Region auf Höhe der Minibändern der angrenzenden Injektorregion und diese wiederum auf Höhe der oberen Energieniveaus der angrenzenden aktiven Region liegen. Durch die Aneinanderreihung von mehreren aktiven Regionen mit dazwischen liegenden Injektorregionen können viele Energieübergänge erzeugt und eine hohe Leistung erzielt werden. Materialzusammensetzung und Schichtdicken bestimmen hierbei das Emissionsspektrum, das derzeit in einem Bereich von $3\ \mu\text{m}$ bis ins ferne Infrarot, in den sog. Terahertz-Bereich gewählt werden kann. Um einen Einmodenbetrieb zu gewährleisten wird neuerdings auch in diesem Spektralbereich ein Teil des Lichts über ein gegenselektives Element zurückgekoppelt.

Zur Durchstimmung des Wellenlängenbereichs des Laserlichtes ist im Laser eine sogenannte *Littrow-Anordnung* integriert (siehe Abbildung 2.5, suggeriert durch Ref. [17]). Dabei wird der austretende Strahl auf ein Gitter geschickt, welches die 1. Mode wieder zurück in das aktive Medium reflektiert und so eine schmalbandige Longitudinalmode bevorzugt. Der Laser läuft dann im sog. Einmodenbetrieb. Das Gitter kann mit Hilfe eines Piezo Elements gedreht und dadurch die Wellenlänge des rückgekoppelten Laserstrahls verändert werden.

2.5. Lock-In Verstärker

Funktionsweise

Ein Lock-In Verstärker ist ein Signal-Verstärker welcher aus beliebigen Signalformen, Komponenten, die in einem schmalen Frequenzbereich liegen, herausfiltern kann. Er besteht hauptsächlich aus folgenden Bestandteilen:

- Spannungseingang
- Vorverstärker
- Referenzeingang mit Phasenschieber
- Phasenempfindlicher Detektor (PED)
- Tiefpass (Zeitintegrator)

Im Vorverstärker werden zunächst sowohl Signal als auch Rauschen verstärkt, damit auch schwache Signale den vollen Spannungsbereich des Lock-In Verstärkers ausfüllen. Die Verstärkerstufe kann manuell eingestellt werden. Danach passiert das Signal zwei schmalbandige Bandpassfilter, welche die 50 Hz- und 100 Hz-Komponenten der Netzspannung herausfiltern. Im PED wird ein periodisches Referenzsignal, welches extern oder intern erzeugt werden kann, mit dem Messsignal multipliziert. Da das Messsignal im Optimalfall eine große Frequenz-Komponente im Bereich der Frequenz des Referenzsignals hat, trägt bei der Multiplikation der beiden Signale im Mittel nur der Anteil des Messsignals mit derselben Frequenz zu einer resultierenden Gleichspannung bei. Nimmt man ein Sinussignal als Referenzsignal $R(t) = A_r \cdot \sin(\omega_r t + \phi_r)$ an, und habe das Messsignal die Form: $s(t) = A_s \cdot \sin(\omega_s t + \phi_s)$, so ergibt sich für die Multiplikation der beiden Signale:

$$R(t) \cdot s(t) = A_r A_s [\cos(\omega_+ t + (\phi_r + \phi_s)) - \cos(\omega_- t + \phi)] \quad (2.8)$$

mit $\omega_+ = (\omega_r + \omega_s)$, $\omega_- = (\omega_r - \omega_s)$ und $\phi = (\phi_r - \phi_s)$. Hier wird deutlich, dass die Komponente des Signals, deren Frequenz gleich der Referenzfrequenz ist auf Gleichspannung herab gemischt wird, außerdem können den darauffolgenden Tiefpass nur Signale passieren, deren Frequenzen in der Bandbreite des Tiefpasses liegen. Am Ausgang des Lock-In Verstärkers liegt also eine Gleichspannung deren Amplitude proportional zu $\cos(\phi)$, also dem Phasenunterschied zwischen Referenzsignal und Messsignal ist. Die Phase des Referenzsignals

muss deshalb anhand eines Phasenschiebers richtig eingestellt werden, um ein maximales Ausgangssignal zu erhalten.

Doppel Lock-In Verstärker

Ein Doppel Lock-In Verstärker besitzt zwei PEDs und kann sowohl die Modulationsamplitude, als auch die Phasenverschiebung zwischen Referenzsignal und Messsignal erfassen. Dies wird anhand eines Spannungsteilers hinter dem Bandpass am Spannungseingang realisiert. Der Lock-In multipliziert das Referenzsignal mit dem Messsignal und zusätzlich das um $\pi/2$ phasenverschobene Referenzsignal mit dem Messsignal, dadurch ergeben sich an den Ausgängen zwei verschiedene Spannungsamplituden:

$$X = V_s \cdot \cos(\phi) \qquad Y = V_s \cdot \sin(\phi).$$

Außerdem kann daraus die Phasenbeziehung zwischen Referenzsignal und Messsignal durch folgenden Zusammenhang bestimmt werden:

$$\phi = \arctan(Y/X). \qquad (2.9)$$

In Abbildung 2.6 ist ein Schema des verwendeten digitalen Lock-In Verstärkers zu sehen. Dieser kann außer X, Y und ϕ noch eine Phasen-unabhängige Größe R berechnen, in der sich der Mittelwert über sehr viele Amplituden des Messsignals widerspiegelt:

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2}. \qquad (2.10)$$

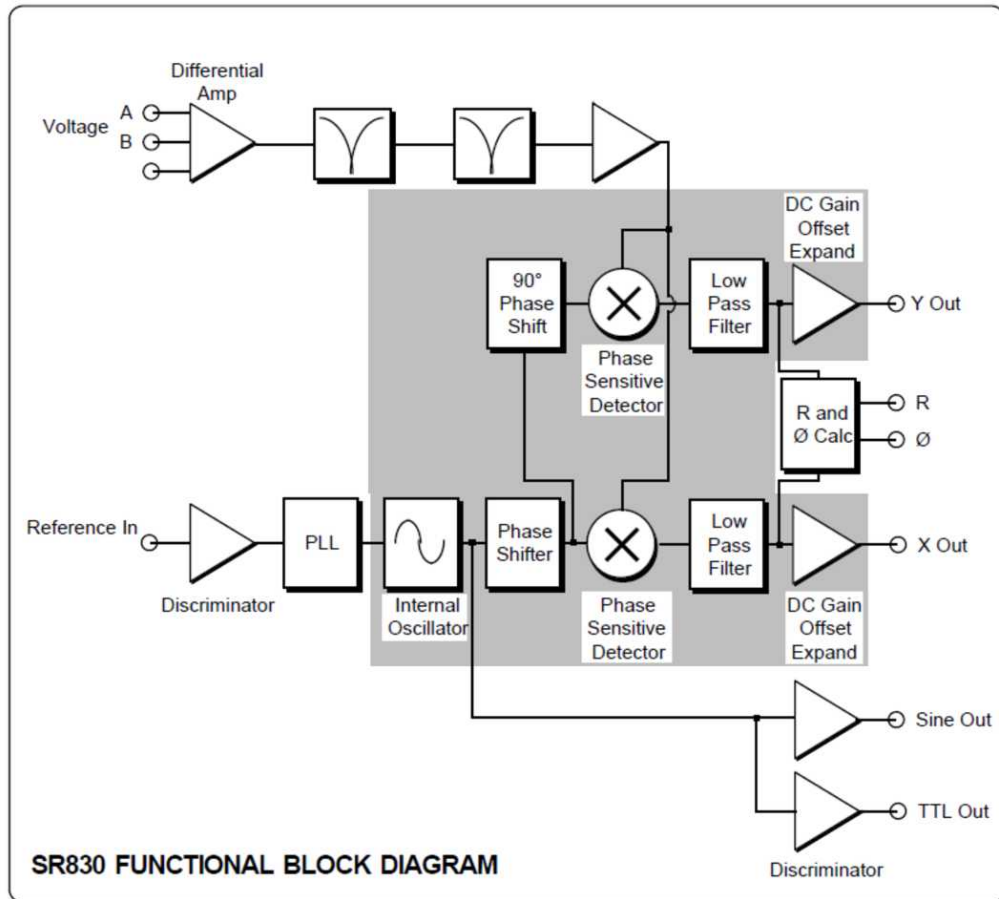


Abbildung 2.6.: Schematischer Aufbau des verwendeten digitalen Lock-In Verstärkers SR830 der Firma *Stanford Research Systems* (aus Ref. [18]).

2.6. Systemrauschen

In einem System bestehend aus einer Strahlungsquelle (QCL), einem Infrarotdetektor und einer Ausleseelektronik treten verschiedene Arten von Rauschen auf.

Im Laser entsteht vor allem *Photonen-Rauschen*, welches sich proportional zur Wurzel der Anzahl der Photonen verhält. Das Intensitätsrauschen eines QCLs weist ein anderes Skalierungsverhalten auf als normale Halbleiterlaser und die absolute Rauschzunahme fällt mit steigender Leistung langsamer ab [23]. Dies hat seine Ursache in Modensprüngen der Ladungsträger innerhalb der aktiven Regionen des Lasers. Des Weiteren kann der Pulsbetrieb des Lasers einen Einfluss auf das Intensitätsrauschen haben (siehe [23]).

Thermisches Rauschen entsteht aufgrund der thermischen Bewegung der Ladungsträgern im Detektor. Durch die mit wachsender Temperatur zunehmende thermische Bewegung, entsteht ein Rauschstrom, welcher zu einem Rauschanteil im Detektorsignal führt. Thermisches Rauschen ist direkt proportional zur Absoluttemperatur T . Um thermisches Rauschen zu verringern arbeitet der verwendete MCT bei einer Temperatur von $T = 77$ K.

Des Weiteren tritt Widerstandsrauschen in der verbauten Elektronik auf, sowie Netzspannungsrauschen.

2.7. Allan Varianz

Die Allan Varianz ist eine statistische Größe, welche ein Maß für die Stabilität von Signalen darstellt. Da die statistische Standardabweichung ein Maß für die Streuung von Messwerten um einen Mittelwert darstellt, kann diese nicht die Abweichung, welche aufgrund einer zeitlichen Drift der Messwerte entsteht, beschreiben. Aufgrund des Lasers, der Temperatur oder sonstigen äußeren Einflüssen ist jedoch eine zeitliche Drift des Detektorsignals denkbar. Die Allan Varianz ist dafür geeignet, eine Aussage über die Genauigkeit von zeitlich driftenden Systemen zu machen und somit um in unserem Fall die verschiedenen Detektoren miteinander vergleichen zu können. Das Rauschen eines Messaufbaus kann dadurch eindeutig bestimmt werden. Die Allan Varianz wird im Gegensatz zur Standardabweichung nicht durch die Abweichungen der einzelnen Messwerte vom Mittelwert bestimmt, sondern ist durch die gegenseitige Abweichung der Mittelwerte benachbarter Zeitintervalle der Dauer

τ definiert:

$$\sigma(\tau) = \frac{1}{2 \cdot (M - 1)} \sum_{i=1}^{M-1} (\bar{u}_{i+1}(\tau) - \bar{u}_i(\tau)). \quad (2.11)$$

Hierbei handelt es sich bei $\bar{u}_i(\tau)$ jeweils um die Mittelwerte der Signale im Intervall $[\tau \cdot i, \tau \cdot (i + 1)]$ welches die Signale innerhalb einer Zeitdauer von τ enthält, und bei M um die Anzahl der Intervalle der Länge τ , die in die Gesamtmessdauer passen. Hat man ein konstantes, mit weißem Rauschen besetztes Signal, welches nicht mit der Zeit driftet, so ist die Allan Varianz aufgetragen über die Zeitintervalle τ ein linear fallendes Signal. Stellt man eine zeitliche Drift des Signals fest, so sinkt die Allan Varianz zunächst linear wie beim zeitlich konstanten Signal, erreicht dann jedoch ein Minimum und steigt danach für größere Zeitabschnitte τ wieder linear an. Periodische Störsignale sind anhand von periodischen Überlagerungen der Allan Varianz bei kleinen Zeiten zu erkennen.

Außerdem ist zu bemerken, dass mit zunehmender Länge der Zeitintervalle τ die Anzahl der Intervalle M , welche in die Gesamtmesszeit passen, abnimmt. Folglich verringert sich die Anzahl der Summanden $(M - 1)$ in Formel 2.7 für lange Integrationsintervalle τ . Da eine statistisch signifikante Menge an Datenpunkten vom Ende der Messreihe nicht mehr in die Berechnung der mittleren Differenz benachbarter Intervalle mit eingeht, kommt es zu Sprüngen in der Allan Standardabweichung.

Die Allan Standardabweichung erhält man, indem man die Wurzel der Allan Varianz zieht.

Störungen und Verlauf der Signale

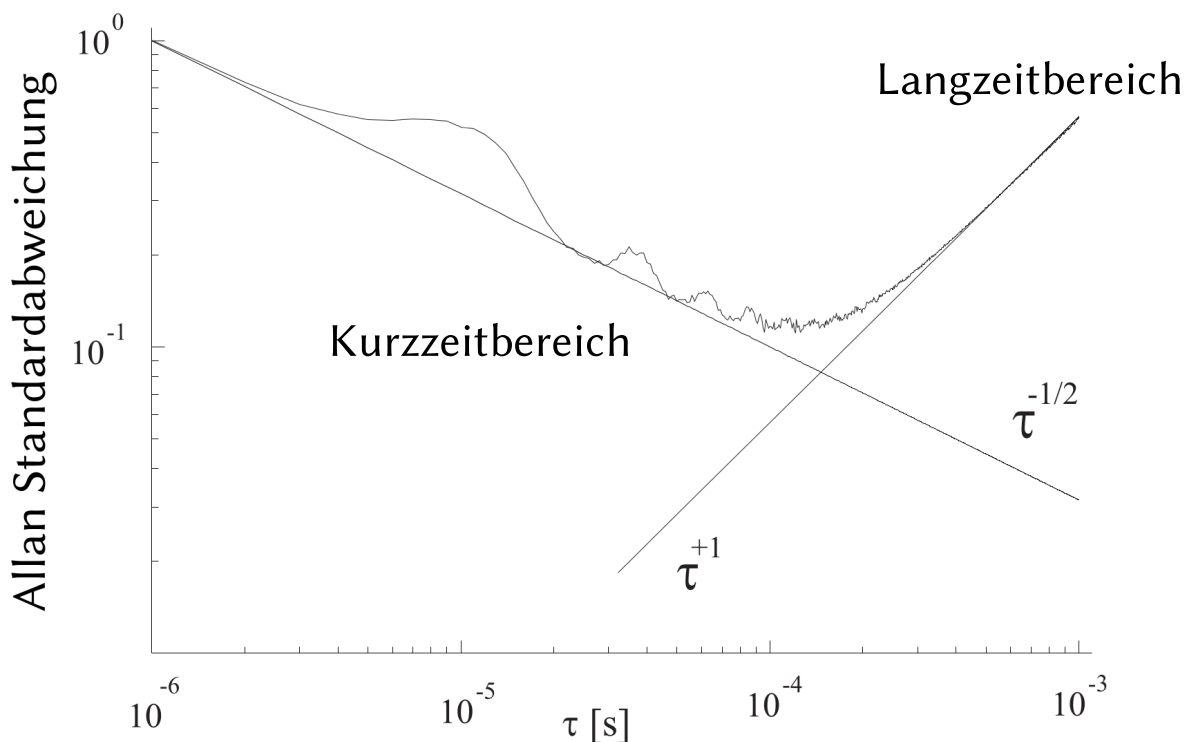


Abbildung 2.7.: Allan Standardabweichungen für ein simuliertes periodisches Signal mit weißem Rauschen und zeitlicher Drift (aus Ref. [19]).

Anhand des Verlaufs der Allan Standardabweichung kann eine Aussage gemacht werden, welche Stör- und Rauschsignale auftreten. Da die Allan Standardabweichung im mathematischen Sinn das Integral über das Rauschspektrum darstellt, wirken sich unterschiedliche Rauschprozesse unterschiedlich auf den Verlauf der Allan Standardabweichung aus. Diese werden beispielsweise in der Diplomarbeit von Helmut Langfischer genauer erläutert [19]. Langfischer moduliert ein periodisches Signal, welches mit weißem Rauschen überlagert ist und eine zeitliche Drift aufweist. Dabei kommt er zu dem Schluss, dass die Allan Standardabweichung bzw. die Allan Varianz sich von kleinen Zeitabschnitten hin zu großen Zeitabschnitten in verschiedene Bereiche unterteilen lässt, welche von unterschiedlichen Rauschfaktoren her stammen: Einen *Kurzzeitbereich*, einen *1/f-Bereich* und einen *Langzeitbereich*. Die verschiedenen Bereiche sind in Abbildung 2.7 dargestellt.

- Der Kurzzeitbereich zeichnet sich durch die $\tau^{-1/2}$ -Abhängigkeit der Allan Standardabweichung aus. Der Bereich stammt von weißem Rauschen und nimmt mit steigendem

Zeitintervall τ ab, da sich das weiße Rauschen allmählich herausmittelt.

- Im $1/f$ -Bereich tritt in der Allan Standardabweichung ein horizontaler Bereich auf (proportional zu τ^0), dieser stammt von $1/f$ -Rauschen und ist in Abbildung 2.7 nicht zu sehen, da im simulierten Signal keine $1/f$ -Störung beigemischt ist.
- Der Langzeitbereich ist der Bereich der Allan Standardabweichung für größere Zeitintervalle τ . Er stammt von einer linearen Drift des Signals und ist proportional zu τ^1 .
- Die Schwingung, die im Kurzzeitbereich auftritt, stammt von einem periodischen Störsignal, das dem Rauschen beigemischt wurde [19].

Im Fall der Messungen zur Quantifizierung der verschiedenen Detektoren können verschiedene Quellen für Rauschen und Signaldriffe auftreten, welche zu einer Verfälschung des Messsignals führen [20][21].

3. Quantitative Analyse der Detektoreigenschaften eines MCT und eines pyroelektrischen Detektors

Vergleicht man verschiedene Detektoren im Infrarot-Bereich auf der Suche nach einem möglichst schnellen und sensitiven Detektor, so heben sich die MCT Detektoren in ihrer Detektivität und Schnelligkeit von den anderen Detektoren im infraroten Bereich ab (vgl. 2.3). Im Gegensatz zu diesen, haben pyroelektrische Detektoren den Vorteil, dass sie nicht Stickstoffgekühlt werden müssen und sehr unempfindlich gegenüber langsamen Temperaturdrifts sind. Außerdem sind die Anschaffungskosten für pyroelektrische Detektoren geringer gegenüber die der MCT Detektoren. Um genauere Informationen über die Eigenschaften und Vor- und Nachteile der beiden Detektorarten im Zusammenhang mit intensiven Laserlichtquellen und der Mikroskopie zu erhalten, werden diese im folgenden Abschnitt unter den selben Bedingungen charakterisiert und direkt miteinander verglichen. Um dem späteren Einsatz in einem Mikroskop nahe zu kommen, wird für die Charakterisierung derselbe Quantenkaskadenlaser (2.4) und ein ähnlicher optischer Aufbau wie der angestrebte verwendet. Zur Charakterisierung der beiden Detektoren wird deren Zeitkonstante und Signal-zu-Rausch-Verhältnis bestimmt und verglichen. Als Signalquelle wird in allen Fällen ein durchstimmbarer Quantenkaskadenlaser der Firma *Daylight Solutions* (Über Tuner 8) mit einem spektralen Bereich von 1135 cm^{-1} bis 1430 cm^{-1} verwendet.

3.1. Untersuchung des MCT Detektors

Der untersuchte MCT von der Firma *InfraRed Associates. Inc.* (MCT D315) wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, hat laut Hersteller eine Detektivität größer als $5 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}/\text{W}}$ und ist im spektralen Bereich von 420 cm^{-1} - $12\,000 \text{ cm}^{-1}$ sensitiv [22]. Abbildung 3.1 zeigt ein Bild des verwendeten MCT Detektors. Im wesentlichen ist allerdings nur der Dewar zur Stickstoff-Kühlung zu sehen, an dessen Vorderseite ein Thalliumbromidiodid Filter (KRS-5) angebracht ist, welcher die Bandbreite der einfallenden Strahlung einschränkt.

