

5 Aufbau der Meßeinrichtungen

5.1 Das IR-Spektrometer

5.1.1 Grundprinzip der Fourier-Transformationspektroskopie

Für die optischen Untersuchungen im IR-Bereich stand ein Fourier-Transformationspektrometer zur Verfügung. Im folgenden wird kurz das Grundprinzip der Fourier-Transformationspektroskopie skizziert. Für tiefere Betrachtungen wird auf entsprechende Spezialliteratur verwiesen [109, 110, 111].

Die Fourier-Transformationspektroskopie ist eine interferometrische Methode zur spektralen Analyse von Lichtwellen. Mit Hilfe eines Zweistrahlinterferometers wird ein Interferogramm des zu untersuchenden Lichtes erzeugt und mit einem Detektor örtlich abgetastet. Wie im folgenden gezeigt wird, beinhaltet das Interferogramm alle spektralen Informationen des Lichtes. Durch eine Fourier-Transformation kann aus dem Interferogramm das Spektrum des Lichtes berechnet werden.

Die Superposition zweier kohärenter, monochromatischer Lichtbündel gleicher Intensität führt an einem festen Ort zu einem elektrischen Feldvektor gemäß:

$$\text{Gl. 5.1} \quad \vec{E} = \frac{\vec{E}_0}{2} [\cos(\omega t - 2\pi\nu L) + \cos(\omega t)] = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \pi\nu L) \cos(\pi\nu L)$$

(mit \vec{E} : elektrischer Feldvektor, $\frac{\vec{E}_0}{2}$: Amplitude des elektrischen Feldvektors eines Teilbündels, ω : Lichtfrequenz, t : Zeit, L : optischer Wegunterschied der Teilstrahlen, ν : Wellenzahl, $\nu = 1/\text{Wellenlänge}$).

Für die Lichtintensität folgt damit:

$$\text{Gl. 5.2} \quad I(L) = I_0 \cos^2(\pi\nu L) = \frac{1}{2} I_0 [1 + \cos(2\pi\nu L)]$$
$$\text{mit } I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_0^2$$

Bei einer polychromatischen Lichtwelle erweitert sich Gl. 5.2 auf:

$$\text{Gl. 5.3} \quad I(L) = \frac{1}{2} \int_0^\infty S(\nu) [1 + \cos(2\pi\nu L)] d\nu$$

Hierbei ist $S(\nu)$ die spektrale Intensitätsverteilung der Lichtquelle. Die Gl. 5.3 beschreibt die am Detektor auftretende Intensität als Funktion des optischen Wegunterschiedes L der interferierenden Strahlen. Man nennt $I(L)$ auch „Interferogrammfunktion“. Ihr globales Maximum bei $L = 0$ wird auch als „Weißlicht-Peak“ bezeichnet.

Aus der gemessenen Interferogrammfunktion $I(L)$ kann durch eine Fourier-Transformation die gesuchte spektrale Verteilung der Lichtquelle $S(\nu)$ berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 & \frac{4}{\pi} \int_0^{\infty} I(L) e^{-i(2\pi\nu_0 L)} dL = \\
 \text{Gl. 5.4} \quad & \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} d\nu S(\nu) \left[\underbrace{\int_0^{\infty} e^{-i(2\pi\nu_0 L)} dL}_{\pi\delta(\nu_0)} + \underbrace{\int_0^{\infty} \cos(2\pi\nu L) e^{-i(2\pi\nu_0 L)} dL}_{\frac{\pi}{2}(\delta(\nu-\nu_0) + \delta(\nu+\nu_0))} \right] = S(\nu_0) \quad ; (\nu_0 \neq 0)
 \end{aligned}$$

Aus dem dargestellten Grundprinzip ergeben sich zwei wesentliche Vorteile der Fourier-Transformationspektroskopie:

- Es kann nahezu die gesamte Lichtintensität auf den Detektor treffen, da für die Messung nicht einzelne spektrale Bereiche über einen Spalt ausgeblendet werden müssen (Energievorteil).
- Mit einem Meßvorgang wird (theoretisch) der gesamte spektrale Bereich erfaßt (Multiplexvorteil). Bei gleicher Meßzeit T entfällt in der dispersiven Spektroskopie auf jeden der N Meßpunkte nur die Zeit von $T' = T/N$. Das Signal-Rauschverhältnis der Fourier-spektroskopie ist entsprechend um den Faktor \sqrt{N} besser.

In der Praxis ergeben sich für die Fourier-Transformationspektroskopie folgende Einschränkungen:

- Das Interferogramm kann nur bis zu einem endlichen L_{\max} gemessen werden.
- Durch die Digitalisierung des Interferogramms sind nur diskrete Stützstellen der Interferogrammfunktion bekannt.
- Das reale Interferogramm besitzt im Gegensatz zu Gl. 5.3 eine gewisse Asymmetrie.
- Die Linearität des Detektors ist auf einen kleinen Aussteuerbereich beschränkt, so daß leicht Abweichungen zwischen dem erfaßten Interferogramm und dem tatsächlichen Interferogramm auftreten können.

Da die Interferogrammfunktion nur bis zu einem L_{\max} bekannt ist, kann der Grenzübergang zur δ -Funktion in Gl. 5.4 nicht vollzogen werden. Für eine monochromatische Welle erhält man aus der (unvollständigen) Fourier-Transformation nun:

$$\text{Gl. 5.5} \quad S(\nu) \propto \int_0^{L_{\max}} \cos(2\pi L) \cdot \cos(2\pi\nu_0 L) dL = \frac{\sin[2\pi(\nu_0 - \nu)L_{\max}]}{2\pi(\nu_0 - \nu)}$$

Um zwei monochromatische Linien im Spektrum trennen zu können, müssen sie mindestens einen Abstand von:

$$\text{Gl. 5.6} \quad \Delta\nu = |\nu_0 - \nu| = \frac{3}{4L_{\max}} \approx \frac{1}{L_{\max}}$$

besitzen. Das Auflösungsvermögen eines Fourier-Transformationspektrometers ist also umgekehrt proportional zur maximal erreichbaren optischen Wegdifferenz der interferierenden Strahlen.

