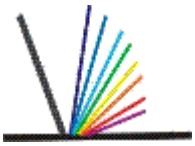


Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern
Grundlagen - Bausteine - Systeme – Anwendungen

Grundlagen 7 - Sammlung

1) Inhaltsangabe / Themen der Grundlagen-Seiten 1 - 6

1) Inhaltsangabe / Themen der Grundlagen-Seiten 1 - 6

Position			Thema
Position			**Grundlagen 1 - Gitter**
1.	0.	2	Einleitung, Ziel der Grundlagen
1.	1.	0	Gitterfunktionen, Basisgleichung F1
1.	1.	1	Freier Spektralbereich, Gleichung F2
1.	2.	0	Dispersion durch Gitter, Gleichung F3
1.	3.	0	Definition der spektralen Auflösung, Gleichung F4 & F5
1.	4.	0	Beugungseffizienz und Polarisation
1.	4.	1	diverse Dispersionselemente, Gitterausführungen
1.	4.	6	das Prisma, Gleichungen F6 - F9
1.	5.	0	weitere Eigenschaften von Gittern
1.	5.	3	Lichtstreuung an Gittern
1.	5.	4	Gittergeister
1.	5.	5	Schatteneffekte und Diffusion
1.	5.	4	Gittervergütung
Position			**Grundlagen 2 - Spektrometer-Konzepte und Parameter**
2.	0.	0	Einleitung, Ziel der Grundlagen 2
2.	1.	1	der prinzipielle Aufbau eines Spektrometers
2.	1.	2	die prinzipiellen Merkmale modularer Spektrometer
2.	2.	1	das Littrow-Spektrometer, Gleichung F11 und F13
2.	3.	1	das Ebert-Spektrometer, Gleichungen F12, F14 und F15
2.	3.	2	gekrümmte Spalte / gerade Spalte
2.	4.	0	das Czerny-Turner-Spektrometer, Gleichungen F12, F14 und F15
2.	4.	0. 1	Diskussion der Winkel in einem Spektrometer
2.	4.	1	Bildfeld und dessen Korrektur
2.	4.	6	Diskussion der internen Winkel auf die Wellenlänge
2.	5.	1	Vakuum-Spektrometer
2.	5.	2	der Normal-Incidence-Aufbau
2.	5.	1	der Seya-Namioka-Aufbau
2.	5.	1	der Grazing-Incidence-Aufbau
2.	6.	1	Gitterdrehung und -Antrieb

2.	7.	0		Luminosität, Apertur, f-Zahl, Lichtstärke, Ω
2.	7.	2		der Einfluss interner Winkel auf die Lumineszenz
2.	7.	5		Luminosität - Rechenmethoden, Gleichungen F16 & 17
2.	8.	1		die Dispersion und ihre Berechnung, Gleichungen F 18 - F 21
2.	9.	1		die Intensitätsverteilung im Ausgang
2.	10.	1		die spektrale Auflösung
2.	10.	4		das Raleigh-Diffraction-Limit, Gleichung F 22
2.	10.	5		die unterschiedliche Auflösung von Monochromator und Spektrograph
2.	10.	6		numerische Auflösung und die Abhängigkeit von der Wellenlänge
2.	10.	7		die erreichbare Auflösung/Optimierung/Beispiel
2.	11.	1		die Abbildungsqualität und Korrekturmethoden, Gleichungen F 23 - F25
2.	12.	1		Falschlicht, Streulicht, Kontrast
2.	13.	1		Doppelpass-, Doppel- und Dreifach-Spektrometer
2.	14.	1		der Effizienzverlauf und die Messung
2.	14.	2		Energietransfer und Bandbreie in ein-, zwei-, dreistufigen Systemen
2.	14.	3		Laufzeiteffekte
2.	15.	1		Stabilität und thermisches Verhalten, Gleichung F26 & 27
2.	16.	1		Spektrale Ordnungen und Filterung
2.	16.	6		die Dispersion von Prismen-Spektrometern, Gleichungen F 7, F9, F10
2.	17.	1		Lichtleiter-Transfer
2.	18.	1		Spektrometer-Leistungsparameter zusammengefasst

Position				**Grundlagen 3 - Konfigurationen von Monochromatoren und Spektrographen**
3.	1.	1		Strahlengang in Ebert-Fastie und Czerny-Turner
3.	1.	4		die Wellenlänge im Ausgang als Funktion der Lichtquellenposition
3.	1.	5		der Verlauf der Dispersion im Ausgangsfeld eines Spektrographen
3.	1	7		Strahlvergrößerung bei wechselnder Fokuslänge und Apertur
3.	2.	1.	1	additive Doppelspektrometer/Prinzip
3.	2.	1.	2	subtraktive Doppelspektrometer/Prinzip
3.	2.	2		moderne additive Doppelspektrometer
3.	2.	3.	2	moderne subtraktive Doppelspektrometer
3.	2.	3.	3	mechanische Filterung in Doppelsystemen
3.	2.	5		dreistufige Spektrometer
3.	3.	0		Prismen-Spektrometer
3.	4.	0		Transmissions-Spektrometer
3.	5.	0		Echelle-Spektrometer

Position			**Grundlagen 4 - Detektoren für Monochromatoren und Spektrographen**
4.	1.	0	Einleitung und Symbole
4.	1.	1	Arbeit und Leistung von Lichtsignalen
4.	1.	2	Basis-Parameter, Parameter von Detektoren, Gleichung F 28
4.	2.	1	Photoröhren (PMT)
4.	2.	4	Photonenzähler
4.	2.	5	UV-Photoröhren und Scintillatoren

4.	3			Beleuchtungsmethoden von Detektoren
4.	4			Channeltron und Mikrokanalplatte (Channelplate)
4.	5			Bildverstärker-PMT und Einzel-Photonenzähler (Single Photon Counting)
4.	6			Festkörper-Detektoren (Halbleiter)
4.	6.	1		die Planck´sche Strahlung / Schwarzkörperstrahlung
4.	6.	2		Hintergrundstrahlung, Gleichungen F29
4.	6.	6		Synchronisierte Messung (Lock-In)
4.	6.	9		Tandem-Detektoren / Sandwich
4.	6.	10		Festkörper-Detektor-Parameter
4.	6.	11		Beleuchtung kleiner Detektoren
4.	6.	12		Speicherfunktion, Rekombination, Haltezeit bei Halbleiterdetektoren
4.	6.	13		PIN- und Avalanche-Dioden
4.	7			Lichtleiterkopplung
4.	8			Flächen-Detektoren: CCD und Array, Gleichung F 30
4.	8.	6		Zeitsteuerung - Synchronisation, Shutter, Gating
4.	8.	8		Auslesetechniken von CCD
4.	8.	9		CCD/Array-Systeme mit Bildverstärkung
4.	8.	10	1	Messungen im µs-Bereich
4.	8.	10	2	Doppelpuls-Messungen
4.	9			weitere Flächen-Detektoren: CID, C-MOS, NIR, IR, PSD
4.	10.	1		Exponentielle Funktionen, Dämpfung, Filterung
4.	10.	3		die unterschiedliche Definition der Bandbreite in elektrischen/optischen Systemen

Position				**Grundlagen 5 - Beleuchtung-Transfer-Radiometrie**
5.	0.	0		Einleitung und Symbole
5.	0.	1		Arbeit und Leistung von Lichtsignalen
5.	0.	2		Abstrahlung von Lichtquellen, Lichtsammlung
5.	0.	3		Definitionen und Nomenklatur, Gleichungen F 32, F 33
5.	1.	1		Laser-Lichtquellen
5.	1.	2		Lichtquellen mit konusförmiger Abstrahlung
5.	1.	3		Lichtquellen mit kugelförmiger Abstrahlung und Punktquelle
5.	1.	4		Lichtquellen mit ungerichteter, diffuser Strahlung, Integrationskugeln
5.	1.	4.	2	die Sammlung von Lampenlicht
5.	1.	5		NIR-Lichtstrahler
5.	1.	6		IR-Srahler
5.	2			die Optimierung des Spektrometers auf die Quelle
5.	3.	1		Transfer und Kopplung mit Lichtleitern, Gleichung F36
5.	3.	1		Winkel an Lichtleitern
5.	3.	2		Transfer und Charakteristik von Lichtleitern
5.	3.	3		Parameter von Lichtleitern
5.	4.			Optischer Transfer und Kopplung, Gleichung F23C
5.	4.	2		Transfer und Kopplung mit Linsensystemen
5.	4.	3		Transfer und Kopplung mit Spiegelsystemen
5.	5			Radiometrie

5.	5.	1		Radiometrie - Messung der spektralen Strahlstärke
5.	5.	2		Radiometrie - Messung der spektralen Beleuchtungsstärke/Radianz
5.	5.	3		Radiometrische Probenbeleuchtung
5.	5.	3.	4	radiometrische Kalibrierstellen und Gültigkeiten
5.	5.	3.	5	Beispiele zur radiometrischen Messung und Beleuchtung

Position				**Grundlagen 6 - Anwendung A1 und A2 Transmission - Reflexion**
A1.	0.	1		Prinzip der Messung von Absorption/Extinktion und Reflexion
A1.	1.	1.	1	das optimale Spektralfotometer und Standardgeräte
A1.	1.	1.	3	parallel detektierende Spektralfotometer
A1.	1.	1.	4	ein universeller Zweistrahl-Probenraum
A1.	1.	1.	5	Kalibrierung und Streulichtmessung
A2.	1			dynamische und kinetische Messungen

Position			**Grundlagen 6 - Anwendung A3 spezielle Absorptionstechniken**
A3.	1.		Atom-Absorptions-Spektroskopie AAS
A3.	2.	1.	der zirkulare Dichroismus CD
A3.	2.	1.	die optische Rotations-Dispersion ORD
A3.	3.		Methoden für streuende Transmissionmessung ST
A3.	4.		photo-akustische (opto-akustische) Spektroskopie PAS / OAS

Position			**Grundlagen 6 - Anwendungen C1 Kalibriermethoden**
C1.	A.		Wellenlängenkalibrierung (X-Achse)
C1.	1.		Definition der Winkelposition eines Dispersionselements
C1.	2.		Antrieb eines Gitter- oder Prismen-Spektrometers
C1.	2.	1.	Gitter-Spektrometer mit Linearantrieb und Sinusfunktion
C1.	3.		Gitter-Spektrometer mit rotierendem Antrieb
C1.	4.		Kalibrieren des Ausgangs-Bildfelds bei Spektrographen
C1.	B.		Intensitätskalibrierung (Y-Achse)
C1.	5.	1.	Voraussetzungen für brauchbare Kalibrierdaten und deren Portierbarkeit
C1.	5.	2.	Lichtquellen für die Intensitätskalibrierung
C1.	5.	3.	Vorgehensweise bei der Intensitätskalibrierung

Position			**Grundlagen 6 - Anwendungen E1 Spektroskopische Ellipsometrie (SE)**
E1.	0.	1.	Anwendungen der spektroskopischen Ellipsometrie
E1.	0.	2.	Typisches SE-System
E1.	1.		Anwendungsschrift 02 zur SE, Formeln und Kommentare
E1.	1.	11.	Literatursammlung zur SE
E1.	1.	13.	SE-Erweiterung ins Vakuum-UV
E1.	1.	14.	SE-Erweiterung ins IR

Position			**Grundlagen 6 - Anwendungen E2 Emissions-Spektroskopie**
E2.	0.	1.	Gerätetechnik für die Messung von Emissionsspektren
E2.	0.	2.	Typische Atom- und Plasma-Emission-Spektren

E2.	0.	3.	Echelle-Spektrometer für die Emission
E2.	1.		AES - Atom-Emissions-Spektroskopie
E2.	2.		CL - Kathodo-Lumineszenz-Spektroskopie
E2.	3.		ICP - Spektroskopie an induktiv gekoppelten Plasmen
E2.	4.		F-OES - Funken-Emissions-Spektroskopie
E2.	5.		LA - Laser-Ablation
E2.	5.		LIBS - Laser-induced-Breakdown-Spektroskopie
E2.	5.		LIP - Laser-induzierte Plasma-Spektroskopie
E2.	5.		LD - Laser-Beschichtung
E2.	6.		PE - Plasma - Ätzen
E2.	7.		LS - Laser-Emissions-Spektroskopie
E2.	8.		SolEm und StelEm- solare und stellare Emission
E2.	9.		CombEm - Emissionsmessung an Flammen und Explosionen

Position			**Grundlagen 6 - Anwendungen L1 und L2 Lumineszenz - Fluoreszenz - Lifetime**
L1.	0.		Grundlagen zur Messung der Lumineszenz, Jablonski-Diagramm
L1.	0.	2.	Anforderungen in der Lumineszenz-Spektroskopie
L1.	0.	3.	Aufbau von Systemen für die Lumineszenz-Spektroskopie
L1.	0.	5.	Methoden der statischen Lumineszenz-Spektroskopie
L1.	0.	9.	Kalibrierung, Streulichtmessung und Methoden zum Gerätevergleich
L1.	0.	10.	ein realisiertes Forschungssystem
L2.	0.		Grundlagen zur Messung der Abklingzeit (lifetime)
L2.	0.	1.	Aufbauten zur Messung der dynamischen Lumineszenz, spektroskopische Lifetime-Systeme

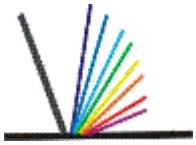
Position				**Grundlagen 6 - Anwendungen R2, Raman und Brillouin**
R2.	0.			Prinzip des Raman-Spektrometers
R2.	1.			Anforderungen an Raman-Spektrometer
R2.	1.	1.		Strahlengang und Störmöglichkeiten
R2.	2.			Beispiel-Spektren
R2.	2.	1.		Realisation und Aufbau, typische Laser-Wellenlängen
R2.	2.	3.		wie nahe muss an die Rayleighlinie heran-gemessen werden?
R2.	2.	3.	1	Einstufige Spektrometer mit Notch-Filter
R2.	2.	3.	2	Doppel-Spektrometer
R2.	2.	3.	3	Streulicht, Einfluss und Betrachtung
R2.	2.	3.	4	Brillouin-Spektrometer
R2.	2.	3.	4.1	Echelle-Spektrometer und freier Spektralbereich
R2.	2.	3.	4.2	Historie und alternative Brillouin-Spektrometer
R2.	2.	3.	5	Dreifach-Spektrometer
R2.	2.	3.	6	typisches Streulichtverhalten div. Ausführungen
R2.	3.	1.		Raman und Fluoreszenz
R2.	3.	2.		NIR-Raman
R2.	3.	3.		UV-Raman
R2.	3.	4.		Mikroskop-Raman
R2.	3.	5.		Resonanz-Raman, RR

R2.	3.	6.	Oberfächen-verstärktes Raman, SERS
R2.	3.	7.	Cohärente Antistokes Raman-Spektroskopie, CARS

Position			**Grundlagen 6 - Anwendungen S1, Stör-/Streu-/Falschlicht**
S1.	0.		Nomenklatur
S1.	1.		Ursachen des Störlichts
S1.	2.	1.	Störlichteinfluss von diskreten spektralen Signalen
S1.	2.	2.	Störlichteinfluss von breitbandigen spektralen Signalen
S1.	3.		Messung des Störlichtanteils
S1.	4.		Minimierung der Störmöglichkeiten

Ende der Übersicht, 6 Seiten, April 2012 (Endstatus)

Datei-Name: GL7_Sammlung1-Index-D_V1203, 6 Seiten



Grundlagen 7 - Sammlung

2) alle Parameter, Kurzzeichen und Symbole,
3) Umrechnungen der Photonen-Energie,
4) alle benutzten Formeln und Gleichungen.

2) Kurzzeichen und Symbole

α Winkel des zum Gitter oder Prisma gehenden Lichtstrahl, bezogen auf die Gitternormale N
β Winkel der vom Gitter oder Prisma dispergierten Wellenlänge, bezogen auf N
Φ der mittlere Gitterwinkel; der halbe Weg zwischen α und β,
Φ bei Lichtmessungen und Radiometrie die Strahlstärke
Φ die Phasenlage oder Phasenverschiebung in Lifetime-Messungen mit Phasen/Modulations-Technik
Φ der Winkel der Probenbeleuchtung in der Ellipsometrie (SE)
δ Gittereinschluss-Winkel, vom lateralen Abstand und der Breite der Spiegel herrührend
δ die Phasenlage oder Phasenverschiebung in der Ellipsometrie (SE)
Δ der Imaginärteil ellipsometrischer Daten
ε_1 seitlicher Öffnungswinkel des zum Gitter gehenden Strahls zur Gerätemitte (in symmetrischen Geräten $\delta/2$)
ε_2 seitlicher Öffnungswinkel des vom Gitter abgehenden Strahls zur Gerätemitte (in symmetrischen Geräten $\delta/2$)
λ Wellenlänge
τ die Zeitkonstante
Ω normierte Öffnung in Spektrometern, aus A / f^2
Ω der normierte Raumwinkel eines Kugel- oder Kegelstrahlers, aus a/r^2 o, ist kompatibel mit dem Spektrometer-Ω und Steradiant sr
ρ das komplexe Ergebnis ellipsometrischer Daten, das wiederum zu tg Ψ und cos Δ führt.
Ψ der Realteil ellispometrischer Daten
ω die Kreisfrequenz
ω der zur Berechnung des Lichtleitfaktors normierte Raumwinkel, gilt für Spektrometer und Lichtquellen
A der Winkel im Prisma, bei einem Reflexionsprisma A/2
A, a die Fläche
A die Extinktion (Absorbance) in der fotometrischen Absorptionsmessung
ADC Analog/Digital-Konverter, auch A/D-C
B die Bandbreite einer Gauß-ähnlichen Verteilung oder eines Peaks, sie wird in optischen Systemen mit dem fwhm-Wert, also bei 50% der Höhe, bei elektrischen Systemen bei $1/\sqrt{2}$, also etwa 70,71% des Maximums bestimmt (so sollte nach internationalen Standards jedenfalls sein)
d Ablenk-Winkel am Prisma, muss im Spektrometer mit δ identisch sein
dB deziBel, der logarithmische Wert der Dämpfung. Man unter scheidet Spannungs-dB von Leistungs-dB
D* das Detektionsvermögen eines IR-Detektors
e Basis des natürlichen Logarithmus, Grundlage zur Berechnung von e-Funktionen

el Ellbogen-Winkel, gebildet aus den Strahlen ein/aus an Spiegeln
e^- ein Elektron
eV Elektronen-Volt, Energie der Photonen
$E_{(\lambda)}$ die Beleuchtungsstärke
f die Fokuslänge des Spektrometers
f die Frequenz in Hz
fc die Grenzfrequenz
fwhm die Breite einer Gaußverteilung bei halber Höhe (full width at half maximum)
h die Spalthöhe
i_1 Winkel des zum Prisma gehenden Lichtstrahl, bezogen auf die Normale N
J die Arbeit, mechanisch, elektrisch oder optisch, auch Ws und Nm
k die Gitterkonstante, Abstand der Gitterlinien
k die Absorptionskonstante eines Materials
K der Ausdehnungskoeffizient eines Materials
K Kelvin
$L_{(\lambda)}$ Luminosität, Lichtfluss, Radianz
LN flüssiger Stickstoff (liquid nitrogen)
m spektrale Ordnung
m der Modulationsfaktor in Lifetime-Messungen mit Phasen/Modulations-Technik
MCP Micro Channel Plate, Mikrokanal-Platte auch Mikrokanal-Platten-Bildverstärker-System
M die Strahlungs-Emission
N die Normale von Gitter oder Prisma, steht rechtwinklig auf der aktiven Fläche
O_1 die prinzipielle Aberration, eine additive Verzerrung des Fokus und der Abbildung
O_{ss} zusätzliche Aberration, sie entsteht durch gerade Spalte oder auf einer Ausgangsfläche
E zusätzliche Aberration aus den seitlichen Winkeln in einem Spektrometer, Multiplikationsfaktor von O_1
w der mittlere Abstand eines Spiegels zur Geräteachse (führt zu ε oder δ)
P die Leistung, elektrisch oder optisch in Watt
PMT Photo Multiplier Tube, Sekundär-Elektronen-Vervielfacher, Fotoröhre
PSD Phasenkritischer Detektor (im Lock-in) und Positions-empfindlicher, zählender Detektor
Q Qualitätsfaktor, mit Q_r = realer Wert
Q die Strahlungsenergie
R die numerische Auflösung, mit R_r reale Auflösung und R_p theoretische Auflösung
R der normierte Reflexionswert einer Probe
r der Radius des gekrümmten Spalts, er ist zugleich des Abstand des Spalts zur Gerätemitte und Gittermitte. Nur sinnvoll bei symmetrischem Aufbau
r, r_p und **r_s** die absoluten parallelen und senkrechten Polarisationswerte
ROI Region of Interest, ausgewählte Beobachtungsregion bei einem Flächendetektor
SNR das Signal/Rausch-Verhältnis (wird auch mit SNV und S/N-R abgekürzt)
STD die Standardabweichung
s die thermische Diffusionskonstante
sr Steradiant, der Raumwinkel eines Lichtbeobachters oder der Abstrahl-Raumwinkel eines Strahlers aus a / r^2
T Temperatur oder Temperaturänderung
T die normierte Transmission in fotometrischen Messungen
W die aktive Gitterbreite oder aktive Spiegelbreite
W die Leistung, elektrisch oder optisch
x die geometrische Ausdehnung eines Gerätes als Funktion einer Temperaturänderung
y die geometrische Vergrößerung des Fokus eines Gerätes als Funktion einer Temperaturänderung

3) Umrechnungen
Umrechnungen der in der optischen Spektroskopie üblichen Energie-Maßstäbe

Alle Energiemeter beziehen sich auf die Energie des Photons, des Elektrons und die Lichtgeschwindigkeit.
Die Umrechnungen werden abgeleitet.

Die Lichtgeschwindigkeit in Vakuum oder Luft (gerundet): $c = 3 * 10^8$ m/s.
Die Basis für Photonen: $Q = hc / \lambda = h \nu$
Die Energie eines freien Elektrons: $1 eV = 1{,}602 * 10^{-19}$ J

Der häufigste Maßstab in der optischen Spektroskopie ist die **Wellenlänge λ,** gemessen in Nanometer (nm), 1000 nm = 1 µm.
In vielen Schriften findet man auch das Ångstroem (Å), 10 Å = 1 nm.
Wenn die Einheiten klein werden, wird das Picometer bevorzugt, 1000 pm = 1 nm.

Über Q ist die Wellenlänge mit der Frequenz ν verknüpft, $\nu = c / \lambda$. Im Infrarot-Bereich (IR) ist in **ν** in Form der **Wellenzahl cm^{-1}** üblich;

$1\ cm^{-1} = [(10^7 / nm) +0{,}5\ ] / 10$. Eine brauchbare Annäherung ist $10.000 / cm^{-1}$ = µm und umgekehrt. In der Raman-Spektroskopie wird die relative Wellenzahl genutzt. Zuerst wird die Wellenzahl der Anregungsquelle umgerechnet und auf den sich ergebenden cm^{-1} –Wert beziehen sich dann die gemessenen Wellenzahl-Differenzen. So entstehen positive und negative (Stokes and Antistokes) cm^{-1} Spektren.

Im Vakuum-Ultravioletten (VUV) und in der Materialforschung finden wir das **Elektronenvolt eV**; 1 eV = [(1.239,546,000 / nm)+0,5] / 1000.
Die vereinfachte Umrechnung ist 1 eV = 1240 nm, 1000 nm (1 µm) = 0,8065 eV.Die Umrechnung von eV in cm^{-1} : $eV = cm^{-1} / 8000$.

Für Laser und Interferometer wird oft in **Hertz** spezifiziert. Basis ist die Lichtgeschwindigkeit C, mit $3 * 10^8$ m/s.
Über $\lambda = 1/C$ entspricht die Wellenlänge von 1 Hz (^{1}/s) dem Wert $\lambda = 3 * 10^8$ m. Betrachtet man den mittleren Bereich der optischen Spektroskopie findet man nm (10^{-9} m) und GHz ($10^9 * {}^1$/s). Die Umrechnung von Frequenz in Wellenlänge ist: $fr = C / \lambda$
z. B. für 1 µm: $fr = (3 * 10^8 m/s) / (10^{-6} m) = 3 * 10^{14}$ /s oder $3 * 10^5$ GHz, gekürzt 1 nm = 300 / 10^6 GHz und 10^6 GHz = 300 / nm.

Die Umrechnungen kleiner Bandbreiten (Δ) erfolgt durch einfachen Dreisatz, wie
$\Delta\lambda / \lambda = \Delta\nu / \nu$ oder Δ eV / eV = $\Delta\ cm^{-1} / cm^{-1}$ usw.

4A) Formelsammlung, zuerst sortiert nach Themen, rote Indizes verweisen auf die Stelle der Beschreibung der jeweiligen Formel

Die generelle **Gitterfunktion**: **F1: $m * \lambda = k * (\sin \alpha \pm \sin \beta)$** (1.1.0)
mit: **m** = spektrale Ordnung, λ = Wellenlänge, **k** = Gitterkonstante, α = Bestrahlungswinkel am Gitter gegen N, β = Dispersionswinkel vom Gitter gegen N,
N = Gitternormale
Die Gitterfunktion für Littrow-Spektrometer: **F11: $m * \lambda = k * 2 \sin \alpha$** (2.2.1)
Die Gitterfunktion für Ebert-Fastie- und symmetrische Czerny-Turner-Geräte: **F12: $m * \lambda = k * 2 \sin \Phi * \cos \varepsilon$** (2.3.1)
mit: Φ = der mittlere Gitter-Arbeitswinkel $((\alpha+\beta)/2)$, ε = der Ebertwinkel am Gitter

Freier Spektral-Bereich (FSR): **F2A: $FSR = \lambda / m$,** eine präzisere Interpretation ist **F2B: $\lambda_2 = \lambda_1 + (\lambda_1 / m)$ und $FSR = \lambda_2 - \lambda_1$** (1.1.1)

Die **Winkeldispersion am Gitter**: **F3A: $m * \delta\lambda = k * \cos \beta * \delta\beta$** oder **F3B: $\delta\beta / \delta\lambda = (m / (k * \cos \beta))$** (1.2.0)
mit: $\delta\lambda$ = kleine Wellenlängendifferenz nach dem Gitter, $\delta\beta$ = kleine Winkeldifferenz nach dem Gitter

Die **Dispersion im Gitterspektrometer**: Winkeldispersion **F18: $f * (d\beta / d\lambda) = f * m / (k * \cos \beta)$** (2.8.1)
mit: **f** = Fokuslänge
Berechnung des mittleren Gitterwinkels mit **Gleichung F19: $\phi = \arcsin (\lambda /(2 * k * \cos \varepsilon))$** (2.8.1)
mit: ε = bei symmetrischen Spektrometern wird ε, bei asymmetrischen wird $\delta/2$ eingesetzt
Mit dem gefundenen Φ geht es nun in die Dispersionsrechnung: **Gleichung F20: $RLD = (\cos (x + \phi) * k) /(f * m)$** (2.8.1)
Für schnelle Überschlagsrechnungen kann man vereinfachen zu **Formel F21: $RLD = \lambda /(2f * \tan \phi)$** (2.8.1)
mit: ϕ = mittlerer Gitterwinkel

Die **Dispersion in** symmetrischen, additiven **Doppelspektrometern** (RLD) ist modifiziert zu
F21DP: $RLD = \lambda /(2(2f * \tan \phi))$ (2.13.2)
Generelle Dispersion, **additiv: F21DA: $RLD = \lambda /((2f * \tan \phi) + (2f * \tan \phi))$** (2.13.4)
Generelle Dispersion, **Subtraktiv: F21DS: $RLD = \lambda /((2f * \tan \phi) - (2f * \tan \phi))$** (2.13.4)

Die numerische **Auflösung**: **F4: $R = \lambda / \delta\lambda$** (1.3.0)
Das Auflösungsvermögen von Gittern (resolving power): **F5: $R_p = m * W / k = m * W * {}^1/mm$** (1.3.0)
mit: **W** = Gitterbreite
Die gemessene Auflösung: **$R_r = \lambda_r / \delta\lambda_r$**

Qualitätsfaktor für alle Parameter: **Q_x = tatsächlicher Wert / theoretischer Wert** (2.11.1)
z. B. für die Auflösung **$Q_r = R_r / R_p$** (2.11.1)

Mit verantwortlich für die Auflösung ist die minimale Spaltbreite, das **Raleigh-Diffraction-Limit** **F22: $m_s = (\lambda * f) / (W * \cos \beta)$** (2.10.4)
mit: **m_s** = minimal zulässige Spaltbreite

Die generelle **Flächenkorrektur**formel in zwei Ebenen: **F13 : $A_{iG} = A_{iM} * \cos \alpha * \cos$ el-h $*$ cos el-v** (2.2.2)
mit: **A_{iG}** = tatsächlich beleuchtete Gitterfläche, **A_{iM}** = tatsächlich beleuchtete Spiegelfläche,

el-h = horizontaler Ellbogenwinkel, **el-v** = vertikaler Ellbogenwinkel
Die Flächenkorrekturformel für Ebert-Fastie- und Czerny-Turner-Geräte: für das Gitter: **F14 :**
$W_{iG} = W_{iM} * \cos \alpha * \cos el_{in}$ (2.3.2)
für den Ausgangsspiegel: **F15**: **$W_{iM\text{-}out} = W_{iG} * \cos \beta * \cos el_{out}$** (2.3.2)
mit: **W_{iG}** = tatsächlich beleuchtete Gitterbreite, **$W_{iM\text{-}out}$** = tatsächlich beleuchtete Spiegelbreite, **el_{out}** = horizontaler Ellbogenwinkel am Ausgangsspiegel

Die Berechnung von **Luminosität** = Lichtfluss: **F16A: $L = A^2 * T * \Omega$**
mit dem **Lichtleitfaktor F16B: $\Omega = A_g / f^2$, F16B ist kompatibel mit F33**
Aufgeschlüsselt: **F17: $L_s = T * A_s * \Omega * (h_D * B)$** (2.7.5)
mit: **A_s** = tatsächlich genutzte Eingangs-Spaltfläche, **f** = Fokuslänge.
A_g = Gitterfläche, **L** = dimensionslose Vergleichs-Kenngröße, **Ω** = Verhältnis Gitterfläche / Fokuslänge^2
h_D = Höhe des beleuchteten Ausgangs, Spalt oder Detektor
B = spektrale Bandbreite im Ausgang

Prinzipielle Aberration, alle Aberrations-Berechnungen dienen nur der Abschätzung:
F23A: $O_1 = W * m_s / f^2$ (2.11.1)
mit: **O_1** = die Aberration, die additive Verzerrung in einem ein-axialen Gerät
Ein reflektierendes Spektrometer hat zwei oder gar drei Achsen, zunehmende interne Winkel im Spektrometer (ε, δ, Ellbogen) haben zunehmende Aberration zur Folge,
Gleichung F23B berechnet den Multiplikationsfaktor durch die interne Öffnung: Die Berechnung wird mit der Komponente vorgenommen, an der der größte Winkel auftritt.
Achtung, die Schätzungen gelten nur für Geräte mit sphärischen Spiegeln, solche mit eingebauter Abbildungskorrektur, wie Toroidalsysteme, können so nicht abgeschätzt werden.
F23B: $E = O_1 * (1 + \sin \delta)$ (2.11.1)
mit: E = die Verzerrung in einem zwei-axialen Spektrometer, δ = der jeweilige volle Öffnungswinkel an der betroffenen Komponente, wie die beiden Ellbogen am Spiegel oder die beiden ε am Gitter. Der Arbeitswinkel ϕ des Gitters spielt hier keine Rolle, verursacht jedoch **Koma** (2.11.6). Ein Prisma wird behandelt wie ein Gitter.
Die Spalthöhe hat ebenfalls einen Einfluss auf die gesamte Aberration, bei gekrümmten Spalten gilt der Multiplikator F24; bei geradem Spalte wird mit Gleichung F25 gearbeitet:
F24: $H = E * (1 + h/f)$ (2.11.1)
mit: **H** = die gesamte Aberration mit dem Höhenfaktor, der bei gekrümmtem Spalt zu den horizontal verursachten Aberrationen hinzukommt, also durch Spalthöhe und/oder Detektorhöhe verursacht wird, **h** = die Spalthöhe (bei gekrümmten Spalt). Für Geräte mit geradem Spalt muss der Radius des Aufbaus mit einfließen. Die berechnete zusätzliche Höhenverzerrung tritt nur bei geraden Spalten auf, dann aber mit dem Minimum auch in der Mitte. Siehe auch 2.11.3 und Grafik 26, mittlere Skizze. Mit perfekt gekrümmten Spalten entfällt F24.
F25: $O_{ss} = E + (h^2/r)$ (2.11.1)
mit: O_{ss} = die minimale Aberration (in mm) in einem zwei-axialen Gerät, wie es ein Spektrometer ist, mit geradem Spalt
r = der Radius den der gekrümmte Spalt hätte, also Abstand Spalt - Gerätemitte, der Wert gilt für symmetrisch aufgebaute Geräte ohne Bildfeldkorrektur (imaging correction), Für Geräte mit Korrektur kann die Aberration nur mit Hilfe eines Ray-Tracing Programms ermittelt werden.
Die tatsächlich zu erwartenden minimalen, additiven Aberrationen sind das am Ende der Kette mit F24 oder F25 ermittelte Ergebnis.
Bei Geräten mit Bildfeldkorrektur (imaging correction) können die Aberrationen in der Mitte des Bildfeldes größer sein als bei rein sphärischer Abbildung, zu den Rändern hin werden sie aber um stark reduziert werden.

Prisma und Prismen-Spektrometer
Die allgemeine Formel für die Lichtbrechung: **F6**: **$n1_{(\lambda)} * \sin \alpha = n2_{(\lambda)} * \sin \beta$** (1.4.6)

mit: **n1** = Brechzahl vor der Grenzschicht, **n2** = Brechzahl nach der Grenzschicht

die minimale Ablenkung von Prismen: **F7:** $d_{min} = [2 / \{\sin (n * \sin A/2)\}] - A$ (1.4.6, 2.16.6)
mit: **d** = Differenzwinkel zwischen Beleuchtungsstrahl und gebrochenem Strahl, **A** = Prismenwinkel in tranmisttierender Version.
Bei Spektrometern hat man sich veränderntem Beleuchtungswinkel i_1 . Damit erweitert sich die Ablenkungsformel zu

F9:

$$d = i_1 + \frac{1}{\sin\left[(\sin A) * \sqrt{(n^2 - \sin^2 i_1)} - (\sin i_1 * \cos A)\right]} - A$$

(1.4.6, 2.16.6, 3.3.0)
mit: **A** ist der Prismenwinkel. In einem reflektierenden Prisma ergibt sich **A/2**. Das Reflexions-Prisma wird zweimal durchlaufen, deshalb der doppelte Wert von A/2 eingesetzt, also wieder A.
i_1 ist der Eingangswinkel am Prisma, bezogen auf N der Frontfläche.
Um die Ausgangswinkel-Differenz zwischen zwei Wellenlängen zu errechnen, muss F9 differenziert oder zwei Mal gerechnet werden.
F9A: $d\delta = d(\lambda 2) - d(\lambda 1)$ (2.16.6)

Nun können wir durch Kettenanwendung von F9A oder mit **Gleichung F10** die Spektrometer-Dispersion bestimmen:
F10: $RD = 1 / [f * (\sin d\delta / d\lambda)] = d\lambda / (f * \sin d\delta)$ (2.16.6)
mit: **RD** ist die normierte mittlere Dispersion, in einem Spektrometer der Fokuslänge **f**, wobei RD natürlich niemals linear ist.

Die Auflösung eines Prismas:
F 8: $\lambda/\Delta\lambda = -b [dn/d\lambda]$ (1.4.6)
mit **b** als Prismen-Basislänge

Die **Längenverschiebung der Fokusebene als Folge einer Temperaturänderung**:
Ausdehnung: F26: $dx = K * 2f * dT$ (2.15.1)
mit: **K** = Temperaturkoeffizient, **T** = Temperatur
die daraus resultierende **Vergrößerung des Fokus**:
F27: $dy = dx / n$ (2.15.1)
mit: **n** = f-Zahl des Gerätes

Detektion:
Das Signal-/Rausch-Verhältnis
F28: $SNR = (S - B) / N$ (4.1.3)
dabei sind
S der Mittelwert des Signals
B der Mittelwert des Hintergrunds
N der Wert der Standardabweichung der Rauschamplitude

Die Nachweisfähigkeit eines Detektors
F29: $D^* = (SNR * \Delta f^{1/2}) / P * A^{1/2}$ (4.6.3)
dabei sind D* das Detektionsvermögen, SNR das gemessene Signal/Rausch-Verhältnis, $\Delta f^{1/2}$ die Wurzel der Bandbreite, P ist die eingestrahlte optische Leistung in W und $A^{1/2}$ ist die Flächenwurzel.

CCD-Auslesen im Standardmodus:

Die Transfer- und Auslesezeit

F30: t_{Read-n} = (SL * t_{SL}) + (SR * t_{SR}) * (hb * t_{ADC}) (4.8.2.1)

Dabei ist

t_{Read-n} die gesamte Auslesezeit des CCD-Inhalts im Normalbetrieb

SL die Zahl der vertikal übereinander angeordneten Zeilen

t_{SL} die Zeit für das Verschieben einer Zeile (vertical oder parallel shift)

SR die Zahl der horizontal nebeneinander angeordneten Registerpixel

t_{SR} die Zeit für das Verschieben eines Registerpixels (horizontal oder read shift)

t_{ADC} die Zeit für eine ADC-Wandlung, mit

hb der Zahl der zu wandelnden Einheiten, (ob Einzeldaten oder Gruppendaten ist hier gleich, das Speichern der Daten wird als nicht verzögernd angenommen)

Die Dämpfung von Meßsignalen und Leistungswerten:

F31A: -dB = 20 $\log_{10}$ (U/U_0) (4.10.2) **(genannt Spannungs-dB)**

Bei **Signalen**, z.B. von Detektoren und Verstärkern wird die Interpretation der „Spannungspegel-Rechnung“ verwendet:

-dB = 20 $\log_{10}$ (U/U_0). Eine Dämpfung von -3 dB ergibt Faktor 0,86071.

F31B: -dB = 10 $\log_{10}$ (P/P_0) (4.10.2) **(genannt Leistungs-dB)**

Bei **Leistungen**, meist in Watt wird die „Leistungspegel-Rechnung“ verwendet:

-dB = 10 $\log_{10}$ (P/P_0), eine Dämpfung von -3 dB ergibt dann Faktor 0,74082.

Der Grund für die Diskriminierung liegt darin, dass in die „Spannungspegel“ nur ein Parameter (meist Volt) eingeht, während es sich bei der „Leistung“ um ein Produkt handelt (Photonen, Watt), wodurch die Dämpfung eine quadratische Funktion erfährt. Dabei ist U bzw. P jeweils der Wert am Ausgang des Systems und U_0 bzw. P_0 der Eingangswert.

Beleuchtung und Radiometrie

die generelle Abbildungs-Regel zum Lichttransfer

F23C: **f1/O1 = f2/O2** (5.4)

mit f1 und f2, den beiden Fokus-Distanzen und O1 und O2, dem Objekt bzw der Objektreproduktion

Wenn z. B. die Größe Objekts 1 (O1) 1 mm bei einem Fokusabstand (f1) von 20 mm ist, ergibt sich eine Relation von 20 mm / 1 mm. Nach dem Transfer des Lichts auf Objekt 2 (OS2) mittels einer Fokusdistanz (f2) von 50 mm, wird die Reproduktion eine Größe von 2.5 mm haben.