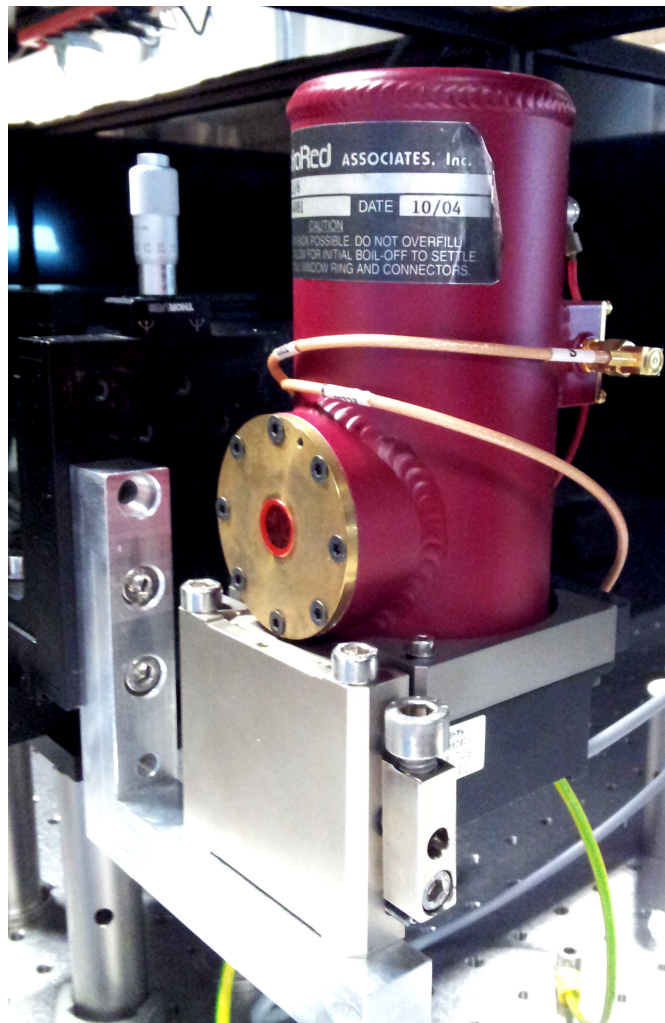


Abbildung 3.1.: Bild des im Experiment verwendeten MCT Detektors (Modell MCT D315 der Firma *InfraRed Associates. Inc.*).

3.1.1. Bestimmung der Zeitkonstante des MCT Detektors

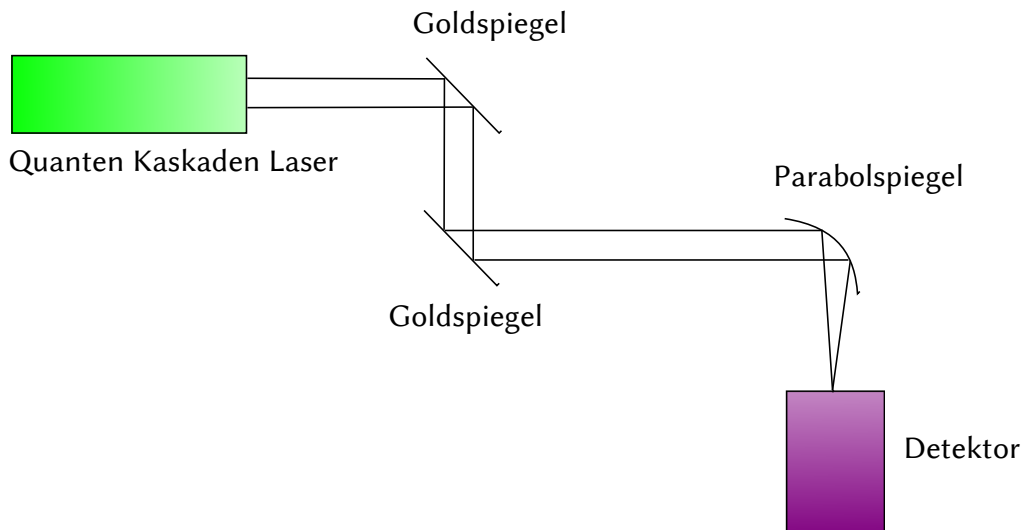


Abbildung 3.2.: Optischer Aufbau für die Messungen mit dem MCT Detektor und dem pyroelektrischen Detektor. Der Strahl wird hinter dem Laser mit zwei Spiegeln auf die richtige Höhe gebracht und wird dann mit einem Parabolspiegel fokussiert. In der Brennebene des Parabolspiegels wird der jeweilige Detektor angebracht.

Der Messaufbau zur Bestimmung der Zeitkonstante des MCT Detektors ist in Abbildung 3.2 dargestellt und wird folgendermaßen konstruiert: der Laserstrahl wird mit Hilfe zweier Goldspiegel justiert und auf einen Parabolspiegel mit 50 mm Brennweite gelenkt, in dessen Brennpunkt sich der Detektor befindet. Dieser steht absichtlich leicht schief um mögliche, direkte Rückreflexe in den Laser zu vermeiden. Um die Modulationsbandbreite des Detektors zu bestimmen, könnte jetzt die Intensität der Lichtquelle sinusförmig moduliert und die Amplitude und Phase der Detektorantwort beobachtet werden. Um dem späteren Mikroskopaufbau näher zu kommen und da der Laser nur gepulst betrieben werden kann, wurden stattdessen Rechteckpulse moduliert.

Um eine zeitliche Veränderung des Detektorsignals beobachten zu können wird der Laser ($\tilde{\nu} = 1235 \text{ cm}^{-1}$, $I = 1250 \text{ mA}$, Pulsdauer: 550 ns) im externen Pulsmodus mit Hilfe eines Pulsgenerators (DG645, *Stanford Research Systems*) getriggert. Dieser erzeugt kurze (550 ns) Triggerpulse mit der gewünschten Frequenz, deren ansteigende Flanke als Trigger in den Laser gegeben werden. Das zeitliche Verhalten des Laser- und MCT Detektor-Systems ist in den Abbildungen 3.3 bis 3.5 dargestellt. Diese sind mit dem Oszilloskop (TDS 2024B, *Tektronix*, DC-Kopplung) aufgenommen und das Lasertriggersignal und das Detektorsignal werden bei verschiedenen Lasertrigger-Frequenzen betrachtet.

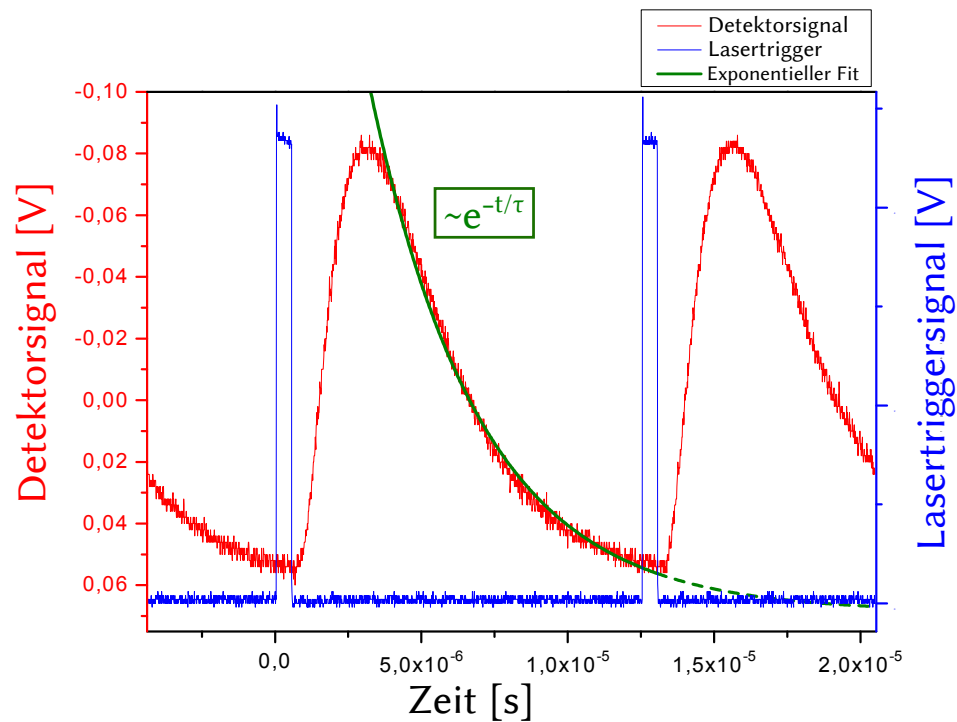


Abbildung 3.3.: Oszilloskop Aufnahme des Signal des MCT Detektors (rot) für eine Pulsfrequenz von 80 kHz mit angefitzter Exponentialfunktion. Das Rechtecksignal (blau) ist jeweils das Triggersignal des Lasers.

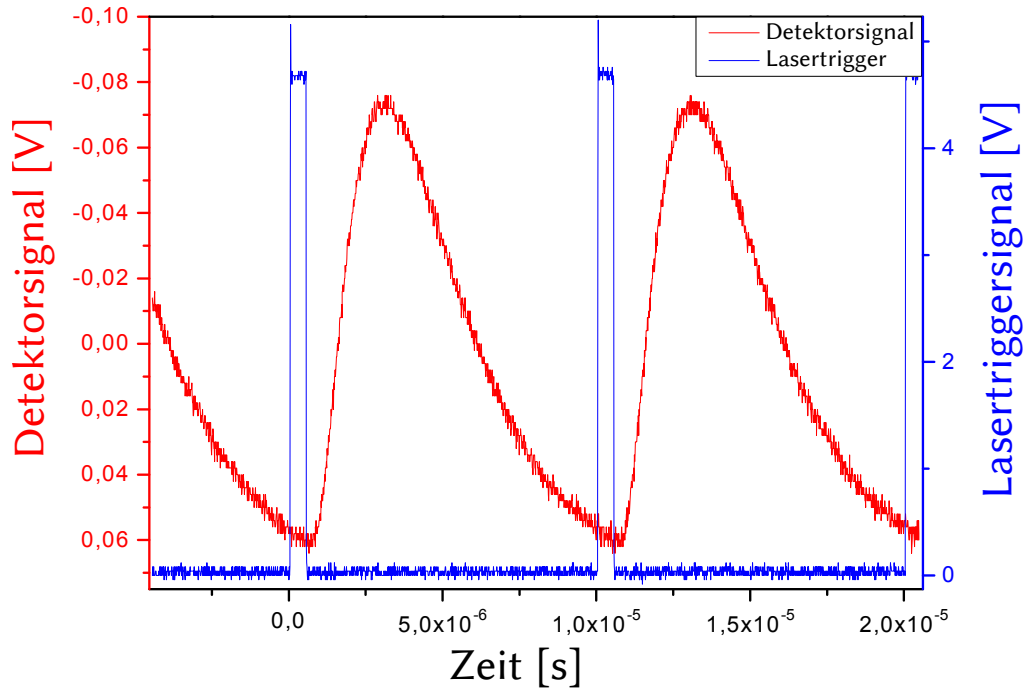


Abbildung 3.4.: Oszilloskop Aufnahme des Signal des MCT Detektors (rot) für eine Pulsfrequenz von 100 kHz. Das Rechtecksignal (blau) ist jeweils das Triggersignal des Lasers.

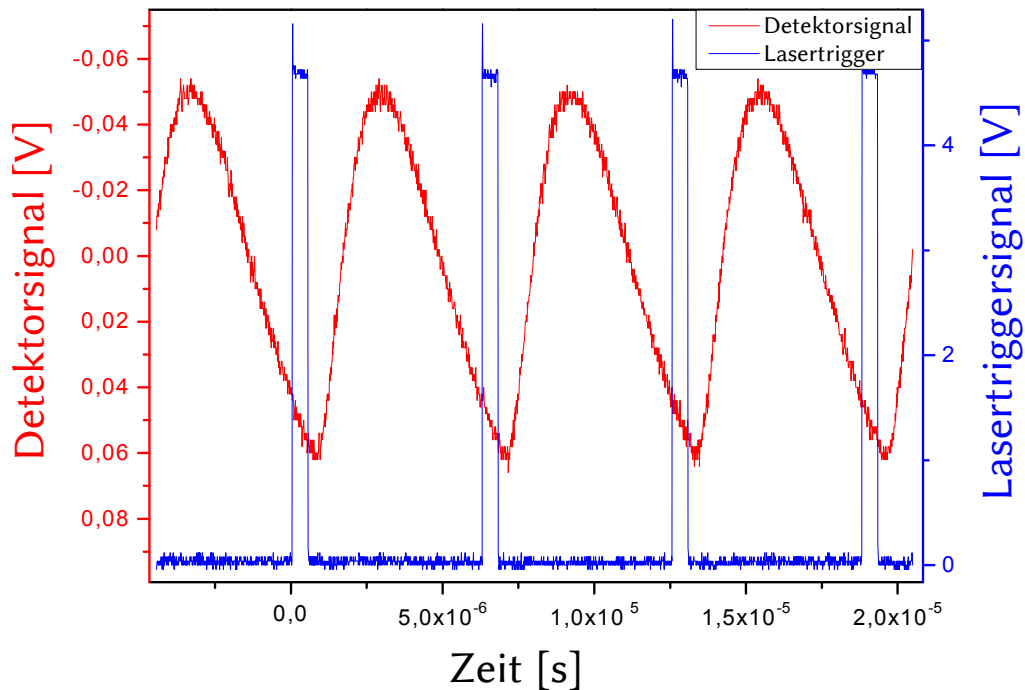


Abbildung 3.5.: Oszilloskop Aufnahme des Signal des MCT Detektors (rot) für eine Pulsfrequenz von 160 kHz. Das Rechtecksignal (blau) ist jeweils das Triggersignal des Lasers.

3. Quantitative Analyse der Detektoreigenschaften eines MCT und eines pyroelektrischen Detektors

Man kann in den Diagrammen sehr gut erkennen, wie sich das Detektorsignal mit zunehmender Frequenz verändert. Der Abfall des Signals verläuft exponentiell (vgl. Abb. 3.3).

Um die Zeitkonstante des MCT Detektors zu bestimmen wird die Signalamplitude bei verschiedenen Modulationsfrequenzen (Pulslänge: $0,2\ \mu\text{s}$) gemessen und diese logarithmisch aufgetragen (Abbildung 3.6).

Die eingezeichneten Amplituden sind die mit dem Oszilloskop über eine Messdauer von 60 Sekunden gemittelten ausgelesenen Werte. Die Herleitung der Zeitkonstante aus der im Diagramm bestimmten Grenzfrequenz wird in Kapitel 2.2 behandelt. Extrapoliert man die linearen Bereiche durch Anpassungsgeraden, so lässt sich aus der Modulationsfrequenz des Schnittpunktes die Zeitkonstante τ bestimmen.

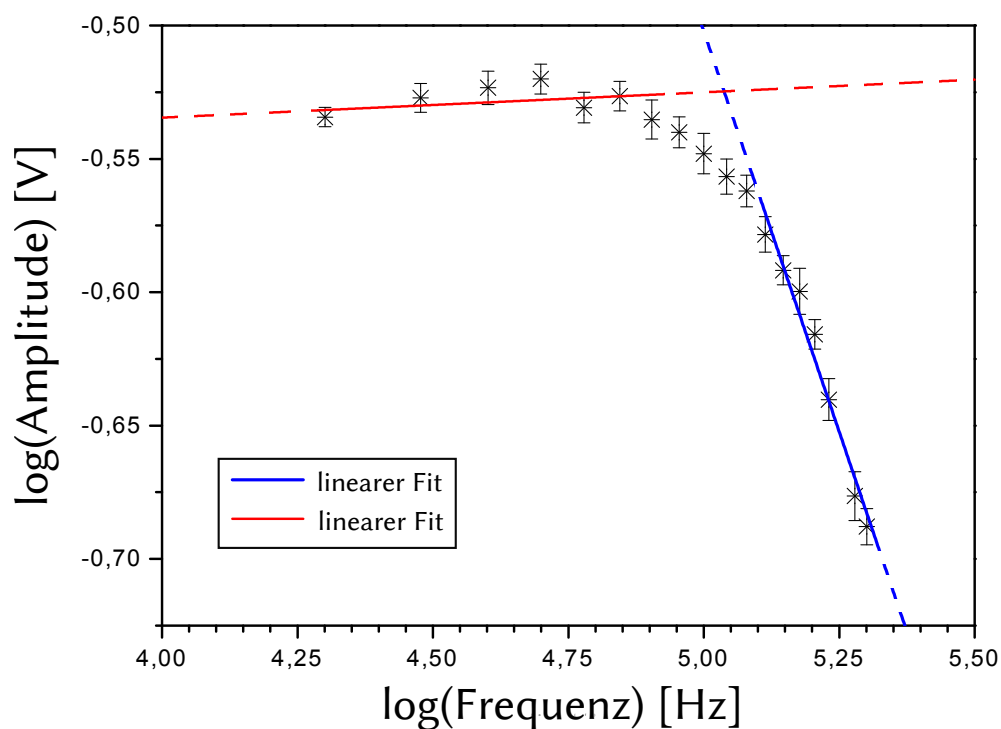


Abbildung 3.6.: Diagramm zur Bestimmung der Zeitkonstante des MCT Detektors. Die Fehler in der Frequenz wurden vernachlässigt. Die Messsignalamplitude ist doppellogarithmisch über der Modulationsfrequenz des Lasers aufgetragen und durch lineare Ausgleichsgeraden extrapoliert.

Unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit der Geradensteigungen liegt der Schnittpunkt bei einer Grenzfrequenz¹ von:

$$f_c = (150,22 \pm 44,22) \text{ kHz} . \quad (3.1)$$

Die daraus ermittelte Zeitkonstante ist:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_c} = (1,06 \pm 0,31) \mu\text{s} . \quad (3.2)$$

Dieser Wert kann aufgrund der großen Messungenauigkeit und der daraus resultierenden Ungenauigkeit der Fits nur als Abschätzung betrachtet werden. Er liegt unter dem zunächst erwarteten Bereich zwischen 5 und 10 μs , jedoch im selben Größenordnungsbereich. Eine Herstellerangabe über die Zeitkonstante des MCT Detektors ist nicht bekannt und somit liegt kein Vergleichswert vor. Einen genaueren Wert könnte man, wie gesagt, durch die Verwendung eines cw-Lasers und Modulation eines sinusförmigen Signals erhalten.

¹Aus den Extrema der Steigungen durch ihre Fehler wird ein Frequenzbereich von 106,0 kHz bis 150,2 kHz bestimmt, in dem die Grenzfrequenz liegen kann. Zur Berechnung der Zeitkonstante wird der Mittelwert des Bereichs verwendet.

3.1.2. Allan Standardabweichung des MCT Detektors für verschiedene Laserströme

Um das Signal des MCT-Detektors hinsichtlich Rauschen und zeitlichem Driften zu untersuchen, wird im Folgenden die Allan Standardabweichung des Signals ermittelt. Diese kann später verwendet werden um den MCT Detektor mit dem pyroelektrischen Detektor zu vergleichen und dadurch einen optimalen Detektor für den Aufbau eines Mikroskops zu finden.

Für den MCT Detektor wird die Allan Standardabweichung für zwei verschieden lange Integrationszeiten bestimmt. So sollen sowohl für lange Integrationszeiten, welche vergleichbar mit den Integrationszeiten des pyroelektrischen Detektors sind, wie auch für kurze Integrationszeiten eine Aussage über Rauschen und zeitliche Signal-Drift des Systems gemacht werden. Dies wird anhand zweier verschiedener Auslesefrequenzen von 10 Hz und 500 Hz umgesetzt.

10 Hz-Messung

Zur Bestimmung der Allan Standardabweichung des MCT Detektors, wie in Kapitel 2.7 beschrieben, wird über einen Zeitraum von mehreren Minuten, alle 100 ms die Amplitude R der Spannung des Detektors am Lock-In Verstärker ausgelesen. Da die Datenübertragung zwischen diesem und einem PC über eine serielle Schnittstelle erfolgt und diese nur eine relativ geringe Datenrate zulässt, kann höchstens mit einer Auslesefrequenz von 10 Hz ausgelesen werden. Die Integrationszeit des Signals im Lock-In Verstärker kann über das Einstellen der Zeitkonstante und der Filterstufe des eingebauten Bandpassfilters gewählt werden. Um die gesamte Zeit, die durch die "langsame" Datenübertragung garantiert ist auszunutzen, wird eine Integrationszeit von 100 ms eingestellt, diese erhält man durch das Wählen einer Zeitkonstante von 10 ms und 4 Tiefpass-Filterstufen am Lock-In Verstärker [18].

Für eine optimale Filterung des Detektor-Signals durch den Lock-In Verstärker muss die Frequenz des Messsignals mit der Pulsfrequenz des Lasers übereinstimmen. Diese wird 100 kHz gewählt, da diese Einstellung eine ausreichend hohe mittlere Laserleistung erzielt und der verwendete Lock-In Verstärker nur Referenzfrequenzen bis 102 kHz zulässt. Der elektrische Aufbau wird folgendermaßen gewählt: Das im Lock-In Verstärker intern erzeugte Referenzsignal wird als externes Triggersignal für den Pulsgenerator (DG645 der Firma *Stanford Research Systems*) verwendet. Dieser erzeugt im Abstand von 500 ns von der steigenden Flanke

des externen Triggersignals einen 550 ns langen Puls, welcher als Trigger für den Laser wirkt. Der Laser wird im externen Pulsmodus betrieben und erzeugt so ein Signal, das die Form des kurzen Pulses des Pulsgenerators hat². Durch diese Methode ist die Phasenbeziehung von Detektorsignal und Referenzsignal konstant und es kann somit eine passende Filterung des Detektorsignals durch den Lock-In Verstärker erfolgen.