Die nur endliche Integration über die Interferogrammfunktion bringt nicht nur eine eingeschränkte Auflösung mit sich. Wie die Gl. 5.5 zeigt, treten im berechneten Spektrum einer monochromatischen Welle auch unphysikalische Nebenmaxima („Leakages“) auf. Die Ursache liegt im abrupten Abbruch der Interferogrammfunktion an der Integrationsgrenze. Der Effekt

kann durch *Apodisation* unterdrückt werden. Darunter versteht man, daß die Interferogrammfunktion vor der Fourier-Transformation mit einer weiteren Funktion (der Apodisationsfunktion) multipliziert wird (dies entspricht mathematisch einer Faltung). Diese ist so gestaltet, daß an den Integrationsgrenzen ein möglichst „weicher“ Übergang zu Null erfolgt. Durch Apodisation wird aber das Auflösungsvermögen weiter reduziert.

Die diskrete Abtastung des Interferogramms ermöglicht keine eindeutige Abbildung auf die digitalisierte Interferogrammfunktion. Ist ΔL das Abtastintervall, so wird lediglich der Bereich von $\nu = 0$ bis:

$$\text{Gl. 5.7} \quad \nu_{\max} = \frac{1}{2\Delta L}$$

eindeutig digitalisiert. Interferogramme höherer Frequenzen als ν_{\max} werden bei der Digitalisierung auf Interferogramme aus dem genannten Frequenzintervall abgebildet. Spektrale Anteile, die oberhalb ν_{\max} liegen, werden also nach der Digitalisierung dem Spektrum unterhalb von ν_{\max} aufaddiert („Aliasing“). Um den Aliasing-Effekt verlässlich zu unterdrücken, muß durch entsprechende Filter sichergestellt sein, daß oberhalb von ν_{\max} keine Intensitäten vom Detektor erfaßt werden.

Da die Fourier-Transformation nur diskret durchgeführt wird, ist das errechnete Frequenzspektrum ebenfalls von diskreter Natur. Dies kann sich negativ auswirken, wenn das Maximum schmalbandiger Spektrallinien genau zwischen zwei Stützpunkten des Frequenzspektrums liegt. Im berechneten Spektrum erscheint die Frequenzbande „gekappt“ („Picket-fence-Effekt“). Dieser Effekt läßt sich durch eine Steigerung der Auflösung beheben. Ist dies nicht möglich, da die maximale apparative Auflösung bereits erreicht ist oder die für eine höhere Auflösung erforderliche höhere Meßzeit nicht in Kauf genommen werden kann, läßt sich der Effekt durch eine spezielle Interpolationsmethode kompensieren. Zu diesem Zweck wird dem gemessenen Interferogramm eine Folge von Nullen angehängt („Zerofilling“). Das so vergrößerte Interferogramm besitzt zwar keine zusätzliche physikalische Information, die erhöhte Anzahl an Punkten führt aber zu einer entsprechend höheren Punktdichte im berechneten Spektrum nach der Fourier-Transformation. Das Zerofilling ist herkömmlichen Interpolationsmethoden im Frequenzspektrum durch Polynome überlegen, da es keine unphysikalischen Nebenmaxima erzeugt.

Die ideale Interferogrammfunktion aus Gl. 5.3 ist eine gerade Funktion, das heißt, sie ist gegenüber der y-Achse durch den Punkt $L = 0$ spiegelsymmetrisch. Durch folgende Ursachen besitzt die reale Interferogrammfunktion jedoch nie die genannte Symmetrie:

- Bei der Digitalisierung des Interferogramms fällt praktisch nie eine Stützstelle genau auf den „Weißlicht-Peak“. Dies führt zu einem asymmetrischen Verlauf der digitalisierten Interferogrammfunktion.
- Durch Phasenverschiebungen im optischen System ist das Interferogramm selbst geringfügig asymmetrisch.

Die Asymmetrie führt bei einer Fourier-Transformation zu einem komplexwertigen Spektrum:

$$\text{Gl. 5.8} \quad C(\nu) = S(\nu) + iQ(\nu)$$

Der im allgemeinen frequenzabhängige Phasenwinkel

$$\text{Gl. 5.9} \quad \psi(\nu) = \arctan\left(\frac{Q(\nu)}{S(\nu)}\right)$$

bildet das *Phasenspektrum*. Mit dem bekannten Phasenwinkel kann das Spektrum korrigiert werden:

$$\text{Gl. 5.10} \quad S'(\nu) = \text{Re} \left[C(\nu) \cdot e^{-i\psi(\nu)} \right]$$

Diese Art der Phasenkorrektur wird *Mertz-Methode* genannt. Das korrigierte Spektrum $S'(\nu)$ ist in diesem Fall gleichwertig zum einfacher zu berechnenden Leistungsspektrum:

$$\text{Gl. 5.11} \quad P(\nu) = \sqrt{C(\nu) \cdot C^*(\nu)}$$

Um die Zeit zum Abtasten des Interferogramms und für die numerische Integration minimal zu halten, beschränkt man sich in der Praxis für die Spektrenberechnung auf eine einseitige Interferogrammfunktion, das heißt nur auf Werte für $L \geq 0$. Die Fourier-Transformation in Gl. 5.4 ist bereits für ein solches einseitiges Interferogramm geschrieben. Für die Berechnung des Phasenspektrums nach Gl. 5.9 wird hingegen auf ein kurzes zweiseitiges Interferogramm zurückgegriffen. Zu diesem Zweck tastet man auch einige hundert Punkte vor dem Weißlicht-Peak (also für $L < 0$) ab. Ein kleiner Bereich um den Weißlicht-Peak beinhaltet folglich ein kurzes zweiseitiges Interferogramm (Abb. 5.1).

Das durch Fourier-Transformation aus dem einseitigen Interferogramm berechnete Spektrum kann nun nach der Mertz-Methode (Gl. 5.10) phasenkorrigiert werden. Dabei wird auf das vorher aus dem zweiseitigem Anteil des Interferogramms berechnete Phasenspektrum zurückgegriffen. Das nach der Mertz-Methode korrigierte Spektrum ist nun nicht mehr gleichwertig zum Leistungsspektrum $P(\nu)$ (Gl. 5.11) (siehe Abb. 5.1).

Nichtlinearitäten des Detektors führen zu einer falschen Wiedergabe des Intensitätsverhältnisses der einzelnen spektralen Komponenten des Spektrums. Bei einer starken Nichtlinearität treten auch harmonische Vielfache einer spektralen Komponente im errechneten Spektrum auf. Der Einfluß der Nichtlinearität des Detektors muß durch eine genaue Einstellung der Intensität auf den linearen Wirkungsbereich des Detektors verringert werden.