F32: $L_{(\lambda)}$ oder $L_{e(\lambda)}$: (Φ * Ω) /(A * $\delta\lambda$) in mW/(sr * cm^2 * nm) (Radianz oder spektrale Strahldichte) (5.0.3)

dabei gilt

L beschreibt die Radianz hinter dem Ausgang, definiert durch die Divergenzwinkel nach dem das Licht die Kugel verlassen hat

Φ ist die Strahlstärke, die in die Kugel gelangt oder in ihr entsteht

Ω ist der normierte Lichtleitfaktor

A ist die Kugelinnenfläche

$\delta\lambda$ das Wellenlängenintervall (Bandbreite)

dabei kann die spektrale Leistung $L_{e(\lambda)}$ in W oder einer besser in mW oder µW errechnet werden,

sr ist der normierte Beleuchtungswinkel, errechnet aus Fläche und deren Abstand zur Lichtquelle,

m^2 oder cm^2 ist die beleuchtete Fläche und

nm das Wellenlängenintervall (eigentlich wäre Δnm richtig)

F33: Steradiant : Ω = sr = a / r^2 (für den Lichtleitfaktor normierter Beleuchtungswinkel bei Radianz / spektrale Strahldichte) (5.0.3), **F 33 ist kompatibel mit F16B**

F34: Die Beleuchtungsstärke **$E_{e(\lambda)}$ = $\Phi_{e(\lambda)}$ * { R / [π * A_s * { 1- [R *(1 – f)]}]** in W / (cm^2 * nm) (5.1.4.1); und

F35: die Lichtdichte / Radianz $L_{e(\lambda)} = : E_{e(\lambda)} * \Omega$ in W / (sr * cm^2 * nm) **(5.1.4.1)**
Werden diese beiden Gleichungen an einer Ulbrichtkugel verwendet, gilt
$\Phi_{i(\lambda)}$ die darin vorhandene oder eintretenden Strahlstärke
a_i der Kugeleingang und seine Fläche
a_{en} der/die Kugelausgänge und ihre Flächen
A_s ist die Kugelinnenfläche
f das Verhältnis aller (aktuellen) Öffnungen zur Kugelinnenfläche
R ist die Reflexionseffizienz der Kugel bei der betrachteten Wellenlänge
Φ ist die Strahlstärke, die in die Kugel gelangt oder in ihr entsteht
E ist die Beleuchtungsstärke in einem betrachteten Ausgang
L beschreibt die Radianz hinter dem Ausgang, definiert durch die Divergenzwinkel nach dem das Licht die Kugel verlassen hat
Ω ist der normierte Lichtleitfaktor

Lichtleiter
F36: $n_0 \sin\alpha = (n^2_2 - n^2_1)^{1/2}$ (Akzeptanzwinkel eines Lichtleiters) **(5.3.1)**
mit
n_0 die Brechzahl des externen Mediums (meist Luft = 1)
α der maximale Eintrittswinkel, bezogen auf die Mittelachse des Kerns
n^2_1 die Brechzahl des Kernmaterials (core) und
n^2_2 die Brechzahl des Mantelmaterials (cladding).

Anwendungs-orientierte Formeln:
F37: $A = \log_{10} [(e_0 - BG) / (e_1 - BG)]$ (Extinktionsrechnung nach Lambert-Beer) **(6.A1.0.2)**
mit
e_0 ist das optische Eingangssignal vor der Probe
e_1 das Ausgangssignal nach der Probe
BG ist der sog. Hintergrund, darin sind alle Umgebungssignale enthalten, die im Detektions- und Elektronik-Kanal entstehen.

F38: $R = [(e_1 - BG) / (e_0 - BG)]$ (die normierte Reflexion in der Fotometrie) **(6.A1.0.3)**
mit
e_0 ist das optische Eingangssignal vor der Probe
e_1 das Ausgangssignal nach der Probe
BG ist der sog. Hintergrund, darin sind alle Umgebungssignale enthalten, die im Detektions- und Elektronik-Kanal entstehen.
R wird häufig als Prozentwert ausgegeben.
Atom-Absorption (Anwendung A3.1):
Bei kompensierter AAS gilt **F37-AA:** $\mathbf{A = \log_{10} [(e_0 - N)-(BG - N)] / [(e_1 - N)-(BG - N)]}$
mit
$\mathbf{e_0}$ das optische Mess-Signal mit Lösemittel ohne Probensubstanz
$\mathbf{e_1}$ das optische Mess-Signal mit Lösemittel samt Probensubstanz
N das Dunkelsignal (der Gerätehintergrund)
BG das Absorptions-Hintergrundsignal in der Umgebung der Elementlinie (hier Backgroundgenannt)

Polarisation (Anwendung L1):
F39, die Probenpolarisation (der Polarisationsgrad): $\mathbf{P = [(I_p - I_s) / [(I_p + I_s)]}$
F40, die Anisotropie $\mathbf{r = [(I_p - I_s) / [(I_p + 2I_s)]}$
mit $\mathbf{I_p}$ = parallele Polarisationsachse
und $\mathbf{I_s}$ = die senkrecht dazu stehende Achse:
Bei komplett polarisiertem Licht und Beleuchtung mit parallel polarisiertem Licht (I_p) ist $I_s = 0$, das führt zu P = r = 1. Wird mit $I_s = 1$ bestrahlt, gilt sinngemäß das Gleiche. Bei perfekt unpolarisiertem Licht ($I_p = I_s$) sind P = r = 0. Für alle intermediären Zustände ergeben P und r > 0 und < 1.

Lumineszenz Abklingzeit (Lifetime) (Anwendung L2), gemessen mit der Phasen/Modulations-Technik:

Für die Berechnung des Phasenwinkels, Gleichung F41

F41: $\tan \Phi = \omega * \tau_p$

Für die Berechnung des Modulationsfaktors, Gleichung F42

F42: $m = [\,1 + \omega^2 * \tau^2_m\,]^{-1/2}$

mit

Φ ist der resultierende Phasenwinkel,

ω ist die Kreisfrequnez der Modulation,

τ ist die Abklingzeit (lifetime),

m ist der resultierende Modulationsfaktor.

Spektroskopische Ellipsometrie (SE) (Anwendung E1):

Grundlagen der Messdatenerfassung, basierend auf den Fresnel´schen Gleichungen.

F43: $$\frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|\exp(j\delta_p)}{|r_s|\exp(j\delta_s)} = \frac{|r_p|}{|r_s|}\exp(j\Delta) = \rho$$, oder in der Darstellung

$$\rho = \mathrm{tg}\,\Psi \exp(j\Delta)$$

dabei sind

r_p und r_s die absoluten parallelen und senkrechten Polarisationswerte

δ die jeweilige Phasenverschiebung

ρ das komplexe Ergebnis, das wiederum zu

tg Ψ und cos Δ führt.

Der Beleuchtungswinkel der Probe wird mit Φ gekennzeichnet.

Die komplexe Größe ρ wird in einem System mit Polarisator - Probe - Kompensator - Analysator bestimmt durch

F44: $$\rho = \frac{-\mathrm{tg}\,A\,(\mathrm{tg}\,C - \mathrm{tg}\,(P - C))}{(1 + j\,\mathrm{tg}\,C\,\mathrm{tg}\,(P - C))}$$

Dabei sind A, C, P die Winkel von Polarisator, Kompensator und Analysator. Für fast alle SE-Messungen reicht es, nur den reellen Teil zu bestimmen.

In einem SE-Gerät mit rotierendem Polarisator, ohne Kompensator und mit programmierten Analysator entsteht der Messwert aus:

F45: $$I = I_0\,(\alpha\cos 2P + \beta\sin 2P + 1), \quad |\alpha| \le 1, \quad |\beta| \le 1$$

dabei werden nach der Messung die Koeffizienten α und β nach Hadamard ausgewertet und führen zu tg Ψ und cos Δ.

F46: $$\mathrm{tg}\,\Psi = \mathrm{tg}\,A\sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \quad \text{resp.} \quad \cos\Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}}$$

4B) Formelsammlung, jetzt numerisch sortiert. Das Thema und rote Indizes verweisen auf die Stelle der Beschreibung der jeweiligen Formel

F1: $m * \lambda = k * (\sin \alpha \pm \sin \beta)$ **(generelle Gitterfunktion) (1.1.0)**
F2A: $FSR = \lambda / m$, eine präzisere Interpretation ist **F2B:** $\lambda_2 = \lambda_1 + (\lambda_1 / m)$ **und** $FSR = \lambda_2 - \lambda_1$ **(Freier Spektral-Bereich) (1.1.1)**

F3A: $m * \delta\lambda = k * \cos \beta * \delta\beta$ oder **F3B:** $\delta\beta / \delta\lambda = (m / (k * \cos \beta))$ **(Winkeldispersion) (1.2.0)**
F4: $R = \lambda / \delta\lambda$ **(numerische Auflösung) (1.3.0)**
F5: $R_p = m * W / k = m * W * {}^1/mm$ **(Auflösungsvermögen eines Gitters) (1.3.0)**
$R_r = \lambda_r / \delta\lambda_r$ **(reale numerische Auflösung) (1.3.0)**

Q_x **= tatsächlicher Wert / theoretischer Wert (Qualitätsfaktor) (2.11.1)**
$Q_r = R_r / R_p$ **(Qualitätsfaktor, hier für die Auflösung) (2.11.1)**

F6: $n1_{(\lambda)} * \sin \alpha = n2_{(\lambda)} * \sin \beta$ **(generelle Prismen-Funktion) (1.4.6)**

F7: $d_{min} = [2 / \{\sin (n * \sin A/2) \}] - A$ **(min. Ablenkung am Prisma) (1.4.6, 2.16.6)**
F 8: $\lambda/\Delta\lambda = -b [dn/d\lambda]$ **(Prismen-Auflösungs-Vermögen) (1.4.6)**

F9:

$$d = i_1 + \frac{1}{\sin\left[(\sin A) * \sqrt{(n^2 - \sin^2 i_1)} - (\sin i_1 * \cos A) \right]} - A$$

(Ablenkung im Prismen-Spektrometer) (1.4.6, 2.16.6, 3.3.0)
F9A: $d\delta = d (\lambda 2) - d (\lambda 1)$ **(Dispersion nach dem Prisma) (2.16.6)**
F10: $RD = 1 / [f * (\sin d\delta / d\lambda)] = d\lambda / (f * \sin d\delta)$ **(Dispersion im Prismen-Spektrometer) (2.16.6)**

F11: $m * \lambda = k * 2 \sin \alpha$ **(Gitter im Littrow-Spektrometer) (2.2.1)**
F12: $m * \lambda = k * 2 \sin \Phi * \cos \varepsilon$ **(Gitter im Ebert-Fastie-Spektrometer) (2.3.1)**
F13 : $A_{iG} = A_{iM} * \cos \alpha * \cos$ el-h $* \cos$ el-v **(Flächenkorrektur) (2.2.2)**
F14 : $W_{iG} = W_{iM} * \cos \alpha * \cos el_{in}$ **(Flächenkorrektur, hier nur Breite) (2.3.2)**
F15: $W_{iM\text{-}out} = W_{iG} * \cos \beta * \cos el_{out}$ **(Flächenkorrektur, hier im Ausgang) (2.3.2)**
F16A: $L = A^2 * T * \Omega$ **(Luminosität = Lichtfluss, generell) (2.7.5)**
F16B: $\Omega = A_g / f^2$ **(normierte Öffnung eines Spektrometers, für Lichtfluss) (2.7.5), kompatibel mit F33**
F17: $L_s = T * A_s * \Omega * (h_D * B)$ **(Luminosität = Lichtfluss in Spektrometern, mit Ausgangsspalt) (2.7.5)**
F18: $f* (d\beta / d\lambda) = f * m / (k * \cos \beta)$ **(Winkel-Dispersion im Gitterspektrometer) (2.8.1)**
F19: $\phi = \arcsin (\lambda /(2 * k * \cos \varepsilon))$ **(mittlerer Gitterwinkel) (2.8.1)**
F20: $RLD = (\cos (x + \phi) * k) /(f * m)$ **(Dispersionsrechnung) (2.8.1)**
F21: $RLD = \lambda /(2f * \tan \phi)$ **(Dispersionsrechnung) (2.8.1)**
F21DP: $RLD = \lambda /(2(2f * \tan \phi))$ **(RLD in symmetrischen, additiven Doppelspektrometern) (2.13.2)**
F21DA: $RLD = \lambda /((2f * \tan \phi) + (2f * \tan \phi))$ **(RLD in additiven Doppelspektrometern, allg.) (2.13.4)**
F21DS: $RLD = \lambda /((2f * \tan \phi) - (2f * \tan \phi))$ **(RLD in subtraktiven Doppelspektrometern, allg.) (2.13.4)**
F22: $m_s = (\lambda * f) / (W * \cos \beta)$ **(Raleigh-Diffraction-Limit) (2.10.4)**

F23A: $O_1 = W * m_s / f^2$ **(Aberration, die additive Verzerrung in einem ein-axialen Gerät) (2.11.1)**

F23B: $E = O * (1 + \sin \delta)$ **(Multiplikationsfaktor durch die internen Öffnungswinkel) (2.11.1)**

F23C: f1/O1 = f2/O2 (die generelle Abbildungs-Regel zum Lichttransfer) (5.4)

F24: $H = E * (1+ h/f)$ **(Multiplikator mit gekrümmten Spalten) (2.11.1)**

F25: $O_{ss} = E + (h^2/r)$ **(Summand mit geraden Spalten) (2.11.1)**

F26: dx = K * 2f * dT (Längenverschiebung/Temperatureinfluss) (2.15.1)

F27: dy = dx / n (Längenverschiebung/Temperatureinfluß/Fokusvergrößerung) (2.15.1)

F28: SNR = (S – B) / N (Signal-/Rausch-Verhältnis) (4.1.3)

F29: $D^* = (SNR * \Delta f^{1/2}) / P * A^{1/2}$ **(Nachweisfähigkeit eines Detektors) (4.6.3)**

F30: $t_{Read-n} = (SL * t_{SL}) + (SR * t_{SR}) * (hb * t_{ADC})$ **(Transfer- und Auslesezeit von CCD) (4.8.2.1)**

F31A: $-dB = 20 \log_{10} (U/U_0)$ (Dämpfung von Meßsignalen = Spannungs-dB) **(4.10.2)**

F31B: $-dB = 10 \log_{10} (P/P_0)$ (Dämpfung von Leistungswerten = Leistungs-dB) **(4.10.2)**

F32: $L_{(\lambda)}$ **oder** $L_{e(\lambda)} = (\Phi * \Omega) /(A * \delta\lambda)$ **in [mW/(sr * cm² * nm)]** (Radianz oder spektrale Strahldichte) **(5.03)**

F33: Steradiant : $\Omega = sr = a / r^2$ (normierter Beleuchtungswinkel für Lichtleitfaktor bei Radianz / spektrale Strahldichte) **(2.7.5, 5.03), kompatibel mit F16B**

F34: $E_{e(\lambda)} = \Phi_{e(\lambda)} * \square \{ R / [\pi * A_s * \{ 1- [R *(1 – f)]\}]$ **in [W / (cm² * nm)] (Beleuchtungsstärke in der Kugelausgangsfläche) (5.1.4.1);**

F35: $L_{e(\lambda)} = E_{e(\lambda)} * \Omega$ **in [W / (sr * cm² * nm)] (Strahldichte / Radianz eines divergenten Strahls) (5.1.4.1);**

F36: $n_0 \sin\alpha = (n^2_2 – n^2_1)^{1/2}$ (Akzeptanzwinkel eines Lichtleiters) **(5.3.1)**

F37: $A = \log_{10} [(e_0 – BG) / (e_1 – BG)]$ (Extinktionswert einer absorbierenden Probe [Lambert-Beer]) **(6.A1.0.2)**

F37-AA: $A = \log_{10} [(e_0 – N)-(BG – N)] / [(e_1 – N)-(BG – N)]$ Atom-Absorption (Anwendung A3.1) mit Hintergrund-Kompensation

F38: $R = [(e_1 – BG) / (e_0 – BG)]$ (die normierte Reflexion in der Fotometrie) **(6.A1.0.3)**

Polarisation (Anwendung L1):

F39, die Probenpolarisation (der Polarisationsgrad): $P = [(I_p – I_s) / [(I_p + I_s)]$

F40, die Anisotropie $r = [(I_p – I_s) / [(I_p + 2I_s)]$

Lumineszenz Abklingzeit (Lifetime) (Anwendung L2), gemessen mit der Phasen/Modulations-Technik:

Für die Berechnung des Phasenwinkels, Gleichung F41

F41: $\tan \Phi = \square\omega * \tau_p$

Für die Berechnung des Modulationsfaktors, Gleichung F42

F42: $m = [1 + \omega^2 * \tau^2_m]^{-1/2}$

Spektroskopische Ellipsometrie (SE) (Anwendung E1):

F43:
$$\frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p| \exp(j\delta_p)}{|r_s| \exp(j\delta_s)} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \exp(j\Delta) = \rho$$

oder in der Darstellung

$$\rho = \mathrm{tg}\,\Psi \exp(j\Delta)$$

F44:
$$\rho = \frac{-\mathrm{tg}\,A\,(\mathrm{tg}\,C - \mathrm{tg}\,(P - C))}{(1 + j\,\mathrm{tg}\,C\,\mathrm{tg}\,(P - C))}$$

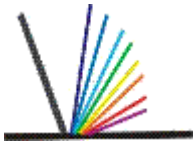
F45: $$I = I_0\,(\alpha\cos 2P + \beta\sin 2P + 1)\,, \quad |\alpha| \le 1, \quad |\beta| \le 1$$

F46: $$\mathrm{tg}\,\Psi = \mathrm{tg}\,A\sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \qquad \text{resp.} \qquad \cos\Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}}$$

Ende der Parameter und Formel-Sammlung.

Alle Urheberechte für "spectra-magic.de" und "Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern Grundlagen - Bausteine - Systeme - Anwendungen" liegen bei Wilfried Neumann, D-88171 Weiler-Simmerberg.

Datei-Name: GL7_Sammlung_2-3-4-D_V1203, 12 Seiten



Wilfried Neumann, Freiberuflich beratender Ingenieur für optische
Spektroskopie und Radiometrie
Alte Salzstrasse 106, D-88171 Weiler-Simmerberg
Tel 08387-390780, Fax 08387-390465
mail: h.w.neumann@t-online.de
Internetseite: http://www.spectra-magic.de/
Alle Texte, Grafiken, Fotos und Gestaltung der Homepage/PDF von Wilfried Neumann.
(c) 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 Wilfried Neumann, Weiler-Simmerberg.
Sämtliche Inhalte, Grafiken, Bilder etc dieser Veröffentlichung sind urheberrechtlich geschützt. Nutzer, die sich Kopien der Homepage oder PDF-Kopien aus dem Internet laden bzw. diese zugesandt bekommen, erklären automatisch, diese Kopien nur für sich selbst zu nutzen, nicht weiter zu geben und nicht in eigenen Arbeiten zu verwenden (Zitate mit Quellenangabe sind jedoch ausdrücklich erlaubt).

Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern Grundlagen - Bausteine - Systeme - Anwendungen

Grundlagen-Kapitel 1: Dispersive Elemente: Beugungs-Gitter und Prisma

1.0.0 Grundlagen, Kapitel 1: Beugungsgitter

Sinn der „Grundlagen" ist, die Beurteilung optischer Spektroskopie-Geräte zu erleichtern und die Parameter darzustellen. Erfahrene Spektroskopiker und Experten der speziellen Physik werden das Eine oder Andere besser und detaillierter wissen. Hoffentlich findet dennoch jede Leserin und jeder Leser Details von Interesse. Falls Unklarheiten oder gar Fehler auffallen, bitte schreiben Sie eine eMail an die unter "KONTAKT" genannte Adresse.

1.0.1 Umrechnungen

Die Umrechnungen der in der optischen Spektroskopie üblichen Energie-Maßstäbe befinden sich als Teil der "Sammlung" auf einer eigenen Seite. Die Seite SAMMLUNG enthält auch das Inhaltsverzeichnis, die Kurzzeichen und Symbole sowie die Gleichungen und Formeln

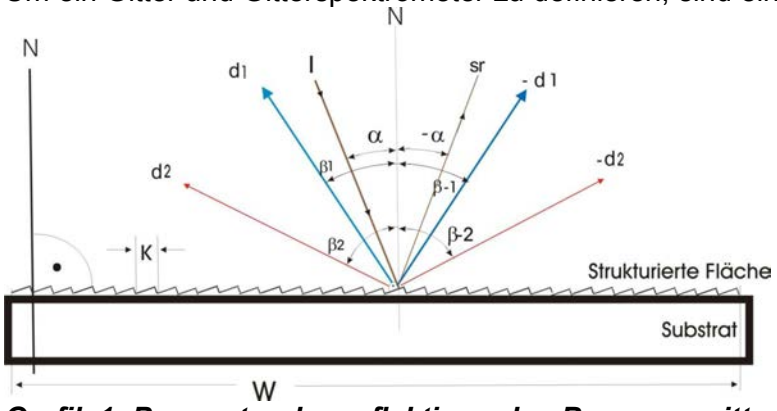
1.0.2 Einleitung

Die „Grundlagen" konzentrieren sich auf modulare Spektrometer-Systeme für flexiblen Einsatz, die mit Gittern als Dispersionselement arbeiten. Standard ist das reflektierende Plangitter in multipel nutzbaren Geräten für den UV-Vis-NIR-Bereich. Gitter basieren auf dem Effekt der Wellenbeugung. Ein reflektierendes Beugungsgitter besteht meist aus zwei Teilen, dem Substrat und dem Strukturträger. In manchen Fällen wird die Struktur auch direkt in das Substrat geritzt oder gebrannt. Das ist günstig, wenn das Gitter hohen Strahlleistungen oder Temperaturen widerstehen muss. Im spektroskopischen Fall wird ein strukturierter Film gut reflektierenden Materials, meist Aluminium, auf dem Substrat fixiert. Aluminium ist relativ weich und arbeitet vom UV bis zum IR. In anderen Fällen und als zusätzliche Schicht kommen für bestimmte Wellenlängenbereiche noch andere Materialien in Frage, wie Iridium für das VUV, Silber für das Vis-NIR, Gold für den Bereich des Roten bis IR oder MgF2 für tiefes UV bis NIR. Die Strukturen in der aktiven Fläche erscheinen als parallele Linien, weshalb man sie auch Linien oder Furchen nennt. Die Strukturierung führt zu einem „Mastergitter". Der Master kann auf einer Ritzmaschine erzeugt werden oder durch einen holografischen Prozess. In beiden Fällen kann der Master bereits die Struktur des Endprodukts haben und auf das Substrat aufgebracht werden. In den meisten Fällen wird jedoch mit Kopien (Töchtern) gearbeitet, der Master hat dann die invertierte Form. In dem Kopier- und Produktionsprozess wird der Master in weicheres Tochter-Material gedrückt. Die Kopie wird eventuell gehärtet und auf dem Substrat, das meist ein hochqualitatives Glas mit bester Oberflächenqualität ist, fixiert.
Falls der Master holografisch hergestellt wurde, erscheinen die Strukturen als parallele

Sinuswellen. Ihre Frequenz (1/mm) ist Folge des Interferenzmusters, während die Amplitude von Material und Belichtungszeit abhängt. Holografische Gitter können nachgearbeitet werden, wie nach Grafik 5 beschrieben ist. Die alternativ übliche Methode ist, einen Master mit Hilfe einer Ritzmaschine herzustellen. Dabei wird ein Diamant über festes Material gezogen und ritzt sägezahnförmige Linienstrukturen. Größe, Form und Winkel des Diamanten bestimmen die Strukturen. In jedem Fall muss der Master mindestens so groß sein, wie die größte geplante Tochter.

1.1.0 Gitterfunktionen

Um ein Gitter und Gitterspektrometer zu definieren, sind einige Formeln nötig.



Grafik 1: Parameter des reflektierenden Beugungsgitters

N ist die Gitternormale, sie bildet einen rechten Winkel zur Oberfläche.
Alle anderen Winkel beziehen sich auf N.

Der Beleuchtungsstrahl I trifft unter dem Arbeitswinkel α auf die Oberfläche.

Wie auch immer der Winkel α liegt, ein Teil des Lichts wird reflektiert. Der Winkel der Oberflächenreflexion **sr** spiegelt I unter $-\alpha$. Der Spektroskopiker ist zwar nur am gebeugten und dispergierten Teil des Lichts interessiert, dieser kommt jedoch begleitet von Reflexion, Absorption und Streuung. Alle werden in diesem Kapitel behandelt. Der wichtigste Vektor, die Beugung, wird kalkuliert aus der **Allgemeinen Gittergleichung:**

Gleichung F1: $m * \lambda = k * (\sin \alpha \pm \sin \beta)$

dabei gilt

m ist die spektrale Beugungsordnung

λ ist die Wellenlänge

k ist der Abstand zwischen zwei Strukturlinien (Inversion von ^{1}/mm), die "Gitterkonstante"

I ist der Beleuchtungsstrahl, die Strahlen müssen parallel (kollimiert) auftreffen

d sind die dispergierten Strahlen; sie gehen parallel ab aber unterschiedliche Wellenlängen haben unterschiedliche Winkel

α ist der Winkel zwischen dem Beleuchtungsstrahl und N

β ist der Winkel zwischen den dispergierten Strahlen und N

$\pm$: wenn α and β auf der gleichen Seite von N liegen, ist die Summe $\alpha+\beta$, wenn N zwischen α und β liegt, ist die Summe $\alpha - \beta$

W ist die strukturierte Breite des Gitters, W / k ergibt die Gesamtzahl der Gitterlinien.

Zwei Beispiele nach Grafik 1: I habe einen Winkel α von 15°, +d1 habe einen Winkel β von 20°. k möge 1 µm (äquivalent zu 1000 1/mm) sein.

m * l = 1 µm * (0,259 + 0,342) = 0,601 µm.

Wenn m = 1 ist die Wellenlänge 601 nm; wenn m = 2 ist die Wellenlänge 300,5 nm, etc. Ein aufgezeichneter Strahl kann multiple Wellenlängen beinhalten oder multiple Ordnungen oder beides kann sich überlagern. Für ein gegebenes α können wir uns eine unendlich große Schar von β-Strahlen vorstellen, die alle Licht enthalten. Es liegt am Spektrometeraufbau, welcher d-Strahl den Ausgang erreicht. Grafik 1 zeigt noch weitere gebeugte Strahlen: -d1 und -d2, die auf der anderen Seite von N liegen. Für -d1 kalkulieren wir:

m * l = 1 µm * (0,259 – 0,342) = -0,083 µm. Das bedeutet, die erste Ordnung liegt bei 83 nm. Das negative Vorzeichen besagt, das die Ordnung auf der anderen Seite von N liegt und die Orientierung des Spektrums invertiert ist. Der Einfluss auf Spektrometer wird später betrachtet.
Falls **l** kein gut kollimierter Strahl ist, wird das Gitter zwar arbeiten aber mit reduzierter Funktionalität.

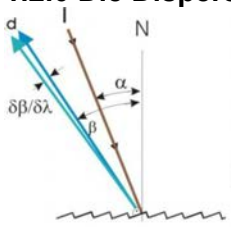
1.1.1 Der freie Spektralbereich

Von Formel F1 kann man den verfügbaren freien Spektralbereich ableiten, in dem Licht ohne Ordnungs-Überlagerung verfügbar ist:
Gleichung F2A: Freier Spektral-Bereich (FSR) = λ / m.

Eine präzisere Interpretation ist
Gleichung F2B: $\lambda_2 = \lambda_1 + (\lambda_1 / m)$ und FSR = $\lambda_2 - \lambda_1$

wobei
λ_1 die niedrigste Wellenlänge mit nennenswerter Intensität ist
λ_2 ist die höchste Wellenlänge ohne Ordnungsüberlagerung
m ist die benutzte spektrale Ordnung
Anmerkung: die 1. Ordnung benötigt Blockung von Wellenlängen unterhalb λ_1, falls FSR oder λ_2 überschritten wird, braucht aber keine Blockung von Wellenlängen oberhalb von λ_2. Alle höheren Ordnungen brauchen Blockung der Wellenlängen außerhalb des FSR in beide Wellenlängenrichtungen, nach oben und nach unten.

1.2.0 Die Dispersion des Lichts durch Gitter



Die Gleichung zur
Winkel-Dispersion eines Beugungsgitters

Formel F3:

$$m * \delta\lambda = k * \cos\beta * \delta\beta \quad \text{oder} \quad \frac{\delta\beta}{\delta\lambda} = \frac{m}{k * \cos\beta}$$

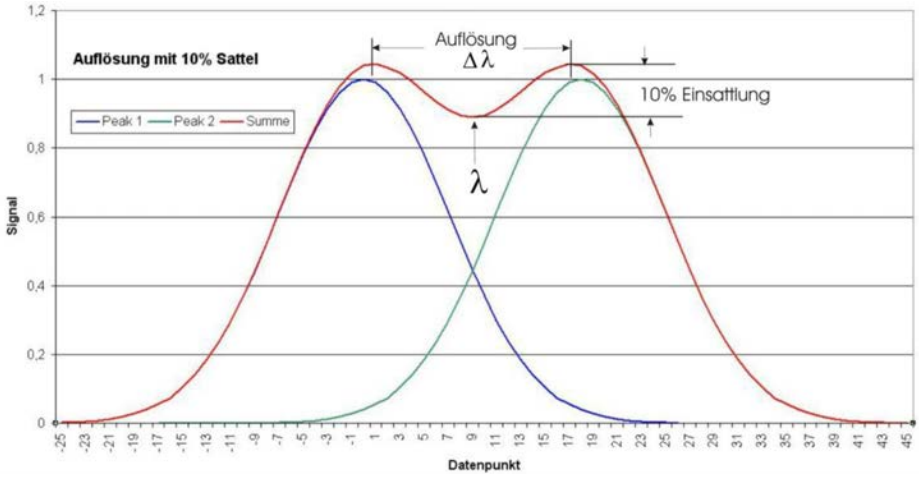
Grafik 2: Die Winkel-Dispersion

dabei gilt
$\delta\lambda$ ist die kleine spektrale Dispersions-Differenz
$\delta\beta$ ist die kleine Differenz im Dispersions-Winkel
k ist die Gitterkonstante
m ist die spektrale Ordnung
cos β ist der Kosinus des mittleren Winkels des dispergierten Lichtes

Grafik 2: Die Winkel-Dispersion

Die Dispersion eines Gitters beschreibt die Fähigkeit, Licht unterschiedlicher Wellenlängen unter unterschiedlichen Winkeln abzustrahlen. Sie ist ein Maß der Winkelspreizung der Wellenlängen hinter dem Dispersionselement, wobei a konstant bleibt.
Da F3 eine Differenzierung von F1 ist, kann man auch F1 für zwei Winkel berechnen und kommt zum gleichen Ergebnis.
Wir wollen zum Beispiel wissen, welche **Winkel-Dispersions-Diffe**renz man für die beiden Quecksilber-Atomlinien bei 313,155 und 313,184 nm erhält. Das Gitter habe 2400 ^{1}/mm und wir setzen α und β identisch. Für 313,155 nm und per F1 finden wir a = b = 22,07290076^o. Für 313,184 nm ist der Winkel 22,0750505237^o, das ergibt eine Winkel-Differenz von $\delta\beta / \delta\lambda$ = 0,00214947^o / 0,029 nm und normalisiert: $\delta\beta$ = 0,0741^o / nm. Wir werden das Beispiel weiterhin nutzen.

1.3.0 Spektrale Auflösung



Grafik 3: "Auflösung" nach dem 10%-Kriterium.

Ein weiterer Parameter ist die Auflösung. Im Gegensatz zu anderen ist sie kein physikalisches Gesetz oder Effekt sondern eine Definition. Man unterscheidet zwischen der experimentellen Auflösung R und dem Auflösungsvermögen eines Gitters R_p.
Die Auflösung wird definiert durch das Verhältnis der zentralen Wellenlänge λ eines Peakpaars zur spektralen Distanz der beiden Peaks $\delta\lambda$, die gerade sicher getrennt werden. Dies ist per Definition der Fall, wenn zwei Signale gleicher Höhe und sehr kleiner Bandbreite durch eine Einsattlung von 10% unter Maximum getrennt werden:

Gleichung F4: $R = \lambda / \delta\lambda$

Grafik 3 demonstriert das 10% Kriterium. Die beiden Kurven „Signal 1" und „Signal 2" haben gleiche Amplitude und vernachlässigbare Breite, der Sattel ist bei 90% des Maximums. Die durchgehende grüne Kurve ist die Summenkurve der beiden Signale, sie wurde auf gleiche Höhe normiert.

Ein Gitter, das die Experiment-Forderung erfüllt, hat das nötige **Auflösungsvermögen**, dargestellt durch

Gleichung F5: $R_p = m * W / k$

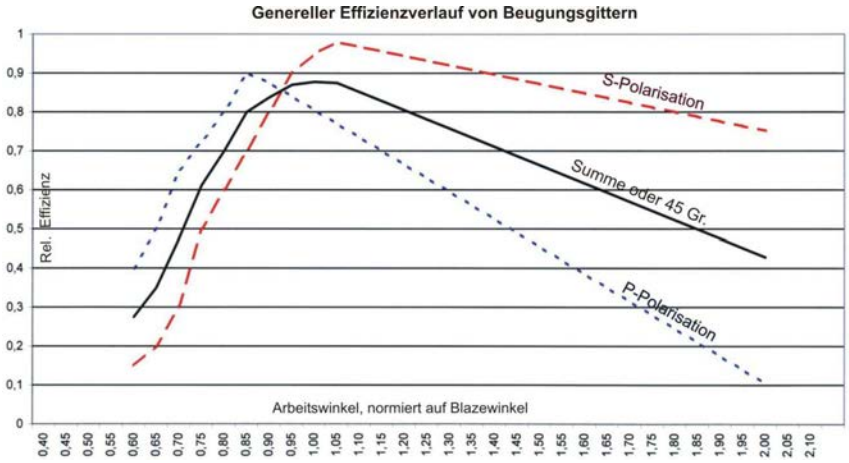
R_p ist das numerische theoretische Auflösungsvermögen
m ist spektrale Ordnung
W ist die strukturierte Gitterbreite
k ist die Gitterkonstante
W / k ergibt die totale Linienzahl, W/k wird auch als "**n**" bezeichnet.
Beispiel: Ein Gitter sei 60 mm breit und hat 2400 ^{1}/mm, R_p = 144.000 in 1. Ordnung. Nun sei die eingestellte Wellenlänge 300 nm in 1. Ordnung, daraus ergibt sich ein theoretisches spektrales Auflösungsvermögen von **$\delta\lambda = \lambda / R$** oder 300 nm / 144.000 = 0,00208 nm. In der Realität hängt es wesentlich von der Fertigungsqualität des Gitters und den Eigenschaften des Spektrometers ab, wie gut wirklich aufgelöst wird. In keinem Fall jedoch kann die Auflösung R eines Spektralapparats den mit F5 berechneten Wert von R_p übersteigen.
Nun wenden wir den Term „Auflösung" auf unser Beispiel der Winkel-Dispersion an. Wir hatten eine Winkeldifferenz von 0,00215^o und einen mittleren Winkel von 22,074^o. Das resultierende Verhältnis verlangt R_p =10267. Wenn wir das umdrehen, erscheint es als könne man ein 2400 ^{1}/mm-Gitter nehmen, das deutlich schmaler ist als 60 mm oder eines mit weniger ^{1}/mm, theoretisch könnten ca. 200 ^{1}/mm reichen. Bitte nehmen Sie dieses Zwischenergebnis mit. Wir kehren in den Spektrometer-Kapiteln zurück. Dann wird auch beleuchtet, was R und R_p in der jeweiligen Anwendung bedeuten.

1.4.0 Beugungs-Effizienz und Polarisation an Standardgittern.

Falls ein holografisches Gitter nicht nachbearbeitet wurde, haben die beiden Strahlen +d und –d zusammen in der 1. Ordnung maximal eine Effizienz von 1/e (~ 68%) des bei der aktuellen Wellenlänge vorhandenen Lichts. In die "richtige Richtung" +d1 gehen deshalb im

besten Fall 34% des verfügbaren Lichts. Die Ordnungen +d2 und -d2 haben zusammen 68% vom Rest (das sind im theoretisch günstigsten Fall zusammen ~ 22%) des in der 2. Ordnung verfügbaren Lichts, usw. Das “ungeblazete” holografische Gitter kennt keine Vorzugsrichtung für die Dispersion und die Ordnungs-abhängige Effizienz fällt e-funktionell.
„Geblazete” Gitter kombinieren die Effekte Beugung und (Mikro)Reflexion. Wie Grafik 1 zeigt, haben die Gitterstrukturen die Form eines Sägezahns. Auf dem Blazewinkel wird die Reflexionsbedingung erfüllt und kombiniert mit der konstruktiven Interferenz. Nun können bis zu 85% der verfügbaren Photonen der aktuellen Wellenlänge gebeugt und in die “richtige Richtung” gelenkt werden. Die Diamanten der Gitter-Ritzmaschinen haben die passende Form und Justierung für die nötige Linienstruktur.

Gittereffizienz und Polarisation

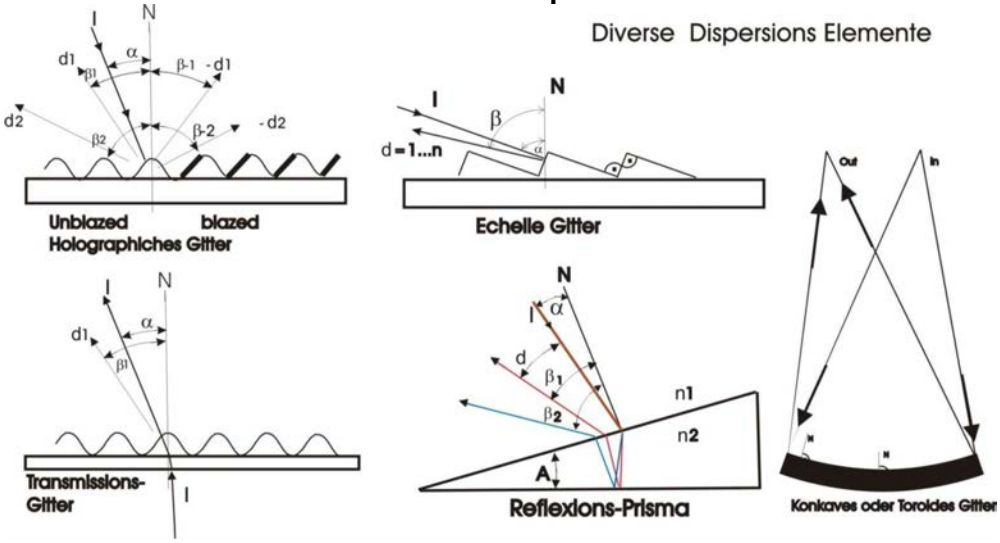


Grafik 4: Genereller Effizienzverlauf von geblazeten Beugungsgittern

Ein geblazetes Gitter zeigt das Maximum der Beugungseffizienz unter einem bestimmten Winkel a der Beleuchtung I. Die Herstellerdaten eines Gitters geben den Blazewinkel und die zugehörige Wellenlänge an. Falls nicht anders definiert, gelten die Spezifikationen für 1. Ordnung und Spektrometer mit Littrow-Aufbau. Littrow heisst, dass **I** und **d,** und damit α und β, identisch sind. In den meisten heutigen Spektrometern ist das nicht der Fall. In der Konsequenz variieren alle drei gezeigten Kurven in den meisten verfügbaren Spektrometern. Ein geblazetes Gitter ist auf Winkel optimiert. Welche Wellenlängen sich einstellen und dann auch blaze erreichen, ergibt sich im Zusammenhang mit dem Spektrometeraufbau. Weiterhin wird in vielen Fällen auch das Licht in zweiter oder dritter Ordnung unter blaze so effizient gebeugt wird wie die erste Ordnung. In einer Messung ist das nicht sofort ersichtlich. Mit steigenden Ordnungszahlen multipliziert sich auch die Dispersion (siehe Formel F3). In vielen Anwendungen führt das zu einem detektierten Signal, dessen Amplitude durch den Ordnungsfaktor geteilt ist. Grafik 4 zeigt das typische Gitterverhalten auch als Funktion der Polarisation. Die schwarze Mittelkurve ist der Mittelwert oder 45^0 Polarisation. Blau-gepunkted ist der typische Verlauf der P-Ebene. P bedeuted parallel, in Relation zum Gitter ist das die Ebene parallel zu den Linien. Die Ebene dreht sich, wenn das Spektrometer und damit das Gitter seitlich gekippt werden. Die rot-gestrichelte Kurve repräsentiert die S-Ebene, die senkrecht zu den Gitterlinien steht.
Generell gilt, dass unterhalb des Blazewinkels die P-Ebene effizienter ist und oberhalb des Blazewinkels die S-Ebene. Der Effekt kann bei der Gitterselektion zugunsten der Experimentpolarisation genutzt werden. Man kann auch dafür sorgen, dass eintretendes Licht in der bevorzugten Ebene polarisiert ist. Auch wenn das Messlicht perfekt homogen (scrambled) in ein Spektrometer eintritt, kommt es in fast jedem Fall teils polarisiert heraus. Nun ist es sehr wichtig, darauf hin zu weisen, dass der generell gezeigte Charakter der drei Kurven wirklich nur generell zu sehen ist. Gitter haben sehr unterschiedliche Effizienz- und Polarisationsverläufe. Selbst wenn man Typen gleicher Linienfrequenz vergleicht, können ziemlich große Unterschiede auftreten. Die Planung eines Gitterspektrometers beinhaltet, die in Frage kommenden Gitterinformationen zu sammeln und für die vorgesehenen Anwendungen zu sichten. Ebenfalls nur generell kann man den Arbeitsbereich kalkulieren.