Die Messdauer einer Messreihe entspricht jeweils 15 min und der optische Messaufbau ist derselbe wie bei der Messung zur Bestimmung der Zeitkonstante des MCT Detektors (3.1.1). Es werden neun verschiedene Messungen durchgeführt, bei denen der Strom des Lasers zwischen 850 mA und 1250 mA in Schritten von 50 mA variiert wird. Die daraus berechneten Allan Standardabweichungen in Abhängigkeit des zugehörigen Zeitintervalls τ sind in Abbildung 3.7 gezeigt.

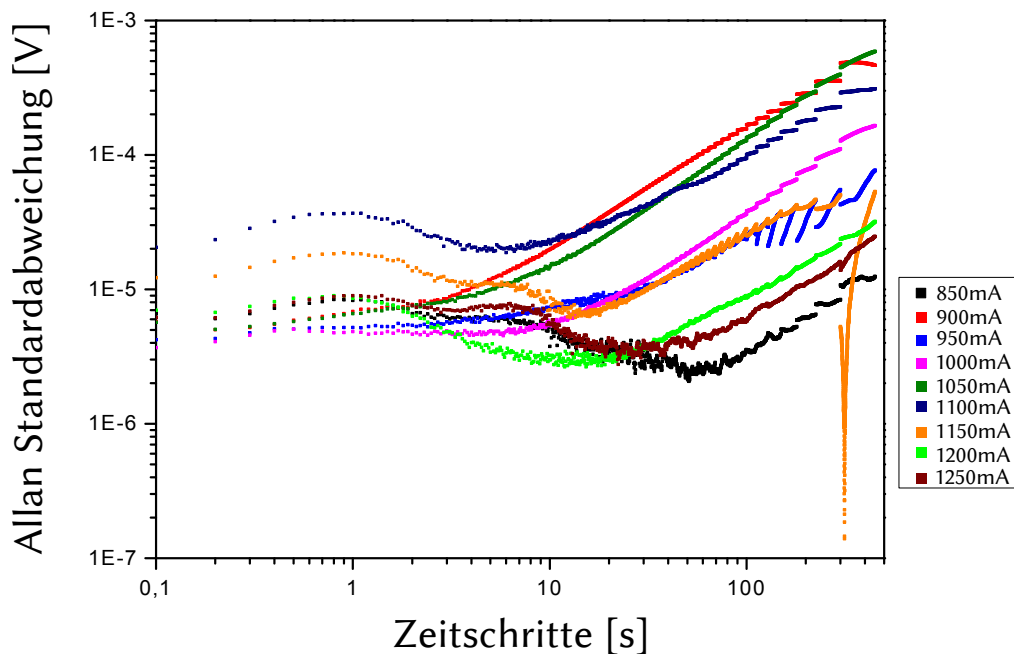


Abbildung 3.7.: Allan-Standardabweichungen des MCT Detektors in Abhängigkeit der Zeitschritte τ . Die Messungen wurden jeweils 15 min lang mit einer Abtastrate von 10 Hz durchgeführt. Dargestellt sind die Kurven für verschiedene Laserströme (von 850 mA bis 1250 mA).

Es lässt sich erkennen, dass das Minimum der Allan Standardabweichung im Bereich zwischen 8 s und 40 s liegt, wobei die Rolle der relativ langsamen Auslesegeschwindigkeit von 0,1 s zu klären ist. Da der MCT Detektor mit einer Zeitkonstante im μ s-Bereich, relativ zu

²Die optimale Signallänge der Triggerpulse wurde ermittelt, indem im externen Pulsmodus und im externen Triggermodus die Pulslänge auf maximales Detektorsignal angepasst wurde. Dies war bei einer Pulslänge 550 ns und dem externen Pulsmodus der Fall. Es wird dadurch ein *duty cycle* von etwa 2,6 % erreicht.

3. *Quantitative Analyse der Detektoreigenschaften eines MCT und eines pyroelektrischen Detektors*

anderen Detektoren im infraroten Bereich, zu den schnelleren Detektoren gehört, ist zu erwarten, dass bei schnellerem Auslesen des Signals und dadurch auch kürzer gewählter Integrationszeit das Minimum der Allan Standardabweichung bei kürzeren Zeitintervallen liegt. Um diese Frage zu klären, wird im Kapitel *500Hz-Messung* nochmals die Allan Standardabweichung für geringere Integrationszeiten (< 1 s) mit Hilfe des Auslesens des internen Speichers des Lock-In Verstärkers ermittelt.

500 Hz-Messung

Der Lock-In Verstärker besitzt einen internen Speicher, welcher in einem anderen als dem oben aufgeführten Modus etwa 35 s lang alle 2 ms einen Wert speichern kann. Nachdem der Speicher voll ist, können diese Werte über eine serielle Schnittstelle ausgelesen werden. Anhand dieser Technik werden die neun Messungen nochmals wiederholt um den Verlauf der Allan Standardabweichung für kürzere Integrationszeiten (< 1 s) zu untersuchen. Da bei einer Aufnahme­frequenz der Messpunkte von 500 Hz alle 0,002 s ein Messwert gespeichert wird (insgesamt ca. 16000 Messwerte), muss die Integrationszeit des Lock-In Verstärkers entsprechend verringert werden. Diese müsste im Optimalfall auf 2 ms eingestellt werden, da diese Einstellung bei dem verwendeten Lock-In Verstärker nicht möglich ist, wird eine Integrationszeit von 3 ms eingestellt (Zeitkonstante 300 μ s, 4 Tiefpass-Filterstufen). Aufgrund der länger gewählten Integrationszeit überlappen die Datenpunkte der Integrale jeweils um die Hälfte. Die Triggerung des Lasersignals, die gewählten Laserströme und der Aufbau des Strahlengangs sind die selben wie bei der Messung in *10Hz-Messung*.

In Abbildung 3.8 sind die ermittelten Allan Standardabweichungen der verschiedenen Laserströme dargestellt. Wie erwartet liegt das Minimum der Allan Standardabweichung bei geringeren Integrationszeiten im Bereich zwischen 0,1 s und 0,3 s. Im Bereich von 0,02 s bis 0,2 s kann man ein, für höhere Ströme größer ausgeprägtes, periodisches Signal erkennen. Dies wird im Kapitel *Wahl der Integrationszeiten des Lock-In Verstärkers* genauer untersucht.

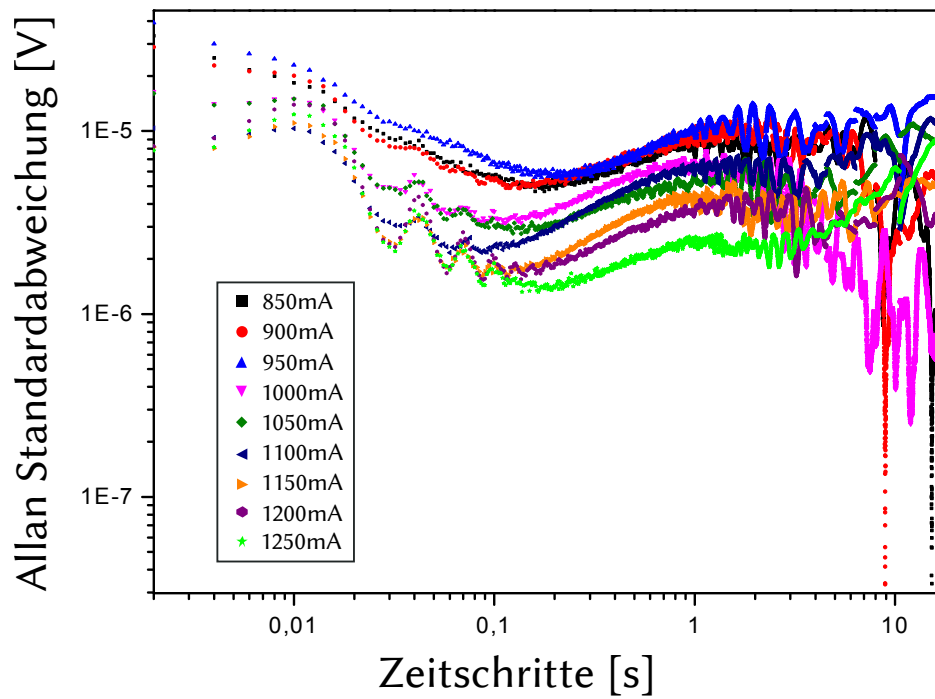


Abbildung 3.8.: Allan-Standardabweichungen des MCT Detektors in Abhängigkeit der Zeitschritte τ . Die Messungen wurden jeweils 30 s lang mit einer Abtastrate von 500 Hz durchgeführt. Dargestellt sind die Kurven für verschiedene Laserströme (von 850 mA bis 1250 mA).

Vergleich der 10Hz-Messung mit der 500Hz-Messung

Dividiert man die mittlere Amplitude der jeweiligen Messungen durch die Allan Standardabweichung erhält man das "Signal-zu-Rausch-Verhältnis" in Abhängigkeit der Integrationszeit τ . Die Maxima der Kurven liegen an der selben Position wie die Minima der Kurven der Allan Standardabweichungen. Jedoch sind die Amplituden nun keine absoluten Spannungswerte mehr, sondern vergleichbar und Signalamplituden-unabhängig.

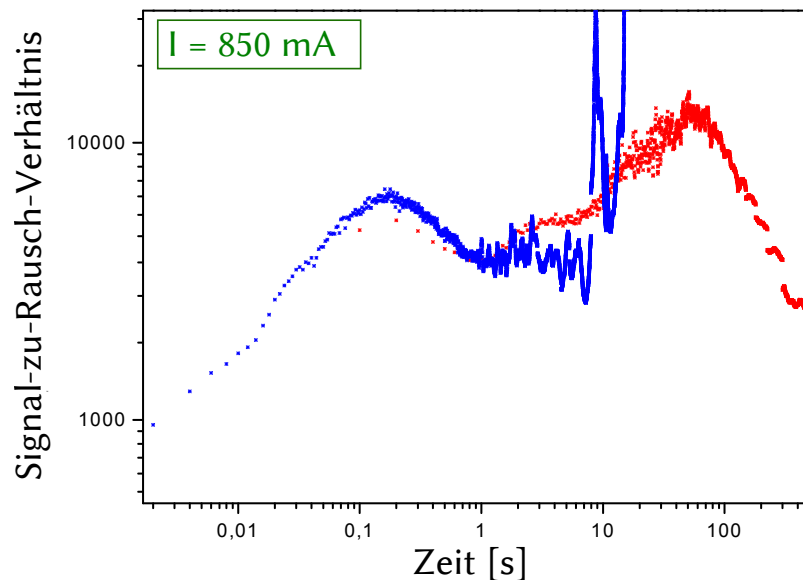


Abbildung 3.9.: Signal-zu-Rausch-Verhältnis des MCT Detektors bei einem Laserstrom von 850 mA. Die rote Linie stellt das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der 10 Hz-Messung und die blaue Linie das der 500 Hz-Messung dar. (Zu dem Bereich der 500 Hz-Messung für Zeiten ≤ 10 s siehe Kapitel 3.3).

Anhand der Tatsache, dass für die 10 Hz-Messung und die 500 Hz-Messung der selbe Messaufbau verwendet wird und außer der Einstellung der Integrationszeit nichts verändert wird, erwartet man, dass für die beiden Auslesegeschwindigkeiten der Verlauf des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses für die jeweiligen Ströme ineinander übergehen muss. Dies ist aber scheinbar nicht immer der Fall. In Abbildung 3.9 und 3.10 sind die Signal-zu-Rauschverhältnisse der beiden Messungen für die Laserströme 850 mA und 1250 mA dargestellt. Der Kurvenverlauf der beiden Auslesegeschwindigkeiten geht bei einem Laserstrom von 850 mA im Bereich der Integrationszeit von 0,1 s bis 3 s ineinander über, wohingegen der Verlauf der beiden Kurven bei einem Laserstrom von 1250 mA keinen "überlappenden" Bereich aufweist. Die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse der beiden Messungen für weitere Laserströme sind im Anhang zu sehen (Abbildung B.1 bis B.7). Für größer werdende Laserströme werden die "überlappen-

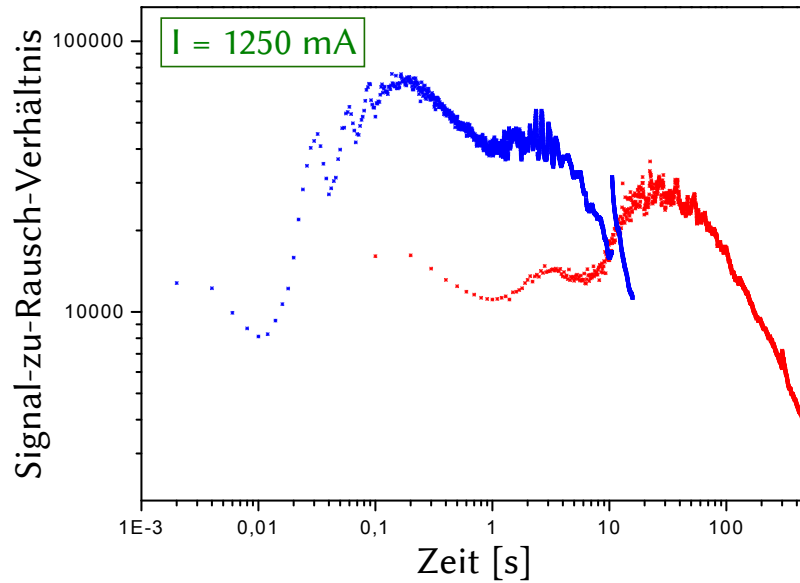


Abbildung 3.10.: Signal-zu-Rausch-Verhältnis des MCT Detektors bei einem Laserstrom von 1250 mA. Die rote Linie stellt das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der 10 Hz-Messung und die blaue Linie das der 500 Hz-Messung dar. (Zu dem Bereich der 500 Hz-Messung für Zeiten ≤ 10 s siehe Kapitel 3.3).

den" Bereiche immer kleiner und ab einem Laserstrom von 1000 mA gehen die beiden Kurven nicht mehr ineinander über sondern enden mit einem Offset von 1×10^4 bis 3×10^4 parallel zueinander. Der Überlapp der Allan Standardabweichungen der beiden Messungen wird im Kapitel *Reproduzierbarkeit der Allan Standardabweichung und des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses des MCT Detektors* genauer untersucht.

3. *Quantitative Analyse der Detektoreigenschaften eines MCT und eines pyroelektrischen Detektors*

Laserstrom [mA]	S/N (max.) [1×10^4] <i>schnelle Messung</i>	τ [s] <i>schnelle Messung</i>	S/N (max.) [1×10^4] <i>langsame Messung</i>	τ [s] <i>langsame Messung</i>
850	$0,64 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,03$	$1,26 \pm 0,05$	56 ± 4
900	$1,12 \pm 0,05$	$0,13 \pm 0,04$	$1,10 \pm 0,05$	$0,2 \pm 0,1$
950	$1,14 \pm 0,04$	$0,9 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$
1000	$2,3 \pm 0,1$	$0,11 \pm 0,03$	$2,1 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,1$
1050	$2,9 \pm 0,2$	$0,14 \pm 0,02$	$1,7 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$
1100	$4,0 \pm 0,2$	$0,10 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,05$	$5,3 \pm 1,0$
1150	$5,5 \pm 0,3$	$0,12 \pm 0,01$	$1,45 \pm 0,05$	14 ± 1
1200	$5,7 \pm 0,4$	$0,14 \pm 0,02$	$3,3 \pm 0,2$	13 ± 5
1250	$7,3 \pm 0,3$	$0,17 \pm 0,02$	$2,7 \pm 0,2$	27 ± 4

Tabelle 3.1.: Signal-zu-Rausch-Verhältnis des MCT Detektors der langsamen (10 Hz) Messung und der schnellen (500 Hz) Messung im Maximum und Integrationszeit des Maximums für verschiedene Laserströme. Die Fehler wurden graphisch abgeschätzt.

In Tabelle 3.1 sind die Positionen der Maxima des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses aufgetragen. Das Signal-zu-Rausch Verhältnis erreicht sein Maximum bei einem Laserstrom von 1250 mA und einer Integrationszeit von $(0,17 \pm 0,02)$ s, es hat dabei den Wert:

$$S/N = (7,3 \pm 0,3) \times 10^4. \quad (3.3)$$

Die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse steigen mit steigendem Laserstrom sowohl für die 500 Hz-Messung als auch meistens für die 10 Hz-Messung. Die Kurven für die 10 Hz-Messung unterscheiden sich stark in den Integrationszeiten τ im Maximum, für die Laserströme von 900 mA bis 1100 mA treten keine separaten Maxima zu den Maxima der 500 Hz-Messung auf und die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse laufen auf die Maxima der 500 Hz-Messung zu. Die übrigen Kurven der 10 Hz-Messung zeigen ein Maximum im Bereich einer Integrationszeit zwischen $\tau = 12$ s und $\tau = 50$ s. Diese Unterschiede könnten von äußeren Faktoren stammen, wie zum Beispiel der Betriebsdauer des Lasers vor der Messung, der Temperatur des Lasers und der Temperatur des Detektors. Alle Messungen wurden innerhalb von zwei Tagen durchgeführt und der Laser wurde mindestens 10 min vor der ersten Messung in Betrieb genommen. Um der Ursache der unterschiedlichen Verläufe der Signal-zu-Rausch-Verhältnisse und der unterschiedlichen Positionen der Maxima auf den Grund zu gehen, muss zunächst die Reproduzierbarkeit einer einzelnen Messung untersucht werden. Dies wird im folgenden Kapitel getan.

Reproduzierbarkeit der Allan Standardabweichung und des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses des MCT Detektors

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit einer einzelnen Messung werden bei einem Laserstrom von 1250 mA die 10 Hz-Messung und die 500 Hz-Messung direkt hintereinander gemessen. Diese Messungen werden zu den Zeitpunkten $\Delta t = 0$, $\Delta t = 48$ h und $\Delta t = 50$ h jeweils wiederholt. Die erhaltenen Allan Standardabweichungen sind in Abbildung 3.11 dargestellt. Zwischen den Messungen bei $\Delta t = 48$ h und $\Delta t = 50$ h wird der Laser nicht ausgeschaltet.

3. Quantitative Analyse der Detektoreigenschaften eines MCT und eines pyroelektrischen Detektors

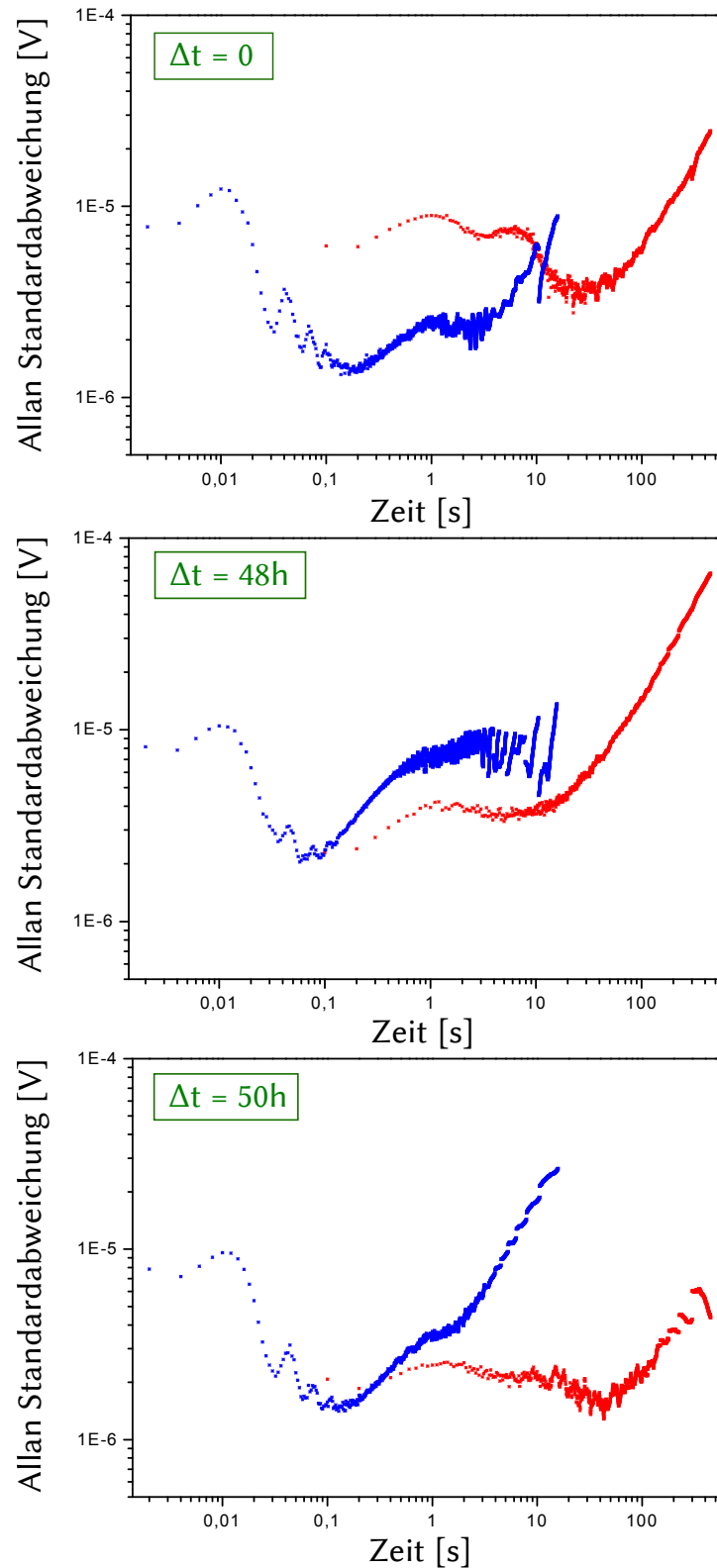


Abbildung 3.11.: Reproduzierbarkeit der Allan Standardabweichung des MCT Detektors bei einem Laserstrom von 1250 mA zu unterschiedlichen Zeitpunkten Δt . Die rote Linie stellt die Allan Standardabweichung der 10 Hz-Messung und die blaue Linie die der 500 Hz-Messung dar.