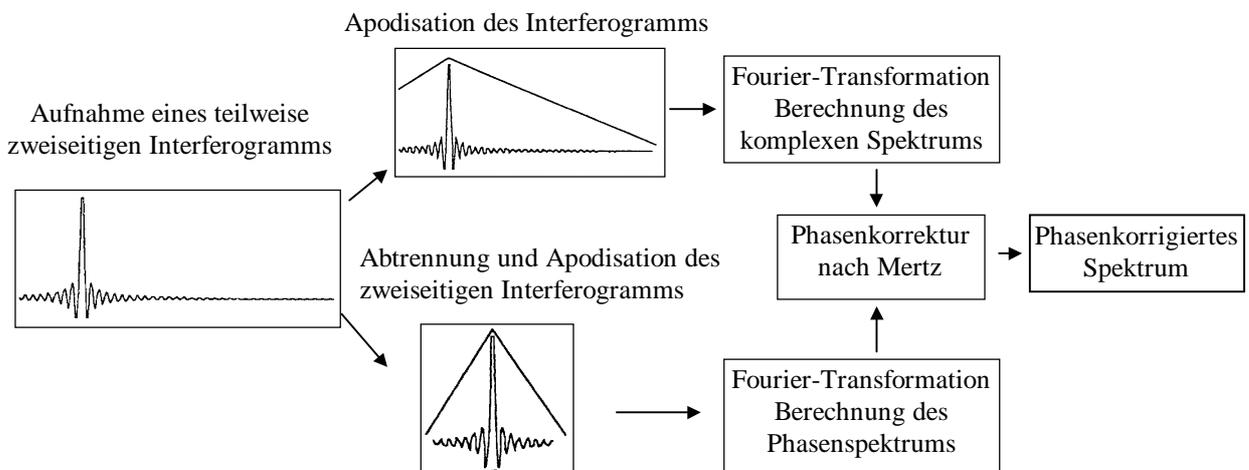


Abb. 5.1: Schema der Spektrenberechnung einschließlich Phasenkorrektur und Apodisation.

5.1.2 Das Fourier-Transformationsspektrometer IFS 113

Die IR-Messungen wurden an einem FT-Spektrometer vom Typ IFS 113 der Firma BRUKER durchgeführt. Dieses Spektrometer ermöglicht Messungen im Frequenzbereich von $\nu = 10 \dots 20000 \text{ cm}^{-1}$, bei einer maximalen Auflösung von $\Delta\nu = 0,03 \text{ cm}^{-1}$.

Die Abb. 5.2 zeigt den optischen Aufbau des Spektrometers. Der gesamte optische Aufbau wird während der Messung in einem Grobvakuum (10 mbar) gehalten. Dies reicht zur Unterdrückung von CO_2 - und H_2O -Absorptionsbanden aus.

Das Interferogramm wird im IFS 113 durch ein Genzel-Interferometer erzeugt. Die Genzel-Anordnung bietet den Vorteil, daß bei einer Bewegung des zentralen Scanner-Spiegels der optische Weg in beiden Interferometer-Armen entgegengesetzt verändert wird. Bei einer mechanischen Änderung um Δx erhält man also einen optischen Wegunterschied für die interferierenden Strahlen von:

$$\text{Gl. 5.12} \quad \Delta L = 4 \cdot \Delta x$$

Gemäß der Gl. 5.7 spiegelt sich dies in einer entsprechend höheren Auflösung wider. Der Scanner-Spiegel ist auf einer Luftkissenschiene gelagert, um einen möglichst reibungsfreien Bewegungsvorgang zu ermöglichen. Als Treibgas für die Luftkissenschiene wird getrocknete Preßluft verwendet. Das ausströmende Gas bewirkt jedoch, daß sich nur ein Grobvakuum einstellen läßt.

Für die Kontrolle seiner mechanischen Position ist der Scanner-Spiegel mit einem Michelson-Interferometer mit He-Ne-Lasers gekoppelt. Das Interferogramm des Lasers (eine fast reine \cos -Funktion) dient als Skalierung für die mechanische Positionsänderung des Scanner-Spiegels. Die Nulldurchgänge des Laser-Interferogramms definieren die Punkte, an denen das gemessene Interferogramm der Probe digitalisiert wird. Da die Genauigkeit der Stützstellen bei der Digitalisierung sich nach der Fourier-Transformation in der Genauigkeit der Stützstellen im Frequenzspektrum widerspiegelt, besitzt das IFS 113 einen sehr präzisen Kalibrierungsmechanismus. Den Vorteil einer so genauen Kalibrierung nennt man auch *Connes-Vorteil*.

Zusätzlich zum Laserlicht wird weißes Licht einer Wolframlampe in das Michelson-Interferometer gestrahlt. Der durch Interferenz erzeugte „Weißlicht-Peak“ dient zur Festlegung der absoluten Scannerposition und wird als Trigger-Signal zur Synchronisation der Datenaufnahme verwendet.

Der Strahlteiler des Genzel-Interferometers muß an den jeweiligen Frequenzbereich angepaßt sein. Ein eingebauter Strahlteiler-Wechsler ermöglicht den zügigen Austausch des Strahlteilers per Computer unter Vakuum. Über einen Filterwechsler können zusätzlich bestimmte Filter in den Strahlengang gebracht werden. Sie dienen zum Beispiel zur Unterdrückung des Aliasing-Effekts oder zur Dämpfung nicht benötigter höherfrequenter Lichtanteile der Quelle.

Die Spiegel des Genzel-Interferometers werden auf einer Temperatur von 33°C gehalten. Durch die geringfügige Temperaturerhöhung gegenüber der Umgebungstemperatur wird eine bessere Temperaturregelcharakteristik der Spiegel erreicht. Eine hohe Temperaturkonstanz ist erforderlich, um auch nur geringste Veränderungen der Spiegelkrümmung und Position durch thermische Ausdehnung zu unterdrücken. Die Interferometerspiegel können über den Computer unter Vakuum justiert werden.