Innerhalb einer Ordnung gilt “Blazewellenlänge * 0,7” als Untergrenze bis “Blazewellenlänge * 2” als Obergrenze. Beide Grenzen repräsentieren etwa 50% der aktuell maximalen Effizienz.

1.4.1 Ein Blick auf unterschiedliche Dispersionselemente:

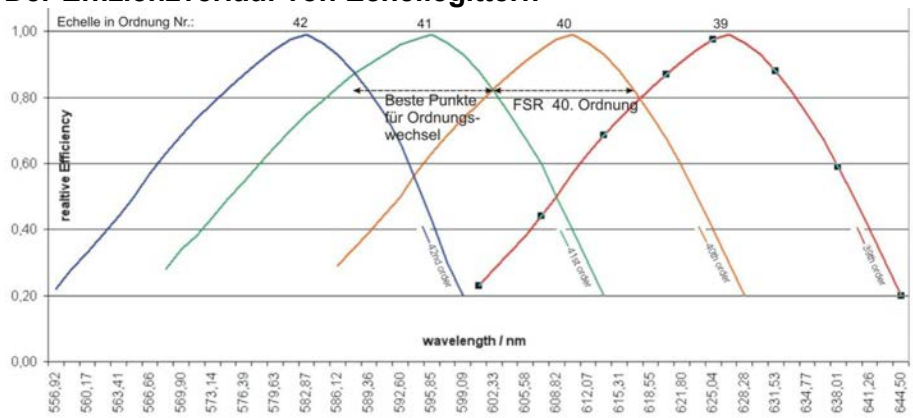


Grafik 5: Unterschiedliche Dispersions-Elemente

1.4.2 Gute Nachrichten zu **holografischen** Gittern: sie können geblazed werden. Die Sinusstrukturen können z.B. durch Ionenätzen modifiziert werden. Dadurch flacht man eine Flanke ab und in Verbindung mit der Höhe der Modulation kann man die Strukturen für gute Mikroreflexion anpassen. Nun können auch bis zu 85% des gebeugten Lichts in die „richtige Richtung“ geleitet werden. So versteht man auch, warum Gitter für das tiefe UV flache Strukturen haben und diese mit zunehmender Wellenlänge und damit zunehmendem Arbeitswinkel immer steiler werden.

1.4.3 Eine spezielle Version geritzter Gitter sind **Echelle**-Gitter. In ihrem Fall wird die kurze, steile Flanke des Sägezahns beleuchtet. Die Mikroreflexion tritt jetzt bei hohen Winkeln ein und das ist gut für hohe Dispersion. Die Ecken zwischen den Flanken sind immer rechtwinklig, woraus sich auch der Name Echelle (Maßstab, Referenz) ableitet. Wegen der perfekten und geraden Flanke ist die Beugung über viele Ordnungen gleich effizient. Das führt zu einem weiten Einsatzbereich, dem größten aller Gitter. Wegen der rechten Winkel der Flanken kann der Entwickler allerdings nicht unabhängig Winkel und Höhe variieren. Echellegitter werden mit ca. 30…300 ^{1}/mm und Arbeitswinkeln zwischen 50 und 80^0 hergestellt. Die Winkel α und β müssen sehr nahe beieinander liegen, sonst kann es zu Abschattungseffekten kommen und die Effizienz fällt schnell ab. Es gibt noch Zwitter zwischen klassischem Gitter und Echelle. Wenn ein klassisches Gitter, auf der langen Flanke beleuchtet, bei relativ hohen Winkeln arbeitet und viele Ordnungen effizient beugen kann, spricht man von einem Echelette-Gitter.

Der Effizienzverlauf von Echellegittern



Grafik 6: Effizienzverlauf eines Echellegitters auf vier benachbarten Ordnungen

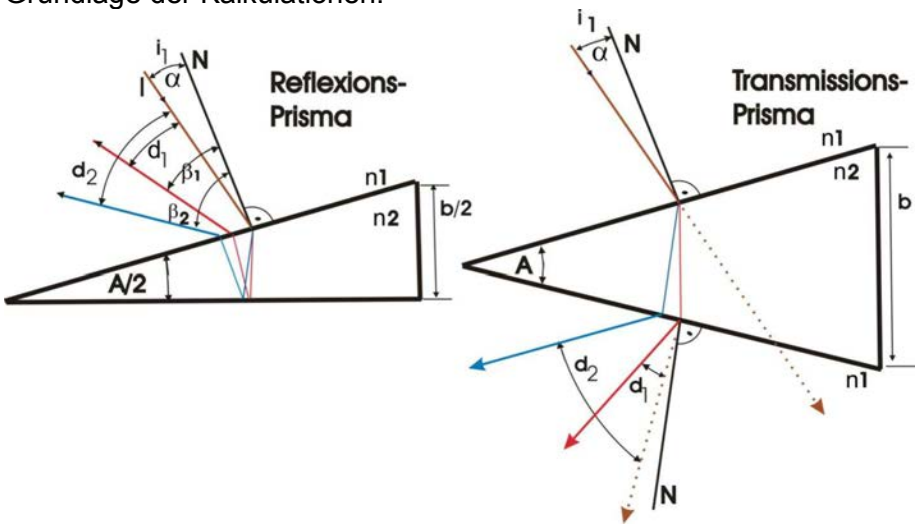
Die nutzbare Effizienz eines Echelles überdeckt nur einen kleinen Winkelbereich. Grafik 6 zeigt das Verhalten eines Echellegitters mit 79 1/mm, blaze 75^0. Etwa **±** 7^0, bezogen auf den Blazewinkel, sind brauchbar. Da das Gitter aber über eine sehr große Zahl von spektralen Ordnungen etwa gleich effizient ist, kann man es von 180 nm bis 24 µm nutzen. Die Grafik zeigt den Wellenlängenbereich 557 bis 644 nm, der von sechs Ordnungen abgedeckt wird. Vier davon sind dargestellt. Wenn der Ordnungswechsel bei optimalen Wellenlängen vorgenommen wird, kann die relative Effizienz oberhalb 80% gehalten werden. Da die maximale Effizienz der Echellegitter zwischen 70 und 95 % liegt, abhängig vom Spektralbereich und der Vergütung, ist es ein überaus effizientes Dispersionslelement. Grafik 6 zeigt neben der Ordnungsüberlagerung auch den freien Spektralbereich (FSR). Nach Formel F2 ist FSR = 600 nm / 40 = 15 nm, das entspricht auch der spektralen Distanz zweier Umschaltpunkte. In den Spektrometer-Kapiteln stehen weitere Details.

1.4.4 Konkave und toroidale Gitter kombinieren die Funktionen Disperser und Spiegel. Das hat einen Effizienzvorteil, anstatt von mindestens drei Oberflächen braucht man nur eine. Das kann auch die Kosten, die Dimensionen und den Preis des Gerätes reduzieren. Konkavgitter werden in kompakten Monochromatoren eingesetzt und im VUV, weil dort die Reflexionseffizienz mit abnehmender Wellenlänge geringer wird. Konkavgitter sind nicht kompatibel mit Flächendetektoren wie Array oder CCD, denn der Fokus kann nur eine recht kleine Fläche bedienen. Für Spektrographen werden toroidale Gitter eingesetzt. Sie refokussieren das Spektrum auf eine Fläche, die groß genug für Multikanal-Detektoren ist. Toroidgitter arbeiten nur in einer einzigen Winkelkonfiguration, wodurch der Spektrograph fix definiert ist.

1.4.5 Transmissions-Gitter sind den reflektierenden sehr ähnlich. Hier wandert der Beleuchtungsstrahl I zuerst durch das Substrat und dann durch die Struktur oder umgekehrt. Die Regeln und Formeln sind gleich, die Anwendung aber komplizierter. Da Licht durch Materie geht, muss diese im geplanten Spektralbereich transparent sein. Das gilt für Substrat und Strukturträger. Weiterhin kommen refraktive Komponenten zur Beugung hinzu. Positiv ist, dass die Möglichkeit besteht, den Strahl weitgehend geradeaus zu senden. Das ist besonders vorteilhaft, wenn Kollimator- und Refokussierungsoptiken Linsen sind. Transmissionsgitter findet man meist in fixierten Spektrographen für den visuellen und NIR-Bereich.

1.4.6 Das Prisma

Ein völlig anderer Disperser, ebenfalls aus Grafik 5, ist das Prisma. Während das Gitter den Beugungsgesetzen folgt, beruht das Prisma auf den Regeln der Lichtbrechung. Obwohl sich diese Schrift auf Gitterspektrometer konzentriert, werden die Prismen-Grundlagen diskutiert, denn der Einsatz von Prismen ist hilfreich und sinnvoll. Die generelle Refraktionsformel ist Grundlage der Kalkulationen.



Grafik 9, das Prisma in Reflexions- und Transmissions-Version, mit allen Parametern.

Ein transmittierendes Prisma und ein Rückseiten-verspiegeltes Reflexionsprisma mit halbem Winkel haben die gleiche Wirkung.

Basis ist die generelle Brechungsformel F6:
Gleichung F6: $n1_{(\lambda)} * \sin \alpha = n2_{(\lambda)} * \sin \beta$

Dabei gilt
$\mathbf{n_1}$ ist die Brechzahl von Medium 1, in unserem Fall also Vakuum oder Luft, ist n = 1
$\mathbf{n_2}$ ist die Brechzahl von Medium 2, des Materials des Prismas,
α und β sind der Beleuchtungswinkel und der des gebrochenen Lichts.
Ein wichtiger Parameter ist der Ablenkwinkel **d** (für deflection) des das Prisma verlassenden Lichts;
d ist an einem Prisma definiert als der Winkel zwischen α und $\beta_{(\lambda)}$ von Interesse.
Die minimale Ablenkung **d** (deflection) bei einer bestimmten Wellenlänge (besser: bei einer bestimmten Brechzahl) eines Prismas findet mit:
Gleichung F 7: $d_{min} = [2 / \{\sin (n * \sin A/2)\}] - A$

dabei ist
n die Brechzahl des Prismenmaterials, während n_1 mit 1 gesetzt ist
A ist der Kantenwinkel des Prismas, bezogen auf die transmittierende Version.
Rechnet man das am Beispiel einer Wellenlänge durch, bei der n = 1,6 ist und wenn das Prisma einen Winkel A = 30° hat, so ergibt sich d = 15°.
Die **Auflösung** eines Prismas ist, ähnlich zum Gitter bei dem die Gesamt-Strichzahl bestimmt, von der Basislänge b des Prisma und der Brechzahl abhängig:
Gleichung F 8: $\lambda/\Delta\lambda = -b [dn/d\lambda]$
mit **b** als Prismen-Basislänge

Die Dispersion eines Prismen-Spektrometers ergibt sich, analog zum Gitter, aus den Winkelunterschieden zweier Wellenlängen im Dispersionsarm. F7 ergibt den minimalen Winkel d. In einem realen Spektrometer wird das Prisma gedreht, es ändert sich der Beleuchtungswinkel i_1. Dies hat erhebliche Folgen auf den Ablenkwinkel d, damit die Dispersion, und lässt sich mit Gleichung F9 berechnen

$$d = i_1 + \frac{1}{\sin\left[(\sin A) * \sqrt{(n^2 - \sin^2 i_1)} - (\sin i_1 * \cos A) \right]} - A$$

Gleichung F9:
dabei sind:
d der Ablenkwinkel
A der Prismenwinkel (im Reflexionsprisma 2 * A/2)
n die Brechzahl des Prismenmaterials bei der untersuchten Wellenlänge
$\mathbf{i_1}$ der Beleuchtungswinkel des Prismas, bezogen auf die Normale N.
Der Einsatz von Prismen wird in den Kapiteln Spektrometer-Grundlagen 2.16.5 und Spektrometer-Konfigurationen 3.30 weiter behandelt.

Die Dispersion lässt sich mit Reihenrechnung ermitteln:
F9A: $\delta d = d(\lambda_2) - d(\lambda_1)$
Die Dispersion im Spektrometer: Man spricht von Reziproker Dispersion, weil sie an keiner Stelle linear ist, finden wir mit
Gleichung F10: $RD = 1 / [f * (\sin \delta d / d\lambda)] = d\lambda / (f * \sin d\delta)$
in die wieder die Fokuslänge **f** einfließt.

Durch sinnvolle Materialselektion können Prismen den Bereich vom VUV bis zum fernen IR bedienen. Verglichen mit Beugungsgittern haben Prismen den Vorteil der ordnungsfreien Dispersion. Sie haben jeweils einen größeren Arbeitsbereich und geringeres Streulicht. Ungünstig sind die Veränderungen in der Dispersion über die Wellenlänge, die Abhängigkeit des Dispersionswinkels vom Beleuchtungswinkel und die Wanderung des Reflexionswinkels bei der Drehung des Prismas. Das erfordert einen komplizierteren Antrieb. Weiterhin bieten

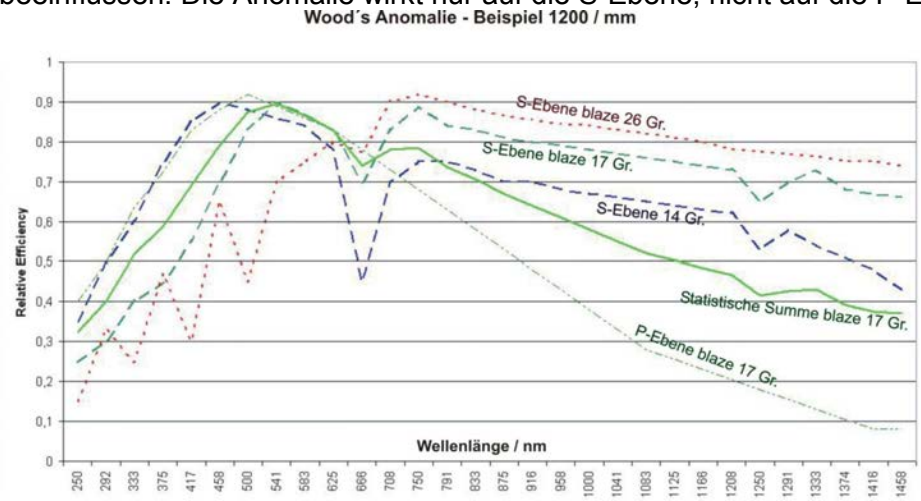
Gitter mehr Auswahl an normierter Dispersion und können weit besser auflösen. Spektroskopisch sehr interessant ist die Kombination von Gitter und Prisma, wie in den Spektrometer-Kapiteln 2.16.3 und 3.5 beschrieben.

1.4.7 Ein recht exotischer Disperser ist das **GRISM**. Es besteht aus einem Transmissions-Gitter auf einem Prisma und hat den Vorteil der Ordnungsfreiheit. Auch die Dispersion ist höher als die der separaten Elemente. Es gibt zwei Arten von GRISM. Der transmittierende Typ, bei dem das Licht zuerst das Gitter durchläuft und dann das Prisma. Weiterhin gibt es den reflektierenden Typ. Hier durchläuft das Licht das Gitter zweimal und wird an der Rückseite des Prismas reflektiert. Das Gitter beugt also zwei Mal. Die Berechnung der Winkel und der Dispersionsfunktion ist komplex. Das GRISM findet man in Aufbauten für spezielle Anwendungen.

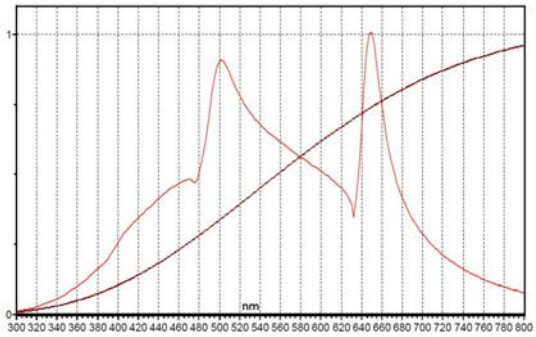
1.5.0 Weitere Eigenschaften von Beugungsgittern

1.5.1 Polarisations-Anomalie

Der Ursprung von „Wood´s Anomaly" ist die Wechselwirkung von Licht mit der strukturierten Oberfläche. Sie bildet Interferenzmuster, die die konstruktive Interferenz der Gitterbeugung überlagern. Wenn die aktuell eingestellte Wellenlänge dem Linienabstand k entspricht oder einem ganzzahligen Vielfachen oder Teiler von k, kann Wood´s Anomaly das Signal beeinflussen. Die Anomalie wirkt nur auf die S-Ebene, nicht auf die P-Ebene.

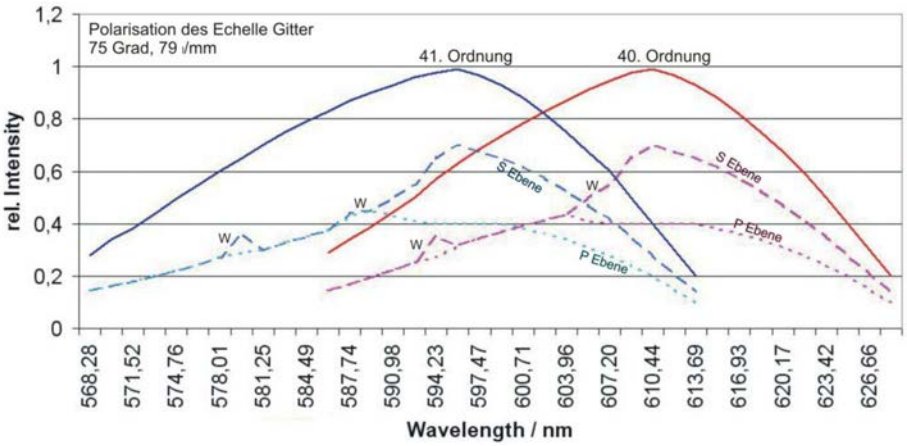


Grafik 7 zeigt einige Kurven, die von existierenden Gittern adaptiert wurden. Drei der Kurven zeigen die S-Ebene unter Littrow-Bedingung. Die Linienfrequenz ist immer 1200 1/mm, die Blazewinkel reichen von 14^0 (ergibt etwa 400 nm in 1. Ordnung, blau-gestrichelt), 17^0 (etwa 500 nm, grün-gestrichelt) und 26^0 (ca. 750 nm, rot-gepunktet). Während alle S-Kurven prinzipiell ähnliche Verläufe haben, sind die lokalen Abweichungen groß. Die Kurven zeigen auch, dass die Anomalien nicht immer Verlust der Effizienz bedeuten, sie können auch zur Überhöhung führen. Als Referenz ist für das 17^0 Gitter auch die P-Kurve beigefügt (grün-Strichpunkt). Die Summenkurve für "unpolarisiertes" Licht (grün) zeigt, dass die Addition von P und S den Einfluss der Anomalie reduziert. Falls man ein System mit diesen Einflüssen benutzt, wird man ein Problem mit dem Signalvergleich haben sobald sich die experimentellen Polarisationsverhältnisse zwischen den Messungen verändern. Generell gilt, dass die Anomalien bei holografischen Gittern stärker ausgeprägt sind als bei geritzten. Echelles sind von Wood´s anomaly relativ gering beeinflusst. Die nächste Grafik zeigt ein

Beispiel: 

Grafik 7A ist ein Beispiel, wie Wood´s Anomalie zu Überhöhungen führen kann. Die braune Kurve ist die Abstrahlcharakteristik der Halogenlampe, die gemessen wurde. Bei der Messung (rot) wurde eine Photoröhre als Detektor und ein Gitter mit 1200 ^{1}/mm, blaze 10° (300 nm unter Littrowbedingung) benutzt, die beiden Maxima bei 500 und 650 nm sind hier konstruktive Wood´sche Effekte.

1.5.2 Die Polarisation von Echellegittern



Grafik 8: Polarisation und Anomalien von Echellegittern

Grafik 8 zeigt die gesamte Effizienz und beide Polarisationsebenen für zwei der oben gezeigten Ordnungen eines Echelle. Die S-Ebene wird deutlich bevorzugt übertragen. Die P-Ebene folgt anfangs der S-Ebene, knickt aber bereits unterhalb des Blazewinkels ab. Die S-Ebene ist mit leichten Anomalien behaftet, diese sind mit “W” markiert. Generell gilt für Echelles, dass der Effizienzverlauf immer ähnlich ist und auch die Polarisation, nur Wood´s Anomaly differiert mit Modell und Ordnung.

1.5.3 Lichtstreuung

Ein geritztes Gitter entsteht durch Oberflächenmodifikation mittels Interaktion eines Diamanten oder Mastergitters. Leider wird das nur in seltenen Fällen Strukturen mit wirklich sauberen Oberkanten und Tälern bilden. Die Unregelmäßigkeiten streuen einen Teil des eintreffenden Lichts. Es gibt keine generelle Kalkulationsgrundlage für die Größe des unerwünschten Effekts. Es gilt jedoch, dass ein holografisches Gitter deutlich weniger streut als ein vergleichbares geritztes, was aus dem Herstellungsprozess resultiert. Das Verhältnis kann bis zu 10 sein. Das geringste Streulicht kommt von holografischen Gittern ohne Nachbehandlung (nicht geblazed), bei denen die Sinusstruktur erhalten ist. Streueffekte werden reduziert, wenn ein Gitter noch bei der Herstellung vergütet wird. Die Beschichtung gleicht die Unregelmäßigkeiten etwas aus und verhindert Oberflächenoxidation.

1.5.4 Gittergeister

Ein gut gemachtes holografisches Gitter hat stets identische Distanz zwischen allen Linienstrukturen der Oberfläche. Geritzte Gitter jedoch wurden auf einer toleranzbehafteten Maschine erzeugt. Selbst wenn diese interferometrisch geregelt arbeitet, können kleine Schwankungen im k auftreten. Es ist auch möglich, dass der mittlere Abstand identisch ist, aber kleine seitliche Variationen innerhalb der Linien auftreten. Für alle Gittertypen gilt, dass das Substrat eventuell nicht perfekt planeben ist. Für das unter einem Winkel auftreffende Licht erscheinen minimale Oberflächenvariationen auch wie Variationen von k. Nehmen wir ein Beispiel. Ein Gitter mit nominal 1200 1/mm, k=833 nm, möge zwischen 0 und -1 nm variieren. Für a =20o liegt die berechnete 1. Ordnungs-Wellenlänge bei 569,8055 nm. Für k=832 nm liegt sie aber bei 569,1215 nm, die Differenz ist 0,684 nm. Nun gibt es viele Spielarten der möglichen Irritation, wir betrachten zwei davon. A: Falls k statistisch zwischen 832 und 833 nm verteilt ist, kann das Gitter nicht besser als 0,684 nm auflösen. Selbst scharfe Peaks werden breit oder mit flachem Kopf dargestellt werden. B: Falls 90% aller Linien eine Distanz von 833 nm haben, aber die anderen 10% um 832 nm getrennt sind, erhalten wir zwei Peaks mit 0,864 nm Abstand und dem Amplitudenverhältnis von 90/10. Und das ist der Ursprung des Namens „Geist“. Falls ein Experiment einen Peak enthält „wo

keiner sein kann“, könnte ein Geist wirken. Es gibt zwei Möglichkeiten der Fehlerbehebung: Gittertausch oder, falls die Störung nur auf einer peripheren Fläche auftritt, die Maskierung der betroffenen Gitterfläche.

1.5.5 Schatteneffekte und Diffusion

Wenn der Arbeitswinkel eines Reflexionsgitters den geplanten Bereich übersteigt oder wenn die Öffnung zwischen a und b groß ist, können sich die Strukturen abschatten. Das hat nicht nur einen Flächen- und damit Effizienzverlust zur Folge. Das dispergierte Licht kann an den benachbarten Strukturen nochmals gebeugt werden. Das diffundiert den ausgehenden Strahl und führt zu Verlusten in Auflösung und Kontrast. Es kann mit jedem Gitter passieren, braucht aber steile Winkel. Ein zweiter Fall von Diffusion liegt vor, wenn das Licht nicht in der obersten Schicht reflektiert und gebeugt wird. Es dringt dann in die Struktur ein und Brechung wird zur Beugung addiert. Dazu kommen noch erhöhte Absorptionsverluste. Die Wellenfront wird gestört, was wiederum zu Verlusten in Effizienz, Auflösung und Kontrast führt. Dieser Fall kann z.B. eintreten wenn ein Gitter mit Aluminiumoberfläche nicht vergütet wurde und sich Aluminiumoxid bildete, das semitransparent ist.

1.5.6 Vergütung

Qualitätsgitter haben entweder eine inerte Oberfläche oder werden mit Vergütung geliefert. Für den UV-Vis-NIR Bereich ist eine Mischung aus Al-MgF2 plus manchmal Quarz die häufigste Vergütung. Sie verbessert die Effizienz, schützt die Oberfläche und verhindert Oxidation. Andere Vergütungen wie Iridium, Gold, Silber oder andere werden benutzt, um gezielt in bestimmten Spektralbereichen die Effizienz zu erhöhen, bis zu 96% Reflektanz sind zu erzielen. Man muss dabei beachten, dass die elektromagnetischen Parameter unterschiedlicher Schichtmaterialen und -dicken das Gitter-Verhalten verändern. Beschichtungen wirken auf die Struktur, das Blazeverhalten, die Polarisation und die Anomalien.

1.6.0 Schluss

Das Kapitel zu **1 - Gittergrundlagen** endet hier.
Die folgenden Grundlagen-Kapitel sind:

2 - Spektrometer-Grundlagen, es behandelt die Parameter, Zusammenhänge und nötige Arithmetik zur Beurteilung und Auswahl von Spektrometern.

3 - Konfigurationen beschreiben die realen Gegebenheiten in Spektrometern und die üblichen Aufbauten

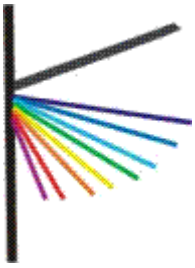
4 - Detektoren beschreiben die für die optische Spektroskopie häufig benutzten Detektoren und deren Eigenschaften

5 - Beleuchtung und Lichtquellen beschäftigt sich mit den für die optische Spektroskopie wichtigen Parametern von Lampen, kohärenten Quellen, Lichtleitern, deren Anpassung und Ankopplung. Die Seite enthält auch Beispiele zur Gitteroptimierung (siehe 5.2)

6 - Anwendungen beleuchten die Erfordernisse und möglichen Systemlösungen aus der Sicht der verschiedenen Applikationen modularer, flexibler Monochromatoren und Spektrographen.

7 - Sammlung fasst alle Abkürzungen, Symbole, Gleichungen und Formeln, die in Spectra-Magic verwendet werden, zusammen und enthält das Inhaltsverzeichnis.

Dateiname: GL1_Gitter_V1203, 11 Seiten



Wilfried Neumann, Freiberuflich beratender Ingenieur für optische
Spektroskopie und Radiometrie
Alte Salzstrasse 106,
D-88171 Weiler-Simmerberg
Tel 08387-390780, Fax 08387-390465
mail: h.w.neumann@t-online.de
Internetseite: http://www.spectra-magic.de/
Alle Texte, Grafiken, Fotos und Gestaltung der Homepage/PDF von Wilfried Neumann.
(c) 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 Wilfried Neumann, Weiler-Simmerberg.
Sämtliche Inhalte, Grafiken, Bilder etc dieser Veröffentlichung sind urheberrechtlich geschützt. Nutzer, die sich Kopien der Homepage oder PDF-Kopien aus dem Internet laden bzw. diese zugesandt bekommen, erklären automatisch, diese Kopien nur für sich selbst zu nutzen, nicht weiter zu geben und nicht in eigenen Arbeiten zu verwenden (Zitate mit Quellenangabe sind jedoch ausdrücklich erlaubt).

Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern
Grundlagen - Bausteine - Systeme - Anwendungen

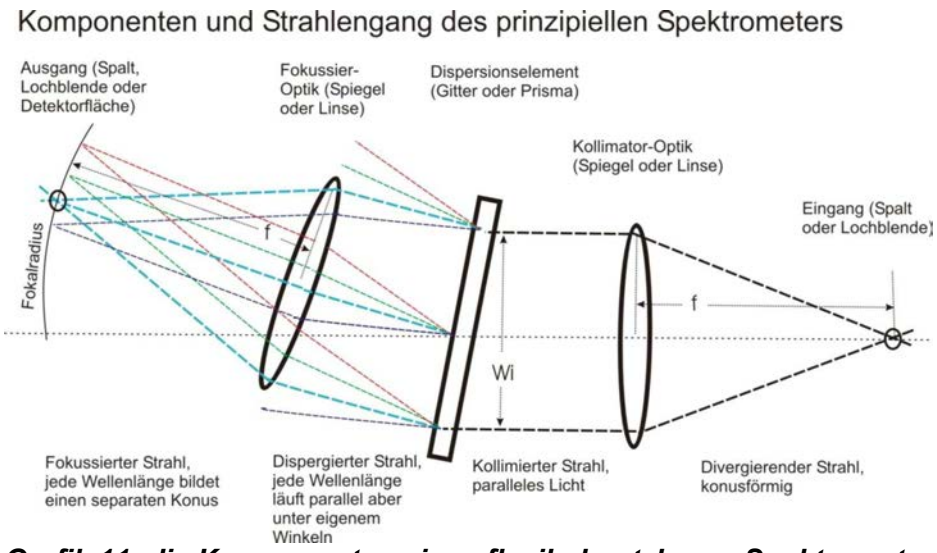
Grundlagen 2: Spektrometer-Konzepte und Parameter

2.0.0 Einleitung

Sinn der „Grundlagen" ist, die Beurteilung optischer Spektroskopie-Geräte zu erleichtern, Zusammenhänge zu beschreiben und die Parameter darzustellen. Erfahrene Spektroskopiker und Experten der speziellen Physik werden das Eine oder Andere besser und detaillierter wissen. Hoffentlich findet dennoch jede Leserin und jeder Leser Details von Interesse. Falls Unklarheiten oder gar Fehler auffallen, bitten wir Sie um eine eMail an die unter "Kontakt" genannte Adresse.

Der Name **Spektrometer** hat mehrere Bedeutungen. Man versteht darunter ein Gerät, das in der Lage ist, spektrale Informationen zu zerlegen und diskret oder parallel abzubilden. Sofern dies im optischen Spektralbereich geschieht, bezeichnet man diese Geräte auch als **Monochromator oder Spektrograph und nur damit beschäftigt sich dieses Kapitel.** Systeme, die eine bestimmte Anwendung bedienen, bezeichnet man auch als Spektrometer, z. B. Absorptions-Spektro(photo)meter, Fluoreszenz-Spektrometer oder solche, die mit anderen Energien arbeiten, wie Massenspektrometer etc. Ein **Monochromator** ist ein Spektrometer mit Eingangs- und Ausgangsspalt, das entsprechend seinem Namen „nur eine Farbe" aus dem Spektrum filtert. Ein **Spektrograph** hat keinen Ausgangsspalt, sondern einen Abbildungsbereich, der ein spektrales Intervall parallel gut genug abbildet, um einen Flächendetektor zu beleuchten. Manchmal findet man auch den Namen Polychromator, der allerdings wiederum drei Bedeutungen haben kann: die des Spektrographen mit Beleuchtung eines Bildfeldes, die eines Spektrographen mit mehreren Ausgangsspalten zur Verfolgung diskreter und vorbestimmter Wellenlängen und die Inversion eines Monochromators. Das heißt, der Polychromator wird in seinem Eingang mit parallel eintretenden Wellenlängen beleuchtet und fasst diese in seinem Ausgangsspalt alle zusammen, wie es zum Beispiel die zweite Stufe eines subtraktiven Doppelspektrometers leistet. Um Unklarheiten zu vermeiden wird der Begriff Polychromator nicht verwendet.

2.1.1 Der prinzipielle Aufbau eines Spektrometers



Grafik 11, die Komponenten eines flexibel nutzbaren Spektrometers

Ein Spektrometer arbeitet mit fünf Komponenten:
Die **Eingangsblende** ist meist ein Spalt, eventuell auch eine Lochblende oder das Ende einer Lichtleitfaser. Sie hat die Aufgabe, das eintretende Licht räumlich zu begrenzen und hilft, das Spektrometer mit dem erforderlichen Lichtkegel zu beleuchten. Bis auf wenige Ausnahmen ist es für die gewünschte Funktion des Spektrometers nötig, das eintretende Licht in der Blende zu fokussieren, damit die folgende Stufe, die **Kollimieroptik** mit einem sauberen Konus versorgt wird. Der Kollimator kann ein sphärischer Spiegel oder eine Linse sein. Wichtig ist, dass das Licht anschließend parallel auf das **Dispersionelement** trifft. Bekanntlich arbeiten Gitter und Prismen nur „richtig“, wenn sie parallel beleuchtet werden. Der optimale Zustand ist erreicht, wenn der Disperser mit Ausnahme der Kanten oder des Rahmens vollständig ausgeleuchtet, aber nicht überstrahlt wird. Das dispergierte Licht wird in parallelen Strahlenbündeln abgestrahlt. Dann hat jede Wellenlänge ihren eigenen Winkel, aber alle Strahlen der gleichen Wellenlänge verlassen den Disperser parallel. Das dispergierte Licht wird von der **Fokussieroptik**, ebenfalls entweder ein sphärischer Spiegel oder eine Linse, aufgefangen und auf eine **Ausgangsfläche** refokussiert. Dort kann wieder eine Lochblende, ein Spalt oder ein Lichtleiter sitzen. Im besten Fall wird der Eingangsspalt an der Stelle des Ausgangsspalts abgebildet. Würde man den Eingang mit einer schmaleren Wellenlänge beleuchten als das Spektrometer auflösen kann, so käme das Licht spektral unverändert heraus. Allerdings wäre die Amplitude wegen der internen Verluste (Reflexion, Transmission, Streuung, etc) vermindert und eventuell die Polarisation verändert. Am Ausgang kann aber auch ein flächiger Detektor montiert sein, der die nebeneinander liegenden Wellenlängen erfasst.
Falls die optischen Komponenten streng sphärisch abbilden, so liegen die Foki der parallelen Wellenlängen auf dem Ausgangs-Radius der Fokussieroptik, sie bilden ein gekrümmtes Feld. Die Größe W*i* (Durchmesser) der optischen Komponenten, der Radius selbst (die Fokuslänge f), die Winkel innerhalb des Spektrometers und die Qualität der Komponenten bestimmen x- und y-Ausdehnung und Abbildungsqualität des nutzbaren Feldes.
Der in Grafik 11 benutzte Aufbau eines Transmissions-Spektrometers wurde lediglich wegen der leichteren Darstellbarkeit benutzt. Im Folgenden beschäftigen wir uns nur noch mit reflektierenden Gitter-Spektrometern, weil diese mehr Flexibilität und den größeren Spektralbereich bieten und im Laborbereich weit in der Überzahl sind.

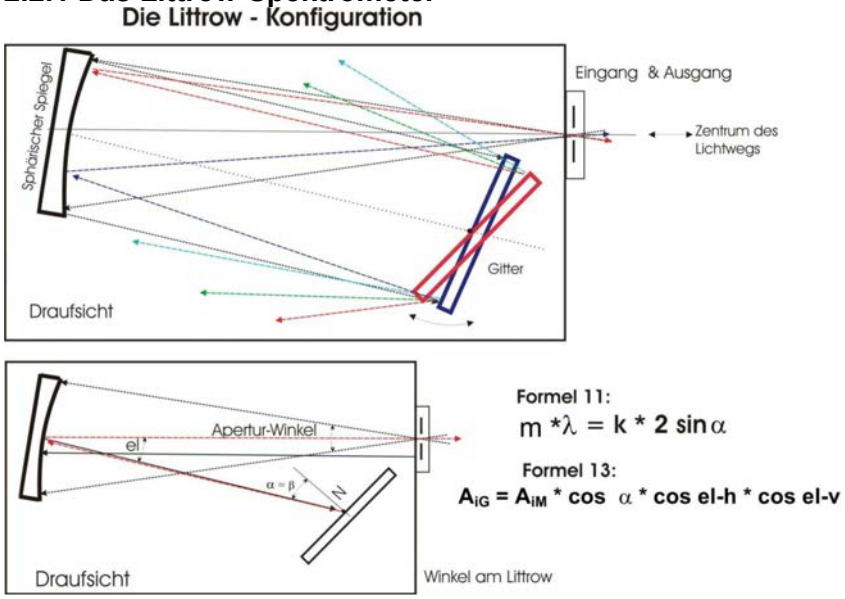
2.1.2 Die prinzipiellen Merkmale modularer Spektrometer sind

1) Die fokalen Radien der Spiegel: je größer der Radius f, desto besser die Dispersion, die Auflösung und die Abbildungsqualität, aber desto geringer der Lichtfluss (abgesehen von speziellen Anwendungen).
2) Die Größe der Spiegel: je größer die Fläche, desto besser der Lichtfluss, denn der Akzeptanzwinkel (vergleichbar mit der Blende einer Kamera) des aufgesammelten Lichts

ergibt sich aus Radius = Fokuslänge (f) / Durchmesser (W). Das geht allerdings auf Kosten der Abbildungsqualität und der Winkel innerhalb des Spektrometers.
3) Die Strichdichte (1/mm) des Gitters, je mehr 1/mm desto besser Dispersion und Auflösung, desto kleiner aber bei höheren Arbeitswinkeln die projizierte Fläche. Die Größe des Gitters muss mit den Optiken abgestimmt sein, je größer die genutzte Fläche desto höher der Lichtfluss und die Auflösung.
4) Die Größe von Ein- und Ausgangsspalt: je breiter der Spalt, desto mehr Licht fließt (es sei denn der Eingangsstrahl ist kleiner als der Spalt) aber desto geringer ist die Auflösung; je höher der Spalt, desto mehr Licht fließt, aber die Abbildung wird schlechter und damit ebenfalls die Auflösung.
5) Die internen Winkel: je enger die Winkel, desto besser die geometrischen Funktionen, aber desto kleiner müssen die Komponenten sein oder die Fokuslänge muss steigen.