Es ist deutlich zu sehen, dass die Kurven der Allan Standardabweichung von Messung zu Messung variieren. Der Kurvenverlauf der 10 Hz-Messungen variiert sehr stark (im Minimum der Allan Standardabweichung um etwa 2×10^{-6} V), wohingegen der Verlauf der 500 Hz-Messung nahezu gleich bleibt. Bei der 10 Hz-Messung sind bei $\Delta t = 0$ und $\Delta t = 50$ h deutliche Minima zu erkennen, wohingegen in der Kurve bei $\Delta t = 48$ h kein Minimum auftritt sondern diese monoton auf das Minimum der Kurve der Allan Standardabweichung der 500 Hz-Messung zu läuft. Dieses Phänomen wurde schon bei einigen Kurven in Kapitel 3.1.2 (siehe Abbildung 3.7) beobachtet.

Als Gemeinsamkeit der drei Messungen ist das periodische Störsignal bei einer Frequenz von etwa 32 Hz zu nennen, außerdem liegen die Minima beider Messungen jeweils im gleichen Größenordnungsbereich der Integrationszeiten. Um ordentliche Aussagen über die Amplitude der Allan-Standardabweichung treffen zu können, muss also ein Fehler aufgrund der eingeschränkten Reproduzierbarkeit von etwa 2×10^{-6} V angenommen werden. Außerdem ist zu bemerken, dass ab einer Messdauer von 100 s eine zeitliche Drift des Systems dominiert.

Wahl der Integrationszeiten des Lock-In Verstärkers

Um ein optimales Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten muss die Filterung des Detektorsignals durch die einstellbaren Parameter des Lock-In Verstärkers angepasst werden. Wie schon in Kapitel 2.5 beschrieben, kann anhand der Wahl einer Zeitkonstante und der Anzahl der Tiefpassfilterstufen des Lock-In Verstärkers die Zeit bestimmt werden, über welche dieser das Signal integriert. Für die *10Hz-Messung* und *500Hz-Messung* sind die Zeitkonstanten des Lock-In Verstärkers so gewählt, dass dieser die Signalamplitude etwa über ein Ausleseintervall integriert.

Anhand einer Messung bei einem Laserstrom von 1250 mA und verschiedenen eingestellte Zeitkonstanten des Lock-In Verstärkers soll diese Wahl bekräftigt werden. Zur Messung wird ausschließlich die 500 Hz-Auslesegeschwindigkeit verwendet und der räumliche Aufbau ist der selbe wie in den vorangehenden Messungen. Die Zeitkonstante wird auf 1 ms, 300 μ s und 30 μ s gewählt, wobei sich bei 1 ms und 300 μ s jeweils 5 Ausleseintervalle bzw. jeweils ein halbes Ausleseintervall überschneiden. Im Fall von einer Integrationszeit von 300 μ s spiegelt die ausgelesene Amplitude nur etwa $\frac{1}{6}$ des Ausleseintervalls wieder. In Abbildung 3.12 sind die Allan Standardabweichungen für die drei gewählten Integrationszeiten dargestellt, die Allan Standardabweichung gibt in ihrem Minimum einen direkten Aufschluss über das Rauschen des Signals.

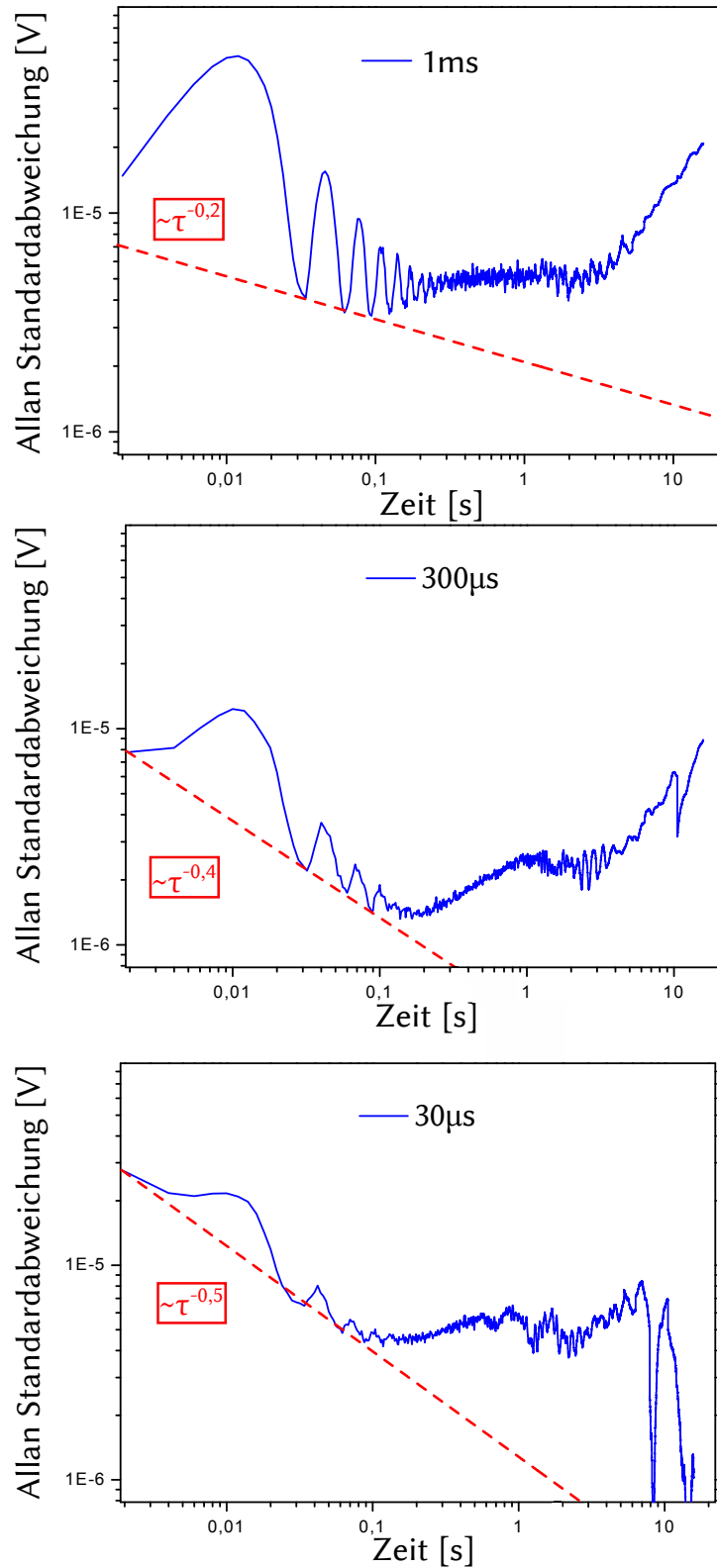


Abbildung 3.12.: Allan Standardabweichung des MCT Detektors bei einem Laserstrom von 1250 mA für drei verschiedene Zeitkonstanten des Lock-In Verstärkers. *Oben:* Zeitkonstante: 1 ms; *Mitte:* Zeitkonstante: 300 μs; *Unten:* Zeitkonstante: 30 μs. Rot eingezeichnet sind die Abhängigkeiten $\sim \tau^x$ in den Kurzzeitbereichen.

3. *Quantitative Analyse der Detektoreigenschaften eines MCT und eines pyroelektrischen Detektors*

In den Messungen ist deutlich zu erkennen, dass die Allan Standardabweichung im Minimum der Messkurve, in der eine Zeitkonstante von $300\ \mu\text{s}$ gewählt wurde, am geringsten ist. Dies bedeutet, dass das absolute Rauschen in diesem Punkt ebenfalls minimal ist. Die Allan Standardabweichungen für die Messungen bei Zeitkonstanten von $1\ \text{ms}$ und $30\ \mu\text{s}$ im Minimum sind etwa um Faktor 3,5 größer. Dies bekräftigt, dass die verwendete Zeitkonstante von $300\ \mu\text{s}$ für die $500\ \text{Hz}$ -Messung optimal gewählt ist. Für die $10\ \text{Hz}$ -Messung lässt sich aus den Ergebnissen erschließen, dass es am günstigsten ist, wenn das Ausleseintervall in etwa dem Integrationszeitraum entspricht und somit wird bei einer Länge des Ausleseintervalls von $100\ \text{ms}$ eine Zeitkonstante von $10\ \text{ms}$ gewählt.

Anhand der Kurvenverläufe wird der Einfluss der verschiedenen Rauschanteile des Systems deutlich. Hierfür wurden an Kurzzeitbereiche der Allan Standardabweichungen Fits eingezeichnet die unterschiedliche Proportionalitäten $\sim \tau^x$ aufweisen. Mit steigender Integrationszeit nimmt der Rauschanteil des $1/f$ -Rauschens zu, was man an $x \rightarrow 0$ sehen kann. Im Gegensatz dazu steigt für sinkende Integrationszeiten der Anteil des weißen Rauschens des Systems ($x \rightarrow -0,5$). Für die Messung mit einer Zeitkonstante von $300\ \mu\text{s}$ treten $1/f$ -Rauschanteile und Anteile von weißem Rauschen etwa in gleichem Maße auf ($0 \geq x \geq -0,5$).

In Abbildung 3.12 ist außerdem zu sehen, dass das periodische Störsignal, welches mit einer Frequenz von $(32 \pm 3)\ \text{Hz}$ vorliegt, für größer gewählte Zeitkonstanten eine größere Amplitude erhält. Die Frequenz des Störsignal wurde mithilfe einer Fouriertransformation der Allan Standardabweichung ermittelt (siehe Abbildung B.8). In Tabelle 3.2 sind die verschieden stark ausgeprägten periodischen Signale vermessen. Vernachlässigt man den ersten Peak zu Peak Wert der Allan Standardabweichung für eine Zeitkonstante von $30\ \mu\text{s}$ so steigen die Peak zu Peak Werte der periodischen Störung mit steigender Integrationszeit des Lock-In Verstärkers an. Dies lässt vermuten, dass das Störsignal in der Elektronik des Lock-In Verstärkers entsteht.

Integrationszeit	Allan STD	Allan STD	Allan STD
	Peak zu Peak [10^{-6} V]	Peak zu Peak [10^{-6} V]	Peak zu Peak [10^{-6} V]
	Peak 1	Peak 2	Peak 3
30 μ s	1,6	0,6	0,4
300 μ s	1,5	0,7	0,5
1 ms	11,46	5,9	3,6

Tabelle 3.2.: Peak zu Peak Amplituden der ersten drei Maxima des periodischen Störsignals in der Allan Standardabweichung für verschiedene Integrationszeiten des Lock-In Verstärkers (Kurven siehe 3.12).

3.2. Untersuchung des pyroelektrischen Detektors

Um einen Vergleich zwischen Rauschen und zeitlichem Verhalten zwischen photoleitendem MCT Detektor und pyroelektrischem Detektor zu erhalten werden die Zeitkonstante, die Allan Standardabweichungen und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des pyroelektrischen Detektors für verschiedene Laserströme ermittelt.

Es wird ein pyroelektrischer Detektor (LME-353) der Firma *Infra Tec* untersucht. Er zeichnet sich laut Hersteller durch eine Detektivität größer als $1,1 \times 10^8 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ aus. In Abbildung 3.13 ist die Abhängigkeit der frequenzabhängigen Responsivität und des Rauschens von der Modulationsfrequenz des zu detektierenden Signals gemäß Herstellerdatenblatt dargestellt.

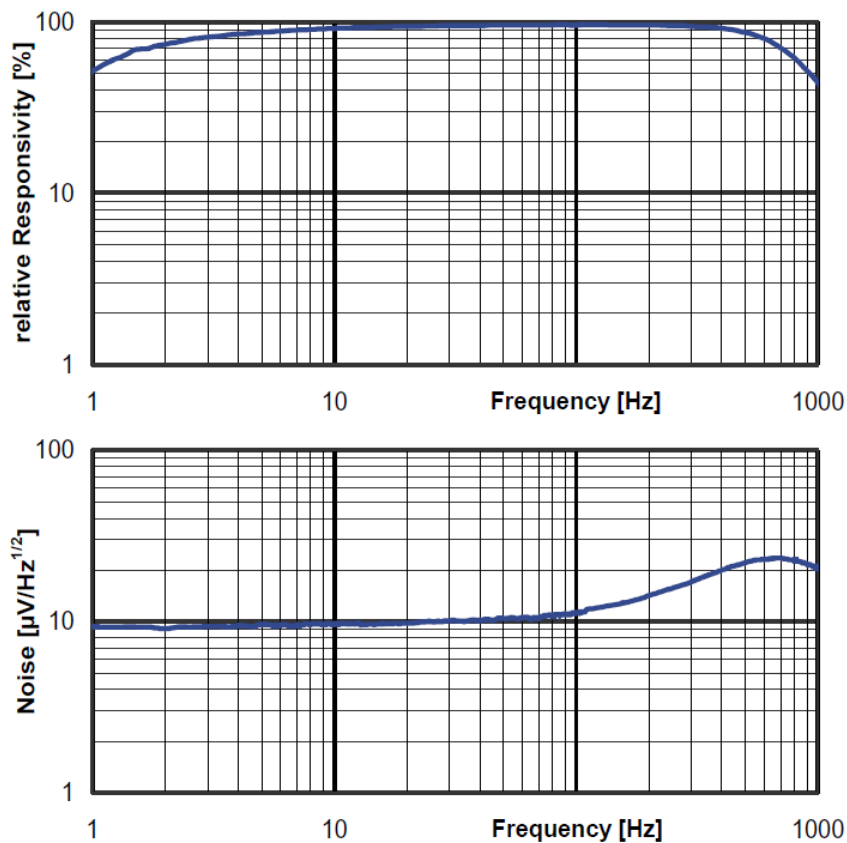


Abbildung 3.13.: Herstellerdaten des pyroelektrischen Detektors. **Oben:** Abhängigkeit der frequenzabhängigen Responsivität von der Modulationsfrequenz des Detektionssignals. **Unten:** Abhängigkeit des Rauschens von der Modulationsfrequenz des Detektionssignals. (aus Ref. [13])

3.2.1. Bestimmung der Zeitkonstante des pyroelektrischen Detektors

Der Aufbau des Strahlengangs entspricht dem, der Messungen mit dem MCT Detektor (siehe Abbildung 3.2), bis auf die Tatsache, dass im Brennpunkt des Parabolspiegels der pyroelektrische Detektor anstelle des MCT Detektors montiert wird.

Das zeitliche Verhalten des pyroelektrischen Detektors bei Detektion eines einkommenden gepulsten Signals zeigt die gleiche Signalform wie das des MCT Detektors, jedoch spricht der pyroelektrische Detektor viel langsamer auf Signale an als der MCT Detektor ($\tau_{pyro} \approx 10^3 \cdot \tau_{mct}$). Dies bedeutet, dass für hohe Frequenzen ($f \geq 1$ kHz) keine Einzelpulse des Lasers mehr aufgelöst werden können und das Modulationssignal eine niedrigere Frequenz besitzen muss, damit es vom pyroelektrischen Detektor in seinem Signalverlauf wahrgenommen wird. Zur Untersuchung des zeitlichen Verhaltens des pyroelektrischen Detektors wird die Amplitude in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz des Signals bestimmt und die Zeitkonstante des Detektors gemäß Kapitel 2.2 ermittelt.

Für die Modulation des Lasersignals wird mit dem Frequenzgenerator des Lock-In Verstärkers ein Rechtecksignal mit einer geeignet niedrigen Frequenz im Hz-Bereich erzeugt und dieses über die "Inhibit"-Funktion in einen Pulsgenerator eingekoppelt. Der Pulsgenerator erzeugt immer dann, wenn das langsame Signal *low* (0 V) ist, Pulse von 550 ns Länge bei einer Rate von 100 kHz. Auf diese Signale wird mit dem Laser getriggert.

Unter Variation der Frequenz des niederfrequenten Rechtecksignals am Lock-In Verstärker wird die Amplitude des Detektorsignals gemessen (siehe Abbildung 3.14).

Die Extrapolationsgeraden der beiden linearen Bereiche schneiden sich bei $\log f_c = (2,62 \pm 0,28)$ Hz (2.2), dies entspricht einer Grenzfrequenz von:

$$f_c = 10^{2,62} = (416,9 \pm 272,0) \text{ Hz} . \quad (3.4)$$

Für die Zeitkonstante des pyroelektrischen Detektors erhält man:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_c} = (0,382 \pm 0,249) \text{ ms} . \quad (3.5)$$

Die Zeitkonstante hängt von den im Vorverstärker des pyroelektrischen Detektors verbauten Feedback-Widerstandes und Feedback-Kapazität des Transistors ab. Sie errechnet sich aus

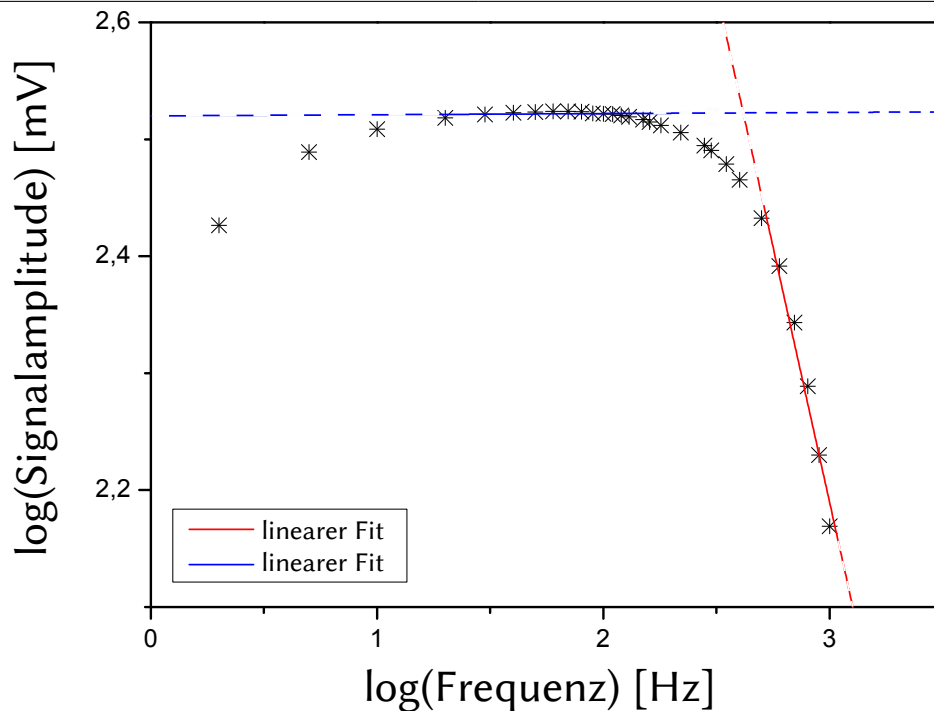


Abbildung 3.14.: Diagramm zur Bestimmung der Zeitkonstante des pyroelektrischen Detektors. Es ist die Messsignalamplitude doppellogarithmisch über die Modulationsfrequenz des Lasers aufgetragen und durch lineare Ausgleichsgeraden extrapoliert. Die Fehler sind zu klein um diese einzuzeichnen.

dem Produkt der der Widerstandes R_{fb} und der Kapazität C_{fb} [24]:

$$\tau_{Lit} = R_{fb} \cdot C_{fb} . \quad (3.6)$$

Mit den Werten aus dem Datenblatt des pyroelektrischen Detektors [13] erhält man für die Zeitkonstante:

$$\tau_{Lit} = (0,40 \pm 0,16) \text{ ms} .$$

Diese liegt innerhalb ihrer Fehler auf der ermittelten Zeitkonstante von $(0,382 \pm 0,249) \text{ ms}$.