Für die unterschiedlichen Frequenzbereiche stehen insgesamt drei Lichtquellen zur

Verfügung:

- Eine Quecksilberdampfampe für den Bereich des fernen Infrarot (FIR; $\nu = 10 \dots 600 \text{ cm}^{-1}$). Man nutzt hier den kontinuierlichen Spektralanteil, der durch freie Elektronen im Plasma des Quecksilberdampfes entsteht. Die monochromatischen Spektrallinien durch Übergänge gebundener Elektronen können in höheren Frequenzbereichen als Kontroll- oder Eichlinien dienen.
- Ein Globar-Stab (Siliziumcarbid) dient als Lichtquelle im mittleren Infrarot (MIR; $\nu = 500 \dots 5000 \text{ cm}^{-1}$). Die Lichtemission basiert hier auf der thermischen Eigenstrahlung.
- Eine Wolframlampe dient als Lichtquelle im nahen Infrarot (NIR; $\nu = 5000 \dots 20000 \text{ cm}^{-1}$). Auch hier basiert die Lichtemission auf der thermischen Strahlung.

Das Spektrometer verfügt über 6 verschiedene Detektoren. Sie unterscheiden sich in ihrem optischen Arbeitsbereich und ihrer Empfindlichkeit.

- Das Bolometer ist für Messungen im FIR-Bereich ausgelegt. Mit einer Detektivität von $D \approx 8 \cdot 10^{12} \sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ (bei 80 Hz) ist es einer der empfindlichsten Detektoren für diesen Spektralbereich. Es wird mit flüssigem He gekühlt. Zum Bolometer gehört ein externer Signalverstärker, dessen Spannungsversorgung über Akkumulatoren sichergestellt wird. Eine netzbezogene Spannungsversorgung ist wegen der Einkopplung von Störsignalen nicht ausreichend. Das Bolometerelement wird über eine eigenständige rauscharme BIAS-Konstantstromquelle betrieben, die von der Stromversorgung des Signalverstärkers getrennt ist, um Rückkopplungen zu vermeiden. Zur Unterdrückung thermischer Hintergrundstrahlung sind im Bolometer entsprechende Filter integriert, die wie das Bolometerelement auf 4,2K gekühlt sind. Die Filter-Charakteristiken machen jedoch eine Unterteilung des Meßbereiches des Bolometers in zwei Unterbereiche erforderlich.
- Ein MCT-Detektor (Mercury-Cadmium-Telluride) ist für Messungen im MIR und NIR-Bereich vorgesehen. Mit einer Detektivität von $D \approx 5 \cdot 10^9 \sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ (bei 1kHz) ist es ebenfalls einer der empfindlichsten Detektoren für den MIR-Bereich. Er muß mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Der zum Detektor gehörige Signalverstärker ist im Spektrometer integriert.
- Eine Si-Diode für den NIR- und VIS-Bereich und zwei pyroelektrische Detektoren (für FIR und MIR) stehen ebenfalls zur Verfügung. Die Empfindlichkeit der pyroelektrischen Detektoren ist geringer. Da sie aber zum Betreiben nicht gekühlt werden müssen, können sie gut für kurzfristige Kontrollmessungen eingesetzt werden.
- Für Raman/Lumineszenzmessungen steht ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Ge-Detektor zur Verfügung. Sein spektraler Arbeitsbereich liegt zwischen 6000 cm^{-1} und 12000 cm^{-1} . Mit einer Detektivität von etwa $D \approx 6 \cdot 10^{12} \sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ zählt er zu den empfindlichsten Detektoren für diesen Spektralbereich.