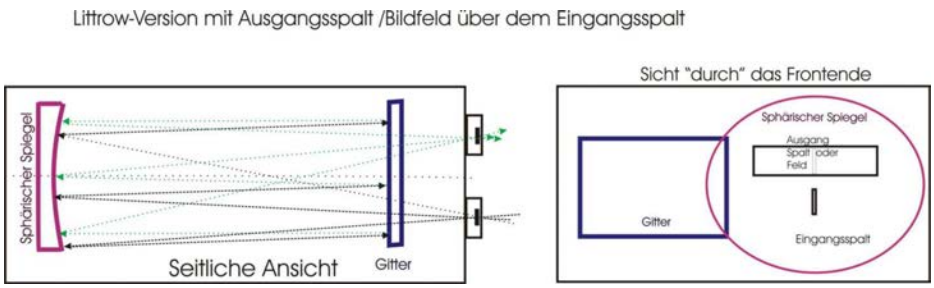
Es gibt etliche Spektrometer-Grundkonfigurationen, die nun beschrieben und verglichen werden.

2.2.1 Das Littrow-Spektrometer



Grafik 12, der Littrow-Aufbau von oben gesehen

Das am einfachsten aufgebaute Spektrometer ist der Littrow-Aufbau. Hier ist die theoretisch optimale Konfiguration eines Spektrometers realisiert. Der ursprüngliche Littrow hat nur drei Komponenten: den Spalt, der Ein- und Ausgang vereint; den Spiegel, der sowohl kollimiert als auch fokussiert und das Reflexionsgitter. In der Idealversion hat das Gitter ein zentrales Loch, durch das der Lichtkonus ein- und austritt. Es realisiert die idealen Winkelverhältnisse für alle Komponenten, ist aber nicht sehr praktikabel. Deshalb wurden Lösungen entwickelt, bei denen das Gitter entweder vertikal oder horizontal so versetzt wurde, dass es den Strahlengang nicht behindert, zugleich aber den Kippwinkel des sphärischen Spiegels so gering als möglich hält. Weiterhin wurden Ein- und Ausgangsspalt sehr eng nebeneinander oder über-einander platziert. Die Grafiken 12 und 13 zeigen die Littrow-Version des horizontalen Gitter-Versatzes, die zur übereinander liegenden Anordnung von Ein- und Ausgang führt.



Grafik 13: Littrow-Konfiguration seitliche und Front-Ansicht, Ein- und Ausgang sind übereinander.

In der Monochromator-Version hat man leider immer noch Probleme damit, Beleuchtung und Detektor so eng zu montieren, aber in der Spektrographen-Version ist das Gerät gut nutzbar. Bis in die frühen 1970er Jahre wurden solche Littrows mit fotografischen Platten und Filmen genutzt. Sie hatten meist große Fokuslängen und sehr gute optisch-spektrale Eigenschaften. Bei einem typischen f=2000 mm und 200 mm (f/10) großem Spiegel und Gitter ist der Ellbogenwinkel „el“, das ist die Öffnung zwischen den Strahlen Spiegel – Spalt und Spiegel – Gitter, nur ca. 5^0, also muss der Spiegel nur $2{,}5^0$ gedreht werden, was noch keine Krümmungskorrektur erfordert und es gelten noch alle Gesetzte der direkten Reflexion. Soll das beleuchtete plane Detektor-Feld die Größe von 250 mm Länge und 25 mm Höhe haben, ergibt sich eine Variation im Fokus von nur ± 0,75 mm. Bei einer Auflösung von 100 Linienpaaren (lp/mm oder 10 µm) der Platte führt das zu einer Verschlechterung von 10 auf 10,3 µm oder 100 auf 97 lp/mm über die Fläche. Folglich lohnte es sich nicht, die Krümmung zu kompensieren. Littrows werden heute kommerziell nicht mehr angeboten, sind jedoch in Referenzlabors immer noch im Einsatz, z. B. bei der Charakterisierung von Gittern, deren Spezifikationen unter Littrowbedingungen gelten, wenn nicht anders angegeben. Littrows sollten möglichst mit a > el betrieben werden, um interne Reflexionen und multiple Dispersion zu vermeiden. Multiple Dispersion entsteht, wenn sich Spiegel und Gitter gegenüber stehen und das Licht mehrfach hin- und zurückläuft. Da die Winkel α und β identisch sind, vereinfacht sich die Gitterformel F1 zur

Littrowgleichung F11:
F11: $\mathbf{m * \lambda = k * 2 \sin \alpha}$

Bei allen reflektierenden Systemen tritt in der Praxis ein Verlust in der Flächenprojektion auf, der durch den Ellbogen im Beleuchtungs- und Dispersionsarm verursacht wird. Beim Littrow-Spektrometer tritt der theoretische Verlust in der horizontalen und vertikalen Ebene auf, beide Funktionen folgen der Kosinusfunktion. Wie im obigen Beispiel gezeigt, ist der horizontale Ellbogenwinkel el nur 5^0 (cos 0,9962) weit. Noch geringer wird der Einfluss im Vertikalen. Sind Eingang und Ausgang um 60 mm getrennt (was Spalthöhen und Bildfeldhöhen von 25 mm erlaubt), dann ist der vertikale Winkel el nur $1{,}72^o$ (cos 0,99955). Beide Werte spielen praktisch keine Rolle. Sie sind jedoch bereits hier erwähnt, damit man den Littrow mit den folgenden Konfigurationen vergleichen kann.

Präzise ausgedrückt finden wir folgende Flächenkorrektur:

2.2.2 Die Flächenkorrekturformel F13:

F13: $\mathbf{A_{iG} = A_{iM} * \cos \alpha * \cos el\text{-}h * \cos el\text{-}v}$

Dabei sind
$\mathbf{A_{iG}}$ die beleuchtete Gitterfläche
$\mathbf{A_{iM}}$ die beleuchtete Spiegelfläche
cos α der Arbeitswinkel des Gitters, bezogen auf N
el-h der Ellbogenwinkel in der horizontalen Ebene und
el-v der Ellbogenwinkel in der vertikalen Ebene.

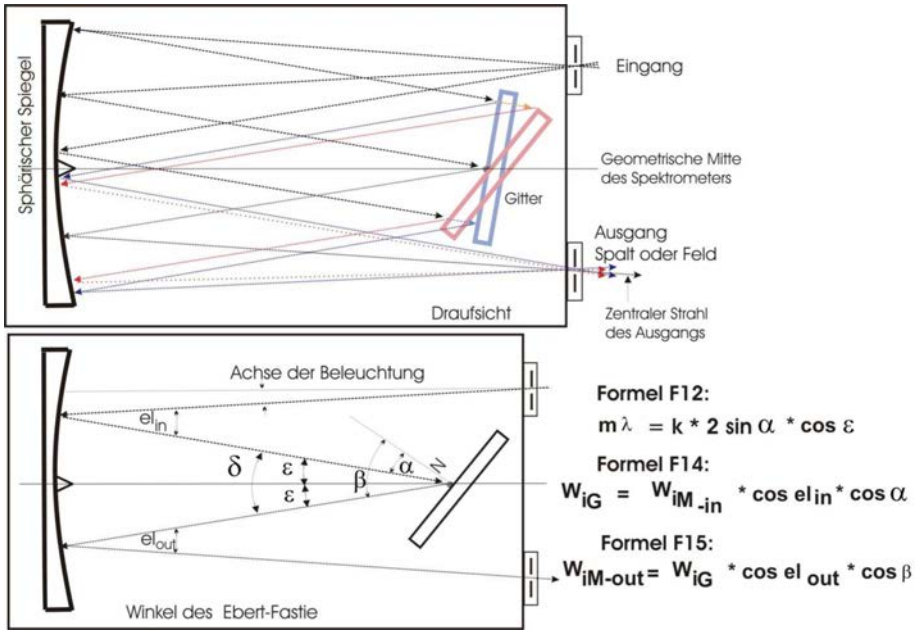
Setzen wir die Werte in das benutzte Beispiel ein und belassen das Gitter bei 0^o, ergibt sich $A_{iG} = A_{im} * 1 * 0{,}9962 * 0{,}9995$, also kein praktisch relevanter Korrekturwert.

Bei allen folgenden Spektrometertypen öffnen sich die Winkel nur noch in einer Ebene, damit entfällt dann el-v.

2.23 Vor- und Nachteile des Littrow

Vorteile des Littrow: hervorragende Abbildung und damit Auflösung, großes Ausgangsfeld, geringstmögliche interne Winkel, nur ein Spiegel, schlanke Bauform. Es gibt bei der Justierung nur drei Freiheitsgrade: der Abstand, der Dreh- und der Kippwinkel. Selbst bei hoher Spalt-Ausleuchtung (z.B. 25 mm) kann mit geradem Spalt gearbeitet werden.
Nachteile: Eingang und Ausgang liegen extrem eng beieinander, bei kleinen Gitterwinkeln Gefahr interner Reflexionen und multipler Dispersion.

2.3.1 Der Ebert-Fastie-Aufbau



Grafik 14, der Ebert-Fastie-Aufbau von oben gesehen

Das Ebertkonzept vermeidet das Hauptproblem des Littrow: die Nachbarschaft von Ein- und Ausgang. Diese sind nun auf beiden Seiten des Gitters angeordnet und zwar so, dass bei dem größten vorgesehen Gitter die Strahlen mit dem Gitter nicht interferieren aber auf dem Spiegel überlappen. Es gibt nur einen Spiegel, der allerdings nun breiter als hoch sein muss. Um dies zu realisieren, waren im Original Ebertkonzept Ein- und Ausgang schräg zur Gerätemitte angeordnet, was auch gleiche Weglänge von Spiegel zu Spalt und Spiegel zu Gitter erlaubt. Ein wesentlicher Nachteil war die Möglichkeit, einen Teil des Lichts vom Eingang zum Spiegel und direkt zum Ausgang zu lenken. Fastie fand später heraus, dass das Konzept besser arbeitet, wenn die Spalte fast planparallel neben dem Gitter montiert werden, zwei völlig separate Flächen des Spiegels beleuchtet werden und ein Strahlstopp in der Spiegelmitte soviel abdeckt, dass direkter Transfer Eingang – Ausgang nicht möglich ist. Er fand weiterhin heraus, dass gekrümmte Spalte stigmatische Abbildung bringen und er berechnete, dass die Abbildungseigenschaften besser werden, wenn der Abstand Spiegel – Gitter ca. 20 % kürzer ist als f. Das so entstandene Ebert-Fastie-Konzept ist noch heute aktuell. Auch hier sind die internen Winkel sehr schlank und es herrscht vollkommene Symmetrie. Am Gitter stellen sich nun neue Winkel ein. Da das Licht zwei separate Spiegelflächen berührt, kommt ein „interner Gittereinschlusswinkel“ δ, in englisch „inclusion angle“, hinzu. Dieser ist die Summe der beiden identischen Ebertwinkel ε, die die zentrale Geräteachse umschmiegen. Nun gilt im Prinzip wieder die Gitterformel F1. Da aber symmetrisch gearbeitet wird, kann man genauso gut die Littrowformel F11 nehmen und einen Korrekturfaktor einführen: den Kosinus von ε und das führt zur

Ebertgleichung F12:
F12: $m * \lambda = k * 2 \sin \Phi * \cos \varepsilon$.
Anstatt α, wird der mittlere Gitter-Betriebswinkel Φ herangezogen. Φ ist $(\alpha + \beta)/2$, da es sich um ein symmetrisches System handelt. Auch die Addition von α plus ε erfüllt die Gleichung, aber Φ ist genereller und passt besser in die Dispersionsrechnung, die unter 2.8.1 folgt.

Falls man die Gitterstellung für eine gegebene Wellenlänge berechnet, so gibt diese Formel den mittleren Winkel wieder. Also ist α der gerechnete Winkel minus α und β ist Winkel plus ε. Die generelle Gitterformel F1 gilt nur für den seltenen Fall, dass $\alpha < \varepsilon$ ist und damit α und β beiderseits N liegen, also kann β negativ werden. Aufgrund der angestrebten schlanken Winkel wird das Ebert-Fastie-Prinzip ebenfalls bevorzugt bei größeren Fokuslängen eingesetzt. Nehmen wir ein Beispiel: f = 1500 mm, Gittergröße 140 mm * 140 mm, das erlaubt theoretisch eine Apertur von f/ 10,7 ist also recht lichtstark. Daraus ergibt sich ein Aperturwinkel des Gerätes von ca. 10^o. Die Spalte müssen mindestens 30 mm neben dem Gitter sitzen, also wählt man einen Abstand von 220 mm zwischen den Spalten. Damit die Spiegelflächen eine gewisse Reserve bieten, hat jede Hälfte 145 mm Durchmesser. Dazu kommt in der Mitte ein 20 mm breiter Strahlstopp. Damit ist der Spiegel 310 mm breit und 145 mm hoch. Der Strahlein- und –austritt und damit die Spaltposition ist jeweils 110 mm neben der Mitte. Der Eingangsstrahl trifft den Spiegel 82,5 mm neben der Mitte. Daraus resultiert, dass der Strahl etwas schräg ein- und austritt, nämlich unter $1{,}05^0$, wie es in Grafik 14 übertrieben dargestellt ist. Dieser Winkel erfordert noch nicht unbedingt, dass die Spalte gegenüber der Montageplatte gedreht werden müssen. Bei der Montage eines Flächendetektors macht sich der Winkel allerdings bemerkbar. Der mittlere Abstand Spiegel – Gitter ist nach der Fastie-Regel 1215 mm, womit sich $\varepsilon = 6{,}1^o$ ergibt. Der Korrekturkoeffizient (cos ε) für dieses Gerät ist bei allen Gitterrechnungen 0,994. Der Ellbogenwinkel el ist auf beiden Seiten $3{,}9^o$, was bei der der Krümmungsrechnung des Ebertspiegels zu berücksichtigen ist, aber auf die Abbildungsqualität keine praktische Auswirkung hat.

2.3.2 Flächenkorrekturformel für das Gitter, Formel F14:
F14 : $W_{iG} = W_{iM} * \cos \alpha * \cos el_{in}$

Im Gegensatz zum Littrow öffnen sich alle anderen üblichen Spektrometer nur in einer Achse, der horizontalen. Damit bleibt die Vertikale konstant und nur noch die beleuchtete Breite W ist zu berechnen.
Dabei sind
W_{iG} die beleuchtete Gitterbreite
W_{iM} die beleuchtete Spiegelbreite
α der Arbeitswinkel des Gitters, bezogen auf N
el_{in} der Ellbogenwinkel vor dem Gitter und
el_{out} der Ellbogenwinkel nach dem Gitter.

Analog dazu ist **Gleichung F15** zu sehen:

F15: $W_{iM\text{-}out} = W_{iG} * \cos \beta * \cos el_{out}$

mit
$W_{iM\text{-}out}$ ist die beleuchtete Breite des Ausgangsspiegels
cos β dem Dispersionswinkel und
el_{out} der Ellbogenwinkel nach dem Gitter

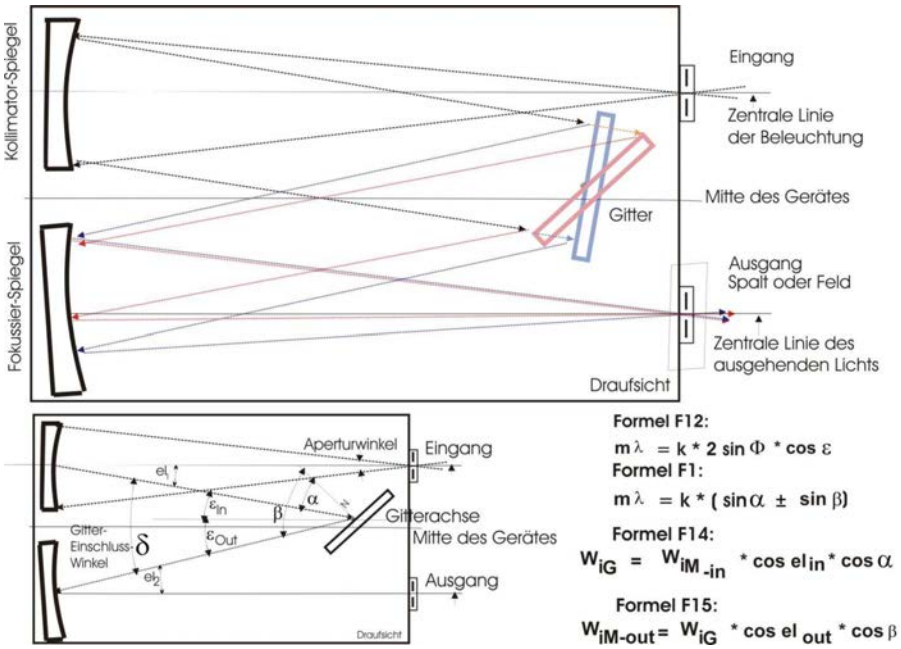
2.3.2 Gekrümmte Spalte
Spektrometer sind optische Geräte, die symmetrische Bedingungen bevorzugen. Stellt man sich einen Eingangsspalt von 20 mm Höhe vor und einen Abstand des Spalts zur

Gerätemitte von110 mm, wird klar, dass die Strahlen, die am oberen und unteren Rand des Spalts eintreten, einen etwas weiteren Weg zur Gittermitte zurücklegen müssen und etwa 0,91 mm außerhalb des Fokus liegen. Nimmt man ein 1,5-m-Spektrometer mit f/11 führt dies zu einem Fokusfehler von 6 µm, siehe 2.11.1 und 2.15.1. Diese Defokussierung addiert sich zu allen Spaltbreiten oder Abbildungen hinzu. Da es sich um einen konstanten Fehler handelt, wird er schmerzhafter, wenn man die Spaltbreite verkleinert und wenn die Fokuslänge geringer wird. Es gibt zwei Abhilfen. Man kann die genutzte Spalthöhe solange reduzieren, bis die Unschärfe verschwindet, das kostet aber Lichtfluss. Krümmt man die Spalte mit dem Radius des Spaltabstands von der Gerätemitte, im vorliegenden Fall sind das 110 mm, sind die Wege von jeder Stelle der Spalte zur Gittermitte gleich weit. Im Fall des Ebert-Fastie ist dies das absolut probate Mittel, wenn man das Gerät als Monochromator, also mit Ausgangsspalt, benutzt, denn die Winkel und Abstände sind für eine Baureihe reproduzierbar. 40 mm Spalthöhe sind bei vollen Spezifikationen realistisch. Anders sieht es leider aus, wenn am Ausgang ein 30 x 30 mm großer Detektor sitzt und der Eingangsspalt gekrümmt ist. Denn der radiale Gang beträgt hier in 15 mm vertikalem Abstand von der Mitte etwa 1,5 mm. Das macht es sehr schwer, eigentlich übereinander liegende Informationen, seien sie spektral oder bildhaft, zu verarbeiten. Sie sind zwar in in x und y hervorragend aufgelöst, liegen aber auf einer Sichelkrümmung von 1,5 mm Radius. Sofern man mit einer Umschärfe von ca. +/- 10 µm am oberen und unteren Rand zurecht kommt, kann man in diesem Fall mit geradem Eingangsspalt arbeiten. Beim Einsatz der typischen Spektroskopie-CCD-Detektoren mit bis zu 6 mm Höhe und 30 mm Breite sinkt die Unschärfe unter 2 µm und spielt in der Praxis keine Rolle. Dann kann man beide Spaltmodelle einsetzen. Ein ebenfalls probates Mittel ist eine externe Bildflächenkorrektur, wie sie später beim Czerny-Turner beschrieben ist (2.4.3). Wie der Littrow ist der Ebert-Fastie „automatisch“ symmetrisch und die Spiegeljustierung hat ebenfalls nur drei Freiheitsgrade. Aus dem gleichen Grund sind die Geräte auch bestens geeignet zum Aufbau von Doppelspektrometern oder den Einbau einer Doppelpass-Option, beides wird in 2.13 behandelt. Die Ausrüstung mit zwei Eingängen und zwei oder sogar drei Ausgängen ist konstruktiv gegeben und alle sinnvollen Gitter können benutzt werden. Das gilt besonders für Echelle-Gitter, die für optimalen Betrieb $\varepsilon < 10^0$ verlangen.

2.3.3 Vor- und Nachteile des Ebert-Fastie-Aufbaus

Die **Vorteile des Ebert-Fastie**: sehr gute stigmatische Abbildung durch streng symmetrischen Aufbau, hohe Flexibilität, arbeitet mit allen Gittern, sehr große gekrümmte Spalte bieten hohe Auflösung bei großen Lichtfluss, nur ein Spiegel.
Nachteile: Gefahr der internen Reflexion und multiplen Dispersion bei Gitterwinkeln nahe Null Grad. Problematische Abbildung auf Flächendetektoren mit > 6 mm Höhe; es sei denn, man nimmt eine externe Korrektur vor, wie beim Czerny-Turner unter 2.4.3 beschrieben.

2.4.0 Die Czerny-Turner-Konfiguration.



Grafik 15: Das Czerny-Turner-Spektrometer und dessen Winkel

Der Czerny-Turner-Aufbau basiert auf dem Ebert-Fastie, mit dem Unterschied, dass der Spiegel geteilt wurde. Das bietet wesentlich mehr Flexibilität in konstruktiver Hinsicht. Die direkte Reflexion von Eingang zu Ausgang ist nicht möglich. Die beiden Spiegel können unterschiedlich groß sein. Das ist von Vorteil, denn ein größerer Fokussierspiegel leuchtet große Flächen besser aus. Im Prinzip können die Spiegel sogar unterschiedliche Radien haben, was aber mehr Nach- als Vorteile hat. Sie können toroid statt sphärisch gekrümmt sein, damit auch bei geraden Spalten die stigmatische Abbildung klappt. Der Strahlengang kann so gewählt werden, dass alle äußeren Zugänge rechtwinkelig zum Gehäuse sind, wie Grafik 15 ebenso zeigt, wie die Tatsache, dass das Gitter neben der Mitte sitzen kann. Allerdings bringen die 9 Freiheitsgrade der Czerny-Turner-Justierung im Vergleich zu den drei des Ebert-Fastie auch Nachteile. Die Justierung ist schwieriger, es kann bei Asymmetrien zu Abbildungsproblemen kommen und zu Problemen beim Einbau eines Doppel-Pass-Zusatz. Ein Hauptvorteil des Czerny-Turner ist, dass er wegen der getrennten Spiegel breiter gebaut sein wird als ein Ebert-Fastie gleicher Fokuslänge und Apertur. Das hat den Vorteil, dass interne Reflexionen und multiple Dispersionen leichter verhindert werden können, denn je größer der Ellbogenwinkel el und die Öffnung δ, desto geringer das Risiko der internen Reflexion und auch das Streulicht nimmt ab. Zugleich erkauft man sich damit aber den Nachteil, dass die Winkel α, β, ε und damit der Gittereinschluss-Winkel δ ansteigen, was nachteilig für die Gitterfunktion ist und die nutzbare Apertur verringert. Dazu kommt entweder eine schlechter werdende Abbildung oder komplizierte Korrekturen. Bei $\varepsilon > 10^0$ können Echellegitter nicht mehr sinnvoll eingesetzt werden. Will man das Gerät so konzipieren, dass man im Monochromatorbetrieb mit sehr hohen Spalten (> 15 mm) arbeiten kann, so sollten diese gekrümmt sein, wie beim Ebert-Fastie unter 2.3.2 ausgeführt. Dies bedingt aber im Gegenschluss den symmetrischen Aufbau! Bei Abbildungshöhen von bis zu 20 mm und abbildenden Experimenten (Spektrographenbetrieb) bietet es sich an, eine Bildfeld-Korrektur (image correction) vorzusehen. Aber auch dann verbleiben noch Kissen- oder Tonneneffekte in den Abbildungen, die aus den unterschiedlichen Weglängen resultieren, die die Strahlen ober- und unterhalb der Spaltmitte zurücklegen müssen. Falls ein Czerny-Turner nicht symmetrisch aufgebaut ist, kann die Korrektur sehr kompliziert werden. Neben dem Effekt der unterschiedlichen Weglängen aufgrund der Spalthöhe ergibt sich aus der Öffnung der Strahlen in der horizontalen Ebene noch ein weiteres Problem: der horizontale und der vertikal Fokus sind nicht an der gleichen Stelle. Wir müssen zwei Effekte betrachten: den aus der Spalthöhe herrührenden Wegunterschied und den aus den internen Winkeln herrührenden Fokusunterschied in x und y. Dazu mehr unter 2.11.3. Im Vorgriff folgen hier die Korrekturmöglichkeiten, da sie meist in Czerny-Turner-Geräten angewandt werden. Man kann die Unterschiede in den Wegen X und Y auf drei Arten korrigieren.

2.4.0.1 Der mittlere Winkel am Gitter der Ebert-Fastie- und Czerny-Turner-Konfiguration
betrachtet man die beiden Formeln
F1: m * λ = k * (sin α ± sin β) und F12: m * λ = k * 2 sin α * cos ε,
so findet man, das beide zu einem weiteren Winkel führen: ϕ
ϕ stellt den halben Winkel zwischen α und β dar.
Er ist wichtig bei Dispersionsberechnungen, wo wir ihn in 2.8.1 wieder finden werden.
Man kann F1 und F12 auch so ausdrücken: m * λ = k * 2 sin ϕ

2.4.1 Bildfeldkorrekturen
2.4.2 Man kann das **Gitter vertikal krümmen** und so die Wege kompensieren, das erlaubt aber nur eine geringe Variation des Arbeitswinkels und das Gitter muss auf das Spektrometer zugeschnitten sein. Deshalb hat sich diese Methode nicht etabliert.
2.4.3 Man kann die vertikale Ebene des eingehenden Strahls mit Hilfe von **ZylinderOptiken** verändern und anpassen, bevor das Licht in das Spektrometer eintritt. Das muss zwar auch auf die Parameter des Spektrometers angepasst werden, wurde aber sehr erfolgreich und oft realisiert. Diese Methode hat Vor- und Nachteile. Positiv ist, dass man das Vorsatzgerät jederzeit wegnehmen kann und so die Lichtverluste der 3-4 zusätzlichen Spiegel vermeidet, es kann mit Filtern und Aperturstopps versehen werden und optimiert die Beleuchtung des Eingangsspalts was erheblich zur Falschlichtreduktion beiträgt. Ein Lichtleiter kann direkt in der Fokusebene enden und so optimal abgebildet werden, was bei einem Spalteingang nicht möglich ist. Negativ ist der zusätzliche Preis, der bis zu 1/3 des Hauptgerätes sein kann, der Lichtverlust und die geometrische Systemvergrößerung durch das Teil, das in der Größenordnung 20 * 15 * 15 cm liegt. Technisch und optisch ist diese die sauberste Lösung, weil Y außer- und X innerhalb des Hauptgerätes unabhängig optimiert werden.
2.4.4 Einer oder beide Spiegel sind **toroid** statt sphärisch gekrümmt. Die vertikale Krümmung hat einen anderen Radius als die horizontale und korrigiert so den Strahl. Dies ist allerdings ein Kompromiss, denn man kann nicht die vertikale Krümmung verändern ohne auch die horizontale zu beeinflussen. So geht die toroide Bildfeld-Korrektur auf Kosten der reinen Monochromatorfunktion, sprich Auflösung. Je größer die Apertur, desto schwieriger und weniger perfekt wird die Korrektur über die Detektorfläche. Da jedoch der Lichtfluss und die Geometrie unverändert bleiben und sich die Kosten für die Korrektur in Grenzen halten, ist diese Methode die populärste.
2.4.5 Nun betrachten wir den **Einfluss der Winkel** auf die Funktion des Czerny-Turner. Wenn ε_1 und ε_2 gleich sind oder der Unterschied innerhalb von 5° liegt, gilt die Ebert-Fastie-Gleichung

F12: m * λ = k * 2 sin α * cos ε, bzw.: m * λ = k * 2 sin ϕ

α und β liegen dann um das jeweilige ε unter bzw. über dem berechneten Winkel **ϕ**
Sollten ε_1 und ε_2 mehr als 5° differieren, kann diese Methode zu falschen Ergebnissen führen,
dann ist die Grundformel F1 **m * λ = k * (sin α ± sin β)** heran zu ziehen.

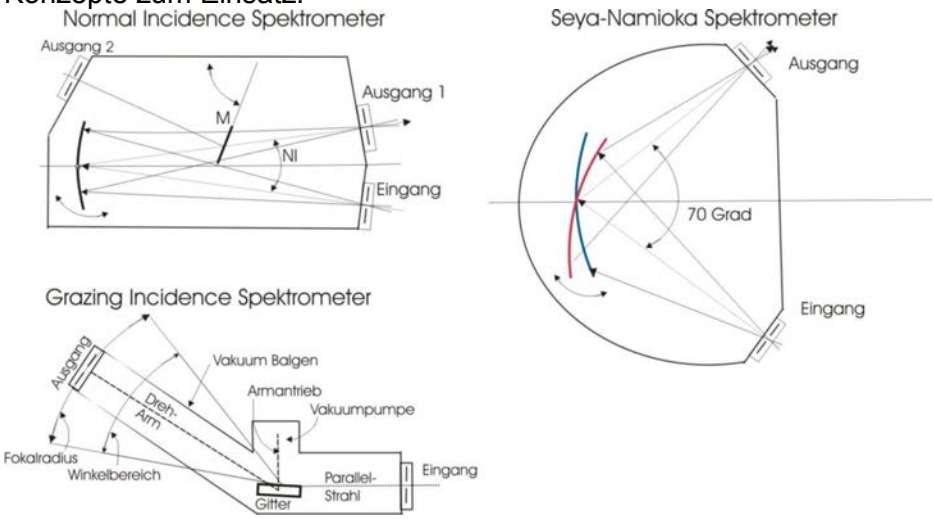
2.4.6 Der Einfluss der internen Winkel auf die Wellenlänge
Wir vergleichen alle drei bisher beschriebenen Konfigurationen bei 500 nm in 1. Ordnung und mit einem Gitter 1200 ^{1}/mm, das entspricht k = 0,833 µm, es dreht zum Eingang hin. Ebert-Fastie und Czerny-Turner sollen den Einschlusswinkel δ = 30° haben, wobei der Czerny-Turner einmal symmetrisch und einmal asymmetrisch dargestellt wird.
Littrow mittels F11:
λ = k * 2 sin α, Werte eingesetzt: 0,5 µm = 0,833µm * 2 sin α; nach Umstellung ergibt sich sin α = 0,5 µm / (0,833 µm * 2) = 0,300, damit ist der Winkel α = 17,45°.

Ebert-Fastie und symmetrischer Czerny-Turner durch F12:
Vorgaben: ε = 15°, λ = k * 2 sin α * cos ε;

Werte eingesetzt: 0,5 µm = 0,833µm * 2 sin α * 0,9659;
nach Umstellung ergibt sich
sin α = 0,5 µm / (0,833 µm * 2 * 0,9569) = 0,3136, damit ist der Winkel α = 18,28°.
Da hier der mittlere Winkel berechnet ist, müssen α und β um ε korrigiert werden, wir finden damit: α = 3,28° und β = 33,28°.
Zur Kontrolle setzen wir diese Werte in F1 ein:
λ = k (sin α + sin β) = 0,833 µm (0,0572 + 0,5487) = 504,7 nm (leichte Abweichungen kommen von Rundungen, sind aber meist tolerabel).Nun stellen wir uns einen **asymmetrischen Czerny-Turner** so vor, dass δ zwar immer noch 30° hat, aber ε_1 ist 10° und ε_2 ist 20°, weil das Gitter außerhalb der Mitte montiert ist und die Spiegel unterschiedlich groß sind. Die Rechnung mit F12 führt zum gleichen Ergebnis, die Abweichung vom mittleren Winkel ergibt nun für α = 8,28° (18,28 – 10) und für β = 38,28° (18,28 + 20). Nun setzen wir diese Werte in die Kontrollrechnung ein und finden: λ = 0,833 µm * (0,1440 + 0,6195) = 636 nm. Das ist offensichtlich falsch, weil der mittlere Winkel nun anders liegt. Deshalb ist bei asymmetrischen Czerny-Turner-Geräten die Formel F1 anzuwenden.
Zum Einfluss der internen Winkel auf die wirksamen Flächen und Apertur kommen wir unter 2.7. Aberrationen werden unter 2.11 weiter behandelt.

2.5.1 Spektrometer für den Vakuum-Bereich

Im tiefen UV und besonders unterhalb von 150 nm fällt die Reflektivität und Transmission aller in Frage kommenden Materialien mit abnehmender Wellenlänge schnell ab. Die Absorption der Luft lässt Messungen unterhalb von ca. 190 nm ohne Spülen oder Evakuieren des Strahlengangs nicht zu. Auch die üblichen Gläser und Quarze sind unterhalb von ca. 170 nm nicht mehr verwendbar. Im Bereich bis 150 nm kann man Fenster und Linsen aus Saphir benutzen, darunter dann nur noch MgF_2 oder CaF_2. Unterhalb ca. 106 nm gibt es kein transmittierendes und technisch in Frage kommendes Material mehr, dann kann nur noch im offenen System und mit reflektierenden Komponenten gearbeitet werden. Im Wellenlängenbereich zwischen 150 und 185 nm kann mit Stickstoff gespült werden, um die Wasserabsorption zu beseitigen und gute Transmission zu erhalten. Diese Geräte sind übrigens auch für Wellenlängen um 1100 – 2800 nm geeignet, weil dort ebenfalls merkliche Wasser-Absorptionsbanden auftreten. Unterhalb 150 nm muss evakuiert werden. Deshalb wurden Czerny-Turner-Spektrometer entwickelt, die sich sowohl evakuieren, als auch mit Stickstoff spülen lassen und die man bis ca. 106 nm verwenden kann, einige auch bis 30 nm (40 eV). Bei noch höheren Photonenenergien / kürzeren Wellenlängen kommen andere Konzepte zum Einsatz.



Grafik 16: Spektrometer – Konzepte für den Vakuum-Bereich

2.5.2 Normal Incidence (NI)

Um der abnehmenden Effizienz Rechnung zu tragen, findet man im Vakuum-Bereich neben dem Czerny-Turner-Prinzip oft Geräte ohne Spiegel. Das Gitter ist dann gekrümmt und

übernimmt Dispersion und Abbildung zugleich. Der interne Gittereinschluss-Winkel δ ist bei NI-Geräten maximal 15^0. Bis zu diesem Winkel gelten noch die Bedingungen der direkten Reflexion (Normal Incidence). Dann gibt es kaum Polarisationsdrehung, hohe Flächeneffizienz und gute Abbildung. Bei kurzen Brennweiten jedoch liegen Ein- und Ausgang dicht beieinander und erschweren den Anschluss. Deshalb wird bei NI-Geräten oft ein Umlenkspiegel-Spiegel angeboten. Das Gerät hat dann einen Eingang und zwei Ausgänge. Die Abbildungsleistung ist nicht berauschend, aber eine Detektorzeile von 12,5 mm Länge kann man meist zufrieden stellend beleuchten. Normal-Incidence-Spektrometer können bis ca. 30 nm angewendet werden.

2.5.3 Seya-Namioka

Eine Alternative ist der Seya-Namioka, bei dem die Spalte unter einem Winkel von 70^0 stehen. Nun hat man viel Platz am Gehäuse und mit dem größeren Winkel δ steigt auch die Dispersion. Aber man muss in Kauf nehmen, dass die projizierte Fläche schon bei Reflexionsbetrieb nur noch 66 % der Gitteroberfläche ist und mit der Gitterdrehung noch abnehmen kann. Dazu kommt, dass das Gitter neben der Krümmung zur Abbildung auf große Winkel ausgelegt sein muss, also keine tiefen Linienstrukturen haben soll. Letztlich ist mit Polarisationserscheinungen zu rechnen, die sich aus dem weiten Winkel ergeben. Die Abbildungsqualität ist ganz einfach schlecht, es sei denn das Gerät wird auf einen schmalen Gitter-Drehbereich ausgelegt und Gitter und Spalten die passende Form gegeben. Aber auch dann sind bildgebende Verfahren nur sehr bedingt anwendbar. Seya-Namioka-Spektrometer können ebenfalls bis ca. 30 nm angewendet werden.

2.5.4 Grazing Incidence

Wenn es in den Hochenergie-Bereich < 30 nm (weiche Röntgenstrahlung) geht, kommt noch das Prinzip des streifenden Einfalls (Grazing Incidence) dazu. Das Gitter wird mit parallelem Licht beschickt und steht unter einem Arbeitswinkel $\alpha = 82^0...88^0$. Der Eingangsspalt dient nicht der Fokussierung sondern der Begrenzung. Der Detektor ist auf einem Radius angeordnet und wird auf diesem bewegt. Falls zwischen Gitter und Detektor eine Fokussierung nötig ist, so wird ein Metall-Hohlspiegel in den Radius gesetzt und projiziert auf den Detektor.

Damit sind die wichtigsten Spektrometer-Konzepte erörtert.

Nun betrachten wir die Parameter, die ein Spektrometer für bestimmte Anwendungen prädestinieren und die es dem Anwender erlauben, Schwerpunkte zu setzen. Die Reihenfolge ist willkürlich.

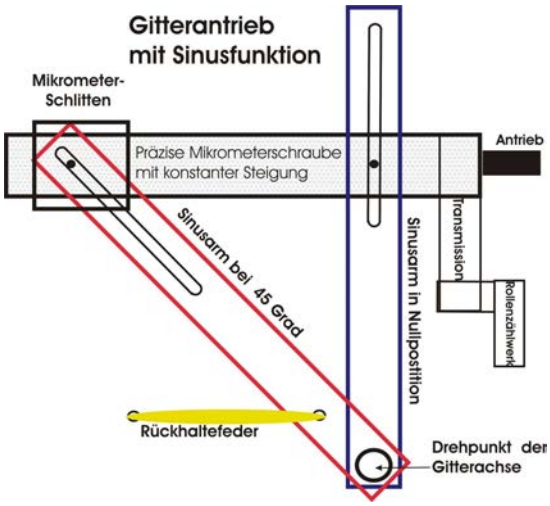
2.6.1 Die Gitterdrehung und der zugehörige Antrieb

2.6.2 Die Drehrichtung

Prinzipiell ist es gleichgültig, ob das Gitter im Spektrometer zum Eingang oder Ausgang hin dreht, beides hat Vor- und Nachteile. Nehmen wir einen Czerny-Turner mit einem symmetrischen Gittereinschlusswinkel $\delta = 30^o$. Die Spiegel machen wir etwas größer als nötig: 110% Durchmesser bezogen auf die Gitterdiagonale. Offensichtlich verändert sich die projizierte Höhe der beleuchteten Fläche beim Gitterdrehen nicht, aber die Breite, was unter 2.7 näher betrachtet wird. Im Reflexionsbetrieb, wenn das Gitter jeweils 15^0 zu beiden Spiegeln hat, gehen in beide Richtungen 3,5% der projizierten Fläche verloren. Wenn das Gitter nun zum Eingang hin dreht, so erreicht es volle Eingangs-Projektion bei α = Null Grad und $\beta = 30^o$. Das erscheint als sinnvolle Drehrichtung, da das dispergierte Licht das Gitter fächerförmig verlässt und so der Ausgangsspiegel voll genutzt werden kann. Andererseits ist gerade jetzt mit internen Reflexionen und multipler Dispersion zu rechen, die sehr unangenehm sein können. Sobald man über diesen Bereich hinaus ist, hat man mehr Licht als bei der Alternative. Diese sieht vor, dass sich das Gitter zum Ausgang hin dreht. Nun hat man die ganze Flächenprojektion zwischen Gitter und Fokussierspiegel, wenn $\alpha = 30^o$, aber dann hat man bereits 13,5 % weniger Gitterfläche zur Verfügung (die mit höherem Arbeitswinkel noch kleiner wird). Die interne Reflexion und multiple Dispersion wird deutlich geringer sein, weil nur noch sehr diskrete Wellenlängen beteiligt sein können und nicht das volle Spektrum wie beim drehen zum Eingang hin. Es gibt Spektrometer, die die korrekte Gitterdrehung in beide Richtungen bieten, aber das Blazeverhalten des Gitters kann eventuell zu Effizienzverlusten führen. Das lässt sich im Fall der geplanten Anwendung

dieser Option experimentell für alle beteiligten Gitter klären. Es muss kein Nachteil entstehen sondern ist durchaus möglich, dass beide Drehrichtungen gleiche Disperser-Effizienz ergeben.