In Abbildung 3.14 kann man außerdem erkennen, dass der Frequenzgang für geringe Frequenzen (um 10 Hz) gedämpft ist. Dies begründet sich in dem in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Prinzip der Messung von zeitlichen Temperaturänderungen. Die Messung zeitlich konstanter Signale ist mit diesem Detektor nicht möglich.

3.2.2. Allan Standardabweichung des pyroelektrischen Detektors für verschiedene Laserströme

Zur qualitativen Untersuchung des Signals des pyroelektrischen Detektors wird, wie in Kapitel 2.7 beschrieben, die Allan Standardabweichung des Detektorsignals in Abhängigkeit der Integrationszeit τ bestimmt. Hierzu wird der Laser auf die selbe Art und Weise wie zur Bestimmung der Zeitkonstante des pyroelektrischen Detektors betrieben (Kapitel 3.1.2). Das interne Rechtecksignal des Lock-In Verstärkers, welches in den "Inhibit"-Eingang des Puls-generators geschickt wird, hat eine Frequenz von 105 Hz. Die Signalamplitude des pyroelek-trischen Detektors wird mit dem Lock-In Verstärker gefiltert. Für die Integrationszeit wird wie bei der Messung mit dem MCT Detektor eine Zeitkonstante von 10 ms und 4 Tiefpass-Filterstufen verwendet und somit mit einer Integrationszeit von 100 ms die volle Intervall-länge der Ausleseschritte ausgenutzt. Es wurde für neun verschiedene Laserströme jeweils 15 min lang gemessen. Die berechneten Allan Standardabweichungen in Abhängigkeit von der Intervalllänge τ sind in Abbildung 3.15 dargestellt.

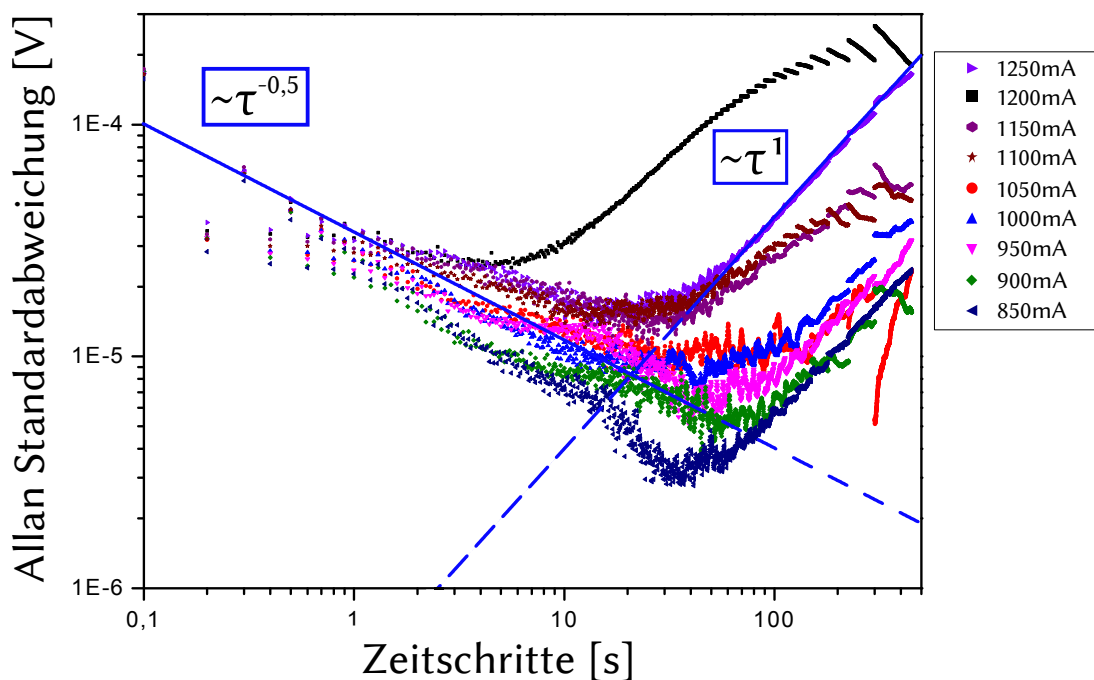


Abbildung 3.15.: Allan-Standardabweichungen des pyroelektrischen Detektors ermittelt für 15 min lange Messungen und einer Abtastrate von 10 Hz bei verschiedenen Laserströmen (von 850 mA bis 1250 mA). Beispielhaft sind für $I = 1000$ mA die Abhängigkeit $\sim \tau^{-0,5}$ und für $I = 1250$ mA die Abhängigkeit $\sim \tau^1$ eingezeichnet.

3. Quantitative Analyse der Detektoreigenschaften eines MCT und eines pyroelektrischen Detektors

Man erkennt deutlich, dass das Minimum der Allan Standardabweichungen und somit das minimale absolute Rauschen zwischen 8 s und 50 s, typischerweise bei etwa 30 s liegt.

Die $\tau^{-1/2}$ -Abhängigkeit der Allan Standardabweichung im Kurzzeitbereich lässt auf einen Rauschanteil weißen Rauschens im Rauschen des Systems schließen. Außerdem tritt im Langzeitbereich ab $t \approx 100$ s eine zeitliche Drift des Systems auf, was man an der Proportionalität $\sim \tau^1$ der Allan Standardabweichung sehen kann.

Signal-zu-Rausch-Verhältnis des pyroelektrischen Detektors

Aus den Abbildung 3.15 zugrunde liegenden Daten wurde das Signal-zu-Rausch Verhältnis in Abhängigkeit vom Integrationsintervall τ berechnet und in Abbildung 3.16 dargestellt. Im

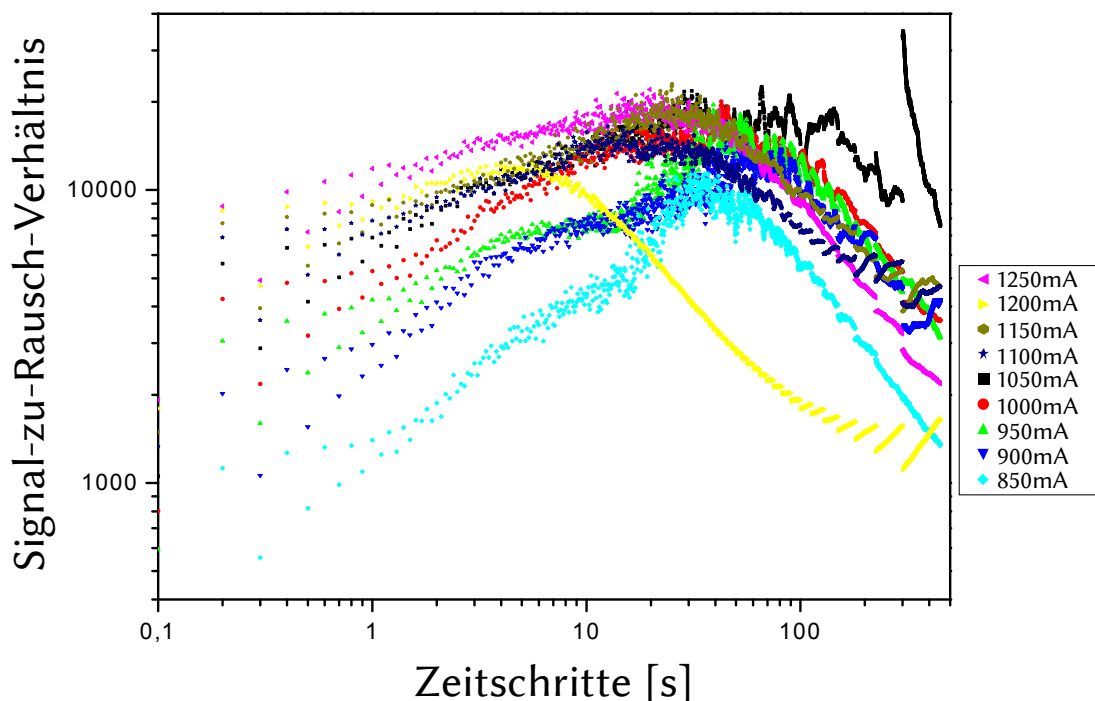


Abbildung 3.16.: Signal-zu-Rausch-Verhältnis des pyroelektrischen Detektors für verschiedene Laserströme (von 850 mA bis 1250 mA).

Signal-zu-Rausch-Verhältnis spiegelt sich, wie erwartet, die Allan Standardabweichung wieder. Das Maximum des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses liegt bei der selben Integrationszeit wie das Minimum der Allan Standardabweichung. In Tabelle 3.3 sind die maximalen Signal-zu-Rausch-Verhältnisse für die verschiedenen Laserströme aufgetragen. Vernachlässigt man die Messungen bei 1100 mA und 1200 mA so steigen die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse mit

Laserstrom [mA]	Signal-zu-Rausch-Verhältnis (max.) [1×10^4]	Integrationszeit [s]
850	$1,0 \pm 0,1$	35 ± 5
900	$1,3 \pm 0,1$	62 ± 5
950	$1,5 \pm 0,1$	50 ± 4
1000	$1,6 \pm 0,1$	30 ± 10
1050	$1,8 \pm 0,1$	44 ± 10
1100	$1,4 \pm 0,1$	20 ± 5
1150	$1,8 \pm 0,2$	25 ± 4
1200	$1,2 \pm 0,1$	4 ± 2
1250	$2,0 \pm 0,1$	22 ± 3

Tabelle 3.3.: Signal-zu-Rausch-Verhältnis des pyroelektrischen Detektors im Maximum und Integrationszeit im Maximum für verschiedene Laserströme.

steigendem Laserstrom an. Das größte Signal-zu-Rausch-Verhältnis wird bei einem Laserstrom von 1250 mA erreicht und beträgt:

$$S/N = (2,0 \pm 0,1) \times 10^4 .$$

Im Gegensatz dazu ist das Signal-zu-Rauschen bei einem Laserstrom von 850 mA um 50 % geringer. Sehr auffällig ist die Lage des Maximums des Signal-zu-Rauschens bei einem Laserstroms von 1200 mA. Dieses liegt bei einem sehr viel kürzeren Zeitintervall von (4 ± 2) s. Eine mögliche Erklärung ist eine in dieser speziellen Messung frühzeitig einsetzende zeitliche Drift des Messsignals, welche zu einem Anstieg der Allan Standardabweichung bei kleineren Zeitintervallen τ führt und dadurch das Minimum der Allan Standardabweichung hin zu kürzeren Zeiten verschiebt. Um diese Auffälligkeit noch genauer zu untersuchen müssten Messungen in Hinblick auf die Reproduzierbarkeit einer einzelnen Messung gemacht werden.

Betrachtet man das Signal-zu-Rausch-Verhältnis für kurze Zeiten, zB. für 1 Sekunde, so fällt auf, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis linear mit dem Laserstrom und damit der Laserleistung ansteigt (siehe Abbildung 3.17), was Gegenstand der weiteren Diskussion in Kapitel 3.3 ist.

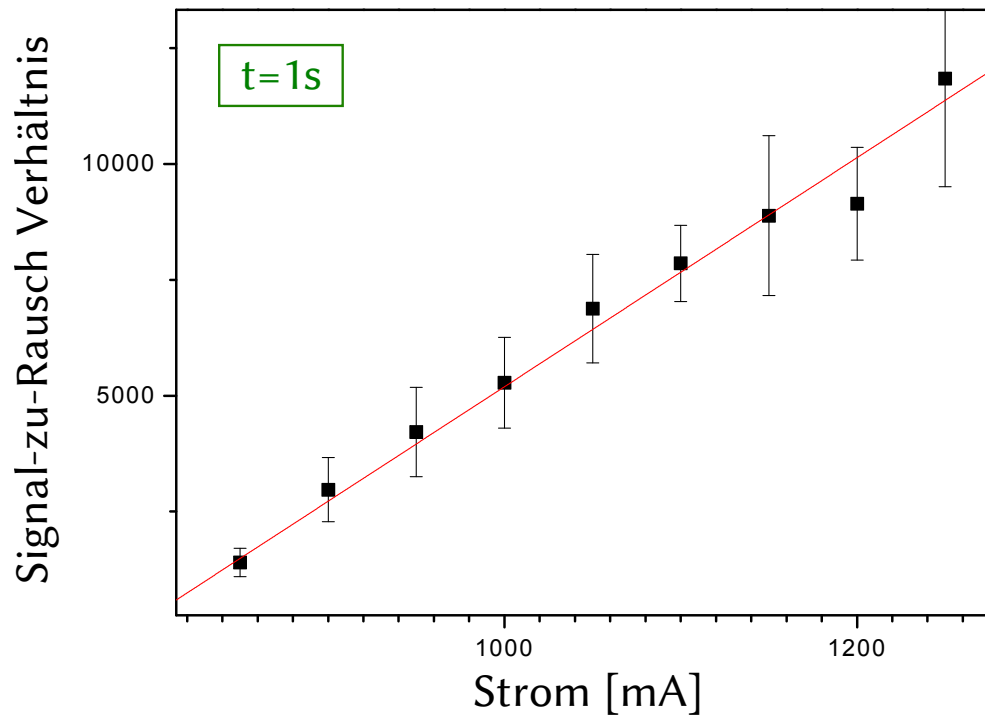


Abbildung 3.17.: Signal-zu-Rausch-Verhältnisse des pyroelektrischen Detektors bei $t = 1$ s in Abhängigkeit des Laserstroms. Die Steigung der linearen Ausgleichsgeraden beträgt $m = (24,72 \pm 0,90) \text{ mA}^{-1}$.

3.3. Vergleich von pyroelektrischem und MCT Detektor

Statistische Betrachtung der Allan Standardabweichung

Wie in Kapitel 2.7 erklärt, ist die Allan Standardabweichung ab einem bestimmten Zeitintervall aufgrund der Abnahme der Summanden nicht mehr aussagekräftig und es kommt zu Sprüngen in der Allan Standardabweichung. Für die 10 Hz-Messung beginnt dieser Bereich etwa bei einer Intervalllänge von $\tau = 80$ s und für die 500 Hz-Messung ungefähr bei einer Intervalllänge von $\tau = 8$ s.

Die Kurven der Allan Standardabweichungen der 10 Hz-Messungen des MCT (Abbildung 3.7) und des pyroelektrischen Detektors (Abbildung 3.15) zeigen die in Kapitel 2.7 betrachteten Merkmale in ihrem Verlauf. Sie fallen für kleine Zeiten mit $\tau^{-1/2}$ ab und steigen nach dem Minimum wieder proportional zu τ an. Auffällig ist, dass alle Kurven im Langzeitbereich der Allan Standardabweichung (doppelloarithmisch aufgetragen) näherungsweise die selbe Steigung aufweisen und diese Drifte sowohl bei den Messungen mit dem pyroelektrischen Detektor, als auch bei denen mit dem MCT Detektor gleichermaßen im Zeitintervall von 10 s bis 100 s relevant werden. Dies legt eine zeitliche Drift des Lasersignals nahe.

Lediglich bei den 500 Hz-Messungen mit MCT scheint es eine zusätzliche Drift zu geben, die von Messung zu Messung variiert und schon bei deutlich kürzeren Zeiten einsetzen kann. Da dies nur in Abhängigkeit von dem Messmodus ist, läge wiederum eine Drift des Lock-In Verstärkers nahe. Zwischen den beiden Driftquellen Laserdrift und Lock-In Drift kann anhand der durchgeführten Messungen jedoch nicht unterschieden werden, außerdem könnten weitere Bestandteile des Systems bspw. aufgrund einer Temperaturänderung an einer Drift verantwortlich sein.

Detektorrauschen und Lasersignalrauschen in den Allan Standardabweichungen

Bei der Betrachtung der Allan Standardabweichungen der Messungen des MCT und des pyroelektrischen Detektors fällt auf, dass die Allan Standardabweichungen mit steigendem Laserstrom beim MCT abfallen und beim pyroelektrischen Detektor ansteigen. Die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse steigen bei beiden Detektoren mit steigendem Laserstrom an. Da die Allan Standardabweichung die absolute Abweichung der Signale aufgrund von Störungen bzw. Rauschen darstellt, liegt es nahe, dass dieser Unterschied von den Eigenschaften der verschiedenen Detektoren kommt. Für diese Untersuchung sind in Abbildung 3.18 die mit

3. Quantitative Analyse der Detektoreigenschaften eines MCT und eines pyroelektrischen Detektors

dem MCT und dem pyroelektrischen Detektor gemessenen mittleren Signale in Abhängigkeit des Laserstroms und des Peak-Powers des QCLs³ aufgetragen.

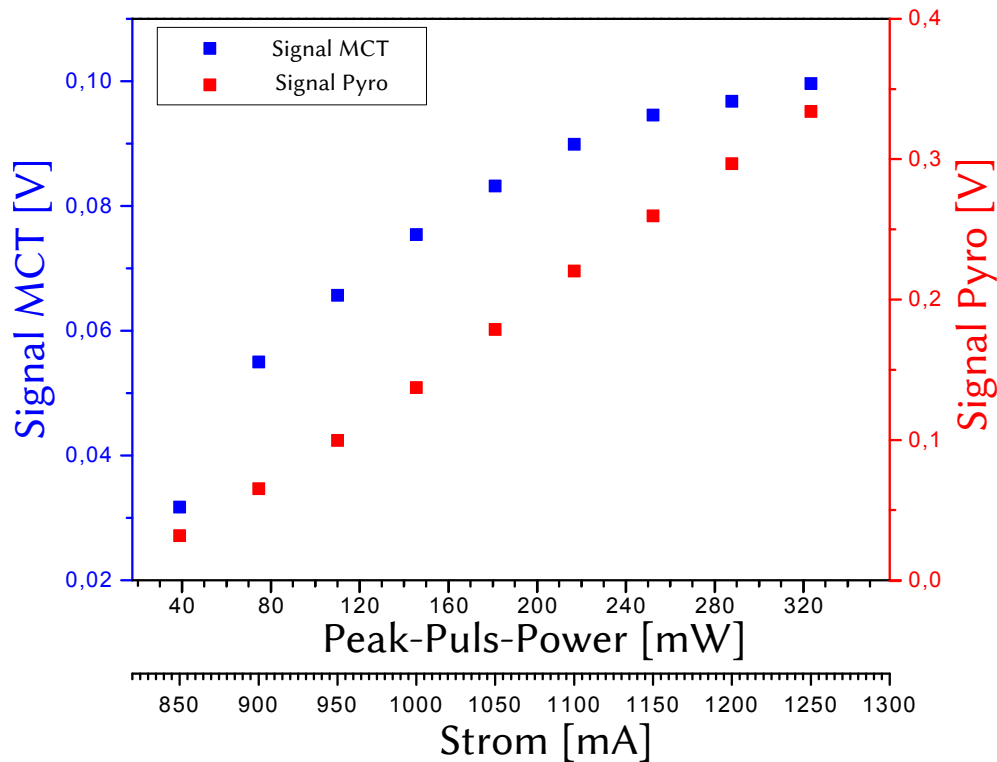


Abbildung 3.18.: Singalamplitude des pyroelektrischen und des MCT Detektors in Abhängigkeit des Laserstroms und der Peak-Power des QCL. Es ist deutlich zu sehen, dass beim MCT-Detektor kein linearer Verlauf auftritt.

Wie in Abbildung 3.18 zu sehen ist, ist das Verhalten des Detektorsignals des MCT Detektors bei steigender Laserleistung nicht linear, sondern verläuft bei geringeren Leistungen steiler als bei hohen. Dadurch bewirkt eine Schwankung im Bereich kleiner Leistungen, zB. aufgrund von Photonenrauschen, einen größeren Fehler im Signal als im Leistungsbereich, in dem die Kurve flacher verläuft (für höhere Leistungen). Dies erklärt warum für den MCT die Allan Standardabweichung bei kleineren Strömen größer ist als bei großen Strömen. Beim pyroelektrischen Detektor ist dieses Verhalten linear und die Allan Standardabweichung nimmt wie erwartet für größere Laserströme zu. Dies lässt sich auch in Abbildung 3.17 am Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei $t = 1$ s erkennen, dieses nimmt ebenfalls linear mit der Leistung zu.

³Es wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Laserstrom und Peak-Puls-Power des QCLs angenommen, wie es im Handbuch des Herstellers suggeriert wird (siehe Ref. [25], S.12).

4. Untersuchung verschiedener Spektren mit einem Infrarotspektrometer

Um die Absorbanz von biologischen Molekülen im mittleren Infrarot besser zu verstehen, werden im Folgenden mit Hilfe eines Fouriertransform-Infrarotspektrometers (FT-IR, siehe zB. [2]) Absorptions-Spektren sowohl von Lösungen mit dem Eiweiß Albumin und unterschiedlichen Glucose Konzentrationen als auch von eine DNA-Lösung aufgenommen und charakterisiert.

4.1. Fouriertransform-Infrarotspektrometer

Für die Aufnahme der folgenden Spektren wurde ein Fouriertransform-Infrarotspektrometer Matrix M mit HTS XT der Firma *Bruker* verwendet, es besitzt einen eingebauten *Globar*, welcher eine thermische Strahlungsquelle darstellt. Die Strahlung wird bei Messungen in Transmission mit einem DTGS Detektor und bei Messungen in Reflexion mit einem MCT Detektor detektiert. Die hier beschriebenen Messungen wurden ausschließlich in Transmission durchgeführt.