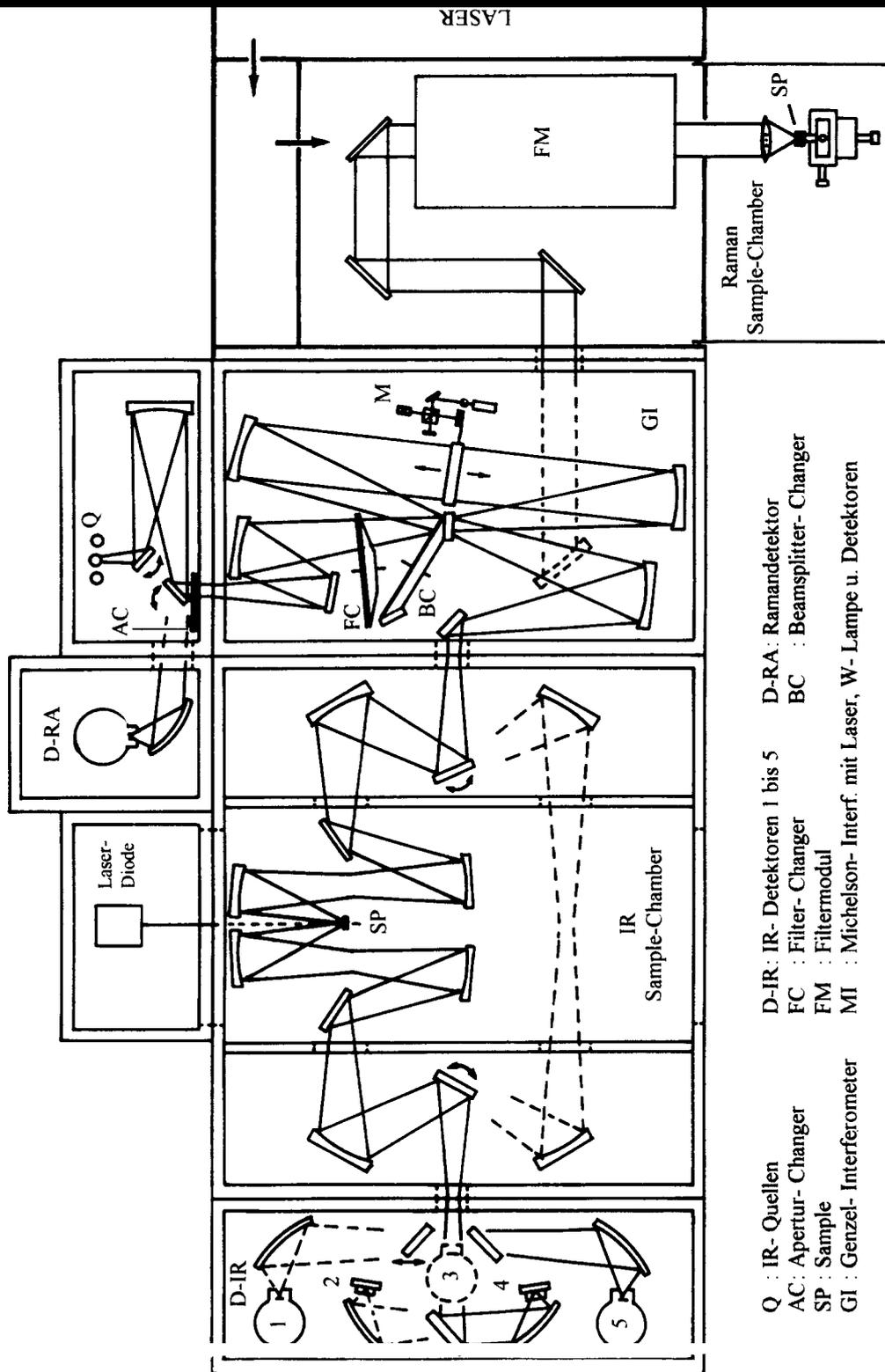


Abb. 5.2: Schematischer Strahlengang im Fourier-Transformationsspektrometer IFS 113 der Firma BRUKER.

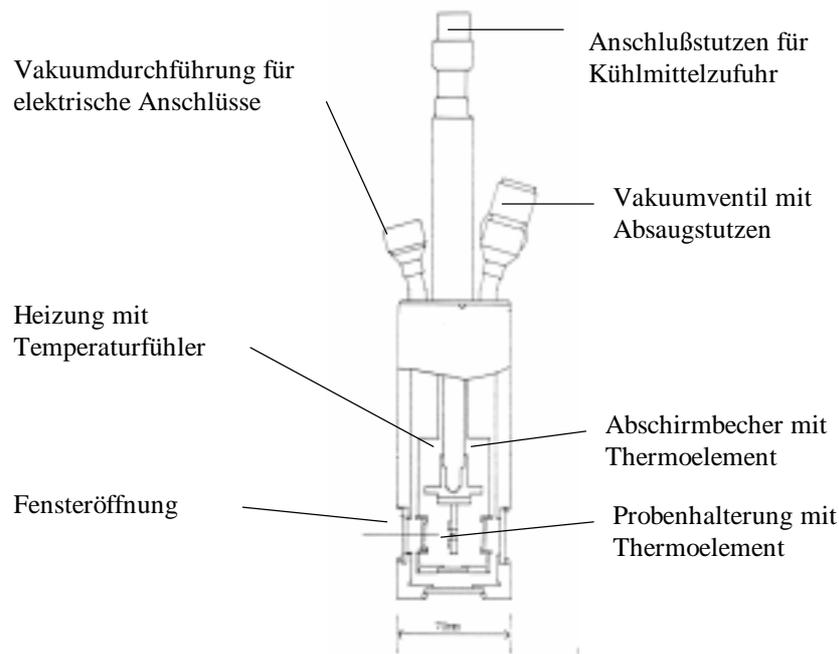


Abb. 5.3: Schematischer Aufbau des verwendeten Durchflußkryostaten CF1104 der Firma Oxford.

Die Probe wird in einem Durchflußkryostaten (Oxford: CF1104) im Strahlengang des Spektrometers angeordnet. Der Kryostat wird mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Eine Druckmessung im Inneren des Kryogefäßes ist aus Platzgründen nicht möglich. Aus Leitwertabschätzungen konnte geschlußfolgert werden, daß der Innendruck bei 10^{-6} mbar liegt. Die Probe im Inneren des Kryogefäßes kann sowohl über eine integrierte Widerstandsheizung erwärmt als auch durch flüssigen Stickstoff oder Helium gekühlt werden. Mehrere Thermoelemente ermöglichen eine Messung der Temperatur sowohl an der Probe als auch an der Heizung und den Gefäßwänden, so daß sich leicht ein Eindruck über die Temperaturverteilung verschaffen läßt.

Ein Fenster im Kryogefäß erlaubt den „optischen Zugang“ zur Probe. Das Fenstermaterial muß an den jeweiligen Spektralbereich angepaßt werden. Für Untersuchungen im FIR-Bereich wurde Polyäthylen und im MIR/NIR-Bereich NaCl verwendet.

Wie in Abb. 5.2 zu erkennen ist, bietet das Spektrometer die Möglichkeit für den Anschluß weiterer optischer Baueinheiten. Die im Rahmen dieser Arbeit erweiterte Raman/Lumineszenzeinheit wird im folgenden Kapitel näher vorgestellt.

Für die Steuerung des Spektrometers und die numerische Fourier-Transformation wurde ursprünglich ein Digitalrechner vom Typ ASPECT 3000 eingesetzt. Dieser Rechner besitzt eine speziell für numerische Fourier-Transformationen konzipierte CPU. Die Datenbusbreite beträgt 24 Bit. Die Datenaufnahme erfolgt über 16 Bit-A/D-Wandler mit einer Sampling-Rate von 50kHz. Zu diesem Rechner gehörten das Betriebssystem ADAKOS, ein Pascal-und Fortran-Compiler und weitere Hilfsprogramme. Die eigentliche Steuerung des Spektrometers und die Spektrenbearbeitung erfolgt über das Programm ATS89HP. Dieses ist multitasking-fähig und besitzt 3 Task-Ebenen. Es regelt den vollständigen Meßablauf und bewältigt die Spektrenberechnung einschließlich Apodisation, Zerofilling, Fourier-Transformation, Phasenkorrektur.

Während dieser Arbeit wurde die Rechenstation durch einen modernen PC (Pentium/90MHz) ersetzt, der mit einem speziellen Aquisitionsprozessor für die Fourier-Transformation ausgerüstet ist. Die Spektrometersteuerung und Spektrenberechnung erfolgt auf dem PC mit dem Programm OPUS 2.0, das unter dem Betriebssystem OS/2 arbeitet. Messungen in dieser Arbeit sind teilweise mit dem alten und teilweise mit dem neuen Computersystem durchgeführt worden.

5.1.3 Die Lumineszenzeinheit

Führt man Lumineszenz- oder Ramanmessungen mit einem Fourier-Transformationspektrometer durch, so sind einige Besonderheiten des Meßprinzips zu berücksichtigen. Die Intensität der Rayleigh-Streuung ist oft um Größenordnungen höher als die Intensität des zu messenden Lumineszenz- oder Raman-Effektes. Da bei der Fourier-Transformationspektroskopie die gesamte Intensität des zu analysierenden Lichtes auf den Detektor trifft, wird die Aussteuerung des Detektors und der Signalverstärker im wesentlichen durch das Rayleigh-Streulicht bestimmt. Der Signalverstärker muß mit einer entsprechend niedrigen Verstärkung arbeiten, was für die schwachen Raman- und Lumineszenzsignale ein ungünstiges Signal/Rausch-Verhältnis bedeutet.