2.6.3 Der Antrieb



Grafik 17: Der klassische Sinusantrieb

Die Mikrometerschraube bildet die Gegenkathede und der Sinusarm die Hypotenuse eines Dreiecks. Die Linearbewegung der Mikrometerschraube gelangt als Sinuskurve auf die Gitterachse in deren Zentrum die Gitteroberfläche liegt. Der Mikrometer-Schlitten ist fest und weitgehend spielfrei mit der Schraube verbunden und überträgt seine Position mittels Kugel auf die polierte Fläche des Sinusarm. Der Sinusarm wird per Feder in einer Richtung vorgespannt um zuverlässige Positionierung ohne Verklemmen zu gewährleisten. Das optimale Positionierungssystem arbeitet ohne Reibung, damit es langlebig ist, und zugleich spielfrei. Je näher ein Gerät dieser Forderung kommt, desto besser. Die Antriebsachse der Mikrometerschraube ist meist fest mit einem Schrittmotor verbunden. Eine Transmission treibt ein Rollenwerk zur Positions-Anzeige an. Die Mikrometerschrauben sind meist aus einem Material mit wenig Abrieb und geringem Temperaturkoeffizienten gefertigt (z.B. Bronze oder Super-Invar) und haben eine extrem präzise und geringe Steigung, typisch sind $0{,}1^{o}$ / Umdrehung. Im gezeigten Beispiel steht der Arm in der mittleren (blauen) Position bei Null Grad und kann in beide Richtungen um ca. 45^{o} bewegt werden. Nicht gezeigt sind die Endschalter des Schrittmotorsystems und optionale Positionsüberwachung wie Winkel-Encoder usw.

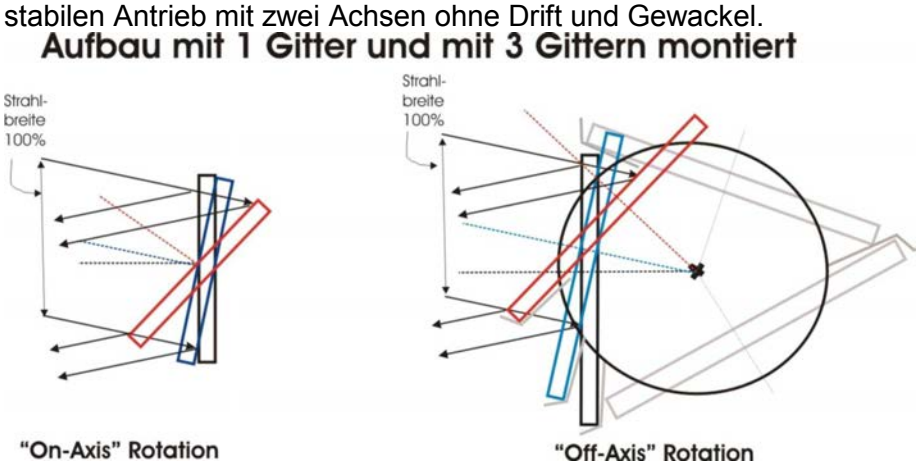
Wenn ein Spektrometer in nm kalibriert ist, verändert sich die der Gitterwinkel der Sinusfunktion folgend, um eine lineare Achse zu präsentieren. Ist es in cm^{-1} kalibriert ist die Funktion ein Kosinus. Bis zur Anwendung des Mikroprozessors konnte nur eine der beiden Funktionen realisiert werden, indem eine passende Winkelmechanik die lineare Funktion einer Drehspindel mit feiner und präziser Steigung umsetzte. Die Spindel wurde von Hand, mit Gleichstrommotoren oder ab den 1970er Jahren auch mit Schrittmotoren angetrieben. Kalibriervorgänge wurden durch rein mechanische Offset- und Steigungsjustierungen vorgenommen. Also konnte ein Spektrometer nur auf jeweils 1 Gitter optimiert werden. Es fällt sicher nicht schwer, sich vorzustellen, mit welchem Aufwand die Justierung von Doppel- und Dreifachspektrometern verbunden war. Heute stehen hochauflösende Schrittmotor-Steuerungen zur Verfügung, die praktisch ideal reproduzierbar arbeiten und auch die Hysterese („Backlash“) zwischen Vorwärts-Rückwärtslauf ausgleichen können. Leistungsfähige, integrierte Prozessorsysteme fixieren die Korrekturdaten, die von Service oder Anwender gefunden werden, dauerhaft aber veränderbar im Speicher.

Seit etwa 1990 gibt es Geräte mit Schrittmotor-Gittertisch-Direktantrieb. Die Umschaltung in allen Energieachsen kann benutzerfreundlich programmiert sein und auch die Anpassung und Kommunikation mehrstufiger Spektrometer wird realisiert. Hier sind die Geräte eines namhaften US-Hersteller besonders vorteilhaft konzipiert, technisch zuverlässig und langlebig ausgeführt. Sogar die Kommunikation zwischen mehreren Geräten klappt hier.

Man muss sich andererseits wundern, wie schlecht manch anderer Anbieter diese Aufgaben löst. Bei Spektrometern mit mehr als einem Gitter sind diese auf einem Drehtisch montiert und drehen per Schrittmotor-Direktantrieb endlos 360^0. Die Elektronik muss dann, statt aus dem linearen Vorschub, aus einer Rotations-Bewegung die Sinus- oder Kosinusfunktion für mehrere Gitter berechnen, was keine triviale Aufgabe ist.

2.6.4 Die Gitterposition bei der Drehbewegung

Die optimale Gitterposition ist so, dass die Drehung im Zentrum der Achse der aktiven Fläche stattfindet. Soweit Plangitter verwendet werden, ist dies immer der Fall, wenn die Konstruktion nur ein montiertes Gitter vorsieht. Ist ein Tisch mit mehr als einem Gitter im Gerät, so gibt es zwei Möglichkeiten: das aktive Gitter dreht nicht in seiner Frontfläche oder es ist eine Mechanik nötig, die den Tisch nicht nur dreht, sondern auch verschiebt. Da das Gitter paralleles Licht erhält und abstrahlt, gibt es keinen zwingenden Grund, in der Frontachse zu drehen. Alle Funktionen gelten, auch wenn sich das Gitter beim Drehen etwas seitlich bewegt oder auch die Entfernung zu den Spiegeln etwas verändert. Letzteres wird dazu führen, dass sich α, β und ε minimal verändern, aber das ist reine Positionierungs- und Kalibriersache und kann im Mikroprozessor berücksichtigt werden. Die Seitwärtsbewegung führt aber auch zum Flächenverlust und das sollte man korrigieren können. Dazu ein Beispiel. Ein 70 mm breites Gitter bietet in einer beliebigen Position volle Apertur. Die Wellenlängen-Änderung führt zu Seitwärtsbewegung und Flächenverlust. Ist die Frontfläche 30 mm vor der Drehachse, so wandert das Gitter bei Winkeln von Null bis 60^o um bis zu 26 mm seitwärts. Der Flächenverlust erreicht dabei 50%. Ist das Gitter jedoch so eingebaut, dass es zum Eingang dreht und bei 15^o seine optimale Projektion hat, so tritt insgesamt nur ein Flächenverlust von 30% ein. Wenn der Konstrukteur clever war, hat er vorgesehen, dass die Gitterbreite 84 mm betragen kann und der Verlust kompensiert wird. Dann wird das Gitter, richtig montiert, immer die nötige Fläche bereitstellen und das Problem ist gelöst. Entscheidet sich der Konstrukteur für die Lösung mehrere Gitter im zentralen Punkt der Frontfläche zu drehen, muss sich der Tisch zweiachsig bewegen oder beim Gitterwechsel muss der Tisch ausheben und an bestimmten Positionen einrasten. Das erfordert entweder eine sehr gute Mechanik, die auch nach tausend Gitterwechseln nicht ausleiert oder einen stabilen Antrieb mit zwei Achsen ohne Drift und Gewackel.



Grafik 18: Einfluss der Gitterrotation auf die genutzte Fläche

Am Beispiel eines Spektrometers mit gleichen internen Öffnungswinkeln (δ und ε) zeigt Grafik 18 den Einfluss der Rotation auf die Gitterapertur. Die linke Seite zeigt die Situation bei einem in der Frontfläche drehenden Gitter. Man erkennt, wie die wirksame Fläche als Funktion der Arbeitswinkels des Gitters abnimmt. Rechts ist die Situation mit peripherem Gitter dargestellt. Dabei wird ein Tisch mit drei Gittern angenommen, die „grauen Gitter“ sind nur in der Nullstellung gezeigt, die Strahlblenden an den Seiten verhindern Reflexionen von den Gittersubstraten. Man erkennt leicht, dass die Gitter breiter sein müssen um gleiche Strahlbreiten zu realisieren als auf der linken Seite. In beiden Fällen ist der interne Öffnungswinkel 30^o und die theoretische Apertur identisch. Wenn der Gitterwinkel bis zu 45^o reicht, ist der Flächenverlust beim Einzelgitter 30%, beim Dreifachgitter jedoch 50%. Anders ausgedrückt: wenn die Apertur für den ganzen Drehbereich konstant bleiben soll, müssen

die Gitter durch ihre größere Ausdehnung in der Breite diese Verluste kompensieren. Natürlich sind die tatsächlichen Werte in einem System von den konstruktiven Radien, Distanzen und Gittergrößen abhängig.

2.6.5 Die Gitterpositionierung und -Drehbewegung werden in der Anwendungsschrift C1 weiter bearbeitet.

2.7.0 f-Zahl, reale Apertur und Lichtfluss (Luminosität)
Anmerkung: In Abteilung 2.7 werden Parameter verwendet, die erst in Kapitel 5-Lichtquellen ausführlich behandelt werden.
spectra-magic.de bittet um Verständnis für den Umweg, danke.
Für die Berechnung von
Luminosität oder **Lichtfluss** in optischen Systemen gibt es eine generelle Gleichung**:**
F16A: $L = A^2 * T * \Omega$
Dabei gibt Ω den normierten Raumwinkel wieder, der beinhaltet, dass sich die Strahldichte mit dem Quadrat der Entfernung verringert: Gleichung F16B: $\Omega = A_g / f^2$
Sie ist geeignet, den Lichtfluss durch ein beliebiges optisches System in eine arbiträre Zahl zu fassen und so in Frage kommende Geräte und Komponenten zu vergleichen. Die Symbole bedeuten
L die Luminosität, eine arbiträre Zahl
A die beleuchteten Flächen (bei Spektrometern Eingangs- und Ausgangsspalt)
T die Transmission durch das Gerät bei der Wellenlänge von Interesse
Ω die Konusöffnung des eingehenden Lichtes, dabei wird die Fläche durch das Quadrat des Abstands (Fokuslänge) geteilt,
bei Spektrometern gilt:
A_g die beleuchtete Gitterfläche
f die Fokuslänge
Anmerkung: Ω wird auf Seite 5: Beleuchtung und bei den Anwendungen eine große Rolle spielen, siehe auch F33.

2.7.1 Apertur oder f-Zahl
Vergleichbar mit einer fotografischen Kamera ist das Öffnungsverhältnis ein Maß, das oft als „Lichtstärke“ bezeichnet wird. Es kennzeichnet die Fähigkeit eines Spektrometers, Licht zu sammeln und zum Ausgang zu leiten. Je kürzer die Brennweite und je größer die Optiken, desto mehr Licht kann gesammelt werden. Ebenfalls analog zu anderen Optikgeräten, wird mit zunehmender Öffnung die Abbildung und die Schärfentiefe schlechter und so auch die spektroskopische Leistung, basierend auf den größer werdenden Winkeln. Nicht zu vergessen sind die gleichzeitig zunehmenden Falschlichteinflüsse. Das Öffnungsverhältnis wird auch „Apertur“ genannt und als n = f/W*i* definiert. Die Auswirkung von n ist quadratisch. Der Lichtfluss in einem Gerät mit f/4 ist deshalb nicht doppelt so hoch wie der in einem Gerät mit f/8 sondern im Verhältnis $(f/4^2) / (f/8^2)$ größer. Hat ein Spektrometer eine Brennweite von f = 300 mm und ist in der Lage ein 100 mm breites Gitter auszuleuchten, so hat es 300mm/100mm, also ist n = 3. Das heißt aber noch lange nicht, dass es im realen Betrieb auch n = 3 hat. Gitter sind meist rechteckig. Ein Gitter mit 70 mm Kantenlänge hat zwar eine Diagonale von 100 mm, aber bei der Flächenbeleuchtung fehlen Flächensegmente, siehe 2.7.5. Dennoch spezifiziert mancher Hersteller sein Spektrometer so, als seien die Flächen vorhanden! Nimmt man im gleichen Gerät ein Gitter der Kantenlänge 100 mm x 100 mm, dann ist die Diagonale zwar 140 mm und es bleiben Flächensegmente unbeleuchtet, das schadet aber nicht. Wie wir bereits wissen, treten sowieso noch Flächenverluste auf. Nehmen wir einen Czerny-Turner mit 300 mm Brennweite und einem Gittereinschlusswinkel $\delta = 30^o$. Das Gitter soll je 70 mm breit und hoch sein, die Diagonale ist dann rund 100 mm. Die Spiegel sind etwas größer als nötig: 110 mm Durchmesser. Offensichtlich verändert sich die projizierte Höhe beim Gitterdrehen nicht, aber die Breite. Die Spiegel sind gegenüber der Einfallsachse um $7{,}5^o$ gedreht, der Verlust ist cos $7{,}5^o$ und damit < 1%. Das Gitter hat jeweils 15^o zu beiden Spiegeln, so gehen in beide Richtungen 3,5 % der projizierten Fläche verloren,

wenn das Gitter direkt reflektiert. Es ist also gut, wenn das Gitter breiter ist als hoch. Wenn das Gitter nun zum Eingang hin dreht, so erreicht es volle Eingangs-Projektion bei $\alpha = 15^o$, danach sinkt die Projektionsfläche wieder ab und erreicht bei einem realistisch maximalen $\alpha = 45^o$ den Flächenverlust von 30%. Man hat dann nur noch 2/3 der Apertur (im Beispiel n = 4,5) im Vergleich zum Maximum. Wenn nun das dispergierte Licht den Fokussierspiegel komplett ausleuchtet, ist das die reale Apertur n. Wenn nicht, wird die Apertur noch kleiner. Man sollte also die in den Spezifikationen genannte f-Zahl nicht einfach schlucken, sondern die Komponenten und Winkelgrößen selbst nachrechnen und dazu noch die nötigen Arbeitswinkel des Gitters einbeziehen. Dabei ist Ω sehr hilfreich. Wenn die beiden W innerhalb und außerhalb eines Spektrometers identisch sind, sind die geringsten Verluste und die beste spektrometrische Leistung zu erwarten.

2.7.2 Beispiel zum Einfluss der internen Winkel auf den Lichtfluss
Der Vergleich von Geräten mit unterschiedlicher Baubreite zwischen dem Kollimator- und Fokussierspiegel:

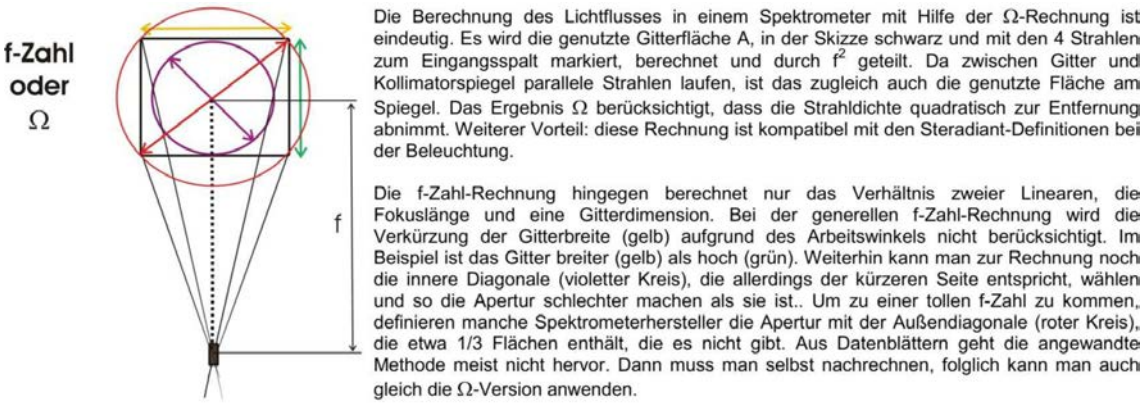
2.7.3 Spaltabstand 25 cm, Spiegel- und Gittergröße 100 mm und f = 500 mm im Vergleich zu einem Gerät, das bei 30 cm Breite die gleichen Daten hat. Der Weg vom Gitter zur Mitte zwischen den Spiegeln soll 400 m sein und beide Geräte sind symmetrisch, die eingestellte Wellenlänge ist jeweils 500 nm, das Gitter dreht zum Eingang hin. Die theoretische Apertur ist in beiden Fällen n = 5. Der eingestellte Gitterwinkel α ist dann für das 25 cm breite Gerät 17^o, el1 ist 13^o, wodurch die effektive Breite des Kollimator-Spiegels auf 97,43 mm sinkt. Bei 25 cm Spaltabstand ist der Winkel $\beta = 44^o$, folglich ist die projizierte Fläche auf dem Fokussierspiegel nur 70,1 mm breit also rund 70%, das führt zur Arbeits-Apertur n = 7,14.

2.7.4 Spaltabstand 30 cm, alle anderen Daten bleiben gleich, auch die theoretische Apertur n = 5. el1 ist bei 30 cm Breite 19^o, wodurch die effektive Breite des Kollimator-Spiegels auf 94,55 mm sinkt. Im Fall 30 cm Breite ist der Gitterausgangswinkel $\beta = 57{,}8^o$, folglich ist die projizierte Gitterfläche auf dem Fokusspiegel nur noch 53,3 mm, dazu kommt die geringere Gitterbeleuchtung, insgesamt bleiben nur 50,4 % der Breite oder eine Arbeits-Apertur von n = 9,9. In allen Fällen bleibt die beleuchtete Höhe konstant 100 mm.

Es gibt also gute Gründe, ein Spektrometer so schlank wie sinnvoll zu gestalten und zugleich die Gitter breiter als unbedingt nötig vorzusehen.

2.7.5 Vergleich der Rechnung f-Zahl/Apertur für den Lichtfluss/Luminosität

Selbst bei exakter Berechnung der f-Zahl oder der aktiven Flächen hat man erst die halbe Miete, denn die Effizienzen der Komponenten bei den betrachteten Wellenlängen sind noch nicht im Spiel und eine weitere wesentliche Komponente für den Lichtfluss: die Flächen von Ein- und Ausgang. Es gibt eine wesentlich bessere Methode zum Vergleich des Lichtflusses, die zudem die Apertur enthält:



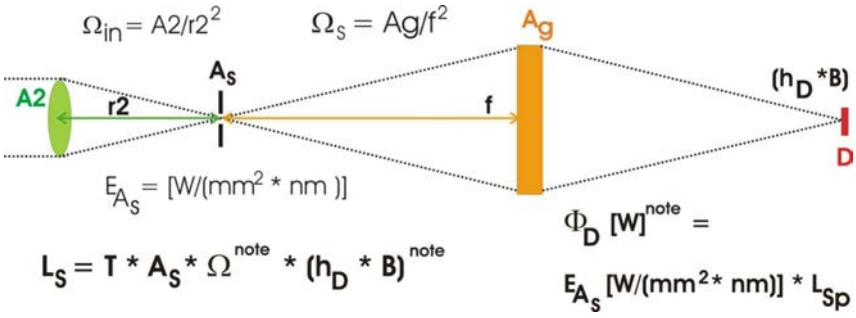
Die Berechnung des Lichtflusses in einem Spektrometer mit Hilfe der Ω-Rechnung ist eindeutig. Es wird die genutzte Gitterfläche A, in der Skizze schwarz und mit den 4 Strahlen zum Eingangsspalt markiert, berechnet und durch f^2 geteilt. Da zwischen Gitter und Kollimatorspiegel parallele Strahlen laufen, ist das zugleich auch die genutzte Fläche am Spiegel. Das Ergebnis Ω berücksichtigt, dass die Strahldichte quadratisch zur Entfernung abnimmt. Weiterer Vorteil: diese Rechnung ist kompatibel mit den Steradiant-Definitionen bei der Beleuchtung.

Die f-Zahl-Rechnung hingegen berechnet nur das Verhältnis zweier Linearen, die Fokuslänge und eine Gitterdimension. Bei der generellen f-Zahl-Rechnung wird die Verkürzung der Gitterbreite (gelb) aufgrund des Arbeitswinkels nicht berücksichtigt. Im Beispiel ist das Gitter breiter (gelb) als hoch (grün). Weiterhin kann man zur Rechnung noch die innere Diagonale (violetter Kreis), die allerdings der kürzeren Seite entspricht, wählen und so die Apertur schlechter machen als sie ist.. Um zu einer tollen f-Zahl zu kommen, definieren manche Spektrometerhersteller die Apertur mit der Außendiagonale (roter Kreis), die etwa 1/3 Flächen enthält, die es nicht gibt. Aus Datenblättern geht die angewandte Methode meist nicht hervor. Dann muss man selbst nachrechnen, folglich kann man auch gleich die Ω-Version anwenden.

Darstellung der f-Zahl-Rechnung und Vergleich mit Ω.
Die f-Zahl ist nicht eindeutig definiert, die Kenntnis der f-Zahl erlaubt noch keine Aussage über den Lichtfluss (throughput) durch ein Spektrometer.

Deshalb wird eine Alternative empfohlen: die Rechnung der
Luminosität, des **Lichtfluss,** basierend auf der allgemeinen **Gleichung F16A: $L = A^2 * T * \Omega$**

Aus F16A,B wurde eine Gleichung F17 für Spektrometer entwickelt, die wesentliche in die Rechnung eingehenden Parameter enthält.
Die Rechnung erlaubt den qualitativen Vergleich der Luminosität (Lichtfluss) von Monochromatoren und Spektrographen. Wenn die optische Strahldichte im Eingang und der Beleuchtungswinkel mit angegeben wird, ist auch die quantitative Abschätzung der Ausgangsleistung im Ausgangsspalt bzw auf der Detektorfläche beinhaltet.
Grafisch unterstützte Darstellung von Gleichung F17:



Grafik L: Die Berechnung des Lichtfluss (Luminosität) am Spektrometerausgang nach Gleichung F17
F17: $L_s = T * A_s * \Omega * (h_D * B)$

Erläuterung der Parameter und Zusammenhänge
T : Transmission des Spektrometers bei der betrachteten Wellenlänge (typ. 0,1....0,7). Ein Doppelspektrometer hat im Vergleich zum einstufigen Gerät mit identischen Komponenten T/2.
A_s : die beleuchtete Fläche des Eingangsspaltes. Es wird angenommen, dass die Spaltbeleuchtung vollständig und uniform ist, sie hat die Beleuchtungsstärke E mit der Dimension E_{As}= mW / (mm^2 * nm). Dass in F16 A^2 angegeben ist, hat seinen Ursprung in der Annahme, dass Ein- und Ausgang des Systems gleich groß sind. Bei Monochromatoren wird das zutreffen, bei Spektrographen eher nicht.
Ω : hier hat Ω zwei Bedeutungen. Ist Ω als absoluter Wert gegeben, dann definiert Ω die Fähigkeit des Gerätes, Licht zu sammeln und zu transportieren, wobei theoretisch die Strahlung halbkugelförmig vom Eingangsspalt in des Spektrometer führt. Realistisch ist jedoch, dass die Strahlung unter einem definierten Winkel eintritt, in der Grafik gegeben durch A2/r2 = Ω_{in}. Nun wird das resultierende Ω als Verhältnis von Ω_S / Ω_{in} berechnet, wobei das Produkt den Wert 1 nicht übersteigen kann. Anders dargestellt: solange Ω_S größer ist als Ω_{in}, wird alles Licht das eintritt auch transportiert aber es geht Auflösung verloren. Sobald Ω_{in} größer wird als Ω_S, ist das Spektrometer ausgeleuchtet und Strahlung geht nicht nur verloren, sie erzeugt Störungen. Deshalb ist es sehr sinnvoll, Ω_{in} an Ω_S anzupassen um sich insgesamt Ω = 1 zu nähern.
h_D : die beleuchtete Höhe des Ausgangsspaltes oder bei Flächendetektoren des Ausleseelementes (Pixel oder Superpixel). Es ist klar, dass die Höhe des Ausgangs nicht größer werden kann als die Höhe des Eingangsspalts.
B : die Bandbreite in nm, resultierend aus der Dispersion (RLD, siehe 2.8.1), im Spektrometerausgang. Dieser Parameter beinhalten den Fakt, dass die Strahlung nach dem Gitter dispergiert ist. Die Dispersion hat die Dimension d = nm/mm, also die Bandbreite pro

Spaltbreite oder Pixel-/Superpixelbreite. Für grobe Abschätzungen kann die x-Achse sowohl in mm als auch in nm berechnet werden.
Anmerkung: In den Berechnungen sind Aberrationen und andere Störungen nicht berücksichtigt. - es wird der Idealzustand angenommen.
Dimensionen: Bei der Berechnung des Spektrometers alleine gilt:
L_s = T [ohne] * A_s [mm^2]* Ω [mm^2/mm^2] * (h_D [mm] * B [nm]) = [mm^2 *mm * nm],
das bedeutet die Ausgangsleistung ergibt sich aus genutzter Höhe * Bandbreite.
Bei der Berechnung des Spektrometers mit bekanntem Beleuchtungskonus (Ω/Ω] und mit bekannter Strahlstärke am Eingang gilt:
L_s = P [W / (mm^2 * nm)] * T [ohne] * A_s [mm^2]* Ω [mm^2/mm^2] / Ω [mm^2/mm^2] * (h_D [mm] * B [nm]) = [W]
sämtliche Dimensionen, mit Ausnahme der Leistung für eine Bandbreite, kürzen sich heraus, damit gilt:
Φ_D = E_{As} [W/(mm^2 * nm)] * L_s = [W]

2.7.6 Beispiele an Monochromatoren dazu: Es sollen zwei Monochromatoren verglichen werden, um den besseren für eine bestimmte Aufgabe auszuwählen. Beide haben weitgehend gleiche Komponenten und unterscheiden sich in der Fokuslänge.
Mono 1 hat 110 mm durchmessende Spiegel, ein Gitter mit 70 mm Kantenlänge und f = 500 mm (f/7,14, theoretisches Ω= 0,0196), der interne Öffnungswinkel ist δ = 20°. Die Spalte können auf 3 x 10 mm geöffnet werden.
Mono 2 hat 110 mm durchmessende Spiegel, ein Gitter mit 70 mm Kantenlänge und f = 1000 mm (f/14,3, theoretisches Ω = 0,0049), bei δ = 10°. Die Spalte können auf 3 x 10 mm geöffnet werden.
Gemeinsame Parameter: Geforderte Ausgangsbandbreite: 0,5 nm (siehe Auflösung, 2.10), Gitter mit 1200 ^{1}/mm, Referenzwellenlänge 550 nm, Transmission 50% (das ist ein realistischer Wert, wenn in der Nähe des Blazewinkels gearbeitet wird).
Für Mono 1 finden wir einen Gitterwinkel von 19° und eine Dispersion von 1,47 nm/mm, also muss die Spaltbreite auf 340 µm eingestellt werden, damit die Bandbreite 0,5 nm ist. Die Spaltflächen sind somit 3,4 mm^2. Die aktive Gitterfläche ist 70 mm * 0,9457 * 70 mm = 4.634 mm^2.
Für Mono 2 finden wir einen Gitterwinkel von 19,2^0 und eine Dispersion von 0,77 nm/mm, also muss die Spaltbreite auf 650 µm eingestellt werden, damit die Bandbreite 0,5 nm ist. Die Spaltflächen sind somit 6,5 mm^2. Die Gitterfläche ist 70 mm * 0,9444 * 70 mm = 4628 mm^2.
Die Werte eingesetzt und im ersten Beispiel mit den Parametern versehen:
Für Mono 1: L1 = **(T)** 0,5 * **(A_s)** 3,4 mm^2 * **(A_g)** 4634 mm^2 / **(f^2)** 500^2 * **(h_D)**10 mm * **(B)** 0,5 nm= 0,158
Für Mono 2: L2 = 0,5 * 6,5 * 4628 / (1000^2) * 10 * 0,5 = 0,075
Für quantitative Berechnungen sind die L-Werte mit der Strahldichte (µW/ (mm * nm)) am Eingangsspalt zu multiplizieren, um die Strahlstärke im Ausgang (µW) zu erhalten. Eine elegante Lösung, oder?
Das Ergebnis: obwohl die f-Zahl des Mono 2 um den Faktor 2 ungünstiger und auch sein Ω nur etwa 1/4 ist, kommt noch die halbe optische Leistung auf den Detektor, ganz zu schweigen von dem besseren Streulichtverhältnis, der besseren Abbildung und der höheren Flexibilität (Reserven). Konsequenz: beim Monochromatorenvergleich rechnet man statt mit der f-Zahl besser mit der Luminosität L.

Rechnung mit normiertem Ω:
Wenn die Beleuchtung auf das Spektrometer angepasst ist, erhält Ω einen normierten Wert zwischen 0 und im perfekten Fall 1 aus Ω_S / Ω_{in}. Es sollte nicht vergessen werden, dass auch weiterhin Licht verloren geht. Wenn nicht länger im Spektrometer, dann eventuell im Beleuchtungssystem. Ein Grund könnte die Fokus-Vergrößerung am Eingangsspalt sein, die aus dem Verhältnis der Fokuslängen resultiert. Ein sehr großer Fokus führt dazu, dass weniger Licht ins Spektrometer geleitet wird.
Kalkulation von L1 and L2 auf der Basis von Ω = 0,9:

Für Mono 1:
L1 = **(T)** 0,5 * **(A_s)** 3,4 mm^2 * (**$A_{g\text{-}norm}$**) 0,9 * / **($f^2_{\text{-}norm}$)**1* **(h_D)**10 mm * **(B)** 0,5 nm= 7,65
Für Mono 2:
L2 = 0,5 * 6,5 * 0,9 * 10 * 0,5 = 14,63
Wenn die quantitative Rechnung die Strahldichte (irradiance) am Spektrometer-Eingang in (µW/ (mm^2 * nm)) enthält, ergibt sich das Resultat als spektrale Lichtfluss (µW).
Ergebnis: Jetzt, weil der Beleuchtungswinkel an das Spektrometer angepasst ist und wegen der größeren Spaltflächen, gewinnt das längere Gerät.

2.7.7 Beispiele an Spektrographen: Nicht ganz so frappierend ist der Unterschied bei Spektrographen. Der Ausgangsspalt ist hier durch einen Flächendetektor ersetzt und es kann wichtig sein, wie viel Licht auf ein Detektorelement (Pixel oder Superpixel) fällt. Dazu kommt oft, dass bei der Wahl der Parameter neben der Bandbreite pro Pixel auch ein bestimmtes spektrales Intervall parallel erfasst werden soll. Ein Vergleich:
Spektro 1 hat, wie oben 110 mm durchmessende Spiegel, ein Gitter mit 70 mm Kantenlänge und f = 500 mm (n = 7,14), bei $\delta = 20^o$. Die Spalte können auf 3 x 10 mm geöffnet werden,
Spektro 2 hat ebenfalls 110 mm durchmessende Spiegel, ein Gitter mit 70 mm Kantenlänge und f = 1000 mm (n = 14,3), bei $\delta = 10^o$. Die Spalte können auf 3 x 20 mm geöffnet werden.
Gemeinsame Parameter: Spektral-Intervall 15 nm, geforderte Bandbreite pro Pixel 0,05 nm, Gitter mit zu wählender Strichdichte, Referenzwellenlänge 550 nm, Transmission 50%. Der Detektor ist 25,4 mm x 25,4 mm groß und hat 1024 x 1024 Pixel zu 25 µm x 25 µm Kantenlänge.
Für Spektro 1 finden wir mit einem Gitter von 1800 ^{1}/mm den Gitterwinkel von 29,2^o und eine Dispersion von 0,89 nm/mm, also müssen 16,85 mm Breite des Detektors genutzt werden damit das Intervall von 15 nm erfasst wird. Auf einen Pixel fallen 0,0225 nm, die Spaltbreite muss auf 50 µm eingestellt werden, damit die Bandbreite 0,05 nm ist. Die Spaltfläche ist somit 0,05 x 10 mm^2. Die Gitterfläche ist 70 mm * 0,873 * 70 mm = 4277 mm^2. Im Ausgang betrachten wir die Leistung, die auf einen vertikal zusammengefassten Superpixel fällt.
Für Spektro 2 finden wir mit 1200 ^{1}/mm einen Gitterwinkel von 19,2^o und eine Dispersion von 0,77 nm/mm, also müssen 19,48 mm Detektorbreite genutzt werden. Auf einen Pixel fallen 0,0192 nm, somit muss die Spaltbreite auf 65 µm eingestellt werden, damit die Bandbreite 0,05 nm ist. Die Eingangs-Spaltfläche und auch die Superpixelfläche sind somit 0,065 * 20 mm^2. Die Gitterfläche ist 70 mm * 0,9443 * 70 mm = 4627 mm^2.
Die Werte eingesetzt
Für Spektro 1:
L1 = 0,5 * 0,5 * 4277 / 250000 * 10 * 0,05= 0,00214. Durch den auf 10 mm Höhe begrenzten Eingangsspalt kann der Detektor nur zu 40% der Höhe genutzt werden.
Und für Spektro 2:
L2 = 0,5 * 1,3 * 4627 / (10^6) * 20 * 0,05 = 0,003, auch hier wird der Detektor trotz doppelter Spalthöhe nur zu 80% genutzt.
Fazit: wieder gewinnt das „lichtschwächere Gerät“ fast um Faktor 1,4. Bei gleicher Spalthöhe von 10 mm käme L2 = 0,00075 heraus, also ein Drittel im Vergleich mit dem kürzeren Gerät. Bei Betrachtung aller Zusammenhänge erkennt man, dass die f-Zahl eigentlich gar nichts sagt. Eine aussagekräftige Schätzung erfordert viele Parameter und sollte möglichst auch das spektrale Verhalten der angeschlossenen Komponenten mit in Betracht zu ziehen. Es bleibt dem Leser überlassen, für das Spektrographen-Beispiel die Rechnung mit normiertem Ω vorzunehmen.

2.8.1 Die Dispersion
Beim Gitter wird die Dispersion als Δ des Winkels / Δ der Wellenlänge ($\delta\beta$ / $\delta\lambda$) definiert. Bei einem Spektrometer interessiert aber, wie weit zwei Wellenlängen im Ausgang auseinander liegen, also Δ nm / mm. Zwei vom Gitter ausgehende Wellenlängen haben einen konstanten Winkel, je weiter der Ausgang vom Gitter entfernt ist, desto stärker dispergiert das Δ nm/mm. Die Formel F3: ($d\beta$ / $d\lambda$) = m / (k * cos β) lässt sich ableiten und umstellen zu

Gleichung F18:

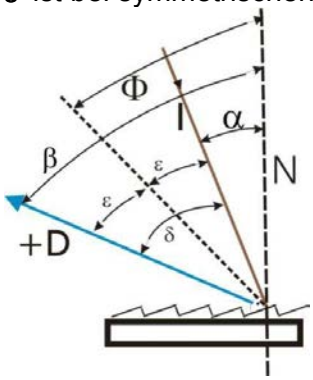
$f^* (d\beta / d\lambda) = f * m / (k * \cos \beta)$.

Diese Formel enthält bereits die Fokuslänge f des Spektrometers. Die Dispersion in β wird von allen Winkeln am Gitter beeinflusst, ist also mit α gekoppelt. Deshalb muss in jedem Fall der Term (sin α +/- β) berechnet werden. Weiterhin ändert sich die Dispersion mit den Spektrometer-Winkeln ε und δ. Aus allen 4 Winkeln ergibt sich für eine Wellenlänge der mittlere Gitterwinkel Φ, er ist der halbe Weg zwischen α und β. Φ bezieht sich auf die Gitternormale N.
Zur Berechnung des mittleren Gitterwinkels Φ, kann man u.a. Gleichung F1 anwenden oder auch

Gleichung F19:

$\Phi = \arcsin (\lambda /(2 * k * \cos \varepsilon))$

Dabei sind
Φ der mittlere Gitterwinkel, er bestimmt die mittlere Dispersion bei
λ der Wellenlänge, bitte hier in µm eintragen, das macht es einfacher
k ist die Gitterkonstante, ebenfalls in µm und
ε ist bei symmetrischen Spektrometern der Ebertwinkel **ε**, bei asymmetrischen Geräten **$\delta/2$**.



Grafik 2A: Die Winkel am Gitter in einem realen Spektrometer
Mit dem gefundenen Φ geht es nun in die Dispersionsrechnung:

Gleichung F20:

RLD = (cos (x + ϕ) * k) /(f * m)

Für schnelle Überschlagsrechnungen kann man vereinfachen zu

Gleichung F21:

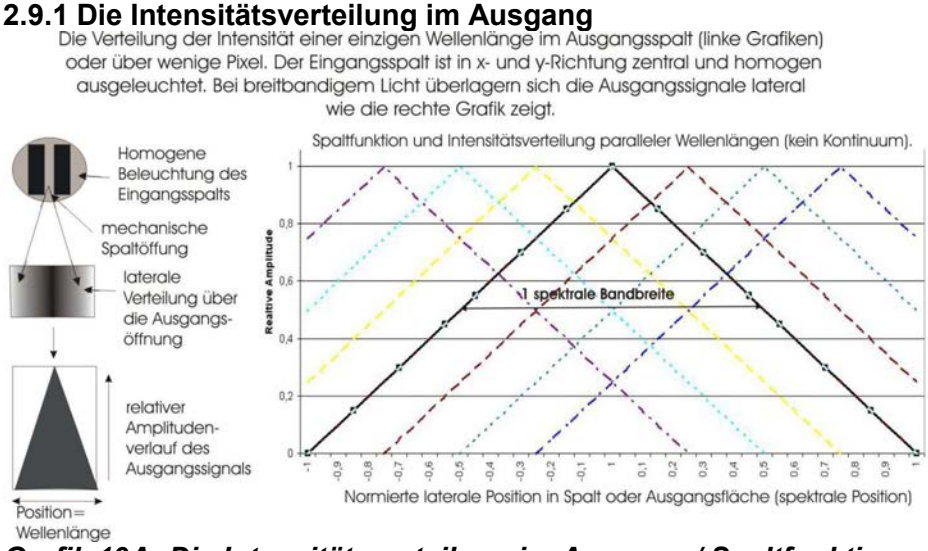
RLD = λ /(2f * tan ϕ).