Der Probenträger, auf den die Lösungen pipettiert werden, besteht aus einer dünnen Silizium-Scheibe und ist an einer Oberfläche leicht "angeraut" um optische Interferenz zu vermeiden. Die Ober- und Unterseite der Silizium-Scheibe würden sonst einen optischen Resonator bilden und es würde dadurch zu deutlichen Interferenzen im Signal kommen. Die angeraute Seite des Probenträgers wird zum Aufbringen der zu untersuchenden Lösungen genutzt und besitzt zusätzlich verschiedene Oberflächenstrukturen, welche hydrophob und hydrophil sind. Dies führt dazu, dass die Lösung in den gewünschten Bereichen bleibt. In Abbildung 4.1 ist

die "angeraute" Seite des Probenträgers zu sehen. Die Lösungen trocknen innerhalb von wenigen Minuten zu Trockenfilmen ein und können dann mit dem FTIR untersucht werden. Im unteren Bild kann man erkennen, dass die Trockenschicht am Rand des Tropfens etwas dicker/dichter ist, was seine Ursache in der Verdunstungsdynamik der Flüssigkeit im Tropfen hat. Flüssigkeitsrückstände in den Trockenfilmen sind sehr unerwünscht, da Wasser ein sehr starker Absorber im mittleren Infrarot ist und die Absorbanz-Messung des zu untersuchenden Stoffes von der starken Absorbanz des Wassers überlagert würde [2].

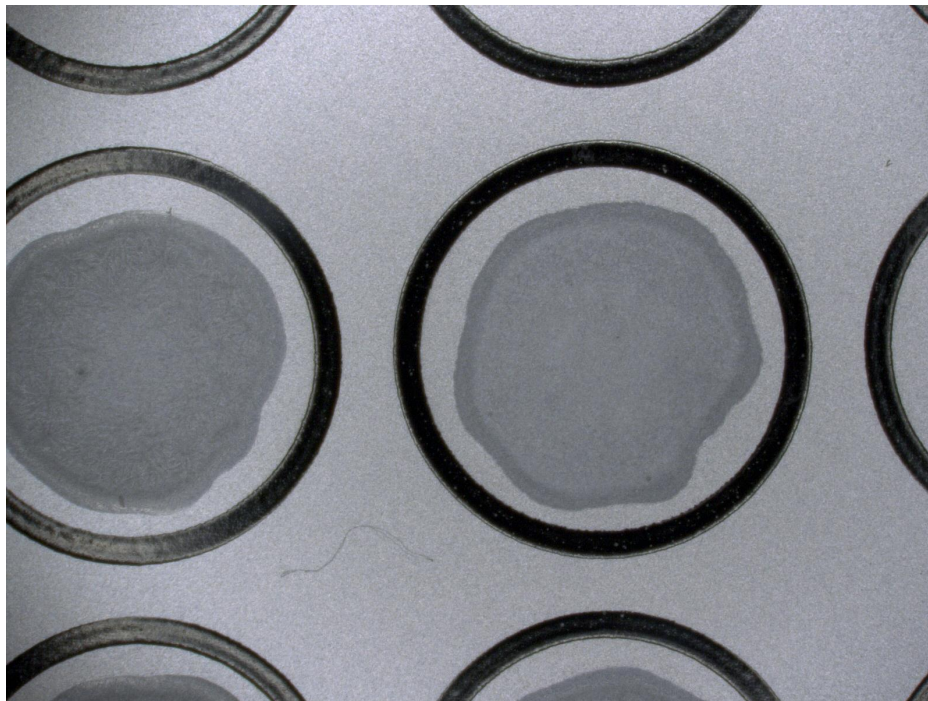
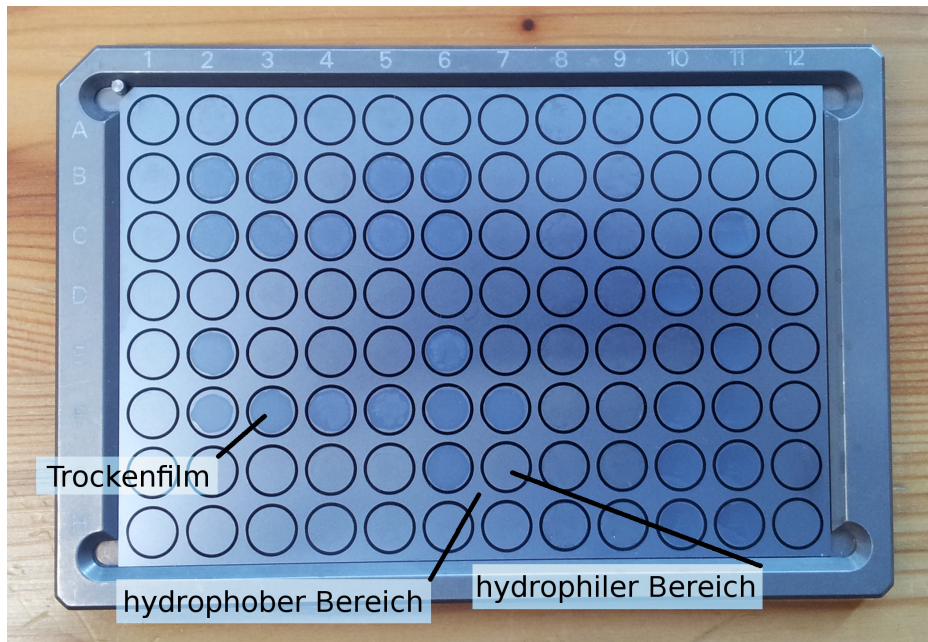


Abbildung 4.1.: Silizium-Probenträger des FTIR, die Kreise sind die hydrophilen Bereiche in denen die Lösungen angebracht werden. *Unten:* Mikroskopaufnahme eines Kreises mit Trockenfilm aus einer Lösung mit Glucose und Albumin.

Lösung	Bestandteil	Masse[g]
A	KH_2PO_4	0,817
	$NaCl$	5,154
	NaN_3	0,57
B	$Na_2HPO_4 + 2H_2O$	7,120
	$NaCl$	34,363
	NaN_3	3,8

Tabelle 4.1.: Zusammensetzung der Pufferlösung: *Oben:* Lösung A, von dieser werden 0,6 Liter hergestellt. *Unten:* Lösung B, von dieser werden 4 Liter hergestellt. Danach wird so lange von Lösung A in Lösung B gegeben, bis ein pH-Wert von $7,4 \pm 0,1$ erreicht ist.

4.2. Spektren von Albumin in Glucose-Lösung

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit des Pipettiervorgangs werden Spektren von Pufferlösungen mit 2% Albumin und verschiedenen Konzentrationen von Glucose erstellt. Albumin ist ein Protein, welches aus ca. 600 Aminosäuren aufgebaut ist und in großen Konzentrationen (ca. 40 g L^{-1}) im menschlichen Blut vorkommt [26]. Die zu untersuchenden Lösungen enthalten jeweils die selbe Albumin-Konzentration um ein identisches "Grundspektrum" zu erhalten. Glucose hingegen wird in seiner Konzentration variiert. Dadurch können Rückschlüsse auf den Absorptionsbereich der Glucose gezogen werden. Die Bestandteile der Pufferlösung sind in Tabelle 4.1 genannt, diese hat einen pH-Wert von 7,4 um der leicht basischen Umgebung im menschlichen Körper möglichst nahe zu kommen. Von den Lösungen werden mit einer Pipette (Research variable $0,5 \mu\text{L}$ - $10 \mu\text{L}$, *Eppendorf*) jeweils $4 \mu\text{L}$ auf einen Probenträger des FTIR pipettiert.

Zur Untersuchung der verschiedenen Spektren wird mit der Pufferlösung eine Lösung mit 2% Albumin angesetzt und folgende Lösungen auf ihre Absorbanz untersucht:

- *Lösung 1:* 2% Albumin in Pufferlösung
- *Lösung 2:* 2% Albumin und 100 mg dL^{-1} Glucose in Pufferlösung
- *Lösung 3:* 2% Albumin und 500 mg dL^{-1} Glucose in Pufferlösung.

In Abbildung 4.2 sind die Spektren der verschiedenen Lösungen dargestellt. Die Spektren sind mit Hilfe der Software Opus aufgenommen, wobei vor jeder Messung zunächst ein Referenzspektrum eines leeren Feldes auf der Objektträgerplatte gemessen wird, welches dann vom Spektrum eines Feldes mit Probe abgezogen wird. Die einzelnen Spektren werden über

35 Scans gemittelt. Außerdem kann man mit Opus im Nachhinein eine sogenannte *Baseline Correction* durchführen. Diese fittet an die Bereiche, in der die Probe nicht absorbiert ein Polynom und zieht dieses dann vom Spektrum ab, sodass die Bereiche der 100 prozentigen Transmission auf einer Geraden liegen. Des Weiteren wurde eine *Vektor-Normierung* durchgeführt, welche die Fläche unter der Kurve normiert und somit die einzelnen Spektren vergleichbar macht (vgl. [1]).

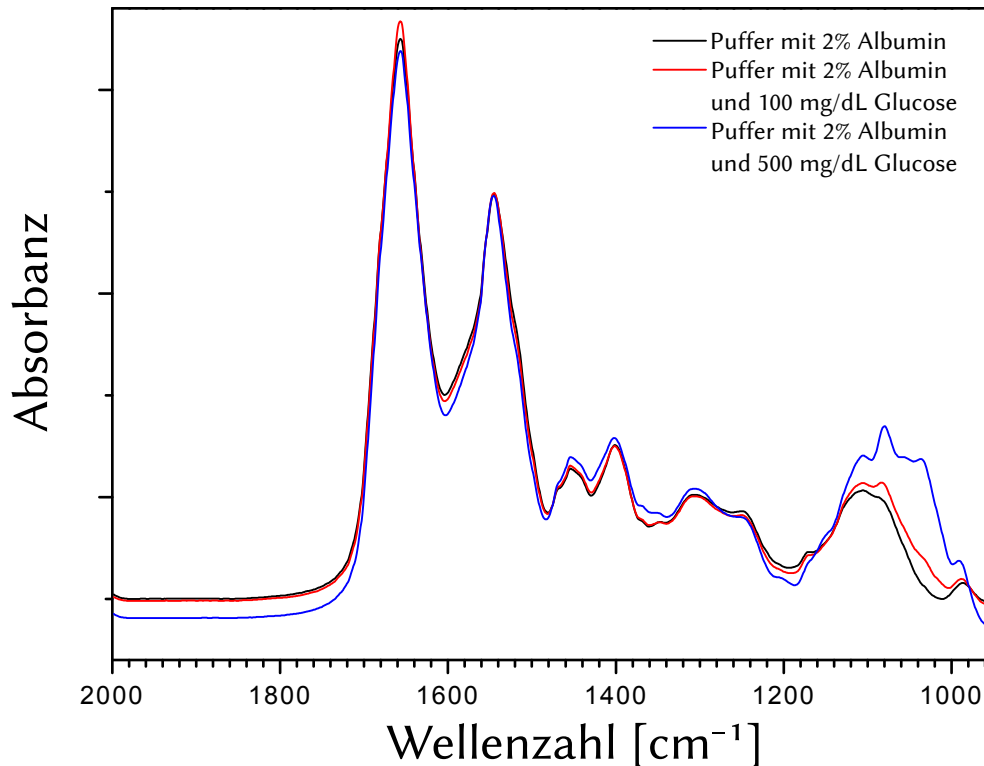


Abbildung 4.2.: Spektren dreier Lösungen unterschiedlicher Glucosekonzentration: Lösung 1 (*schwarz*), Lösung 2 (*rot*) und Lösung 3 (*blau*). Es ist eine deutliche Abweichung der Spektren im Bereich um 1100 cm^{-1} zu sehen.

Die Messung der einzelnen Absorbanzspektren wird für jedes untersuchte Feld auf dem Objektträger 5 Mal wiederholt und aus diesen jeweils der Median gebildet. Man kann deutlich erkennen, dass diese bei einer Wellenzahl von etwa 1000 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} deutlich voneinander abweichen, was seine Ursache in der unterschiedlichen Glucosekonzentration hat. Trägt man die Fläche unter dem Peak (zwischen 950 cm^{-1} und 1180 cm^{-1}) über die zugehörige Glucosekonzentration auf, so erhält man den aus zahlreichen vorausgegangenen Messungen bekannten linearen Verlauf, welcher in Abbildung 4.3 dargestellt ist.

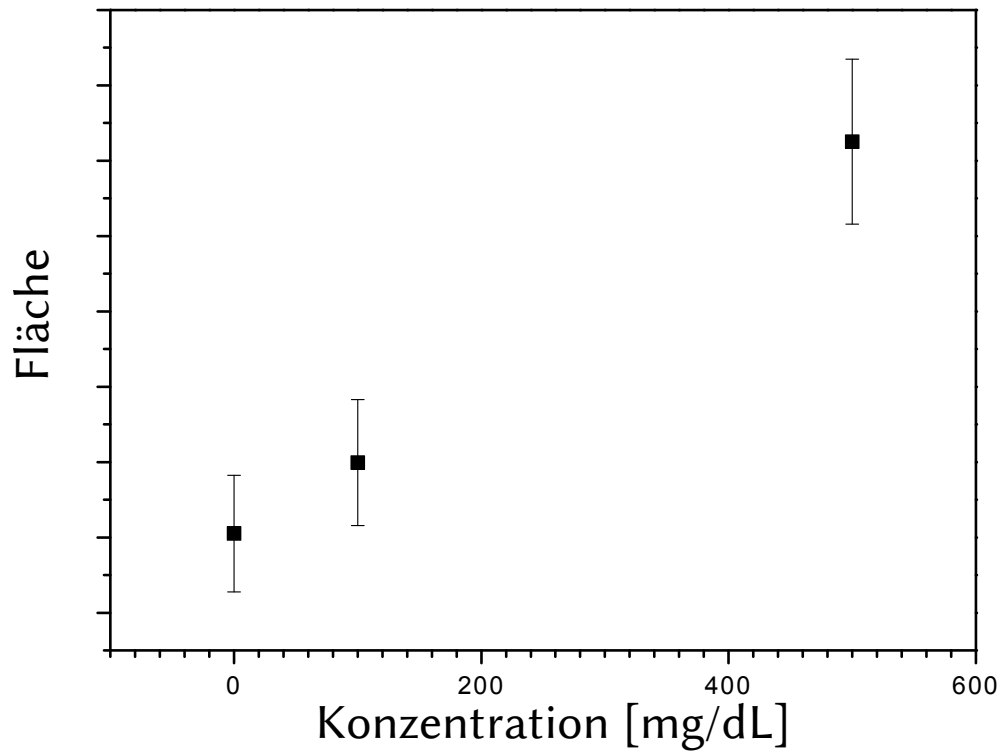


Abbildung 4.3.: Fläche unter den Glucosepeaks (integriert von 950 cm^{-1} bis 1180 cm^{-1}) aufgetragen über die Glucosekonzentration in der Pufferlösung.

4.3. Untersuchung von FTIR-Spektren von DNA

4.3.1. Struktur und Absorptionscharakteristik der DNA

Die DNA ist das Makromolekül, in dem alle Lebewesen ihre Erbinformationen speichern. Diese Information ist in der für jedes Individuum einzigartigen Abfolge den sogenannten Nukleotiden codiert. Jedes Nukleotid setzt sich zusammen aus einem Zucker, der Desoxyribose, einem Phosphat und einer Nukleobase. Das Phosphat ist über eine Estherbindung an das C5 Atom der Desoxyribose gebunden. Am C1 Atom ist über eine glykosidische Bindung die Base verankert. Es gibt insgesamt vier natürlich vorkommende Nukleotide, die sich lediglich in ihrer Base unterscheiden: Adenin, Thymin, Guanin und Cytosin. Auf Grund der chemischen Struktur differenziert man sie in Purine (Adenin und Guanin) und Pyrimidine (Thymin und Cytosin) (siehe Abbildung 4.4). Die Nukleotide sind über ihren Zucker und das Phosphat miteinander verbunden und bilden so einen DNA Strang. Dabei ist das Phosphat des jeweils nächsten Nukleotids stets über eine Estherbindung mit dem C3 Atom vom Zucker des vorherigen gebunden. In ihrer natürlichen Form kommt die DNA als Doppelstrang vor. Jede Base kann jeweils mit einer spezifischen anderen über Wasserstoffbrücken in Wechselwirkung treten und diese Form energetisch begünstigen. Adenin wechselwirkt dabei mit Thymin und Guanin mit Cytosin. Der zweite Strang muss für eine perfekte Bindung komplementär zum ersten sein. Die beiden DNA Stränge bilden so eine Doppelhelix, auch B-DNA genannt. Selten liegt die DNA auch in anderen Konfigurationen vor.

Ähnlich wie die DNA ist auch die RNA aufgebaut. Die wichtigsten Unterschiede sind der Austausch von Thymin gegen Uracil und die Verwendung von Ribose statt Desoxyribose. Ribose besitzt eine OH Gruppe am C2 Atom, die gerade in basischem Milieu die chemische Stabilität deutlich herabsetzen kann. In den meisten Organismen wird die RNA u.a. für die Transkription und Translation verwendet, einige Viren benutzen sie aber auch als Träger ihrer Erbinformationen. Die DNA befindet sich bei Eukaryoten hauptsächlich im Zellkern der Zellen.

Wie schon in Kapitel 2.1 dargestellt wurde, absorbieren auch Moleküle aus mehreren Milliarden Atomen infrarote Strahlung aufgrund der Bindungen zwischen den einzelnen Atomen. Aufgrund der Komplexität der Moleküle ist es jedoch nicht möglich, eine genaue quantitative Aussage über die Struktur dieser zu machen, man kann jedoch tendenzielle Zuordnungen der Peaks zu den verschiedenen Bindungen machen. In der Literatur wird häufig auf die

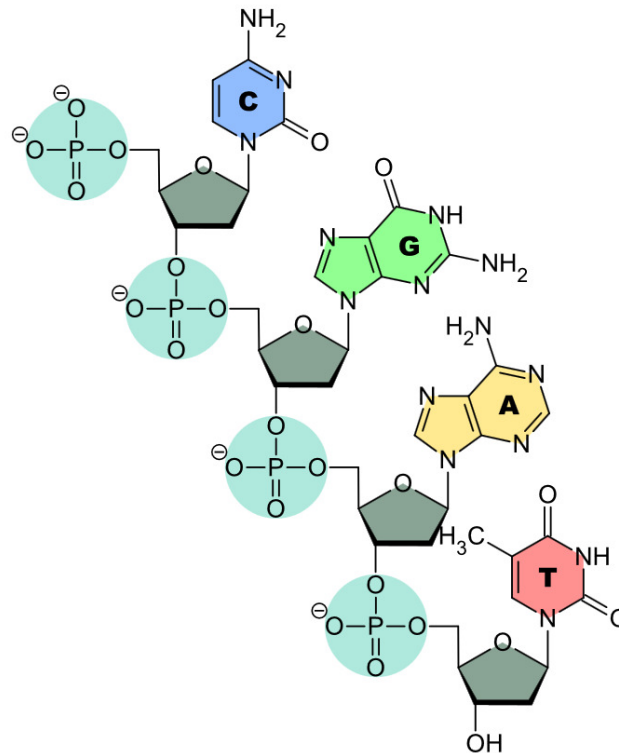


Abbildung 4.4.: Ausschnitt einer Nukleinsäure (aus Ref. [27]).

antisymmetrische Streckschwingung der Phosphodiestergruppe um 1250 cm^{-1} und deren symmetrische Streckschwingung als charakteristisch für DNA/RNA verwiesen [4].

Zur Aufnahme von Absorbanzspektren wird eine DNA-Lösung verwendet, die hauptsächlich aus Plasmiden, dh. ringförmigen, ungeschnittenen DNA-Strängen aus jeweils ca. 4000 Basenpaaren und aus kurzen DNA Fragmenten aus jeweils etwa 700 Basenpaaren besteht. Die DNA ist in einer neutralen Pufferlösung gelöst.

4.3.2. Homogenität der Trockenfilme

Von der DNA-Lösung werden, wie auch schon bei der Albumin-Glucose-Lösung, jeweils $4\text{ }\mu\text{L}$ auf einen Probenträger des FTIRs gegeben und gewartet, bis sich ein Trockenfilm gebildet hat. Um eine reproduzierbare Messung zu erhalten, ist es wichtig, dass die Trockenfilme homogen sind. Hierfür wird der Objektträger mit dem Mikroskop Di-Li 2025 der Firma *Distelkam-Electronic* untersucht. Zur Aufnahme wird ein 4-fach und ein 10-fach Objektiv gewählt. Es liegt eine sehr homogene Struktur vor, welche der Struktur eines leeren Feldes sehr ähnelt.