Da die optische Anregung gewöhnlich durch einen Laser erfolgt, ist das Rayleigh-Streulicht fast monochromatisch. Monochromatisches Licht erzeugt aber ein sehr ausgedehntes Interferogramm (cos-Funktion). Das Signal/Rausch-Verhältnis des im Interferometer erzeugten Interferogramms wird deshalb im wesentlichen durch das Signal/Rausch-Verhältnis des verwendeten Lasers bestimmt. Das Rauschen des Laserlichtes wird daher nach der Fourier-Transformation auf das gesamte Spektrum übertragen. Man nennt dieses Problem in der Fourier-Transformationspektroskopie auch „*Multiplexnachteil*“.

Die geschilderten Probleme machen es erforderlich, daß das Rayleigh-Streulicht mit hoher Effizienz herausgefiltert wird, ehe das Interferogramm vom Detektor erfaßt wird.

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Lumineszenzeinheit (Abb. 5.4) basiert auf einem FT-Raman Modul FRA106 der Firma Bruker. Das Raman-Modul verfügt über einen integrierten leistungsstarken Neodym-YAG-Laser ($P_{\max} = 2\text{W}$; $E_{\text{photon}} = 1,16\text{ eV}$), eine Kondensorlinse zur Aufnahme der Raman-Streustrahlung, eine auf den YAG-Laser abgestimmte Filterbox zum Herausfiltern des Rayleigh-Signales und einen einfachen Probenhalter.

Da Lumineszenzerscheinungen vorrangig bei tiefen Probertemperaturen zu erwarten sind, war es erforderlich, den Kryostaten in das Raman-Modul zu integrieren. Die für den Umbau erforderlichen mechanischen Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit der Werkstatt des Fachbereiches Physik/Technologie durchgeführt. Durch die vorgegebenen Abmessungen des Kryostaten war die Position der Probe im Kryostaten gegenüber der ursprünglichen Position im Raman-Modul verschoben. Dies erforderte eine neue Kondensorlinse mit veränderter Brennweite. Eine entsprechende Linse wurde von der Firma Bruker zur Verfügung gestellt.

Für Lumineszenzuntersuchungen am β -rhomboedrischen Bor war für eine Interbandanregung eine andere Laserquelle mit $E_{\text{photon}} > 1,48\text{ eV}$ notwendig. Um den technischen und finanziellen Aufwand in Grenzen zu halten, wurde in dieser Arbeit von einer GaAlAs Laserdiode des Typs SDL-2431-G1 (Spectra Diode Labs) Gebrauch gemacht. Die Laserdiode besitzt eine maximale optische Leistung von 500 mW bei einer Wellenlänge von 816 nm ($E_{\text{photon}} = 1,52\text{ eV}$). Eine spezielle Kollimatorlinse (Zylinderlinse) hinter der Laserdiode kompensiert weitgehend die starke Strahldivergenz und erzeugt ein nahezu paralleles

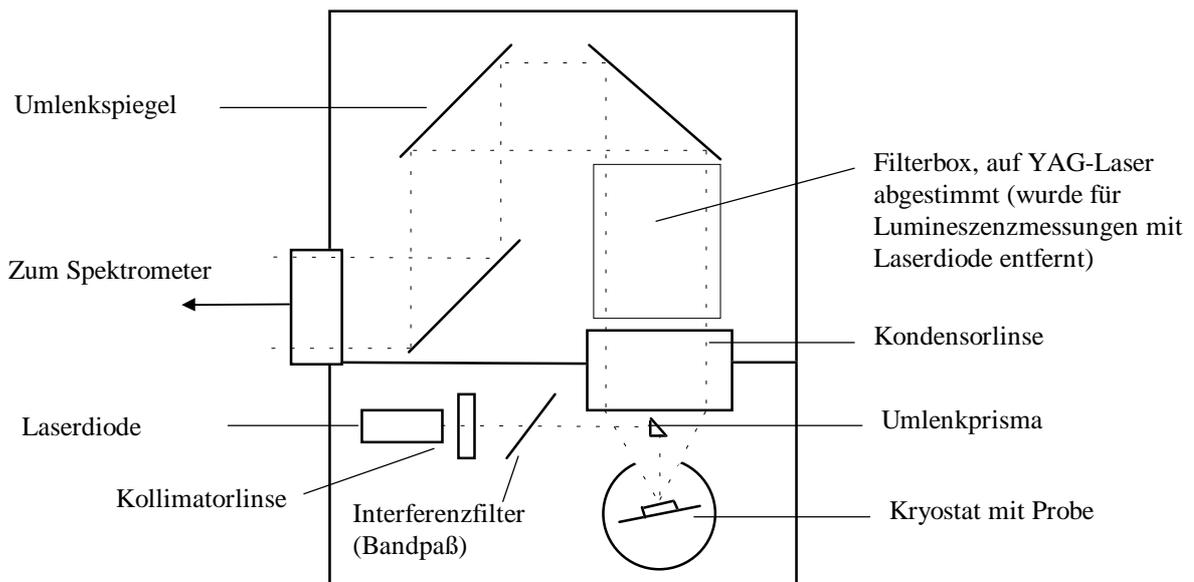


Abb. 5.4: Strahlengang in der für Lumineszenzmessungen abgeänderten Raman-Einheit FRA 106.

Lichtbündel.

Durch Sekundärlumineszenz in der Laserdiode treten neben der Laserlinie weitere unerwünschte spektrale Komponenten auf. Daher wurde der Laserdiode ein schmalbandiger optischer Bandpaß (Interferenzfilter der Firma L.O.T. Oriel GmbH, Typ: NBP-0810-25-2) nachgeschaltet. Der Einfallswinkel des Laserlichtes auf das Interferenzfilter war variabel, so daß der Durchlaßbereich des Filters exakt auf die Laserwellenlänge eingestellt werden konnte. Das Filter reduziert jedoch die optische Laserleistung auf etwa 60%.