RLD steht für **reziproke lineare Dispersion**, denn die Wellenlänge steht nun im Zähler und der Nenner ist die normierte Distanz, das Ergebnis kommt in nm/mm. Der Zahlenwert der RLD wird kleiner, wenn das Gitter mehr ^{1} / mm hat, der Betriebswinkel oder der Ordnung ansteigt und die Fokuslänge des Gerätes zunimmt. Formeln F20 oder F21 sind für alle Spektrometer anwendbar. Die gefundene RLD gilt für einen begrenzten Bereich in der Mitte des Ausgangsfeldes. Für Bildfelder und Spaltbreiten bis 5 mm gelten sie uneingeschränkt, in großen Abbildungsfeldern näherungsweise. Für präzise Rechnungen müssen zu den Seiten hin Korrekturfaktoren benutzt werden. Präzise Kalkulationen für Array-Detektoren brauchen

eventuell seitliche Korrekturen. Dazu gibt es eine ausgezeichnete Schrift von Lindrum und Nickel “Wavelength Calibration of Optical Multichannel Detectors in Combination with Single- and Double-Grating Monochromators”, erschienen in Applied Spectroscopy, Vol 43, No. 8, 1989, pages 1427 – 1431.

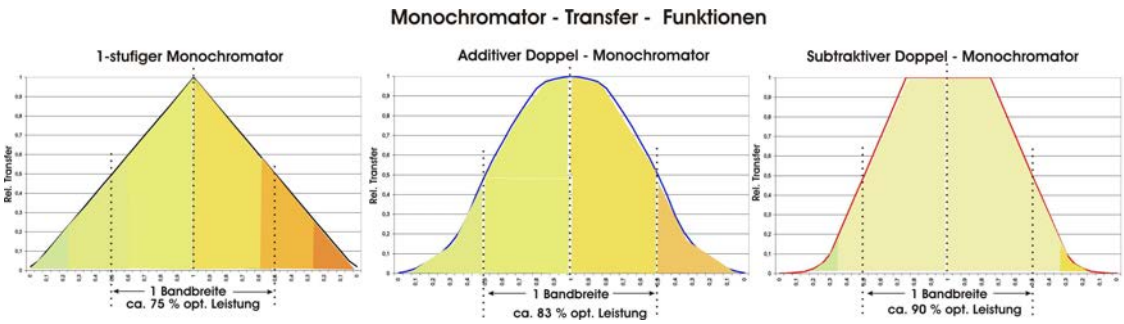
Die Prismen-Dispersion ist unter 2.16.6 zu finden. Wir kommen im Kapitel 3 „Konfigurationen“ auf das Thema zurück.

2.9.1 Die Intensitätsverteilung im Ausgang



Grafik 19A: Die Intensitätsverteilung im Ausgang / Spaltfunktion

Wird ein optisches System punktuell homogen mit einer einzigen Wellenlänge beleuchtet und der Punkt zum Ausgang transferiert und dabei spektral dispergiert, so gibt das Bild im Ausgang in der Höhe die Eingangsintensität als Kosinusfunktion wieder. In der x-Achse ist die Verteilung der Wellenlängenintensität jedoch ein Dreieck, denn die Spalt- oder Feldmitte des Ausgangs repräsentiert das Maximum und von dieser fällt das Signal linear ab. Betreibt man das Spektrometer als Monochromator und leuchtet den Eingangsspalt in seiner nutzbaren Höhe homogen aus, so ist der Ausgangsspalt vertikal bis auf die extremen Positionen ebenfalls homogen ausgeleuchtet, nur am oberen und unteren Rand sinkt die Intensität kosinusförmig. Wird der Eingangsspalt inhomogen ausgeleuchtet und in der Spaltmitte ist eine höhere Amplitude als außen, ist die Eingangsverteilung also dreieckförmig, so nimmt die Ausgangsverteilung in der x-Achse dennoch die Form des Dreiecks an. In der Vertikalen des Ausgangs erhält man nun eine Faltung aus Dreieck und Kosinus. Wenn ein Einpunktdetektor in der Höhe kleiner ist als der Ausgang des Spektrometers, kann Signal verloren gehen. Die Ausgangs-Verteilung wird wichtig sein, wenn das Gerät als Lichtquelle benutzt wird und ein Experiment homogen beleuchten soll oder wenn mit einem großflächigen Detektor radiometrisch gearbeitet wird. Wenn man ein möglichst homogenes Ausgangssignal benötigt, muss der Eingang homogen beleuchtet werden und das Gerät stigmatisch übertragen. Ist der Ausgang nicht ein Spalt, sondern ein großes Bildfeld, so wird dieses in der x-Achse nur dann homogen ausgeleuchtet, wenn der Fokusspiegel überdimensioniert ist.
Durch die Dispersion gibt es innerhalb des Ausgangsspalts einen Farbverlauf, der in der nächsten Grafik dargestellt ist. Wie sich Transferfunktion und Ausgangsdispersion auswirken sehen wir in der nächsten Grafik.



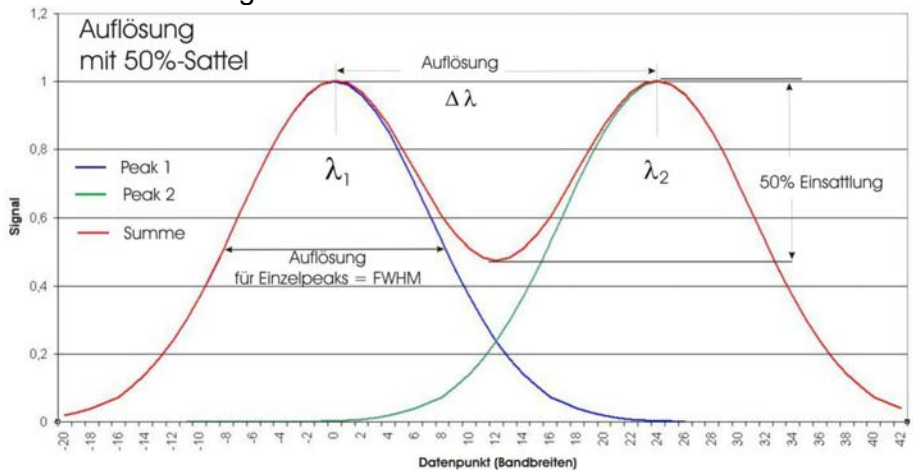
Grafik 19B: Die Übertragungskurve und Verteilung der optischen Leistung im Spaltausgang.

Bei einem einstufigen Monochromator hat die Ausgangsfunktion die Form eines Dreiecks. Die Bandbreite ist so definiert, dass sie 50% der gesamten spektralen Breite abdeckt, hier punktiert markiert. Das Integral der übertragenen Leistung (bei homogener Beleuchtung des Eingangsspalts) ist ca. 75% der gesamten Ausgangsleistung. Wird dieses "Dreieck"-Signal in eine zweite Stufe geschickt, die additiv arbeitet (Doppelpass oder Doppelmonochromator) wird der Transfer im Maximum abflachen und steiler. Die Ausgangsbandbreite wird auf die Hälfte des Photonen-Energie-Intervalls, also der Wellenlängen, reduziert. Durch die steilere Form steigt die optische Leistung innerhalb einen Bandbreite auf etwa 83% an. Wird die Dreiecksfunktion durch eine zweite subtraktive Stufe geleitet, stellt sich eine Trapezform ein. Der Grund liegt in der Inversion der Dispersion (siehe 2.14 und 3.2). Die Flanken sind noch steiler als beim additiven Aufbau, es liegen ca. 90% des gesamten Transfers innerhalb einer Bandbreite. Diese ist die gleiche wie nach der ersten Stufe, hat aber keinen internen Verlauf mehr. Es sind natürlich alle Energien (Wellenlängen) enthalten, die der Ausgang von Stufe 1 präsentiert, sie sind aber weitgehend homogen gemischt. Nur an den extremen Rändern macht sich noch eine Abweichung bemerkbar, die auf den unterschiedlichen Wegen in den Monochromatoren beruht.

2.10.1 Die spektrale Auflösung

Die Auflösung eines Spektrometers ist die Fähigkeit, zwei dicht beieinander liegende Signale soweit zu trennen, dass man sie klar unterscheiden kann. Bei der Gitter-Definition sahen wir, dass eine Einsattlung von 10% unter das Maximum „die Auflösung darstellt“. Es gibt auch Spektrometerhersteller, die dieser Regel folgen. Wenn man ernsthaft darüber nachdenkt und einige Situationen simuliert, erkennt man, dass die 10%-Regel einfach nicht reicht. Anwendungsorientierte Hersteller nehmen eine 50%-Einsattlung als Kriterium und dem sollte man sich anschließen. Auch die Auflösung eines Einzelpeaks wird auf der Breite bei halber Peakhöhe definiert. Diese Situation wird mit dem Kürzel FWHM für „Full Width at Half Maximum“ bezeichnet. Die Auflösung ist ein Parameter, den man relativ leicht nachmessen kann, aber man kann ihn nicht berechnen sondern nur abschätzen. Die Auflösung wird besser, wenn die Strichdichte des Gitters oder die genutzte Breite oder der Arbeitswinkel steigen. Sie wird ebenfalls mit zunehmender Fokuslänge und besserer Qualität der Komponenten besser. Die Auflösung wird schlechter, wenn die Apertur des Gerätes größer wird und die internen Winkel zunehmen, dazu zählen auch der Gitter-Arbeitswinkel und die Gitterbreite wieder. Je kleiner die genutzte Spaltbreite, desto besser die Auflösung. Am Eingang deshalb, weil die im Spalt fokussierten Strahlen mit enger definierten Winkeln in das System gelangen; im Ausgang, weil eine kleinere Bandbreite aus dem Spektrum geschnitten wird. Da der Eingangsspalt außerdem auf dem Ausgang abgebildet wird, sollen beide gleich groß sein. Je höher der beleuchtete Spalt, desto größer die Gefahr von Abbildungsproblemen und die kosten Auflösung. Deshalb definiert so mancher Hersteller seine Geräte mit stark reduzierter Höhe. Bitte bei Vergleichen darauf achten und die Ausführungen zur „stigmatischen Abbildung“, 2.11.2 beachten. Weiterhin wird ein auf die reine horizontale Ebene, in der die Wellenlängen diskriminiert sind, optimiertes Gerät besser auflösen als eins, das einen Kompromiss für gutes Bildfeld macht. Eine große Rolle spielt die Qualität der verwendeten Komponenten wie Oberflächenqualität- und –krümmung der Spiegel, Planität des Gitters, Homogenität des Gitterlinien-Abstands über die Fläche, Qualität

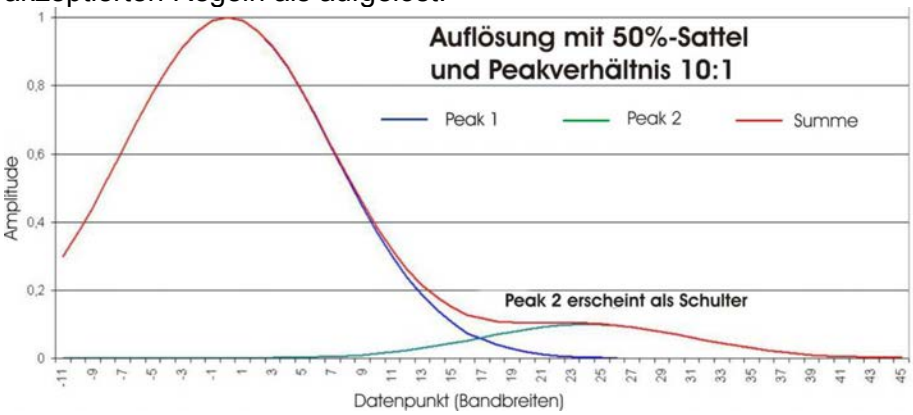
und Parallelität der Spaltbacken usw. Eine andere nicht zu unterschätzende Rolle spielt die thermische und mechanische Stabilität eines Gerätes. Was helfen die besten Komponenten, wenn sich das Gerät über die Zeit verwindet und schief wird, weil die Trägermaterialien unterschiedlich sind? Auch der Anwender beeinflusst die Auflösung, indem er die Beleuchtung optimiert, die richtigen Filter wählt, den bestgeeigneten Detektor auswählt, Vibrationen beim Transport und Betrieb unterbindet, thermisch stabile Verhältnisse schafft und eine staub- und dunstfreie Umgebung. Die Grafik zeigt zwei Situationen, die mit dem 50%-Kriterium aufgelöst sind:



Grafik 20: Spektrale Auflösung nach dem 50%-Kriterium

Erläuterung zu Grafik 20:

Die Kurve zeigt zwei gleich hohe gaussförmige Peaks, deren Abstand so groß ist, dass zwischen beiden eine Einsattlung von 50% entsteht. Diese betrachten wir nach den akzeptierten Regeln als aufgelöst.



Grafik 21: Spektrale Auflösung nach dem 50%-Kriterium bei Peaks ungleicher Amplitude

Bei der gezeigten Kurve sind gleiche Bedingungen wie in Grafik 20 aber Peak 2 hat nur 10% der Amplitude von Peak 1. Würde man das 10%-Kriterium anwenden, so wären die Peaks viel näher beisammen und die numerische, scheinbare Auflösung erschiene besser. Der kleine Peak der unteren Kurve wäre aber nicht mehr sichtbar. Wäre das Kriterium rigider, z.B. 75% Einsattlung, so wären die Peaks weiter auseinander und die wahre Position des kleinen Peak 2 wäre deutlich wiedergegeben und nicht als Schulter.

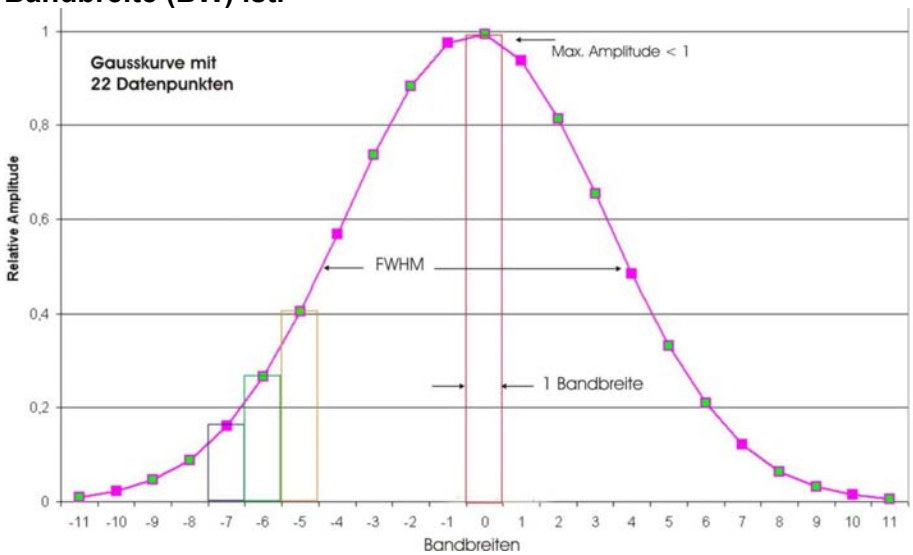
2.10.2 Misst man die Auflösung des Spektrometers oder die des Experiments?

Aus den Kurven ist nicht geklärt, ob hier die Auflösung des Experiments oder die des Spektrometers gemessen wurde. Waren es Linien, die viel schmaler sind als das Spektrometer aktuell auflöst, ist die Eigenschaft des Spektrometers entscheidend und bestimmt die gemessene Auflösung. Um einen solchen Fall zu klären, wird die Bandbreite des Spektrometers (so man diese Reserve hat) deutlich verringert und nochmals gemessen. Bleibt dann das Spektrum gleich, so war das Experiment der limitierende Faktor.

2.10.3 Wann wird eine Kurve vollständig wiedergegeben?

Bei der Kalkulation der Wahrscheinlichkeit das Maximum eines Peaks mit Gauss-Verteilung

in Wert und Position zu bestimmen, gilt die Anwendung der e-funktionellen Signal-Zunahme. Wenn zwischen den beiden FWHM-Werten, dort muss das Maximum ja nun liegen, 3 Messpunkte vorhanden sind, wird das Maximum mit ($1-1/e^2$) oder 63,2 % Wahrscheinlichkeit gefunden. Die Wahrscheinlichkeit nimmt mit dem Zweiersprung der Zahl der Messpunkte asymptotisch zu. Bei 5 Punkten erreicht man 86,6 %, bei 7 Punkten sind es 95%, bei 9 Punkten schon 98,2 % und bei 11 Punkten zwischen den FWHM -Marken werden 99,33 % Wahrscheinlichkeit erreicht ($1-1/e^5$). Dies ist die Marke, mit der die meisten Anwender zufrieden sind. Um einen Gausspeak vollständig zu beschreiben, ist die gleiche Zahl von Datenpunkten ober- und unterhalb der FWHM-Marke nötig, also muss ein Peak 22 Messpunkte haben, um mit > 99% Wahrscheinlichkeit korrekt wiedergegeben zu sein.
Es folgt weiterhin, dass zwei Peaks, egal wie weit sie auseinander liegen, mit mindestens 11 Messpunkten zwischen ihren Maxima getrennt sein müssen, um Wert und Position mit gleicher Wahrscheinlichkeit zu bestimmen. Sollte das Amplitudenverhältnis zwischen den beiden Peaks dabei > 100/3 sein, stimmt selbst das nicht mehr, denn dann reicht die Wahrscheinlichkeit von 99,33 % für die Bestimmung des kleinen Signals schon nicht mehr aus. Die beiden Gauss-Kurven in Grafik 20 und 21 wurden mit > 60 Datenpunkten pro Peak simuliert, was man auch am perfekten Maximum erkennt.
Um das Maximum mit 98 % in Lage und Amplitude wieder zu geben, sind 9 Punkte oberhalb FWHM nötig und beiderseits 6 unterhalb des FWHM, das sind mindestens 21 Punkte über den ganzen Peak, sofern dieser eine Gaussverteilung hat. Grafik 22 wurde nach diesen Vorgaben simuliert. Dabei wurde davon ausgegangen, dass sich die Band-breiten bei der Messung weder überlagern noch lückenhaft sind. Vier der Bandbreiten sind als Integral eingezeichnet. Es ist erkennbar, dass die Bandbreite zu groß ist, um das Maximum perfekt wiederzugeben. Mit Absicht trifft die zentrale Messung das Peak-Maximum nicht mittig. Aus den „Bändern“ ist zu erkennen, wie sich die Integrale der Schrägen weitgehend kompensieren und warum das Maximum nicht perfekt wiedergegeben wird. Selbst bei perfekter Mittenlage würden dort die Flanken zur „Wertminderung“ führen. Nur mit schmaleren Bandbreiten ist das wahre Maximum zu ermitteln.
Wichtig ist weiterhin, dass selbst die gezeigten Verhältnisse nur gelten, wenn die FWHM des zu messende Peaks mindestens 10fach breiter als die Spektrometer-Bandbreite (BW) ist.



Grafik 22: 22-Punkt-Gaussfit-Kurve eines Peaks dessen Halbwertbreite deutlich größer ist die Bandbreite des Spektrometers

2.10.4 Das Raleigh-Diffraction-Limit

Die Auflösung wird linear besser, wenn man die Spalte kleiner macht. Das hat aber die Grenze dort, wo Spaltbeugung einsetzt und den Strahl defokussiert. Die Spaltbreite, bei der die Beugung einsetzt, nennt man das Raleigh-Diffraction-Limit und berechnet es per **Gleichung F20:**

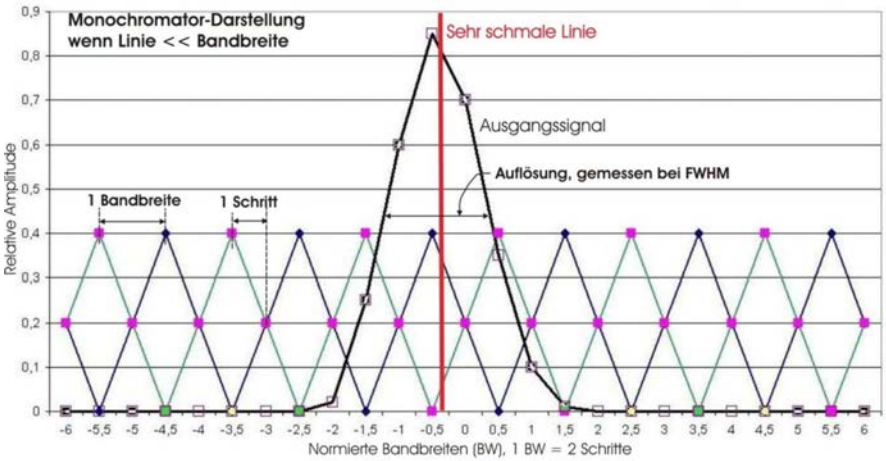
F22: $m_s = (\lambda * f) / (W * \cos \beta)$,

dabei ist
m_s die minimal zulässige Spaltbreite ohne Spaltbeugung
λ die aktuelle Wellenlänge
f die Fokuslänge
W die aktive Gitterbreite
β der Dispersionswinkel des Gitters

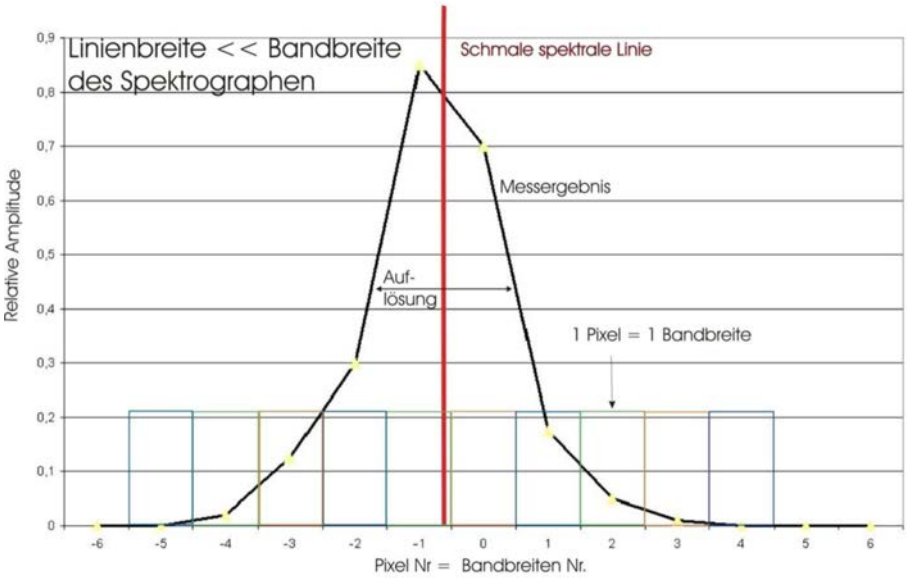
Je kürzer die Wellenlänge und die Fokuslänge und je schärfer das Licht im Spalt fokussiert ist, desto enger darf man den Spalt einstellen. Ein typischer Wert im UV-Vis-NIR ist 10 µm.

2.10.5 Auflösung eines Monochromators im Vergleich zum Spektrographen

Als Faustregel (mit aller Vorsicht zu benutzen) kann man annehmen, dass bei einem Monochromator bei gegebener RLD die Auflösung in Wellenlänge ausgedrückt 1/20 ... 1/100 des RLD-Wertes hat. Drei Beispiele dazu: Ein 300-mm-Monochromator mit 1200 ^{1}/mm-Gitter hat bei 500 nm eine RLD um 2,5 nm/mm, die typische Auflösung ist 0,1 nm, das ist 1/25. Ein 500-mm-Monochromator bringt es bei RLD 1,7 nm/mm auf ca. 0,04 nm oder 1/40. Ein 1500-mm-Monochromator mit gleichem Gitter hat RLD 0,55 nm/mm und schafft 0,008 nm Auflösung oder 1/70. Ist das Signal am Eingang spektral viel schmaler als die minimale Bandbreite des Monochromators, so kann er es nicht auflösen und die wiedergegebene Kurve ist die Geräte-Auflösung. Die Verschiebung um zwei Bandbreiten kann bereits volle Auflösung ergeben. Beispiel: die Bandbreite in einem 10 µm breiten Spalt ist 20 pm, die Verschiebung um 20 pm führt in den Sattel und eine weitere Verschiebung zeigt das neue Maximum, also ist die Auflösung 40 pm oder 2 Bandbreiten, der theoretische Wert bei Gauss-Verteilungen ist 2,2 Bandbreiten. Ist das Eingangssignal spektral viel breiter als die Bandbreite des Monochromators, so integriert die Ausgangsspaltfunktion über die enthaltenen Wellenlängen beim Verschieben und gibt die wahre Kurvenform wieder, wenn das aufgezeichnete Intervall ausreicht.
Im Spektrographenbetrieb wird die minimale Spaltbreite neben dem Raleigh-Kriterium durch die Pixelgröße des Detektors definiert. Die Spaltbreite darf nicht kleiner sein, als 2 Pixel breit sind, sonst entsteht das Gegenteil des Spaltbetriebs: eine Faltung von Eingangsspalt und Detektorpixel, was zu Geisterpeaks führt. Am Detektor können die Signale, die zwei benachbarte Pixel beleuchten, nicht diskriminiert werden, weil man nicht weiß, woher die jeweilige Amplitude kommt. Um zu diskriminieren, muss ein Pixel mit geringerem Signal zwischen zweien mit höherem Lichtpegel liegen, also ist die kleinstmögliche Auflösungseinheit 3 Pixel breit. Die kleinsten Pixel, die spektroskopie-tauglich sind, haben ca. 10 µm Kantenlänge, also kann die Auflösung bestenfalls dem Äquivalent von 30 µm entsprechen. Für die drei obigen Beispiele bedeutet das: im Spektrographenbetrieb und mit optimal kleinem Detektor erreicht man etwa eine Auflösung, die dem jeweils doppelten Zahlenwert des Monochromatorbetriebs entspricht, also z.B. 0,2 nm mit dem 300-mm-Gerät usw.



Grafik 23: Peak-Darstellung eines Monochromators, wenn die Linie schmaler ist als die Bandbreite, die FWHM-Auflösung ist ca. 2,2 Bandbreiten



Grafik 24: Peak-Darstellung eines Spektrographen, wenn die Linie schmaler ist als die Bandbreite, die FWHM-Auflösung ist 3 Pixel = 3 Bandbreiten

I**n den Grafiken 23 und 24** wurden zwei vergleichbare Situationen simuliert. Eine sehr schmale Linie, die das Gerät nicht auflösen kann, wurde vermessen. Die Linie wurde mit Absicht außerhalb des Zentrums platziert und so, dass sie nicht in der Mitte einer Bandbreite oder eines Pixels liegt. Beim Monochromator wurde das Gitter mit Schritten gescannt, die der halben Bandbreite entsprechen, markiert durch die sich überlappenden grünen und blauen Dreiecke. Da die Intensitätsverteilung für punktuelle Signale im Ausgangsspalt ein Dreieck ist (siehe 2.9, Grafik 19), kann so kein Signal verloren gehen. Die Linie wird mit ca. 2,2 Bandbreiten dargestellt. Wäre das Maximum getroffen worden, wäre die Auflösung in halber Höhe (FWHM) 2 Bandbreiten, weniger geht nicht.
Beim Spektrographen bilden die Pixel des Detektors eine lückenlosen Kette, gezeigt durch die farbigen Rechtecke. Allein aus der Form der einzelnen Bänder ergibt sich ein Auflösungsnachteil gegenüber dem Ausgangsspalt. Das Integral in einem Rechteck wichtet alle Signale gleich. In einem symmetrischen Dreieck ist der Beitrag des zentralen Signals bis zum 2-fachen der seitlichen Signale innerhalb der Bandbreite, obwohl das Flächenintegral das gleiche ist. Wenn das Maximum des Signals nahe der Trennlinie zwischen zwei Elementen liegt, werden auch die beiden Amplituden ähnlich hoch dargestellt. Würde die Linie genau zentrisch in einem Element ankommen, wäre die Auflösungseinheit dennoch drei Pixel, denn man braucht auf beiden Seiten ein Minimum <50%, um den nächsten Anstieg zu erkennen. Folglich kann die Auflösung eines Spektrographen im besten Fall 3 Bandbreiten entsprechen.
Während ein Monochromator mit Spaltbreiten von typisch 10 µm arbeiten kann und der Einzelpunktdetektor leicht einen linearen Bereich von 10^5-10^6 hat, muss man bei CCD- und Array-Detektoren auf Pixelgrößen von min. 20 µm Breite gehen, um eine Linearität von 10^4 für eine Integration zu erreichen. Alle Effekte zusammen ergeben in der Praxis für vergleichbare Monochromatoren einen Auflösungs-Vorteil von Faktor 5, dazu kommen noch seine Vorteile in der Fidelity und im Kontrast/Streulicht. Andererseits erfasst man mit einem Spektrographen ein gegebenes Intervall bei gleicher Auflösung typischerweise um den Faktor 5…50 schneller. Systeme, die mit beiden Detektorarten ausgestattet sind, können auf die jeweils bessere Betriebsart umgestellt werden oder erlauben die Absicherung der Ergebnisse durch zweifache Messung.

2.10.6 Die numerische Auflösung R_p und R_r und die Wellenlängenabhängigkeit

Das gerade gezeigte Beispiel bei 500 nm ist zwar realistisch aber nicht vollständig. Im Gitter-

Kapitel finden wir, dass die Auflösung eines Gitters und damit eines Gitterspektrometers ein Faktor ist, nach **Gleichung F5: $R_p = m * W / k = m * W * {}^1/mm$.**
Also muss sich die spektrale Auflösung mit der Messwellenlänge ändern. Die nm- oder cm^{-1}-Auflösung eines Spektrometers wird mit zunehmender Wellenlänge schlechter, wenn man die Zahlen in Einheiten ausdrückt, zum UV hin wird sie besser. Drückt man die Auflösung jedoch als Verhältnis von Messwellenlänge (λ) / spektraler Auflösung ($\delta\lambda$) oder in Wellenzahleinheiten aus, so bleibt dieser Wert weitgehend gleich. Wir betrachten nochmals die unter 2.10.5 gezeigten Beispiele mit den drei Geräten bei 500 nm in erster Ordnung und ziehen jetzt die theoretische Auflösung R_p hinzu. Durch Quotientenbildung R_r / R_p erhalten wir den Qualitätsfaktor für die Auflösung Q_r, auch Fidelity of Resolution genannt.
Die Vergleiche:
R_r (300mm) = 500 nm / 0,1 nm = 5000. Wenn das Gitter 70 mm Breite hat, ist R_p jedoch 84.000. Das ergibt Q_r = 0,06 und ist der Unterschied zwischen Theorie und Praxis. R_p zeigt das Gitter alleine bei quasi unendlicher Fokuslänge und ohne weitere Komponenten, die die Auflösung beeinflussen. Zurück zum Beispiel: R_r (500mm) = 500 nm / 0,04 nm = 12.500 (Q_r = 0,15) und R_r (1500mm) = 500 nm / 0,008 nm = 70.000. Das ist nahe am theoretischen Wert R_p. und Q_r ist schon 0,83. Jetzt übertragen wir den gefundenen R_r -Wert (300 mm) auf zwei weitere Wellenlängen und erwarten R_r (300mm) = 200 nm / 5000 = 0,04 nm und R_r (300mm) = 1000 nm / 5000 = 0,2 nm. Das stimmt zwar tendenziell, aber nicht exakt. Zum UV hin nehmen Einflussparameter wie Beugungserscheinungen und Oberflächen-Aberrationen zu und verhindern die 0,04 nm, man erreicht immerhin etwa 0,07. Zum IR hin gewinnt man dafür etwas, denn mit dem zunehmenden Arbeitswinkel steigt die Dispersion schneller als der Sinus des Winkels, am Ende wird man etwa 0,15 nm Auflösung haben. Diese Tendenz findet man immer, außer beim Betrieb in höheren Ordnungen.
Fazit: Der Qualitätsfaktor Q_r steigt mit steigender Fokuslänge erst rapide an, nähert sich aber bei Fokuslängen > 1,5 m asymptotisch dem Wert 1. Die spektrale Auflösung ist im UV am besten und nimmt zum IR hin stetig ab, u.a. weil der Spalt breiter eingestellt werden muss. Unterstützt wird der Auflösungsgewinn durch die Tatsache, dass fast immer in Geräten mit langer Brennweite auch breitere Gitter eingesetzt werden. Damit steigt R_p, was am Ende zu einem Auflösungsvorteil über Q_r hinaus führt. Dazu ein Beispiel. Das 1,5-m-Gerät mit 110 mm breitem Gitter hat ein Rp = 132.000. Die Auflösung ist dann spektral 0,005 nm oder 100.000, obwohl Q_r aufgrund der größeren Apertur etwas geringer wird.

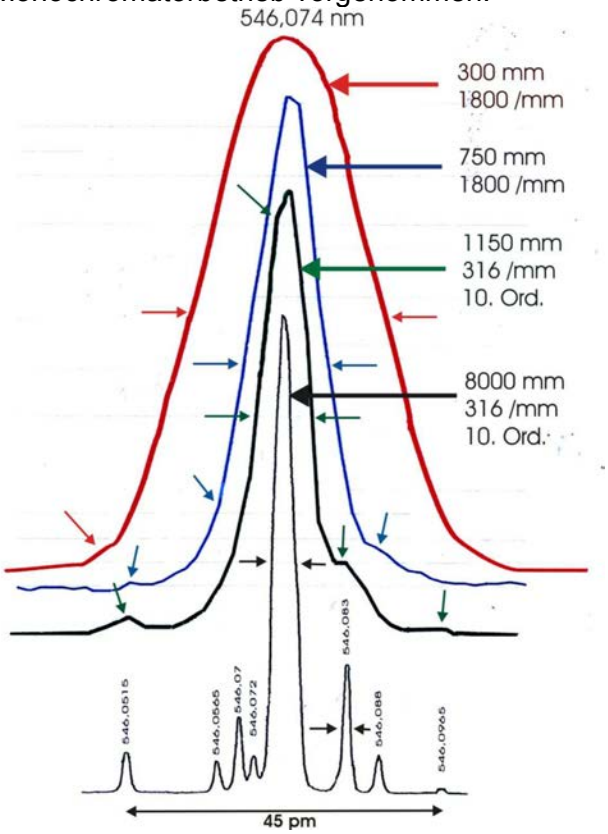
2.10.7 Ein praktisches Beispiel zur Optimierung der Auflösung

Im Wellenlängenbereich 500 – 600 nm soll ein 1,5 m-Spektrometer mit CCD-Detektor auf Auflösung optimiert werden. Es steht ein holografisch optimiertes Gitter mit 2400 ^{1}/mm (das ist die höchstmögliche Strichdichte für die Messaufgabe in 1. Ordnung) der Größe 140 mm Breite x 120 mm Höhe und ein Echelle mit 316 1/mm und Blazewinkel 63^o der Größe 220 x 120 mm zur Verfügung. Das Gerät hat f=1500 mm, der Detektor ist ein CCD mit 25,4 mm Länge und 25 µm Pixelgröße, die Rechnung soll für 550 nm gelten. Das 2400er-Gitter steht unter 41^0, die reale f-Zahl ist 13,3, auf den Detektor kommen 5,1 nm und die Auflösung mit 50 µm Eingangsspalt (2 Pixelbreiten) ist 30 pm. Für das Echelle finden wir: Arbeitswinkel in 10. Ordnung ist 59,8^o, die f-Zahl ist 13, das abgebildete Intervall ist 2,4 nm und die Auflösung 14,1 pm, also Faktor 2 besser. Das holografische Gitter arbeitet von 400 bis 700 nm, das Echelle von 200 bis 5500 nm. Die Effizienz des Echelle ist zusätzlich noch um mindestens 25% höher als die des Hologitters im grünen Bereich.

2.10.8 Messbeispiele zur spektralen Auflösung

Die Auflösung eines Spektrometers im UV und Sichtbaren wird oft mit Hilfe eines spektralen Linienstrahlers gemessen, meist sind es die Quecksilber-Linien. Ein gutes Beispiel ist die Linienfamilie bei 546,074 nm. Über 546,05 bis 546,1 nm sind hier insgesamt 8 Linien verteilt, das zentrale Signal bei 546,074 nm hat > 80% der Gesamtphotonen der Gruppe.
Die Linien treten einzeln nur bei Strahlern auf, die keine oder geringe thermische und druckabhängige Verbreiterung haben, wie es zum Beispiel bei Niederdruckplasmen und bei Resonanz-Lichtquellen der Fall ist. Lichtquellen, die Elektroden im Leuchtkörper haben, können für Auflösungstests < 5 pm nicht genutzt werden, weil die Linien dann zusammenlaufen. Hochdruck-Linienstrahler, zu denen auch die Penrays gehören, sollten

erst bei Auflösungstests > 20 pm benutzt werden. Die Messungen wurden alle im Monochromatorbetrieb vorgenommen.



Grafik 25: Typische Auflösung von Monochromatoren unterschiedlicher Fokuslängen, die Pfeile markieren die im Text genannten Auflösungspositionen

Als Referenz dient das **untere schwarze Spektrum**. Es wurde aufgenommen mit einem Ebert-Fastie-Doppelmonochromator von 2 m Fokuslänge und Doppelpass-Betrieb, die effektive Fokuslänge ist 8 m, die Apertur f/18. Zwei Echellegitter 316 1/mm wurden in 10. Ordnung betrieben. Die Spaltbreiten waren auf 16 µm eingestellt, das ergibt eine Dispersion (RLD) von 0,02 nm/mm oder 0,67 cm^{-1}/mm. Die Auflösung ist besser als 0,2 pm oder 0,001 cm^{-1} oder numerisch besser als 10^6. Testobjekt war eine extern angeregte Resonanzlampe mit Kühlung des Lampenkörpers. Die kleinen Peaks sind mit 0,4 pm aufgelöst. Der große Peak zeigt schon eine Verbreiterung der Quelle auf 1,2 pm, die auch die Kurvenform beeinflusst.

Darüber die **dunkelgrüne Kurve** wurde mit einem Ebert-Fastie mit 1150 mm Fokuslänge, f/10 und Echellegitter 316 1/mm in 10. Ordnung aufgezeichnet. Die Spaltbreite war 10 µm bei 40 mm Höhe. Die Dispersion ist 0,13 nm/mm, die Auflösung < 5 pm oder > 100.000. Gemessen wurde an einer Niederdruck-Quecksilberlampe. Hier tauchen zwei Probleme auf. 1) Die Linien sind bereits druck- und temperaturverbreitert und überlagern. 2) Monochromator und Hauptlinie haben zudem etwa die gleiche Bandbreite, also tritt eine Faltung der beiden Funktionen ein. Die 8 pm des zentralen Peaks enthalten bereits Nebenlinien. Der kleine aufgelöste Peak unterhalb des Zentrums ist 22 pm, es gibt eine nicht aufgelöste Schulter beim Maximum, die Schulter oberhalb des Zentrums ist 9 pm entfernt und der letzte rechte Höcker 22,5 pm.

Die **blaue Kurve** wurde mit einem 750-mm-Czerny-Turner-Spektrometer mit interner Imagekorrektur und f/11 gemessen. Das Gitter hatte 1800 1/mm, die RLD beträgt 0,63 nm/mm, die Auflösung mit 10 µm breiten und 10 mm hohen Spalten ist 20 pm oder 30.000. Testobjekt war ebenfalls eine Hg-Niederdrucklampe. Der zentrale Peak gibt die Auflösung des Monochromators wieder, die Seitenbanden sind angedeutet aber nicht aufgelöst. Nur der kleine Peak 22 pm vor dem Zentrum ist deutlich erkennbar. Das gleiche Gerät mit sphärischen Spiegeln (ohne Bildfeldkorrektur) und mit Spalthöhen von 4 mm würde <15 pm (40,000 : 1) auflösen.

Die obere, **rote Kurve** wurde mit einem 300-mm-Czerny-Turner-Spektrometer mit

sphärischer Abbildung (ohne Imagekorrektur) gemessen. Das Gitter hatte ebenfalls 1800 1/mm, die RLD beträgt 1,34 nm/mm, die Auflösung mit 10 µm breiten und 4 mm hohen Spalten ist 60 pm oder 10.000. Testobjekt war eine Standard-Penray Hg-Kalibrierlampe. Der zentrale Peak gibt ebenfalls die Auflösung des Monochromators wieder, fast alle Linien verschwinden unter der umhüllenden Gausskurve. Nur der kleine Vorpeak bei -22,5 pm erscheint als Schulter.