Dies lässt vermuten, dass die Schicht in der Mitte des Trockenfilms sehr dünn ist. Im Gegensatz dazu kann man am Rand eines Trockenfilms deutliche Strukturen erkennen. Es ist eine "Erhöhung" zu erkennen, welche kristalline Strukturen aufweist, diese ist vermutlich auf die Verdunstungsdynamik von Flüssigkeitstropfen zurückzuführen (siehe auch [28]).

4.3.3. DNA-Absorbanzspektren des FTIR

Es werden Absorbanzspektren mit dem FTIR in Transmission aufgenommen. Die Spektren werden jeweils über 32 Scans gemittelt und aus den Spektren von fünf verschiedenen Feldern der Median gebildet. Als Referenz wird eine Pufferlösung (Tabelle 4.1) mit 2% Albumin und 500 mg dL^{-1} Glucose verwendet und ebenfalls der Median aus den Spektren von fünf Feldern gebildet. In Abbildung 4.5 ist das gesamte Absorbanzspektrum der DNA-Lösung und der Referenzlösung dargestellt. In Abbildung 4.6 sieht man einen Ausschnitt des Absorbanzspektrums von einer Wellenzahl von 1900 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} . Betrachtet man die Spektren

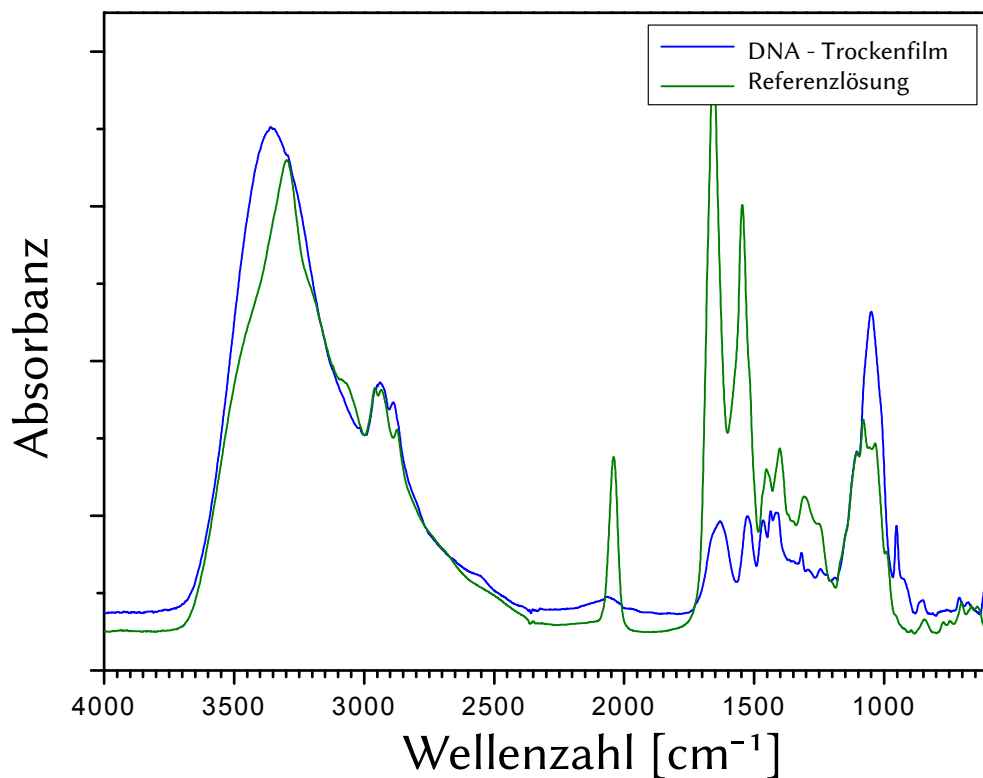


Abbildung 4.5.: Gemessenes Absorbanz-Spektrum einer DNA-Lösung (*blaue Linie*) und einer Referenzlösung aus 2% Albumin und 500 mg dL^{-1} Glucose in Pufferlösung (*grüne Linie*).

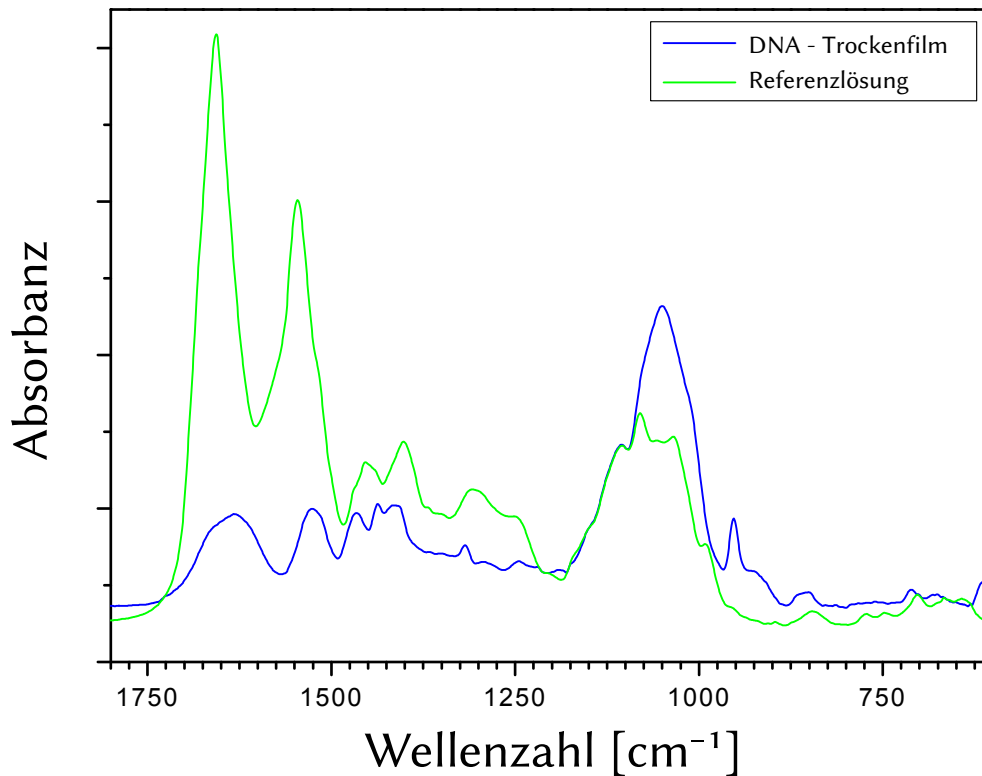


Abbildung 4.6.: Gemessenes Absorbanz-Spektrum einer DNA-Lösung (*blaue Linie*) und einer Referenzlösung aus 2% Albumin und 500 mg dL⁻¹ Glucose in Pufferlösung (*grüne Linie*).

der DNA-Lösung so stellt man fest, dass die Amid I- und Amid II-Absorbanzpeaks bei etwa 1640 cm⁻¹ und 1530 cm⁻¹ vorhanden sind, jedoch nicht so ausgeprägt wie bei der Referenzlösung, was auf die zahlreichen Peptidbindungen in Albumin zurückzuführen ist.

Die Erhebung, die zwischen 3000 cm⁻¹ und 2800 cm⁻¹ zu sehen ist, stammt möglicherweise von den symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingungen der C–H Bindungen der CH₂ und CH₃ Gruppen von Fettsäuren, wie zum Beispiel von Seitenketten der Aminosäuren. Die Peaks der zu den Bindungen gehörenden Deformationsschwingungen liegen im Bereich von 1470 cm⁻¹ bis 1350 cm⁻¹.

Bei 3500 cm⁻¹ und 3200 cm⁻¹ werden in der Literatur dominante Absorbancebereiche von Schwingungen der O–H Bindungen von Hydroxylgruppen und Schwingungen der N–H Bindungen von Peptiden in Proteinen vorausgesagt. Stellt man sich an diesen Stellen gaußförmige Absorbance vor, so würde die Überlagerung in etwa einen Peak, wie der gemessene bei 3360 cm⁻¹ ergeben.

Bei 3015 cm⁻¹ liegt ein kleiner Absorptionspeak, welcher möglicherweise von den Streck-

schwingungsmodi der =C-H Doppelbindung von ungesättigten Fettsäuren stammt.

Im Bereich von 900 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} sollte man schwache, jedoch sehr charakteristische Peaks der verschiedenen Nucleodiden finden, welche von einer breitbandigen Untergrund-Absorbanz überlagert sind. Im aufgenommenen Spektrum kann man diesen klar erkennen, jedoch sind die einzelnen Peaks zu sehr vom Untergrund überlagert, um sie einzeln identifizieren zu können. Man sieht kleine Spitzen bei 710 cm^{-1} und 640 cm^{-1} , welche zu den Schwingungen von Teilen der verschiedenen Nucleotiden gehören könnten [4].

5. Diskussion und Ausblick

Auf der Suche nach einer geeigneten Nachweisttechnik im mittleren Infrarot-Bereich für den Einsatz in einem Mikroskop kommen verschiedene Detektorarten in Frage. MCT Detektoren heben sich dabei von anderen Detektoren in ihrer Schnelligkeit und Sensitivität ab, wohingegen sich pyroelektrische Detektoren durch eine Unempfindlichkeit gegenüber langsamen Temperaturschwankungen und durch einen ungekühlten Betrieb auszeichnen. Deshalb wurde ein pyroelektrischer Detektor und ein MCT Detektor auf Bandbreite und Signal-zu-Rauschen untersucht und verglichen. Mit einer experimentell ermittelten Zeitkonstante von $(1,06 \pm 0,31) \mu\text{s}$ ist der MCT Detektor deutlich schneller als der pyroelektrische Detektor, welcher eine Zeitkonstante von $(0,382 \pm 0,249) \text{ms}$ hat. Auch im Signal-zu-Rausch-Verhältnis liegt der MCT Detektor im Maximum mit $S/N = (7,3 \pm 0,3) \times 10^4$ um Faktor 4 über dem pyroelektrischen Detektor. Durch Bestimmen der Allan Varianzen der Detektoren bei verschiedenen Laserströmen konnten Rückschlüsse auf die verschiedenen Rauscharten des Lasers und der Detektoren gezogen werden.

Alles in Allem sprechen die Messergebnisse zunächst für die Wahl eines MCT Detektors, da dieser schneller und sensitiver als ein pyroelektrischer Detektor ist. Nimmt man an, dass ein Mapping-Verfahren zur Aufnahme einer Gewebsschicht eingesetzt wird und ein $100 \times 100 \mu\text{m}$ großer Bereich mit einer Auflösung von $3 \mu\text{m}$ aufgenommen werden soll, so müssen 30×30 Pixel abgerastert werden. Unter der Annahme dass die mechanische Verfahrdauer für einen ganzen Scan etwa 4 s dauert ($v = 1 \text{mm/s}$) so kann man als Integrationszeit des Signals $t = 3 \text{ms}$ wählen. Innerhalb dieser Zeit wird die Probe um $3 \mu\text{m}$ verfahren. Im Optimalfall (dh. ohne Probe und Strahlteiler) erreicht man bei dieser Integrationszeit ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis des MCT Detektors von $S/N = 4700$ und des pyroelektrischen Detektors von etwa $S/N = 2500$. Da die Wellenlänge des Lasers während jedes Scans konstant gehalten wird, ist für die Aufnahme eines Spektrums ein einzelner Scan für jede Wellenlänge nötig. Unter der Annahme, dass man einen Bereich von 300cm^{-1} in 1cm^{-1} -Schritten aufnehmen möchte, kommt man auf eine Gesamtzeit von 1200 s für die Aufnahme eines Spektrums. Dies bedeutet, dass bereits eine nicht vernachlässigbare zeitliche Drift des Systems (für $t \geq 100 \text{s}$)

auftritt und deshalb eine Referenzmessung der Laserleistung notwendig ist, um die Schwankungen der Leistung zu detektieren und eine Korrektur des gemessenen Signals durchzuführen. Durch das Einsetzen eines Referenzdetektors wird jedoch ein Strahlteiler notwendig, der das Signal-zu-Rausch-Verhältnis nochmals verringert. Schlussfolgernd ist zu sagen, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der beiden Detektoren in dieser Anwendung deutlich geringer ist als in ihren Maxima und dass der MCT-Detektor zwar ein höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweist, jedoch beide im Bereich von 10^3 liegen.

Interessant wäre es, diese Messung mit einem Array-Detektor durchzuführen. Eine Möglichkeit ist zum Beispiel die Verwendung eines Mikrobolometer-Arrays. Diese Methode hat den Vorteil, dass aufgrund des stationären Aufbaus der Probe Fehler aufgrund dem mechanischen Verfahren der Probe wegfallen. Jedoch muss der ganze betrachtete Bereich der Probe gleichmäßig mit dem Strahl ausgeleuchtet werden und die Gesamtleistung der Strahlungsquelle verteilt sich auf die einzelnen Pixel, was das Signal-zu-Rausch-Verhältnis reduziert und zu einer längeren Integrationszeit führt.

Des Weiteren wäre es interessant die Detektoren zum Beispiel mit einer AD-Wandlerkarte auszulesen. Diese macht es möglich, die Detektoren deutlich schneller auszulesen, als mit dem Lock-In Verstärker möglich ist und dadurch sogar einzelne Pulse zu messen. Hiermit könnten Allan Standardabweichungen und Signal-zu-Rausch-Verhältnisse für noch geringere Integrationszeiten bestimmt werden.

Um zu überprüfen ob der Aufbau eines Mikroskops mit einem QCL als Strahlungsquelle realisierbar ist, muss überprüft werden, ob im spektralen Bereich des verwendeten Lasers charakteristische Absorptionsbanden der zu untersuchenden Stoffe liegen. Da der angestrebte Aufbau später zur Identifikation von Zellkernen, in denen DNA überwiegend vorkommt, eingesetzt werden soll, wurden die Absorbanzeigenschaften von DNA sowie zur Referenzierung und Abschätzung der Probenpräparation die Absorbanzeigenschaften von Albumin und Glucose untersucht. Hierfür wurden mit Hilfe eines Fouriertransform-Infrarotspektrometer Absorbanzspektren von Trockenfilmen aufgenommen und charakterisiert. Bei der Analyse der Absorbanzspektren von Glucose stellte sich heraus, dass unterschiedliche Glucose-Konzentrationen anhand der Fläche der Glucose Peaks (950 cm^{-1} - 1180 cm^{-1}) bestimmt werden können.

Um ein Absorptionsvermögen von weiteren biologischen Makromolekülen im Spektralbereich des Lasers zu verifizieren, wurden Spektren eines DNA-Trockenfilms aufgenommen. Dabei wurden diesen charakteristische Peaks zugeordnet. Im spektralen Bereich des QCLs (1135 cm^{-1} - 1430 cm^{-1}) sind die aus der Literatur bekannten charakteristischen Banden vor

allem von Phosphodiestern nur schwach zu erkennen und es scheint an dieser Stelle eine Überlagerung von mehreren Absorbanzpeaks vorhanden zu sein. Das Spektrum der DNA unterscheidet sich deutlich von einem Spektrum von Albumin oder Glucose, vor allem im Bereich von 900 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} in welchem die AmidI- und AmidII-Peaks liegen. Ausblickend könnten Absorbanzspektren von weiteren biologischen Makromolekülen aufgenommen werden, um die Unterschiede der Spektren zu untersuchen.

A. Literaturverzeichnis

- [1] P. Lasch, W. Petrich: *Data Acquisition and Analysis in Biomedical Vibrational Spectroscopy* in: *Biomedical Applications of Synchrotron Infrared Microspectroscopy*. D. Moss (Edt.), RSC Analytical Spectroscopy Monographs No. 11 (2011) 192-225.
- [2] H. Günzler, H.-U. Gremlich: *IR-Spektroskopie*. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, S. 28f
- [3] D. Moss (Edt.): *Biomedical Applications of Synchrotron Infrared Microspectroscopy*. RSC Analytical Spectroscopy Monographs No. 11 (2011)
- [4] H.-U. Gremlich, B. Yin: *Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials*. Marcel Dekker Verlag, 2001
- [5] P. Lasch, J. Kneipp (Eds.): *Biomedical Vibrational Spectroscopy*. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008
- [6] M. Ernst: *Das Schwingungsspektrum von H₂O*. Karlsruhe 2007. <http://www.matthias-ernst.info/downloads/Vortraege/ACF-Handout.pdf>, 30.05.2012
- [7] Hamamatsu Photonics K.K.: *Technical Information SD-12, Characteristics and use of infrared detectors*. Japan 2011. http://sales.hamamatsu.com/assets/applications/SSD/infrared_kird9001e04.pdf; 26.03.2012
- [8] M. A. Kinch: *Fundamentals of infrared detector materials*. SPIE, Washington 2007
- [9] Christopher C. Davis: *Lasers and Electro-Optics: Fundamentals and Engineering*. Cambridge University Press, Cambridge, GB 1996

- [10] Fred Perry: *Predicting the performance of a photodetector*. Boston Electronics Corporation, MA, USA, http://www.boselec.com/products/documents/-Predictingtheperformanceofaphotodetector10-14-03_000.pdf, 25.05.2012
- [11] J. Moore, C. Davis, M. Coplan, S. Greer: *Building Scientific Apparatus*. Cambridge University Press, Cambridge, GB 2009
- [12] <http://bolo.berkeley.edu/bolometers/introduction.html>; 08.03.2012
- [13] Laser Components GmbH: *Extended Prooducts*. http://www.lasercomponents.com/fileadmin/user_upload/home/Datasheets/infratec/extended_products.pdf; 07.03.2012
- [14] F. Capasso: *High-performance midinfrared quantum cascade lasers*. *Optical Engineering* 49(11), 111102 (November 2010)
- [15] C. Mann: *Entwurf und Charakterisierung von Quantenkaskadenlasern, Dissertation (2004)*. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau 2004. http://www.freidok.uni-freiburg.de/volltexte/1408/pdf/Dissertation_ChristianMann_Physik.pdf, 22.04.2012
- [16] http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_cascade_laser, 12.07.2012
- [17] Daylight Solutions: *tunable mid-IR external-cavity PULSED ÜBER TUNER™ LASERS*, Daylight Solutions, San Diego. <http://www.daylightsolutions.com/assets/003/5257.pdf>, 16.07.2012
- [18] Stanford Research Systems Inc.: *MODEL SR830 DSP Lock-In Amplifier, Manual (revision 2.3)*. Sunnyvale, CA, USA 2006
- [19] H. Langfischer: *Frequenzstabilisierung eines Diodenlasers bei 650 nm zur Spektroskopie an einzelnen Barium-Ionen, Diploma Thesis (1989)*. Universität Innsbruck 1998.
- [20] P. Werle, R. Müicke, F. Slemr: *The Limits of Signal Averaging in Atmospheric Trace-Gas Monitoring by Tunable Diode-Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)*, *Appl. Phys. B* 57, 131-139 (1993).
- [21] N. Kröger: *Fasergebundene Mittelinfrarotspektroskopie auf dem Weg von in-vitro-Analytbestimmung zur in-vivo-Sensorik, Diploma Thesis (2011)*. Universität Heidelberg 2011.