Das Laserlicht wurde über ein kleines Umlenkprisma (2,5x2,5 mm) vor der Kondensorlinse in den Strahlengang eingekoppelt. Die Meßanordnung entspricht einer 180° Streuanordnung. Um zu vermeiden, daß direkt reflektiertes Laserlicht in den Strahlengang gelangt, wurde die Probenoberfläche um ca. 20° gegenüber der optischen Achse geneigt.

Die auf den YAG-Laser abgestimmte Filterbox mußte für Lumineszenzuntersuchungen mit der Laserdiode aus dem Strahlengang entfernt werden. Für die Unterdrückung des Rayleigh-Streulichtes wurde ein Kantenfilter (Firma L.O.T.-Oriel, Typ: LWP-820-25) verwendet. Dieses wurde in einem Fokus des Strahlenganges nahe der Aperturblende im Spektrometer (siehe Abb. 5.2) angebracht.

Die Heizung des Probenhalters im Kryostaten wurde für Lumineszenzmessungen mit einem Aluminiumbecher abgeschirmt. Dies war notwendig, da bei Betrieb der Heizung von den Heizdrähten eine beachtliche Wärmestrahlung ausging, die sich dem Lumineszenzspektrum überlagerte.

Für die Laserdiode wurde eine Stromquelle entwickelt, da herkömmliche Universalstromquellen nicht die geforderte Störsignalsicherheit aufweisen und eine kommerzielle Stromquelle für Laserdioden nicht zur Verfügung stand. Geringste Überspannungsspitzen können eine Laserdiode zerstören. Die Abb. 5.5 zeigt den Schaltplan der entwickelten Stromquelle für die Laserdiode. Um eine völlige Trennung vom Netz zu gewährleisten, wurde ein 12V Blei-Akku als Spannungsquelle eingesetzt. Für die Ladung des Akkus kann ihm ein Labornetzgerät parallel geschaltet werden.

Die Schaltung der Stromversorgung ist eine einfache Konstantstromquelle mit einem

Transistor in Emitterschaltung. Die Funktionsweise der Schaltung beruht auf zwei Eigenschaften eines Transistors in Emitterschaltung:

- Durch die hohe Stromverstärkung wird der Emitterstrom im wesentlichen durch den Kollektorstrom getragen.
- Da die Basis-Emitterstrecke einer in Durchlaßrichtung geschalteten Si-Diode entspricht, beträgt die Basis-Emitterspannung weitgehend unabhängig vom Basis-Emitterstrom etwa 0,7 V.

In der vorliegenden Schaltung wurde der Regeltransistor durch die zwei in *Darlington-Schaltung* verknüpften Transistoren T2 und T3 ersetzt. Dadurch wird die geringe Stromverstärkung des Leistungstransistors T3 kompensiert. Mit dem Potentiometer P1 kann die Spannung über den Widerständen R3, R4 eingestellt werden, da der Spannungsabfall über den Basis-Emitterstrecken der beiden Transistoren T2, T3 annähernd konstant ist. Aus dem Ohmschen Gesetz folgt aus der Spannung an den Widerständen R3, R4 der fließende Emitterstrom. Durch die hohe Stromverstärkung entspricht der fließende Emitterstrom weitgehend dem Kollektorstrom des Leistungstransistor T3. Der Kollektorstrom des Leistungstransistors ist daher unabhängig von der Größe des Lastwiderstandes im Kollektorkreis und kann annähernd linear mit dem Potentiometer P1 eingestellt werden. Der Einstellregler R1 begrenzt die maximal einstellbare Stromstärke.

Die Verlustleistung am Leistungstransistor T3 von maximal 2,5 W führt trotz des Einsatzes eines Kühlkörpers zu einer deutlichen Erwärmung des Transistors mit einer entsprechenden Zunahme der Leitfähigkeit. Um den Temperatureinfluß auf den Regelmechanismus zu unterdrücken, wurde ein gleichartiger Transistor T1 mit dem Leistungstransistor T3 in thermischen Kontakt gebracht. Die Basis-Emitter-Diode des Transistors T1 ist elektrisch mit den Widerständen R1, P1 in Reihe geschaltet. Eine Erwärmung des Transistors T3 führt zu einer gleichartigen Erwärmung des Transistors T1. Durch die Erwärmung verbessert sich die Leitfähigkeit der Basis-Emitter-Diode von T1, was eine Reduzierung der Regelspannung an den Transistoren T2, T3 bewirkt und damit der erhöhten Leitfähigkeit des Leistungstransistors T3 entgegenwirkt.

Neben der Temperaturstabilisierung bewirkt die exponentielle Strom-Spannungscharakteristik der Basis-Emitter-Diode von T1 auch eine Stabilisierung der Regelspannung

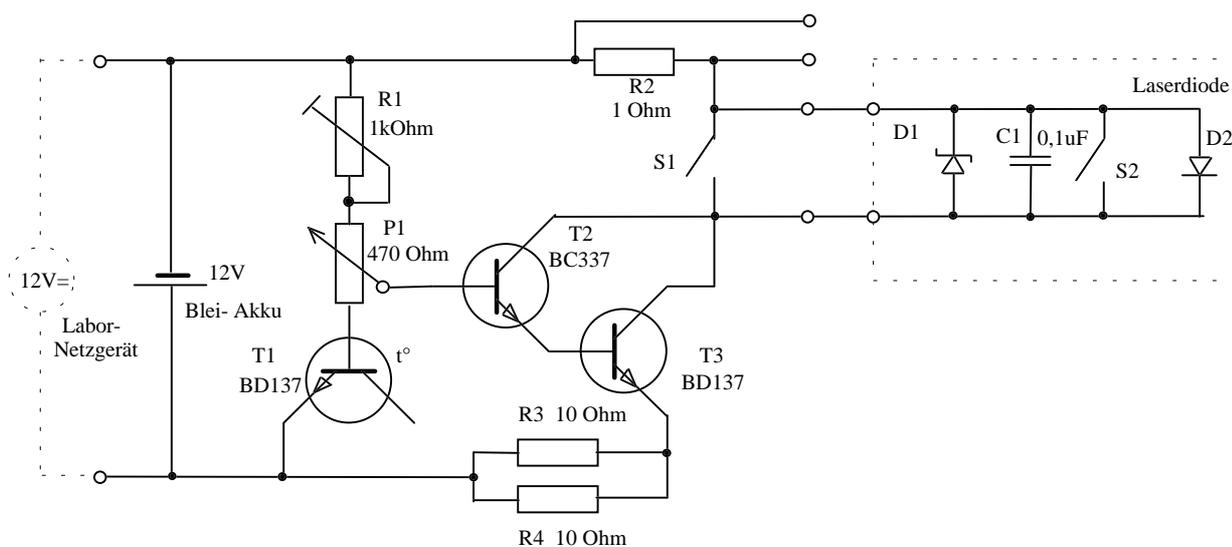


Abb. 5.5: Schaltplan der Stromversorgungseinrichtung für die Laserdiode.

gegenüber Schwankungen der Batterie-Spannung (ähnlich der Spannungsstabilisierung mittels Z-Dioden). Durch diese Stabilisierungsmechanismen konnte ein einmal eingestellter Strom für 15 Stunden innerhalb einer Schwankungsbreite von 5% konstant gehalten werden.