2.11.1 Die Qualität der Abbildung (Q-Faktor oder Fidelity)

Bei jedem optischen System gibt es die Konkurrenzsituation von Lichtfluss und Abbildungsqualität. Je größer die Optiken, desto höher der Lichtfluss und desto schlechter die Abbildung. Es gibt keine generelle Formel um die Abbildungsqualität in eine Zahl zu fassen aber es gibt generelle Regeln. Und es gibt RAY-Tracing-Software, die den Verlauf der Strahlen simulieren und so die Abbildung vorausberechnen kann. Je größer die Fokuslänge, desto weniger machen sich Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche der Optiken bemerkbar, der Zusammenhang ist etwa linear. Je größer der Durchmesser der Optiken, desto größer die Wahrscheinlichkeit von Abweichungen die zu Aberrationen führen, die typischerweise quadratisch zum Durchmesser steigen. Je weiter die Reflexionswinkel vom „Normal“ abweichen, desto mehr Korrekturen müssen in die Optiken eingerechnet werden, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Aberration ebenfalls steigt. In beiden letzten Fällen steigt weiterhin die Chance der Strahlen, das Ziel zu erreichen, ohne die Symmetrieachse (vertikal und/oder horizontal) zu kreuzen, was zur Defokussierung führt. Die Kantenqualität und symmetrische Bewegung der Spalte spielt ebenfalls eine große Rolle, denn an imperfekten Kanten entsteht Streustrahlung und Beugung. Bewegen sich die Spaltbacken nicht symmetrisch, so laufen die Strahlen zwangsläufig aus der Mitte. All diese Faktoren beeinflussen die Abbildung, diese wiederum die Auflösung und die richtige Wiedergabe der Peakform. Jede Defokussierung führt außerdem zu einer Schwächung der Leuchtdichte, damit zu nachgebendem Kontrast. Man kann ein prinzipiell gutes Gerät auf einzelne Parameter, wie Abbildung über eine Fläche oder spektrale Auflösung optimieren.
Die generelle Abschätzung von Aberrationen kann man mit den folgenden Gleichungen vornehmen, die realen Abweichungen hängen von vielen Faktoren und der Qualität der Komponenten ab, können also im realen Gerät größer sein. Die berechneten Werte gelten für die Ränder des Feldes. In der Mitte sind die Abweichungen Bildfeldmitte immer gering und steigen dann nach außen zunehmend an.

Prinzipielle Aberration:

F23A: $O_1 = W * m_s / f^2$

Dabei sind
O_1 die Aberration, die additive Verzerrung in mm in einem ein-axialen Gerät.
Das in Grafik 11 gezeigte Prinzip ist ein-axial, denn Ablenkung kommt aus der Dispersion
W die aktive Gitterbreite (die aktive Spiegelbreite ist mindestens gleich)
m_s die eingestellte Spaltbreite bei Monochromatoren, bei Spektrographen ist hier die Bildfeldbreite einzutragen und
f die Fokuslänge bei abbildenden Spiegeln oder Linsen, im kollimierten Bereich ist der Abstand zu nehmen.

Ein reflektierendes Spektrometer hat zwei oder gar drei Achsen. Es wurde bereits mehrfach erwähnt, dass zunehmende interne Winkel im Spektrometer (ε, δ, Ellbogen) zunehmende Aberration zur Folge haben, die sich auch im Koma bemerkbar machen.
Gleichung F23B berechnet den Multiplikationsfaktor durch die interne Öffnung: Die Berechnung wird mit der Komponente vorgenommen, an der der größte Winkel auftritt. Achtung, die Schätzungen gelten nur für Geräte mit sphärischen Spiegeln, solche mit eingebauter Abbildungskorrektur, wie Toroidalsysteme, können so nicht abgeschätzt werden.

F23B: $E = O_1 * (1 + \sin \delta)$

Hier ist
E die Verzerrung in einem zwei-axialen Spektrometer,
δ der jeweilige volle Öffnungswinkel an der betroffenen Komponente, wie die beiden Ellbogen am Spiegel oder die beiden ε am Gitter.
Der Arbeitswinkel ϕ des Gitters spielt hier keine Rolle, verursacht jedoch Koma. Ein Prisma wird behandelt wie ein Gitter.
Die Spalthöhe hat ebenfalls einen Einfluss: bei gekrümmten Spalten gilt der Multiplikator F24; bei geradem Spalte wird mit Gleichung F25 gearbeitet:

F24: $H = E * h/f$

H ist der Höhenfaktor, der bei gekrümmtem Spalt zu den horizontal verursachten Aberrationen hinzukommt, also durch Spalthöhe und/oder Detektorhöhe verursacht wird
h die Spalthöhe (bei gekrümmten Spalt).

Für Geräte mit geradem Spalt muss der Radius des Aufbaus mit einfließen. Die berechnete Höhenverzerrung tritt nur bei geraden Spalten auf, dann aber mit dem Minimum auch in der Mitte. Mit perfekt gekrümmten Spalten entfällt F24.

F25: $O_{ss} = E + (h^2/r)$

O_{ss} ist die minimale Aberration (in mm) in einem zwei-axialen Gerät, wie es ein Spektrometer ist, mit geradem Spalt
h ist die Höhe des Spalts und bei 2D-CCD auch die Höhe des CCD
r ist der Radius den der gekrümmte Spalt hätte, also Abstand Spalt - Gerätemitte
der Wert gilt für symmetrisch aufgebaute Geräte ohne Bildfeldkorrektur (Imaging Correction), Für Geräte mit Korrektur kann die Aberration nur mit Hilfe eines Ray-Tracing-Programms ermittelt werden.

Die tatsächlich zu erwartenden minimalen, additiven Aberrationen sind das am Ende der Kette mit F25 ermittelte Ergebnis.
Bei Geräten mit Bildfeldkorrektur (imaging correction) können die Aberrationen stark reduziert werden.

Der Qualitätsfaktor
Stellt man die jeweils theoretische Möglichkeit eines Parameters dem Istzustand gegenüber, so erhält man den jeweiligen **Q-Faktor oder die Fidelity**.
Dabei ist Q_i die Qualität der Abbildung. Um sie zu berechnen, nimmt man die Verzerrung, die eine scheibenförmige Eingangsbeleuchtung von 100 µm Durchmesser am Ausgang erfährt. Erzeugt die Verzerrung z.B. eine Vergrößerung auf bis zu 300 µm so ist Q_i = 100 µm / 300 µm = 0,3. Typische Werte für Q_i sind bei Geräten mit interner Imaging-Korrektur

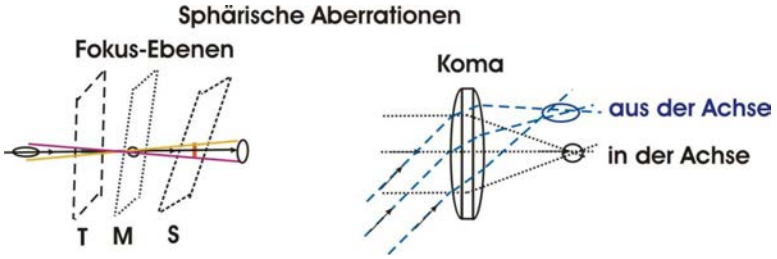
F=150 mm, f/4, Q_i ca, 0,25
F=250 mm, f/4, Q_i ca, 0,275
F=300 mm, f/5, Q_i ca, 0,3
F=500 mm, f/7, Q_i ca, 0,5
F=750 mm, f/9, Q_i ca, 0,65
F=1000 mm, f/10, Q_i ca, 0,83
F=1500 mm, f/15, Q_i ca, 0,95
Die Qualität der Abbildung kann bei Monochromatoranwendungen ohne Relevanz sein, zumal die Verwendung toroider Spiegelsysteme die x-Wiedergabe und damit die spektrale Auflösung kompromittiert. Einige Spektrometerhersteller liefern ihre Toroid-Spektrometer

deshalb auf Anfrage auch mit sphärischen Spiegeln.

2.11.2 Die stigmatische Darstellung

In optischen Systemen konzentriert sich nach dem Transfer der Lichtsignale durch Fasern, Linsen oder Spiegel die Signalamplitude in der Mitte des Strahls. Je mehr abbildende Komponenten beteiligt sind, desto größer wird das Intensitäts-Gefälle über die Fläche. Wenn ein zentrisch fokussierter Lichtfleck auf dem Eingangsspalt eines Spektrometers liegt, darf man davon ausgehen, dass in seiner Mitte und damit auch auf der Mitte des Kollimators die höchste Leuchtdichte vorhanden ist, die zu den Rändern hin kontinuierlich abnimmt. Damit wird auch das Gitter nicht gleichmäßig stark beleuchtet. Als Erfahrungswert darf man annehmen, dass die zentralen 30% der Spiegelfläche ca. 50% des Signals haben und die zentralen 50% der Fläche ca. 75..80% des Signals. Betrachtet man nun unerwünschte Effekte wie Abbildungsverzerrungen, astigmatischer Transfer und Koma, so nehmen diese von der Mittelachse eines optischen Systems zu den Rädern der erlaubten transferierenden Flächen hin zu. Beide Einflussgrößen sind normalerweise gegenläufig. Mit anderen Worten, je größer die erlaubten Winkel innerhalb des Systems, desto größer die Anzahl der Strahlen, die nicht durch das Zentrum laufen („off-axis“-Strahlen) und dennoch den Detektor erreichen. Diese tragen relativ wenig zum Gesamtsignal bei, sind aber in der Majorität für die auftretenden Unschärfen und Aberrationen verantwortlich.

2.11.3 Abbildungsfehler



Grafik 26A die beiden häufigsten Abbildungsfehler in lateral geöffneten Spektrometern

Durch die Achsen-Öffnung des Spektrometers in der "horizontalen" Ebene, also in der Ebene der spektralen Dispersion, stellen sich zwei Effekte ein.

1) Der Fokus für die horizontal orientierten Strahlen ist näher am Fokusspiegel als die vertikal orientierten Strahlen. Das Strahlenbündel hat die Form einer Ellipse, die sich zwischen den beiden Ebenen dreht. Für die reine Spektroskopie spielt es keine Rolle, wenn der Fokus vertikal etwas vergrößert ist, das ist der tangentiale Fokus T. Die beste vertikale Abbildung ist in der sagittalen Ebene S. Dir ist wichtig für die vertikale Trennung von Signalen, wie Multi-Streifen-Spektren. Für bildliche Wiedergabe kann man einen Kompromiss zwischen den beiden Ebenen suchen (M). Oft sind die Ebenen auch noch horizontal gegeneinander gekippt, das ist vom optischen Design des Gerätes abhängig. Durch nicht-sphärisch gekrümmte Spiegel lässt sich der Effekt verringern.

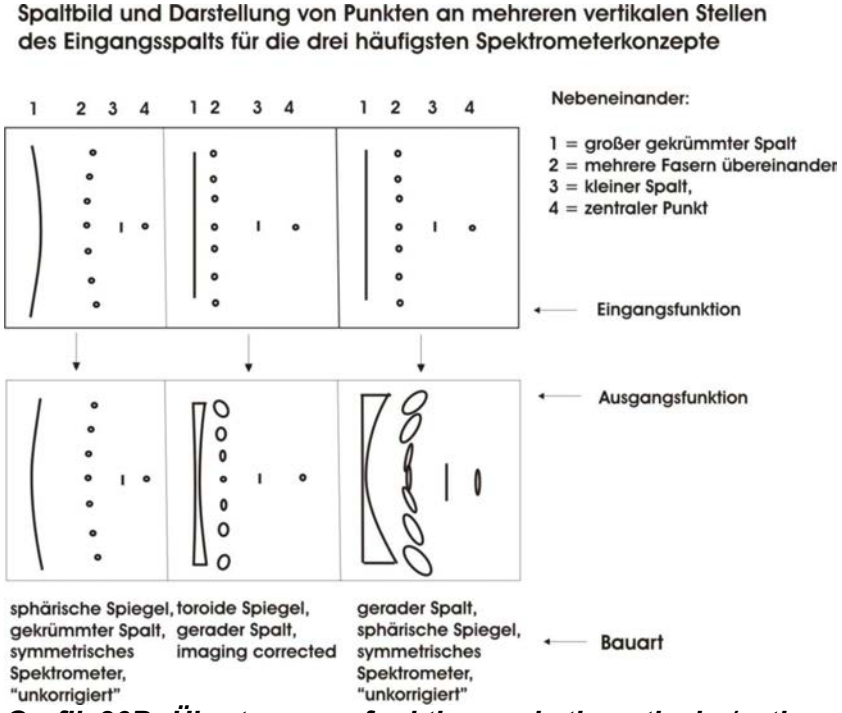
2) Das bestrahlen eines Spiegels oder einer Linse außerhalb der Mittelachse hat zur Folge, dass bei sphärisch gekrümmten Spiegeln oder Linsen die reflektierten Strahlen sich nicht in einem Punkt treffen. Dieser Effekt wird Koma genannt. Koma wird auch bei der Drehung von Gitter oder Prisma verursacht. Auch hier ist Korrektur möglich, wobei man meist einen mittleren Winkel des Dispersers wählt.

Beide Effekte sind stark von der Apertur des Gerätes abhängig, sie steigen im Quadrat der Öffnungsänderung.

Beschreibung der Effekte

In einem Transmissions-System mit Linsen ist es einfach. Je weiter ein Strahl die Mitte der Optiken verlässt, desto weiter ist sein Weg durch das System. Das führt dazu, dass in der Ausgangsebene die Signale, die „durch die Mitte kamen“ in beiden Achsen scharf abgebildet werden, während Strahlen die entweder mehrfach größere Winkel erfuhren oder am Rande des Feldes liegen eine größere Streuung (Unschärfe) haben. Die Verengung des optischen Kanals führt deshalb zu schärferer Abbildung, normalerweise aber auch zu weniger Lichtfluss. In einem Reflexions-Spektrometer mit Spiegeln sind auf jeden Fall Winkel in einer

Ebene vorhanden. Das heißt, dass selbst in der Bildmitte Strahlen die horizontal orientiert sind, einen anderen Weg zurücklegen als solche, die vertikal orientiert sind. Ein klassisches Spektrometer hat deshalb zwei Fokus-Ebenen: die für die horizontale (tangentiale) Orientierung und die für die vertikale (sagittale) Orientierung. In einem Monochromator interessiert in erster Linie die Tangentiale, sie repräsentiert die Wellenlängen, während die Sagittale die Position im Spalt und damit die vertikale Position im Ausgangsfeld wiedergibt. Ist letztere unscharf und man bekommt dennoch alle Photonen bei guter spektraler Auflösung auf den Detektor, so ist da kein Problem. Also haben Spektrometer (bei tangentialer Optimierung) mit sphärischen Spiegeln eine Verzerrung in der Abbildungshöhe. Selbst wenn der Eingangsspalt nur punktförmig beleuchtet (oder abgeblendet) wird, kommt das Signal als vertikale „Linie“ im Ausgang an. Genau diese Verzerrung wird durch toroide Spiegel oder andere Maßnahmen korrigiert und so die Möglichkeit geschaffen, sowohl akzeptable Unschärfe in den Wellenlängen als auch in der vertikalen Position zu erhalten. Siehe auch 2.3.2 und 2.4.2-4.



Grafik 26B: Übertragungsfunktion und stigmatische/astigmatische Abbildung

Grafik 26 zeigt stigmatische/astigmatische Wiedergabe dreier Systeme. Oben ist jeweils die Eingangsbeleuchtung, darunter die Ausgangsfunktion dazu. Links die optimale stigmatische aber gekrümmte Wiedergabe eines Ebert-Fastie oder symmetrischen Czerny-Turner, jeweils mit gekrümmtem Spalt. In der Mitte ein toroid korrigierter Czerny-Turner für Imaging-Anwendungen und rechts ein Ebert-Fastie oder Czerny-Turner mit geraden Spalten und sphärischen Spiegeln. In jedem Block sind vier Betriebsarten: links die Wiedergabe Spalt auf Spalt mit voller Höhe, rechts daneben eine Zahl von Punkten, die über die Höhe verteilt sind, weiter rechts die Darstellung mit relativ kleiner Spalthöhe und ganz rechts ein minimaler Punkt im Zentrum des Eingangs.

2.11.4 Astigmatismus addiert sich zu den Abbildungsfehlern. Vergrößert man die beleuchtete Spalthöhe im Eingang, so haben die Strahlen, die in zunehmender Entfernung von der Spaltmitte in das Spektrometer eintreten, neben dem weiteren sagittalen Weg auch eine weiteren tangentialen Weg zum Ausgang. Beleuchtet man ein Spektrometer mit nur 1 Wellenlänge (Laser oder Atomlinie) und betrachtet das Bild der Linie im Ausgang, so sieht man, dass nach oben und unten Kissen- oder Tonnen-Verzerrungen vorhanden sind. In einem symmetrischen Spektrometer lassen sich die Wege anpassen, indem die Spalte mit dem Radius des Spaltabstandes zur Gerätemitte gekrümmt sind, siehe 2.3.2. Dann haben alle Signale einer Wellenlänge den gleichen Weg und kommen örtlich gut aufgelöst durch den Ausgang. Der Astigmatismus ist der Grund, warum Spektrometer mit geraden Spalten

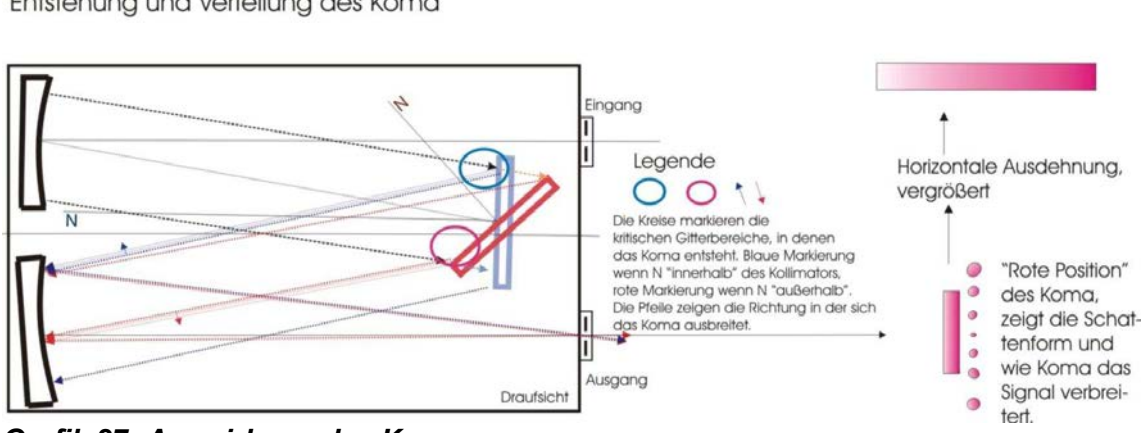
bei der Angabe der Wellenlängen-Auflösung nicht mit voller Spalthöhe definiert sind. Die für Spezifikation geltende Spalthöhe sollte immer angegeben sein. Bei Geräten mit gekrümmten Spalten kann meist mit voller Spalthöhe spezifiziert werden und die Spalte können insgesamt höher werden. Auch dieser Effekt wird durch die toroiden Spiegel (teilweise) kompensiert. Bei Gebrauch eines Flächendetektors und gekrümmtem Eingangsspalt erscheinen die Informationen gleicher Wellenlänge nun zwar punktuell scharf aber sichelförmig übereinander und nicht auf einer vertikalen Achse. Das macht es sehr schwer, sie auf CCD-Detektoren zusammenzufassen oder auch bei mehrstreifigem Auslesen in den Segmenten wellenlängenmäßig zuzuordnen.

2.11.5 Toroide Abbildungssysteme kompensieren die beiden o.g. Effekte auf Kosten der rein monochromatischen Auflösung, sie bilden einen Kompromiss, der sowohl tangential als auch sagittal nicht die beste, aber eine über ein definiertes Bildfeld akzeptable Abbildung herstellt, siehe 2.4.4. und das mittlere Bild der Grafik 26.

Je größer der Durchmesser der Optiken im Verhältnis zur Fokuslänge des Gerätes desto weniger gut funktioniert die Korrektur in den Randbereichen des Bildfeldes.

2.11.6 Aberrationen und Koma am Dispersionselement.

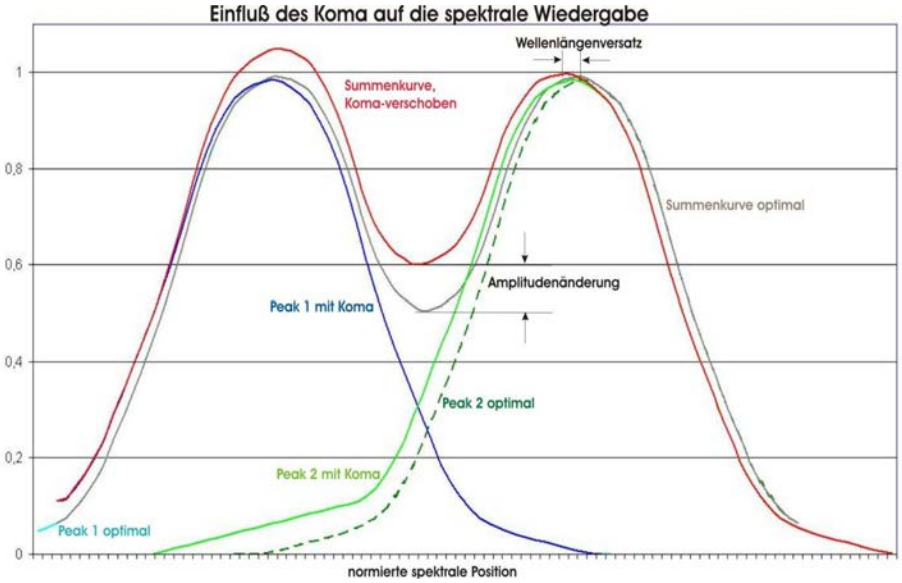
Alle Abweichungen von der idealen Abbildung werden mit dem Sammelbegriff „Aberrationen“ bezeichnet. Negative Einflüsse haben: Asymmetrisch sich bewegende Spalte und die Qualität und Schärfe der Spaltschneiden, die Genauigkeit und Oberflächenqualität von Gitter und Spiegeln und wieder alle Winkel, jede Winkelzunahme führt zu Aberrationen. Ein Teil davon wurde gerade diskutiert. Eine weitere Abberation ist das Koma. Alle Aberrationen lassen sich durch Modellsoftware, sogenanntes Ray-Tracing bei der Konstruktion vorher abschätzen und treffen meist die Realität sehr gut.



Grafik 27: Auswirkung des Koma

Koma ist ein Unschärfeeffekt, der aus dem Zusammenspiel der Spiegel mit dem Gitter kommt. Je größer die Optiken, desto mehr Strahlen haben unterschiedliche Wege und gehen nicht durch die Mitte des optischen Kanals, sie verschmieren deshalb im Ausgang. Die Spiegel können so geformt werden, dass für eine bestimmte Gitterstellung und bei punktueller Eingangsbeleuchtung der mittlere Weg aller tangentialer Strahlen gleich weit ist. Dann erscheint im Ausgang ein scharfes Wellenlängensignal. Wenn kein spezieller Gitterwinkel vorgesehen ist, tritt diese Funktion ein, wenn $\alpha = \varepsilon_1$, wenn also der Kollimator voll auf das Gitter projiziert wird. Dreht sich das Gitter, laufen die peripheren Strahlen aus dem Fokus und landen einseitig neben dem eigentlichen Ziel im Ausgang, die Abbildung sieht dann aus wie der Schweif eines Kometen, daher der Name Koma. Das Koma nimmt zu, wenn das Gitter weiter gedreht wird. Der Schweif des Koma zeigt in die andere Richtung, wenn sich die Gitternormale auf die andere Seite der Reflexionsachse des Spiegels bewegt. Es kann a-priori nicht fixiert werden, in welche Richtung der Schweif zeigt, denn das hängt an den Winkelverhältnissen im gegebenen System. Der Effekt ist aber bei baugleichen Geräten gleich und er ist reproduzierbar. Es gibt leider keine andere Hilfe gegen den Effekt, als das Abblenden des Strahlengangs. Dabei ist oft eine asymmetrische Spiegelmaskierung, also eine Blende die von einer Seite kommt, besser als runde zentrische Blenden. Wenn nur ein geringer Wellenlängenbereich abzutasten ist, also nur eine geringe Variation im Gitterwinkel genügt, hilft oft eine relativ kleine Blende, die vielleicht 1/5 der Spiegelfläche

abschattet. Das führt meist schon zu zufrieden stellenden Ergebnissen und kostet vielleicht 10% des Lichtflusses.



Grafik 28: Beispiel der Verfälschung der spektralen Position und der Amplitude durch Koma

Grafik 28 zeigt zwei benachbarte Peaks, die beide Koma zum blauen hin haben. Es werden in diesem Fall nicht nur die Auflösung und Position der Maxima verfälscht sondern auch die Amplituden, wie der Vergleich der (richtigen) grauen Ergebniskurve mit der (Koma-verfälschten) roten demonstriert.Im Beispiel hat Peak 1 nur wenig, Peak 2 relativ viel Komafehler.

Fazit: auch hier finden wir wieder die Konkurrenz von Fokuslänge und Apertur. Wenn man nicht wirklich das letzte Photon braucht, sollte man es nicht jagen. Andererseits kann man Geräte mit großer Apertur jederzeit abblenden, solche mit kleiner Apertur aber nicht „aufbohren“.

2.12.1 Falschlicht, Streulicht und Kontrast

Die beiden unerwünschten Effekte Falschlicht und Streulicht haben grundsätzlich unterschiedliche Ursachen und dürfen deshalb getrennt betrachtet werden.

2.12.2 Falschlicht ist Licht im Spektrometerausgang, das man verhindern kann. Dazu gehören

- die unerwünschten Ordnungen, die aus der Beugung am Gitter entstehen, sie lassen sich ausfiltern;
- Gittergeister, sie entstehen durch inhomogene Linienabstände auf der Gitterfläche und lassen sich durch bessere Gitter oder eventuell Maskierung unterdrücken;
- Umgebungslicht aus dem Experiment oder dessen Umgebung, z.B. Laborlampen. Licht das unter erlaubten Winkeln in das Spektrometer gelangt und „mitgemessen“ wird, es lässt sich abblenden.

Die Abhilfe gegen Falschlicht ergibt sich aus der Ursache.

2.12.3 Streulicht entsteht im Spektrometer. Es kann nicht verhindert aber minimiert werden. Dazu zählen

- interne Reflexionen, wie Strahlen, die aktuell nicht im Strahlengang laufen, aber von den Wänden teilreflektiert werden, immerhin hat das beste Schwarz noch ca. 6% Reflexion;
- Strahlen, die den optimalen Weg verlassen haben und Ecken und Kanten der optischen Bauteile treffen, z.B. bei Überbeleuchtung des Gitters;
- multipel dispergierte Strahlen, die durch mehrfache Reflexion im erwünschten Strahlengang bleiben aber eine nicht eingestellte Wellenlänge aufweisen und gewünschte Signale überlagern (nicht zu verwechseln mit Licht höherer Ordnungen);
- Licht das von imperfekten Oberflächen der Spiegel und des Gitters gestreut wird und den Ausgang erreicht;
- unerwünscht gebeugtes Licht, es entsteht z. B. an Spalten geringer Qualität oder anderen Kanten, dazu gehören auch Phänomene die auf extreme aber erlaubte Winkel zurück zu

führen sind wie Koma.

Was kann man gegen Streulicht tun?

Je besser die Oberflächenqualität der Komponenten, desto geringer die Streuung. Die Ränder und Kanten der Bauteile sollten nicht blank, nicht eckig, nicht glatt sein, damit dort auftreffendes (Streu)Licht nicht gerichtet weiter geleitet wird. Das Gerät so groß wie möglich machen, denn mit zunehmendem Volumen laufen sich Strahlen exponentiell schneller tot. Strahlblenden einbauen, z. B. eine Rechteckblende, die hinter dem Eingangsspalt die maximale Fläche des Kollimators definiert oder Blenden (Baffles) zwischen den Spiegeln, die die erlaubten Wege etwas kanalisieren, wie es bereits beim „Koma" vorgeschlagen ist. Wenn möglich ist es ratsam, das in das Spektrometer eintretende Licht auf den Wellenlängenbereich zu begrenzen der zur Messung benötigt wird.

UV-Licht erzeugt Streusignale, die das Messlicht überlagern können. IR-Licht ist Wärme. Beide stören, auch wenn sie nicht zur Messung beitragen und nicht zum Ausgang gelangen. Der Innenraum eines Spektrometers sollte möglichst leer mit rauen Wänden sein, damit vagabundierendem Licht wenige Reflexionsmöglichkeiten geboten werden. Findet man im Spektrometerraum dauerhaft aktive elektronische Teile, die Wärme oder sogar Licht erzeugen, so sollte man sich seinen Teil denken und in die Kaufentscheidung einbeziehen. Aktive Teile erzeugen Wärme und damit Drift. Moderne Geräte beinhalten Schrittmotoren, deren Steuerung und eventuell weitere Elektroniken. Diese sollten unbedingt in einem eigenen Gehäuseteil sitzen und isoliert sein.

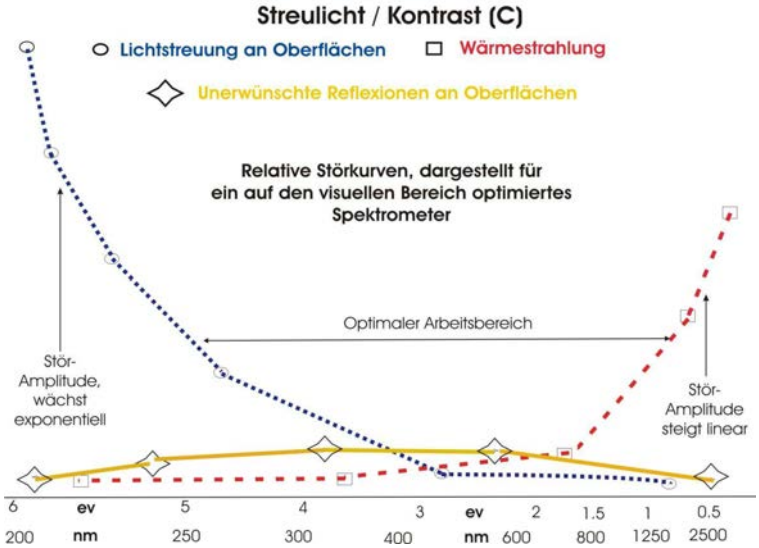
2.12.4 Das Kontrastverhältnis C zwischen Nutz- und Schadsignal

ist sehr stark abhängig von der Anwendung. Misst man nur wenige Wellenlängen (z.B. LED oder Diodenlaser) darf man einen guten Kontrast erwarten, denn es wird wenige vagabundierende Wellenlängen geben. „Füllt" man dagegen das Spektrometer mit breitbandigem Licht, wird der Kontrast abnehmen. Auch hier zwei Beispiele: wird ein He-Ne-Laser vermessen, der außer seiner 632,8 nm-Linie keine nennenswerten Signale liefert, und man hat ein 300 mm-Gerät mit f/5 und optimalem 1200 1/mm-Gitter, kann man 10 Bandbreiten neben der Linie ein Signal von max. 10^{-5} erwarten. Auf der Linie selbst wird das Streusignal, verursacht durch das Gerät selbst, vielleicht 10^{-6} sein, also ist der Kontrast dort bei dieser Messung 10^{6}. Messen kann man ihn nicht, denn er entsteht aus dem Nutzsignal. Beleuchtet man jedoch das gleiche Gerät mit „weißem" Licht (von einer Halogenlampe), kann man für einen sehr schmalen Wellen-längenbereich ein sehr steiles Filter vor den Eingang stellen. Nehmen wir ein Filter mit 10 nm Bandbreite und maximaler Blockung von 10^{7}, dann kann man das Streulicht auf der nominalen Filter-Wellenlänge messen und den Kontrast berechnen. Hatte man den Detektor an der Testwellenlänge ohne Filter auf 100% (Faktor 10) Signal eingestellt und misst mit Filter 10^{-4}, so ist das Kontrast-Verhältnis 10^{4}. Da breitbandiges Licht ein vielfaches an Streulicht erzeugt, verglichen mit einer singulären Quelle gleicher Leistung, ist das ein sinnvolles Ergebnis. Zum UV hin nehmen Streueffekte exponentiell zu. Macht man die gleichen Experimente im UV mit einem 257 nm-Laser und optimalem Gitter, wird man wohl nur auf einen Kontrast von10^{4} kommen, während das breitbandige Licht (von einer Xenon- oder Deuteriumlampe) zu einem Streulichtpegel um 10^{-2} (1%, Kontrast =100) führen wird. Verdoppelt man die Fokuslänge unter Beibehaltung der optischen Komponenten (das ergibt f/10), so steigt der Kontrast für alle Fälle typischerweise um den Faktor 4 bis 10 an. Streulicht verteilt sich räumlich und „verläuft sich" in einem größeren Gerät schneller. Außerdem werden die erlaubten Winkel kleiner. Vergleicht man Spektrometer gleicher Apertur aber unterschiedlicher Fokuslängen, hat das längere Gerät einen deutlich größeren Kontrast!

Ein Monochromator verglichen mit einem baugleicher Spektrographen und 25 mm breitem Bildfeld hat einen um Faktor 10...100 besseren Kontrast. Grund ist der Ausgangsspalt, der ein großes Hindernis für Strahlen ist, die nicht unter erwünschten Winkeln laufen. Die Ausgangsöffnung eines Spektrographen dagegen ermöglicht das Austreten vieler Strahlen unter mannigfachem Winkel, was vagabundierende Strahlen unerwünschter Weise ins Ziel bringt.

Fazit: wieder tritt die Konkurrenz Fokuslänge gegen Apertur auf. Während der Lichtfluss theoretisch mit zunehmender Fokuslänge quadratisch abnimmt, steigt der Kontrast schneller als quadratisch. Wir haben aber bereits gesehen, dass experimentell der Lichtfluss, die

Lumineszenz, viel günstiger verläuft als theoretisch. Also ist hier die Fokuslänge der eindeutige Gewinner. Dazu kommt noch, dass man in größeren Geräten leichter Strahlstopps, Blenden und Streulichtfallen (sog. Baffles) anbringen kann.
Die Skizze zeigt die wesentlichen Einflüsse grafisch. Dabei ist die linke (Streulicht-)Seite logarithmisch, die rechte (Wärme und Reflexionen) linear dargestellt.



Grafik 29: typischer Verlauf von Störungen

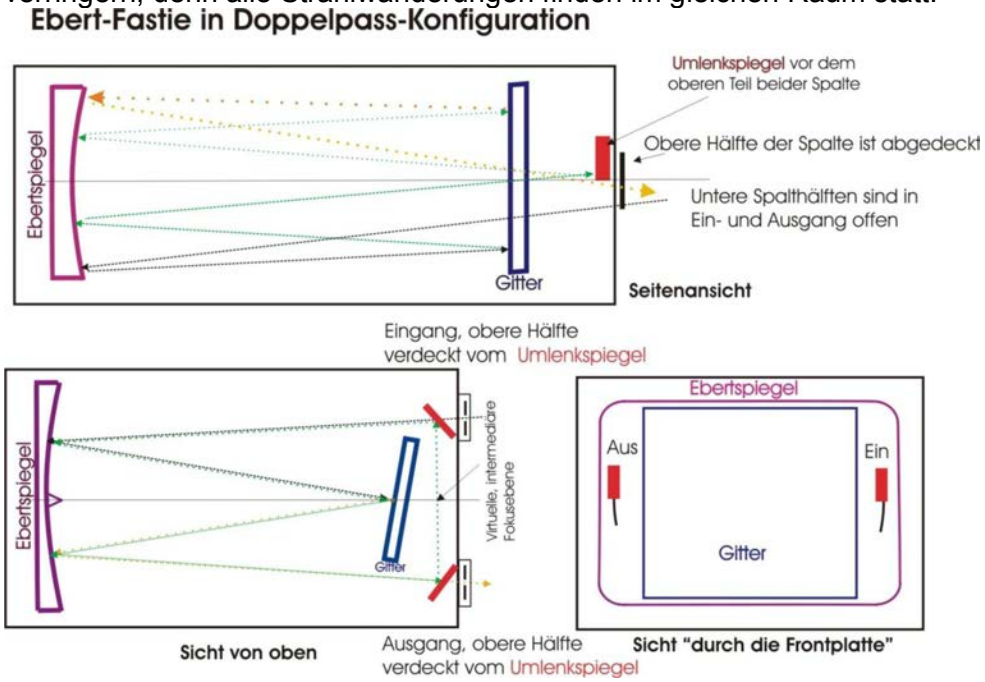
2.13.1 Doppelpass-, Doppel- und Dreifach-Spektrometer

Die Anforderung hoher Auflösung lässt sich, wenn die Gittermöglichkeiten ausgereizt sind, nur noch mit zunehmender Fokuslänge beantworten. Das führt im Fall der Atom-Spektroskopie, wenn Sub-Picometer Auflösung gefordert wird, zu Fokuslängen von 2 und mehr Metern. Es kann, wenn neben der Monochromatorfunktion auch Spektrographen-Betrieb gewünscht wird, dazu führen, dass zwar für ein Experiment die Auflösung stimmt, für ein anderes aber die Dispersion in Verbindung mit dem Flächendetektor ein zu kleines Intervall ergibt. Es gibt jedoch Möglichkeiten für diese Aufgabenstellung. Man kann die Ebene des Detektors aus dem Gerät hinaus verlegen und in die Fokus-ebene eine Transferoptik stellen, die man z.B. zwischen 1:1 und 1:5 Bildfeldgröße variieren kann. Dann wird das Intervall größer, aber durch die zwangsläufigen Aberrationen nimmt die Auflösung um mehr als Faktor 5 ab. Selbst bei 1:1 hat man schon Auflösungs-Verluste und das Streulicht steigt, während die Transmission sinkt. Wie wir bei den Themen Dispersion und Auflösung sahen, liefern Flächendetektoren (mit Ausnahme von Filmen) eine schlechtere Auflösung als ein Spaltausgang. Die Transferoptik kann auch z.B. 3:1 vergrößern, um mit beiden Detektionsarten etwa gleiche Auflösung zu haben.
Weitere Möglichkeiten zur linear steigenden Fokuslänge kann man durch Modifikation des Strahlengangs erreichen. Es werden Spektrometer gebaut, die den Strahl mehrfach falten, um die äußere Geometrie möglichst klein zu halten. Dies ist naturgemäß mit Reflexionsverlusten und erhöhtem Streulicht verbunden, spart aber erheblich Bodenfläche.