- [22] Bruker Optics: *Product Note M25-01/07, DigiTect detectors for Bruker Optics VERTEX and TENSOR series FT-IR-spectrometers*. http://www.brukeroptics.com/fileadmin/be_user/Products/FT_IR/Product_Notes/DigiTect_Detectors.pdf, 13.06.2012
- [23] T. Gentsy, J. v. Staden, W. Elsäßer: *Untersuchungen des Intensitätsrauschens von Quantenkaskadenlasern*. *Technisches Messen* 72 (2005) 6, Oldenbourg Verlag
- [24] Laser Components GmbH: *Application Library*. http://www.lasercomponents.com/fileadmin/user_upload/home/Datasheets/infratec/application_library.pdf, 23.06.2012
- [25] Daylight Solutions: *Tunable Mid-IR External Cavity Laser System, User Manual*, Daylight Solutions, 2011
- [26] G. Rehner, H. Daniel: *Biochemie der Ernährung*. Spektrum Akademischer Verlag 3.Auflage 2010, S. 369ff
- [27] <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fe/DNA-Nucleobases.svg>, 14.06.2012
- [28] C. Vrancic: *Analyse biomedizinischer Proben mit Volumina im Nanoliterbereich, Diploma Thesis (2009)*. Universität Heidelberg 2009, http://www.kip.uni-heidelberg.de/user/cvrancic/Diplomarbeit_CV_Feb09.pdf, 15.06.2012

B. Anhang

B.1. Signal-zu-Rausch-Verhältnis des MCT Detektors für verschiedene Laserströme

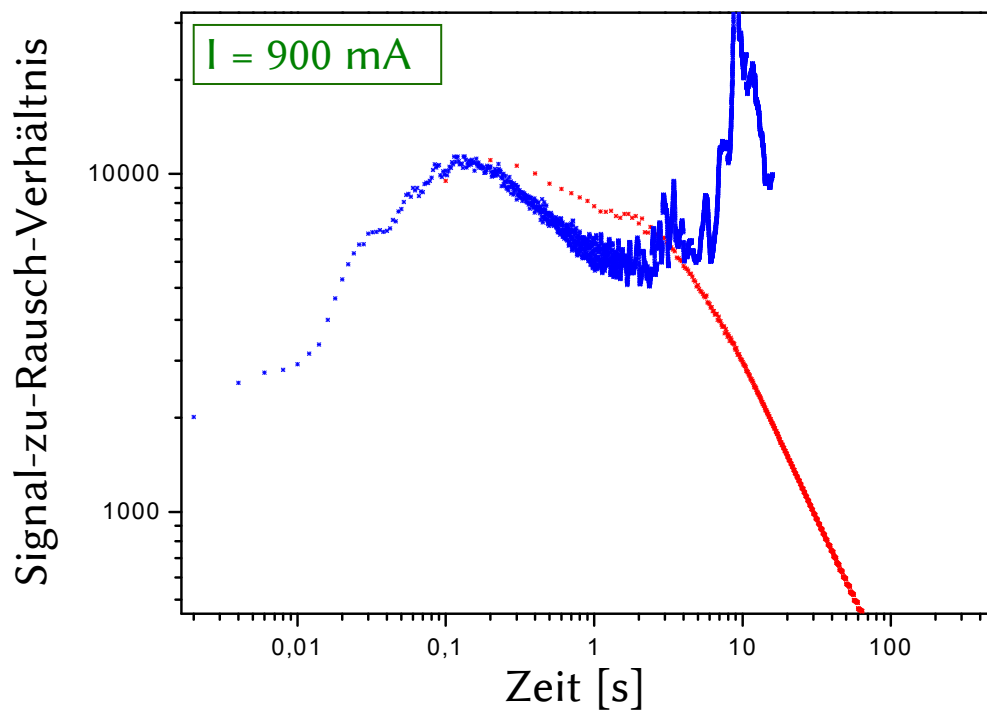


Abbildung B.1.: Signal-zu-Rausch-Verhältnis des MCT Detektors bei einem Laserstrom von 900 mA. Die *rote* Linie stellt das Signal-zu-Rauschverhältnis der 10 Hz-Messung und die *blaue* Linie das der 500 Hz Messung dar.

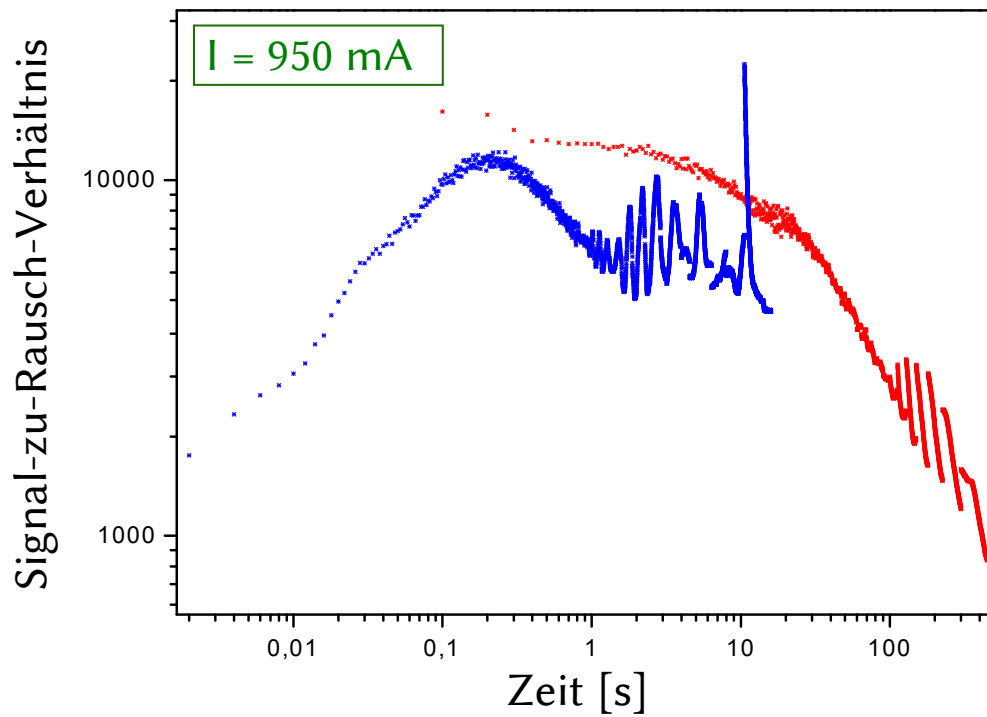


Abbildung B.2.: Signal-zu-Rausch-Verhältnis des MCT Detektors bei einem Laserstrom von 950 mA. Die rote Linie stellt das Signal-zu-Rauschverhältnis der 10 Hz-Messung und die blaue Linie das der 500 Hz Messung dar.

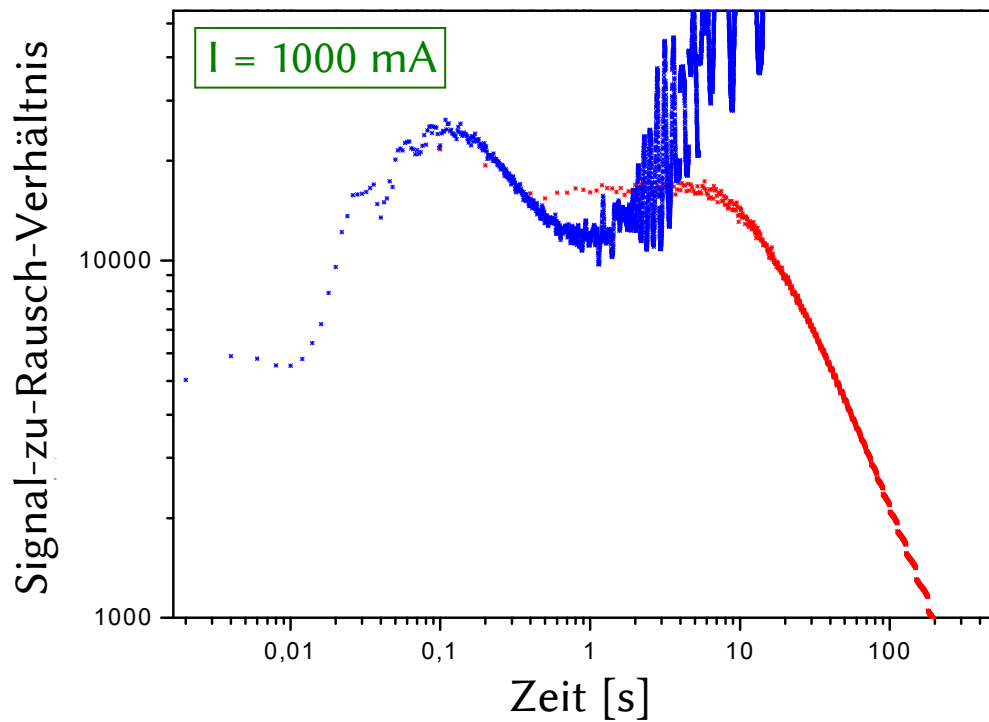


Abbildung B.3.: Signal-zu-Rausch-Verhältnis des MCT Detektors bei einem Laserstrom von 1000 mA. Die rote Linie stellt das Signal-zu-Rauschverhältnis der 10 Hz-Messung und die blaue Linie das der 500 Hz Messung dar.

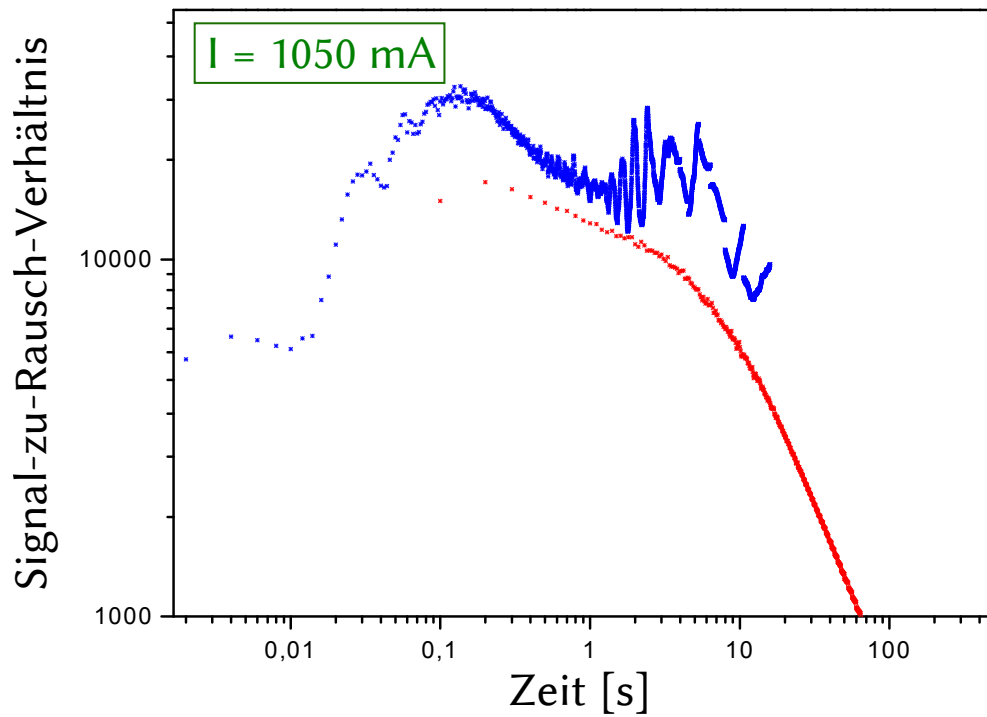


Abbildung B.4.: Signal-zu-Rausch-Verhältnis des MCT Detektors bei einem Laserstrom von 1050 mA. Die rote Linie stellt das Signal-zu-Rauschverhältnis der 10 Hz-Messung und die blaue Linie das der 500 Hz Messung dar.

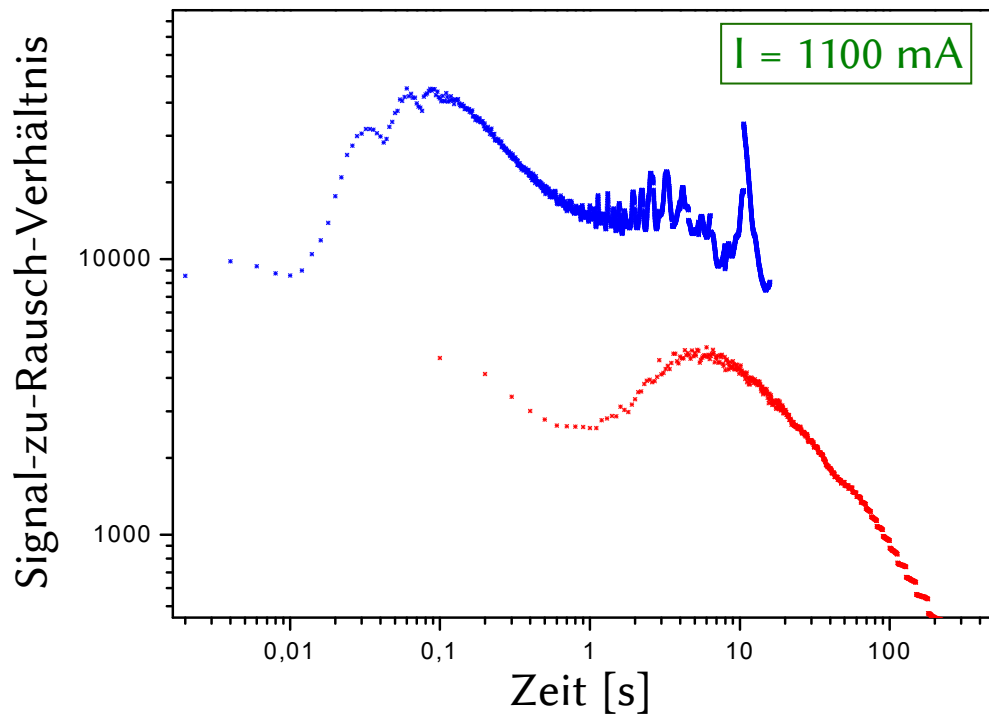


Abbildung B.5.: Signal-zu-Rausch-Verhältnis des MCT Detektors bei einem Laserstrom von 1100 mA. Die rote Linie stellt das Signal-zu-Rauschverhältnis der 10 Hz-Messung und die blaue Linie das der 500 Hz Messung dar.

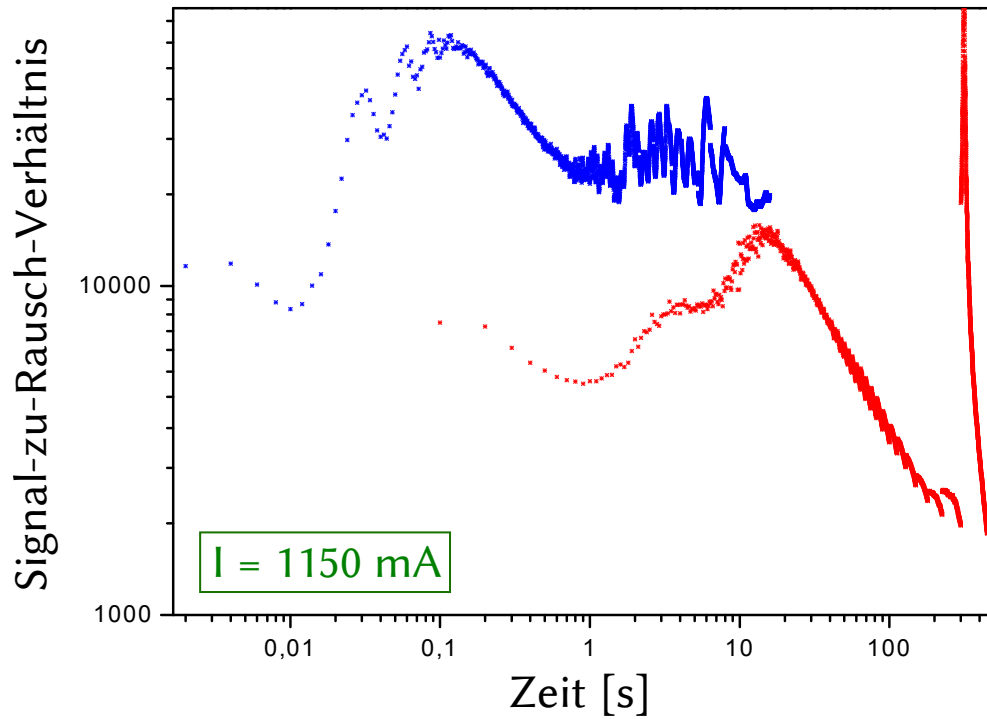


Abbildung B.6.: Signal-zu-Rausch-Verhältnis des MCT Detektors bei einem Laserstrom von 1150 mA. Die rote Linie stellt das Signal-zu-Rauschverhältnis der 10 Hz-Messung und die blaue Linie das der 500 Hz Messung dar.

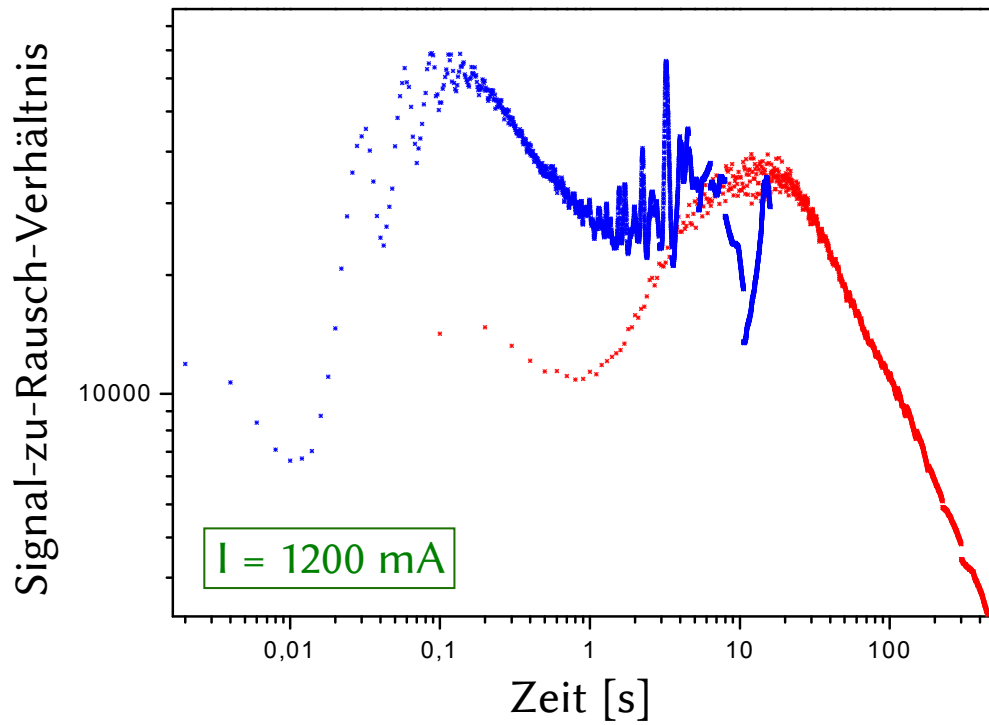


Abbildung B.7.: Signal-zu-Rausch-Verhältnis des MCT Detektors bei einem Laserstrom von 1200 mA. Die rote Linie stellt das Signal-zu-Rauschverhältnis der 10 Hz-Messung und die blaue Linie das der 500 Hz Messung dar.

B.2. Fouriertransformation zur Untersuchung des periodischen Störsignals

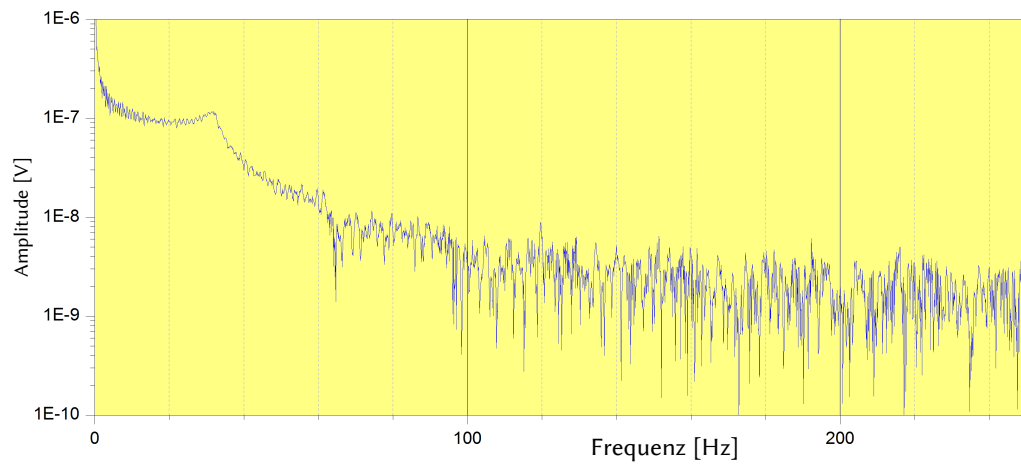


Abbildung B.8.: Fourier Transformation der Allan Standardabweichung der 500 Hz-Messung bei einem Laserstrom von 1250 mA und einer Zeitkonstante des Lock-In Verstärkers von 1 ms (24 dB Filterstufe). Der Peak bei einer Frequenz von (32 ± 3) Hz zeigt das periodische Störsignal.

C. Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 23.07.2012,

D. Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei all denjenigen zu bedanken, die mich bei der Arbeit unterstützt haben und durch die eine solche Arbeit möglich wurde.

In erster Linie gilt dieser Dank Prof. Dr. Wolfgang Petrich, für die Ermöglichung einer solchen Arbeit und die umfangreiche Betreuung. Er hat mich bei meinen physikalischen Problemen stets tatkräftig unterstützt und hatte immer gute Tipps für mich parat. Durch die wöchentlichen Diskussionen und Anregungen habe ich viel von ihm gelernt und seine humorvolle Art schätzen gelernt. Außerdem möchte ich ihm für die Mühe und Zeit danken, die er für mich aufgebracht hat, was nicht selbstverständlich ist.

Bedanken möchte ich mich besonders bei meinem Betreuer Niels Kröger, der immer Zeit für mich gefunden hat und mir wertvolle Dinge beigebracht hat. Vielen Dank für die Geduld und das tolle Arbeitsklima.

Des Weiteren möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci und ihrer Arbeitsgruppe bedanken, die mir den MCT Detektor für meine Messungen zur Verfügung gestellt hat.

Ein herzliches Dankeschön richte ich an Herrn Spiegel und die Mitarbeiter der Werkstatt im KIP.

Da die Bachelorarbeit für mich eine Art Abschluss des ersten Teil meines Studiums darstellt, möchte ich mich in diesem Sinne bei meiner Familie und meinem Freund Fabian für die Geduld und die seelische Unterstützung in den letzten drei Jahre bedanken.