Die Widerstandskombination R3, R4 muß die beachtliche Verlustleistung von 5W aufnehmen. Um eine bessere thermische Verteilung zu ermöglichen, wurde anstelle eines einzelnen Emitterwiderstandes die Parallelschaltung aus zwei Emitterwiderständen gewählt, auf die jeweils eine Verlustleistung von 2,5 W entfällt.

Der Widerstand R2 ist der Meßwiderstand für die Bestimmung des Laserdiodenstromes. Die an ihm abfallende Spannung kann extern abgegriffen werden.

Der Schalter S1 ermöglicht einen Kurzschluß des Laserdiodenstromkreises. Dieser Kurzschluß sollte immer während des Akku-Ladevorganges eingeschaltet sein.

Die Laserdiode war über ein relativ langes Verbindungskabel (2m) mit der Stromquelle verbunden. Unmittelbar an der Laserdiode wurden weitere Sicherheitsvorkehrungen getroffen. Der Kondensator C1 soll kapazitiv oder induktiv eingestreute Spannungsspitzen kurzschließen. Die antiparallel geschaltete Schottky-Diode hingegen arbeitet als Verpolungsschutz. Der Einsatz einer Schottky-Diode war notwendig, um ein hinreichend schnelles Schaltverhalten zu erreichen. Der Schalter S2 ermöglicht wie der Schalter S1 einen Kurzschluß der Laserdiode. Er war notwendig, wenn die Laserdiode von der Stromversorgung elektrisch getrennt wurde. Durch den Kurzschluß sollten Gefahren durch elektrostatische Aufladungen vermieden werden.

5.2 Meßanordnung für Interband-Photoleitung

Ziel war es, das Zeitverhalten der Interbandphotoleitung zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden die Proben mit monochromatischem Licht einer Laserdiode angeregt und die sich ändernde Photoleitung zeitaufgelöst gemessen.

Für die Messung der Photoleitung wurden die Proben im Probenhalter des Kryostaten befestigt. Eine dünne Glimmerfolie zwischen Probe und Probenhalter ermöglichte einen guten thermischen Kontakt bei gleichzeitiger elektrischer Isolierung zum Probenhalter. Die Proben wurden mit Platindrähten durch elektrische Funkenentladungen kontaktiert. Es wurde bei früheren Untersuchungen nachgewiesen [59], daß auf diese Weise rein ohmsche Kontakte hergestellt werden.

Die elektrische Schaltung ist in Abb. 5.6 dargestellt. Problematisch ist der

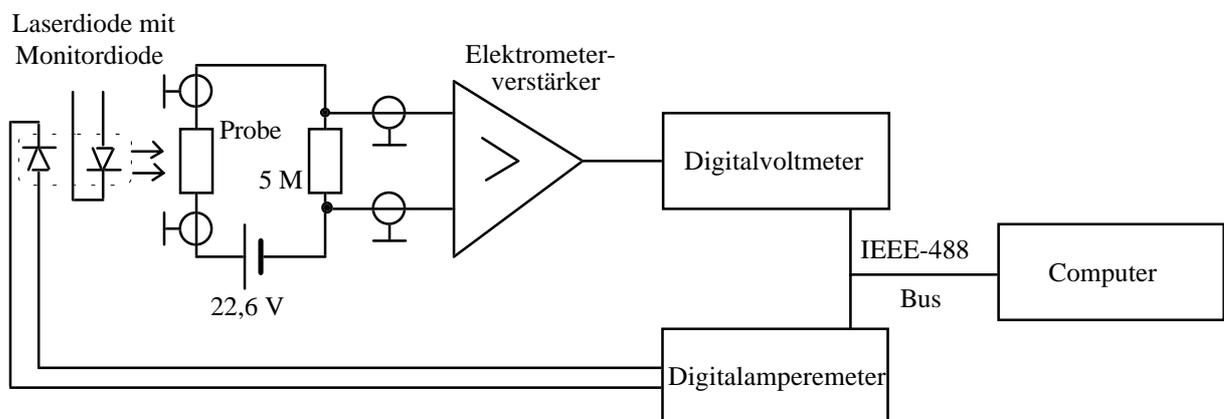


Abb. 5.6: Versuchsanordnung zur Messung der zeitlichen Photorespons bei Interbandanregung.

Probenwiderstand, der je nach Temperatur und Beleuchtung zwischen $100 \text{ k}\Omega$ und $100 \text{ G}\Omega$ liegt. Der extrem hochohmige Bereich stellte besonders hohe Anforderungen an die Meßschaltung. Der Eingangskreis wurde unter vollständiger Abschirmung mit einer speziellen 22,6V-Batterie aufgebaut. Der Spannungsabfall über einem $5 \text{ M}\Omega$ Widerstand wurde mit einem Elektrometerverstärker (Firma KEITHLEY) verstärkt und mit einem Digitalvoltmeter gemessen. Die Aufnahme der Meßwerte erfolgte mit Hilfe eines PC.

Es wurde dieselbe Laserdiode wie für die Lumineszenzmessungen verwendet. Da im Vergleich zu den Lumineszenzuntersuchungen nicht so hohe Anforderungen an die spektrale Reinheit des Laserlichtes gestellt wurden, konnte auf die Verwendung eines Bandpaßfilters im Interesse einer höheren Laserleistung verzichtet werden. Der Photostrom einer in die Laserdiode integrierten Monitordiode wurde zeitgleich zur Photoleitung der Probe mit aufgezeichnet. Damit war eine Kontrolle über die tatsächliche optische Laserleistung während der Probenbeleuchtung möglich.