2.13.2 Doppelpass-Spektrometer

Eine weitere Methode ist, den Strahl zweimal durch das Spektrometer laufen zu lassen, indem eine Doppelpass-Option verwendet wird. Hier wird der dispergierte Strahl nicht durch den Ausgang gesandt sondern wieder zum Eingang geleitet. Grafik 30 zeigt einen Doppelpass-Aufbau. Er verlangt mehrere Voraussetzungen. Die Höhe von Ein- und Ausgang muss genügen um zwei Strahlen völlig getrennt zu transportieren, das wiederum erfordert stigmatische Abbildung, entweder durch gekrümmte Spalte oder interne Abbildungskorrektur. In der Praxis sollten die Spalte ohne Auflösungsverlust bis zu mindestens 20 mm Höhe nutzbar sein. Dann wird eine Hälfte, sagen wir die obere, abgeblendet und die untere beleuchtet. Der Strahl wandert nun leicht schräg nach oben, damit er die Mitte des Gitters trifft. Nach der Dispersion verlaufen die aufgefächerten Strahlen weiter leicht nach oben. Sie würden den Ausgang um die gleiche Differenz oberhalb der Mitte verlassen, mit der der Eingangsspalt unterhalb der Mitte beleuchtet wurde. Vor der oberen Ausgangsspalthälfte

sitzt aber ein Umlenkspiegel, der das Licht zwischen Frontwand und Gitter hindurch zum Eingangsspalt lenkt. Dort sitzt ein zweiter Umlenkspiegel, der das bereits dispergierte Licht nochmals, jetzt aber mit Tendenz nach unten, durch das Gerät sendet. Es trifft das Gitter wieder in der Mitte und kommt doppelt dispergiert am Ausgang genau auf der Höhe heraus, auf der die ursprüngliche Beleuchtung durch den Eingang trat. Es ergeben sich zwei weitere Forderungen. Der Weg zwischen den Umlenkspiegeln muss in der Mitte entweder die physikalische oder die virtuelle Position eines zusätzlichen Spalts haben und dessen Abstand zum Fokusspiegel muss genau soweit sein wie der des Ausgangsspaltes zum Fokusspiegel. Für seinen Abstand zum Kollimierspiegel und den Eingangsspalt gilt das gleiche. Also muss das Gerät stigmatisch und symmetrisch sein und für „die Strahl-Umleitung hinter dem Gitter“ noch einige bautechnische Voraussetzungen haben. Ob an der mittleren Fokusposition zwischen Aus- und Eingang ein variabler Spalt oder eine feste Blende sitzt, ist von der Betriebsart abhängig. Wird es als Spektrograph betrieben, so muss die Blende die halbe Breite und volle Höhe des detektierten Feldes haben. Wenn die Doppelpassoption einmal eingebaut war, lässt sich das Gerät danach mit wenigen Handgriffen und reproduzierbar umrüsten. Allerdings müssen Strahlführung und Detektorposition jeweils mit verändert werden. Die Doppelpassfunktion ist eine wirksame Hilfe, um die Dispersion und Auflösung zu verdoppeln, der Lichtfluss leidet jedoch möglicherweise, denn die angebotene Ein- und Austrittsfläche wird vertikal mindestens halbiert. Da das Gerät zweimal durchlaufen wird, halbiert sich auch die Transmission und Polarisationsänderungen verdoppeln sich. Das Streulicht wird sich nicht wesentlich verringern, denn alle Strahlwanderungen finden im gleichen Raum statt.



Grafik 30: Strahlengang eines Doppelpass-Spektrometers

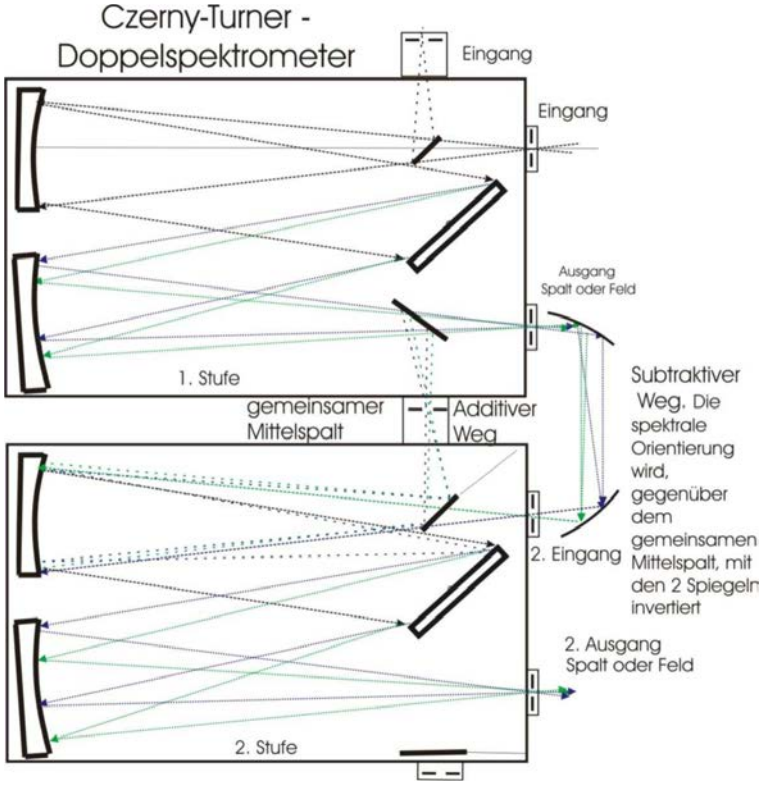
Die Dispersion von Doppelpass-Spektrometern als reziproke lineare Dispersion ändert sich durch das zweimalige Durchlaufen zu

Gleichung F21DP: RLD = λ /(2(2f * tan ϕ)), also auf den halben numerischen Wert.

2.13.3 Doppelspektrometer

Der beste Weg, den Kontrast zu erhöhen ist, zwei oder sogar drei spektrometrische Stufen in Serie zu betreiben. Dazu werden zwei Stufen so gekoppelt, dass der Ausgangsspalt der ersten Stufe zugleich der Eingangsspalt der zweiten ist. Die zweite Stufe bekommt folglich nur noch die spektralen Komponenten angeboten, die die erste Stufe verlassen und teilt diese nochmals auf. Deshalb erfolgt eine exponentielle Kontrast-, sowie etwa lineare Dispersions- und Auflösungszunahme. Der Kontrastgewinn ist mit einem einstufigen Gerät kaum zu erreichen und stellt mehr dar als die Summe der Exponenten des Kontrastes der Einzelgeräte. Ein Beispiel: Man braucht eine bestimmte Wellenlänge und Bandbreite mit

Kontrast 10^4. Aus einem einstufigen Gerät kommt aber nur das Signal der gewünschten Wellenlänge und Bandbreite, das durch Streulicht so gestört wird, dass der Kontrast nur 10^2 ist (1% Streulicht). Hat man ein sonst baugleiches Doppelspektrometer zur Verfügung, darf man ein Kontrastverhältnis von 10^6 erwarten. Umgekehrt lohnt es sich, bis zu Brennweiten von ca. 0,75 m nicht, ein Doppelspektrometer zum erzielen von Dispersion aufzubauen. Bei der Auflösung darf man nicht unbedingt eine Verdopplung. Um optimale Auflösung zu erzielen, ist es nötig, zwei Geräte, zwei Gitter und drei Spalte perfekt zu synchronisieren und das schafft man nur mit großem Aufwand und bei konstanter Temperatur.
Doppelspektrometer haben ihre Hauptanwendungen in der Radiometrie, der Erzeugung wellenlängenvariablen und spektral reinen Lichts, der Raman- und Fluoreszenz-Spektroskopie. Zwei invers arbeitende, subtraktive Dispersion darstellende Spektrometer in Reihe geschaltet ermöglichen zwei prinzipielle Anwendungen:
2.13.4 Subtraktive Spektrometer können eine definierte Bandbreite flächig und spektral homogen produzieren. Das erlaubt zwei attraktive Anwendungen:
a) homogene Beleuchtung einer Fläche und
b) eine dritte Stufe kann das vorselektierte und von Störungen reduzierte Wellenlängenintervall in einem Punkt oder Spalt übernehmen und auf einen großen Flächendetektor bei sehr guter Auflösung abbilden. Prinzipiell müssen Doppel- und Tripelspektrometer nicht die gleiche Fokuslänge und das gleiche Gitter haben. Allerdings ist beim Betrieb unsymmetrischer Aufbauten auf die Ein- und Ausgangswinkel sowie die Bandbreiten zwischen den Stufen zu achten, damit nicht mehr Licht verloren geht als nötig. Die spezifischen Anforderungen sind immer an die Anwendung gebunden, weshalb alle weiteren Informationen zu Mehrstufengeräten im folgenden Kapitel 3 „Konfigurationen“ zu finden sind.



Grafik 31: Typisches Doppelspektrometer mit der Option additiv oder subtraktiv zu dispergieren

Die Dispersion von Doppel-Spektrometern als reziproke lineare Dispersion ändert sich durch den Tandemaufbau
Additiv: Gleichung F21DA: RLD = λ /((2f * tan ϕ) + (2f * tan ϕ)), bzw

Subtraktiv: Gleichung F21DS: RLD = λ /((2f * tan ϕ) - (2f * tan ϕ)),

in der Praxis führt das bei additiven, symmetrischen Aufbauten zum halben Zahlenwert und bei perfekten subtraktiven Systemen zu einer Null im Nenner. Dies ist hier als "keine Dispersion" zu interpretieren. Rechnet man mit F18 kommt auch das "richtige" numerische Ergebnis, die "Null-Dispersion" zustande.

2.13.4 Tabelle zum Vergleich unterschiedlicher Fokuslängen, Doppelpass und Doppelspektrometer,

typische Werte mit einem Gitter 1200 ^{1}/mm, 110 mm x 110 mm beleuchtete Fläche, Halogenlichtquelle, 0,1 nm Bandbreite bei 500 nm, Monochromatorbetrieb, Auflösung mit minimaler Spaltbreite.

Parameter	1-m-einstufig	2-m-einstufig	1-m-Doppelpass	1-m-zweistufig	Skalar
Dispersion, RLD	0,788	0,396	0,384	0,384	nm/mm
Auflösung, R_r	50.000	110.000	95.000	85.000	Ratio
Spaltbreite	1,27	2,525	2,54	2,54	mm
Spalthöhe	20	20	8	20	mm
Lichtfluss, L	49	48,4	15,7	98	arbiträr
Kontrast, C	10^5	10^6	$3 * 10^5$	10^{12}	Ratio

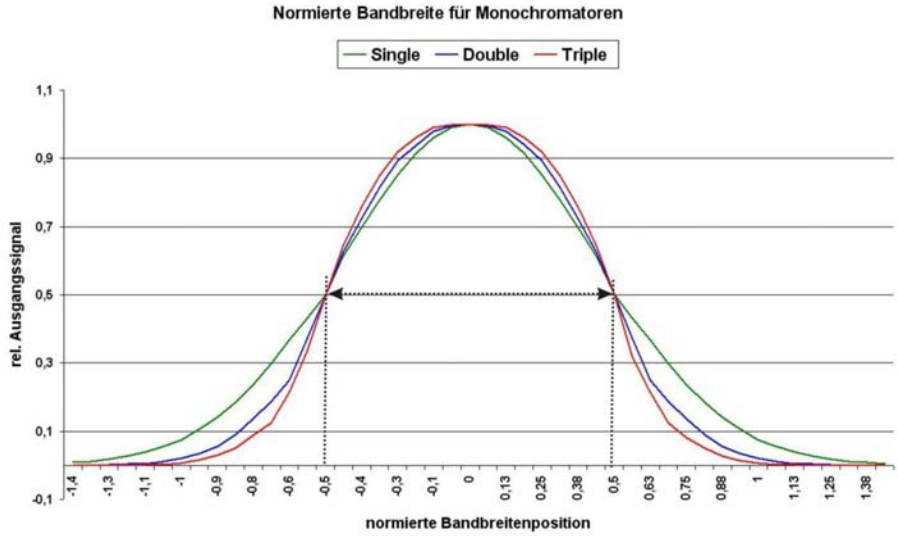
Fazit: Mit Ausnahme der realen Auflösung schneidet der Doppelmonochromator am besten ab. Grund ist die große Spaltbreite für die gewünschte Bandbreite bei besonders gutem Kontrast. Die Spaltfläche geht in die Lumineszenz L quadratisch ein und hat damit Priorität über die die halbierte Transmission. Den Vergleich könnte man mit beliebigen anderen Fokuslängen wiederholen und tendenziell immer wieder das gleiche Ergebnis bekommen.

2.14.1 Effizienzverläufe in Spektrometern und deren Messung

Die wellenlängenabhängige Effizienz T wird am stärksten vom Gitter beeinflusst. Als Faustregel gilt, dass bei der Wellenlänge der maximalen Effizienz (Blazebedingung = λ_1) und Standardvergütung Gitter bis zu etwa 85% Dispersionseffizienz leisten. Dazu kommen die Reflexionsverluste von 3..5 Oberflächen, sie liegen zwischen 5..15% für den UV-Vis-NIR-Bereich, je nach Vergütung. So wird ein gesamtes T von etwa 0,4…0,7 erreicht. Es ist nicht falsch, wenn man im Gittermaximum 0,5 annimmt. Das Gitter fällt dann zum UV hin ab und erreicht bei
$\lambda = 0{,}7 * \lambda_1$ etwa 50% seiner Effizienz. Der gleiche Fall tritt bei etwa $\lambda = 2 * \lambda_1$ ein. Dann ist T jeweils etwa 0,25. Das überstrichene Intervall betrachtet man als optimalen Arbeitsbereich. Eventuelle Polarisationsänderungen und Anomalien sind nicht berücksichtigt. Die jeweiligen Transmissionsverluste finden wir in Doppelpass- oder Doppel-Spektrometern zweimal, also wird deren Arbeitsbereich verkürzt. Die Messung der Transmission kann ein schwieriges Geschäft sein. Hat man einen Laser in der Nähe der kritischen Wellenlänge zur Verfügung, wird es relativ einfach. Zuerst demontiert man alle Teile, die mit der Messung nichts zu tun haben und Schaden leiden können. Dann wird der Laser (ohne Strahlaufweitung) durch den voll geöffneten Eingang geschickt. Direkt hinter dem Eingang misst man die Amplitude. Dann stellt man das Gitter auf die Laserwellenlänge und misst noch einmal bevor der Strahl den Ausgang verlässt. Das Verhältnis ist die Transmission. Schwieriger wird es, wenn man spektrale Verläufe aufnehmen will, weil das selten mit Lasern zu machen ist. Man braucht dann ein zweites Spektrometer, das auch nicht schlechter sein soll als das zu testende und eine adäquate Lichtquelle. Diese variable Quelle wird vor das zu testende Gerät gestellt und die Spalte max. halb so weit eingestellt wie die des zu testenden, damit das von Gerät 1 ausgehende Licht komplett in Gerät 2 eintritt. Dazu gehört auch die geeignete Abbildung. Die

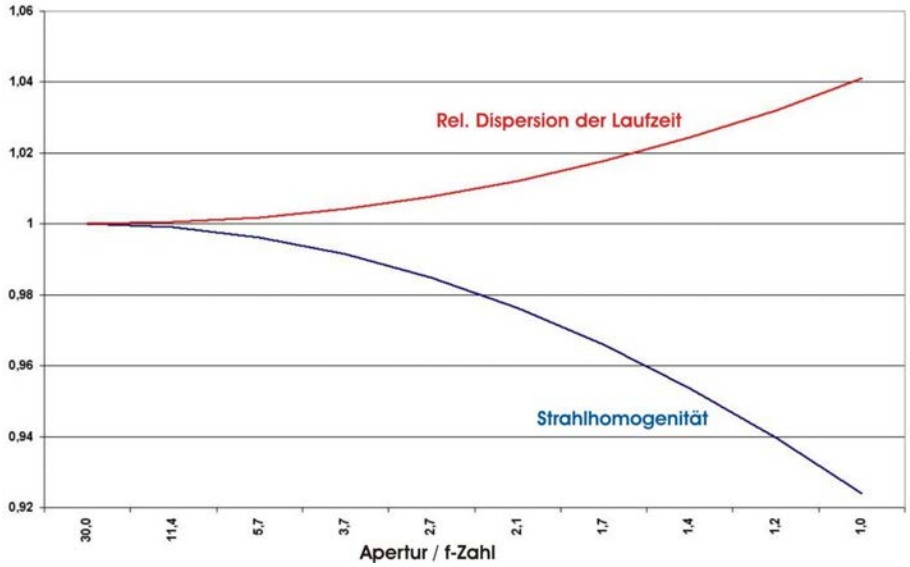
Ausleuchtung von Spiegeln und Gitter des zu testenden Geräts soll höchstens die halbe Fläche in der Mitte betreffen, damit kein Licht verloren geht. Der Rest ist dann analog der Lasermessung für die gewünschten Wellenlängen. Das Gerät 1 legt ein Signal vor, das von Gerät 2 zwar nochmals dispergiert wird aber komplett zum Detektor kommt. Dieser muss groß genug sein, alles dispergierte Licht zu erfassen.

2.14.2 Energietransmission und Bandbreite von ein-, zwei- und dreistufigen Spektrometern



Grafik 31A mit der Zahl der Stufen verbreitert sich das obere Ende der Energietransmission über die Spaltbreite und die Flanken werden steiler. Dass sich dabei auch die Bandbreite reduziert (die Auflösung verbessert), liegt bei additiven Aufbauten in der Natur der Sache. Legt man die Verteilungskurven von Einfach-, Doppel- und Dreifach-Monochromator normiert übereinander, wird die Funktion deutlich. Neben der Streulichtreduktion, die ein mehrstufiges Gerät leistet, wird auch die Filterfunktion steiler.

2.14.3 Laufzeiteffekte



Grafik 31B - Laufzeiteffekte und Strahlhomogenität als Funktion der Apertur

Die Laufzeit und deren Dispersion durch einen optischen Aufbau macht sich bei Studien mit Signalen im Pico- und Nanosekunden-Bereich bemerkbar. Üblicherweise wird nur die Laufzeit für die zentralen Wege auf der x- und y-Achse berechnet. Die Photonen wandern mit rund 30 cm pro Nanosekunde. Wenn man einen Aufbau mit Lichtquelle, 30-cm-

Spektrometer (etwa 110 cm Lichtweg), Probe und Detektion nutzt, kommt leicht ein Weg von 2 m zustande oder eine nominale Laufzeit von knapp 7 ns. Die optische Apertur verursacht eine wiederholte, kegelförmige Ausdehnung der Lichtwege, deren Strahlkomponenten unterschiedliche Laufzeiten haben. Das zeigt die Grafik, dazu noch Zahlen: Ein System habe die optische Apertur f/4 (ω = 0,005). Der Lichtkegel hat dann eine Ausdehnung von 1/8 (sin 0,125) der Fokuslänge, damit einen Kegelwinkel von 7,2° in beide Ausdehnungen von der zentralen Achse. Das entspricht einer zusätzlichen Weglänge, die zur zeitlichen Dispersion von 0,8 % führt. Die Verteilung ist einseitig. Die Apertur hat weiterhin Einfluss auf die Homogenität des Strahls (homogene Beleuchtung vorausgesetzt), zum Rand hin wird die Strahldichte geringer. Die Photonen, die die weiteren Wege zurücklegen, bilden eine Schwinge zu längeren Zeiten hin. Sollte das/die Gitter bei großen Winkeln betrieben werden, wie es auf dieser Seite mehrfach gezeigt ist, so haben die Photonen, die auf die nahe Gitterfläche treffen einen kürzeren Weg als die in der Mitte. Sie bewirken eine Schwinge zu kürzeren Zeiten hin. Da die Wegverkürzungen aber im Vergleich zu den durch die Apertur bewirkten Verlängerungen sehr gering sind, können sie in der Praxis vernachlässigt werden. Gleiches gilt für die durch Brechzahländerungen (z.B. in Linsen) beeinflussten Laufzeiten, die meist auch vernachlässigbar sind. Die Grafik zeigt, dass zunehmenden Öffnungswinkeln die Laufzeit-Dispersionen schnell ansteigen und zugleich die Homogenität sinkt. Bei Anwendungen ohne Zeitauflösung im ps-ns-Bereich macht sich die zeitliche Dispersion nicht bemerkbar. Bei Arbeiten mit Pulslasern oder bei Fluoreszenz-Lifetime können die Einflüsse merklich werden.

2.15.1 Stabilität und thermisches Verhalten

sind oft unterschätzte Einflussfaktoren. Instabilitäten kommen aus schludriger Konstruktion, Verarbeitung und schlechter Materialauswahl. Im einfachsten und häufigsten Fall treten Vibrationen oder Resonanzen auf. Sie können aus der Umgebung kommen und nicht effizient gedämpft werden oder aus dem Spektrometer selbst. Ein Schrittmotorsystem mit Gitterdirektantrieb und fester Kopplung erzeugt große Kräfte am Gitter selbst. Das wird nach einer Positionsänderung etwas nachschwingen, also muss eine kleine Pause für die Datenerfassung vorgesehen werden. Wurde eine weiche Kopplung gebaut, so zieht das Gitter nach und die Pause ist auch nötig. Hysterese (Backlash) ist in einem Antriebssystem praktisch unvermeidlich, deshalb sollte die endgültige Positionierung des Gitters immer in der gleichen Richtung erfolgen. Schlimm wird es, wenn sich ein Gerät im Laufe der Zeit verzieht oder verwindet, weil nicht die richtigen Werkstoffe, Materialstärken, Befestigungen und Verstrebungen eingebaut wurden, was in „preiswerten“ Geräten häufiger zu finden ist. Stabilitätsprobleme treten auch auf, wenn unterschiedliche Materialien verwendet werden, die unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten haben und bei thermischen Änderungen Verwindungen bringen. Thermische Drift ist prinzipiell unvermeidbar und hat bei hochauflösenden Geräten unerfreuliche Folgen.
Die thermische Ausdehnung finden wir mit **Gleichung F26:**
F26: dx = K * 2f * dT

Wobei **dx** die Positionsänderung des Fokus ist, also die Distanzänderung Spiegel – Spalt,
K ist der thermische Ausdehnungskoeffizient des verwendeten Materials,
f die Fokuslänge und
T die betrachtete Temperaturänderung.

Die Auswirkung auf den Fokus und damit die Auflösung und den Lichtfluss ergibt sich aus

Gleichung F27: dy = dx / n

Dabei sind:
dy die Fokusvergrößerung nach der thermischen Änderung
n die reale f-Zahl.

Die meisten Spektrometer sind aus Aluminium aufgebaut, dazu Stahl- und Glaskomponenten. Im Bereich der Astronomie wird auch Zerodur eingesetzt und die großen Geräte eines französischen Spektrometerherstellers beinhalten Super-Invar als längenbestimmende Elemente. Die typischen Ausdehnungskoeffizienten K im Bereich 15^0 – 30^0 Celsius sind

Aluminium: $K = 22 * 10^{-6}$ / Kelvin
Stahl: $K = 11 * 10^{-6}$ / K
Glas: $K = 9 * 10^{-6}$ / K
Zerodur: $K = 0{,}03 * 10^{-6}$ / K
Super-Invar: $K = 0{,}2 * 10^{-6}$ / K

Zwei Beispiele mit Standardgeräten: ein 0,3 m Spektrometer mit f/5 und ein 1-m-Gerät mit f/10, beide aus Aluminium, mit 20 mm dicken Optiken aus Glas. Die Temperaturänderung soll 5 K sein:
$dx_{0,3m} = 22 * 10^{-6} * 600$ mm * 5 K/ K = 66 µm.
Davon muss man nun die Ausdehnung der Spiegel abziehen, die ja gegenläufig ist:
$dx_{Spiegel} = 9 * 10^{-6} * 40$ mm * 5 K/ K = 1,8 µm, also ist dx 64,2 µm und
$dy_{0,3m}$ = 64,2 µm / 5 = 12,84 µm
Das heißt, das kleine Gerät defokussiert um ca. 13 µm. Wenn die Spaltbreite auf 20 µm eingestellt war und man gute Auflösung hatte, ist diese nach der Temperaturänderung auf 2/3 verschlechtert und das Gerät als Monochromator transportiert nur noch 40 % des Lichts durch die Spalte. An beiden Spalten geht jeweils 1/3 verloren.
$dx_{1m} = 22\ 10^{-6} * 2000$ mm * 5 K/ K = 220 µm abzüglich 1,8 µm ist 218,2,
dy_{1m} = 218,2 µm / 10 = 21,8 µm. Beim großen Gerät verändert sich der Abstand, die Fokuslänge, um 218 µm und die Defokussierung ist ca. 22 µm. Bei Spaltbreiten von 20 µm ist das eine Abnahme der Auflösung auf weniger als die Hälfte und der Lichtfluss sinkt auf 20%.
Weiterhin verändert die Längenänderung die aktuellen Winkel, was die Kalibrierung, Dispersion und bei Spektrographen die Abbildung auf dem Detektor beeinflusst.

Es lohnt also, die Parameter, besonders geplante Spaltbreiten und Auflösung, bezogen auf die Anwendung durchzurechnen und bei Bedarf das System zu thermostatisieren. In den Berechnungen nicht enthalten sind die thermischen Einflüsse auf das Gitter-Antriebssystem, denn sie können nicht vereinheitlicht werden. Der Innenraum eines Spektrometers sollte möglichst leer sein, damit es nicht selbst Drift erzeugt und damit eventuell eine Thermostatisierung verfälscht. Findet man im Spektrometerraum aktive elektronische Teile im Dauerbetrieb, die Wärme oder sogar Licht erzeugen, so sollte man dieses Manko in die Kaufentscheidung einbeziehen.

2.15.2 Vorschläge zur Verminderung der Einflüsse

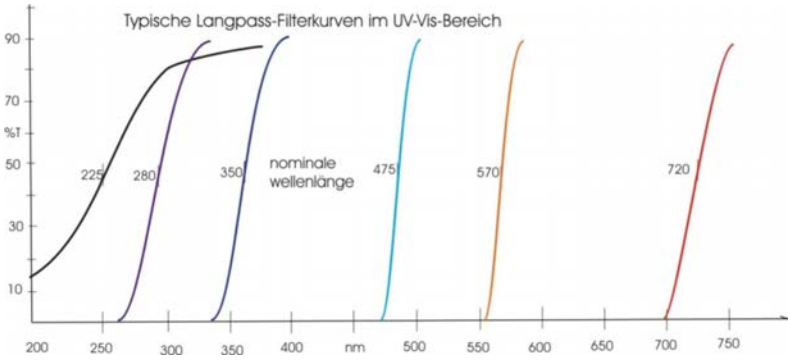
Falls in der Umgebung des Spektrometers mit Vibrationen zu rechnen ist, kann man es auf einen gedämpften Tisch montieren. Sinnvollerweise entfernt man dann die Gummifüße, die die meisten Geräte haben, die auch schon etwas Isolation bieten, und montiert es fest auf dem Tisch. Allerdings besteht dann die Möglichkeit, dass das Spektrometer selbst Vibrationen auf den Tisch überträgt. Es gibt auch einstellbare Füße mit eingebauter Dämpfung. Weiterhin kann man ein Spektrometer in einem Skelett mit Federn befestigt aufhängen oder sogar in einem kompletten Gehäuse. Letzteres hat den Vorteil, dass man dieses zusätzlich noch gut mit Schutzgas spülen und thermostatisieren kann. Die kleinen Öffnungen für Strahlführung, Lichtleiter oder Kabel sind dabei entweder nicht wesentlich oder können durch Abdichtungen und Fenster verschlossen werden.
Das Spektrometergehäuse selbst sollte unbedingt durchgehend aus dem gleichen Material sein, um Verwindungen zu vermeiden, die Materialstärke samt Verstrebungen muss auch die Belastung durch angeschlossene Komponenten (Lampen, Filterräder, Kameras, gekühlte Detektorgehäuse usw.) klaglos wegstecken.

2.16.1 Reduktion von unerwünschten spektralen Ordnungen und weitere Filterung

Die Wellenlänge im Ausgang eines Gitter-Spektrometers entsteht als Produkt von m und λ in der Gitterformel, folglich muss man auf Überlagerungen achten und diese beseitigen, falls sie möglich sind.

2.16.2 Langpassfilter

Wenn nur in der ersten Ordnung gearbeitet werden soll, genügt es die höheren Ordnungen mit Kantenfiltern (Langpassfilter) zu blocken. Dabei sollte man berücksichtigen, dass die von den Herstellern angegebenen Kantenwellenlängen die Mitte der Öffnungskurve des Filters für parallele Beleuchtung darstellt. Die Wellenlängendifferenz vom Beginn der Öffnung bis zur maximalen Transmission ist von der Filterqualität und dem Herstellungsprozess abhängig. Hat man keine Messkurve zur Hand, darf man als Daumenregel eine Variation von etwa 5% des Nennwertes annehmen. Ist die Filterwellenlänge z.B. mit 570 nm angegeben, so wird der Anstieg bei etwa 555 nm die 5-%-T-Marke überschreiten und sein Maximum bei etwa 585 nm erreichen. Je größer der Konuswinkel des Strahls durch das Filter wird, desto flacher verläuft die Kurve. Bei einer f/4-Beleuchtung (Konus etwa 15°) flacht die Variation der Kurve auf etwa 7% ab. Filter für den UV-Bereich haben flachere Anstiegskurven, die auch nicht immer so glatt verlaufen wie die oberhalb von 350 nm, wie die Grafik 32 zeigt. Da in der Praxis das Filter selten parallel beleuchtet wird, muss man ein rot-verschobenes Maximum annehmen, also wird man ein Filter mit 570 nm Kante, erst bei 600 nm einlegen. Aus dem gleichen Grund, und um die Flexibilität des Umschaltpunktes zu verbessern, würde im Beispiel das nächste Filter seine Nennwellenlänge nicht bei 1140 nm haben sondern bereits 1100 nm oder früher. Eine typische Filterselektion für ein Gerät dessen Lichtquelle und Detektoren von < 200 bis > 2800 nm reichen ist: 320, 530, 820, 1100, 1800 nm. Sinnvollerweise fügt man noch einen Strahlstopp ein, damit eine Dunkelmessung leicht vorzunehmen ist. Bei den Kantenfiltern darf man auch nicht vergessen, dass die oberhalb 1000 nm arbeitenden eine begrenzte Transmission zu höheren Wellenlängen hin haben und außerdem Seitenbänder weitab haben können.



Grafik 32: Typische Ordnungsfilter-Kurven (Langpassfilter) im UV-Vis-Bereich

2.16.3 Bandpassfilter und Prismen

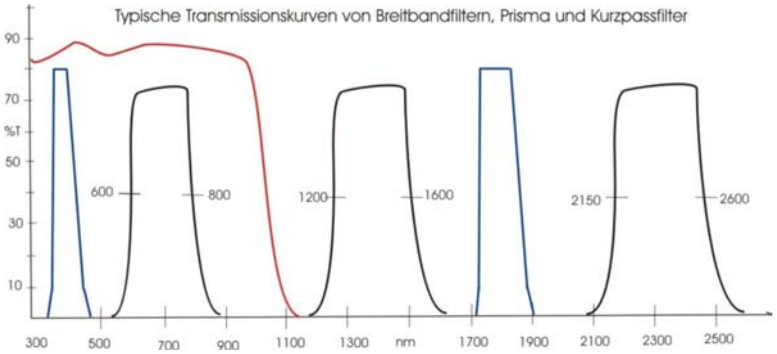
Soll das Spektrometer in mehreren Ordnungen arbeiten, etwa um eine bessere RLD zu erreichen oder um das Gitter nahe am Blazewinkel zu betreiben, wird die Sache kompliziert. Nun müssen die oberen und die unteren Ordnungen, falls sie Licht enthalten und der Detektor oder die Probe darauf anspricht, ausgefiltert werden. Dazu gibt es zwei Möglichkeiten: Bandfilter oder ein Prismen-Vorzerleger.

Bandfilter gibt es für alle Wellenlängenbereiche und mit großer Variation in der Bandbreite. Sie reicht von ca. 10nm bis zu etwa ¼ der zentralen Transmissions-Wellenlänge des Filters, letzteres zeigen die drei Beispiele in der Grafik 33. Je größer die Bandbreite, desto höher und flacher die Transmission, sie reicht von ca. 10 bis zu 90%. Bandfilter können für sehr viele Anwendungen optimiert geliefert werden.

Bei den Bandfiltern ist neben der Bandbreite ebenfalls das Anstiegs- und Abfall-Verhalten zu betrachten. Es wird nicht immer möglich sein, eine volle Oktave (eine freie spektrale Bandbreite, FSR) mit nur einem Filter zu messen, weil die Filter meist schmaler sind. Dazu kommt, dass der FSR entsprechend Formeln F2A und F2B mit steigender Ordnung immer schmaler wird. Dann kann die Filterung teurer werden als das Spektrometer.

Eine gute Alternative ist ein Prismen-Vormonochromator. Er lässt sich so konstruieren, dass die Apertur des Spektrometers nicht limitiert wird und die in das Spektrometer eintretende Strahlung immer breitbandiger ist als für saubere Messdaten erforderlich aber

schmalbandiger als eine Oktave. In Grafik 33 ist ein Beispiel bei 400 und 1800 nm eingezeichnet. Da sich bei einem Prisma mit der Wellenlänge nicht nur die Brechzahl verändert, sondern auch der Betriebswinkel, ist die Bandbreite im UV schmaler als im Roten. Das ist vorteilhaft für die meisten Anwendungen. Nicht zu vernachlässigen ist, dass Prismen die gesamte Dispersion verbessern, eine oft höhere Transmission als Filter haben und das Streulicht reduzieren. Das Prismenspektrometer ist in Kapitel 3 "Konfigurationen"´, Punkt 3.3 und 3.5 beschrieben.
Es ist immer eine gute Idee, Licht, das zur Messung nicht benötigt wird, erst gar nicht in das Spektrometer zu lassen, dann erzeugt es auch keine Störung, keine Reflexionen und keine Wärmeeffekte, siehe 2.12. Deshalb sind Filter oder andere Preselektoren auch besser vor als nach dem Spektrometer angebracht. Eine Alternative zum Prisma ist ein Gitter-Vorzerleger in 1. Ordnung, wenn die Ordnungsrechnung aufgeht und die Effizienzkurve des Vorzerlege-Gitters den gewünschten Messbereich, eventuell unterstützt durch Kantenfilter, schafft.



Grafik 33: Transmissionskurven von Bandfiltern, Prisma und Kurzpassfilter

2.16.4 Kurzpassfilter

Bei breitbandigen Lichtquellen wie Xenon- und Halogenlampen ist es nicht ungewöhnlich, dass ein wesentlich breiteres spektrales Band in das Spektrometer eintritt als für das Experiment nötig. Der Teil oberhalb etwa 1300 nm erzeugt Wärme im Gerät, deren Folgen bekannt sind. Es ist deshalb keine schlechte Idee, einen Block für lange Wellenlängen, ein Kurzpassfilter, einzusetzen um die nicht benötigten aber störenden Wellenlängenanteile draußen zu lassen. Die rote Kurve in Grafik 33 zeigt ein solches Kurzpassfilter. Man darf dabei aber nicht vergessen, dass diese Filter zum UV hin eine Grenze haben, bei der die Transmission wieder einknickt. Eine weiteres potentielles Wärmefilters ist Wasser. Ein transmittierender Zylinder mit destilliertem Wasser im Strahlengang montiert und umgepumpt, damit es nicht turbulent wird, ergibt ein effizientes Wärmefilter. Wasser hat oberhalb 1150 nm viele Absorptionsbanden. Leider kann es dabei den Strahlengang ändern und Schlieren bilden, auch die laminare Strömung beim umpumpen kann interferieren. Eine weitere mögliche Anwendung der Kurz-Passfilter ist deren Kombination mit Langpassfiltern, um so Bandfilter zu realisieren. Aber Achtung: es kann zu Interferenzen und Reflexionen zwischen den Filtern kommen und sie sollten mit parallelem Licht versorgt werden.

2.16.5 Echelle-Anwendungen

Ein typisches Beispiel für Systeme mit zwei Dispersionselementen sind Echelle-Spektrometer, die die aus den höheren Ordnungen entstehende hohe Auflösung nutzen und weite Bereiche bearbeiten können. Echelle-Monochromatoren und -Spektrographen unterscheiden sich konstruktiv ganz erheblich, weshalb die weitere Bearbeitung im weiter führenden Kapitel 3 "Konfigurationen" unter 3.5 stattfindet.

2.16.6 Die Dispersion von Prismen-Spektrometern

Von 1.4.6 übernehmen wir die minimale Winkeldispersion des Prisma aus **Gleichung F7**:

F7: $\mathbf{d_{min} = [2 / \{sin (n * sin A/2)\}] - A}$

Wobei **d** die Winkeldispersion zwischen dem Eingangsstrahl $\mathbf{i_1}$ und einer Ausgangswellenlänge ist. $\mathbf{d_{min}}$ ist die minimale Dispersion. Sie ist stark vom Eingangswinkel $\mathbf{i_1}$ (mit der Referenz N) abhängig. Deshalb arbeitet man in einem Spektrometer besser mit der Gleichung F9, die die Variation von $\mathbf{i_1}$ einbezieht:

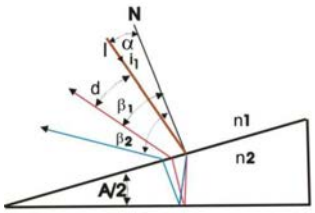
$$d = i_1 + \frac{1}{\sin\left[(\sin A) * \sqrt{(n^2 - \sin^2 i_1)} \quad - (\sin i_1 * \cos A) \right]} \quad - A$$

F9:

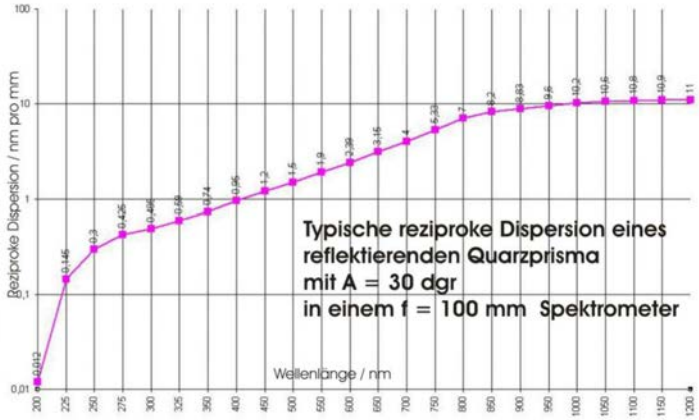
A ist der Prismenwinkel, in einem reflektierenden Prisma stellt sich A/2 ein. Das Prisma wird zweimal durchlaufen, desahlb der doppelte Wert von A/2 eingesetzt.
$\mathbf{i_1}$ ist der Eingangswinkel am Prisma, bezogen auf N der Frontfläche.
Um den Winkeldifferenz zwischen zwei Wellenlängen zu errechnen, muss F9 differenziert oder als Kette gerechnet werden.
F9A: $d\delta = d(\lambda_2) - d(\lambda_1)$
diese ist dann über die Fokuslänge weiter zur Ausgangsdipersion zu berechnen.

Alternativ kann man mit **Gleichung F10** die Spektrometer-Dispersion bestimmen, sobald die nötigen Werte bekannt sind:
F10: RD = 1 / [f * (sin $d\delta$ / $d\lambda$)] = $d\lambda$ / (f * sin $d\delta$)

Mit dem Ergebnis in nm/mm.
RD ist die mittlere Dispersion innerhalb des Berechnungsintervalls, die natürlich niemals linear ist.
f ist die Fokuslänge,
d der Winkel zwischen Eingangsstrahl und dispergierter Wellenlänge,
$d\delta$ der Differenzwinkel zweier dispergierter Strahlen und
$d\lambda$ deren Wellenlängendifferenz.



Reflexionsprisma und Winkel



Grafik 34 zeigt den typischen Verlauf eines reflektierenden 100-mm-Spektrometers mit 30-Grad-Reflexionsprisma aus Quarz.
Der Dispersionsverlauf ist unstet, was auf der Änderungen der Brechzahl über der Wellenlänge basiert. Im tiefen UV ist der Gradient sehr steil, flacht sich dann aber im UV-Vis-Bereich etwas ab. Im NIR und IR bleiben Brechzahl und damit Dispersion fast konstant. Das ist einer der beiden Gründe, warum Quarz oberhalb etwa 1200 nm nicht mehr sinnvoll ist, der andere Grund sind die Absorptionsbanden oberhalb 1180 nm.

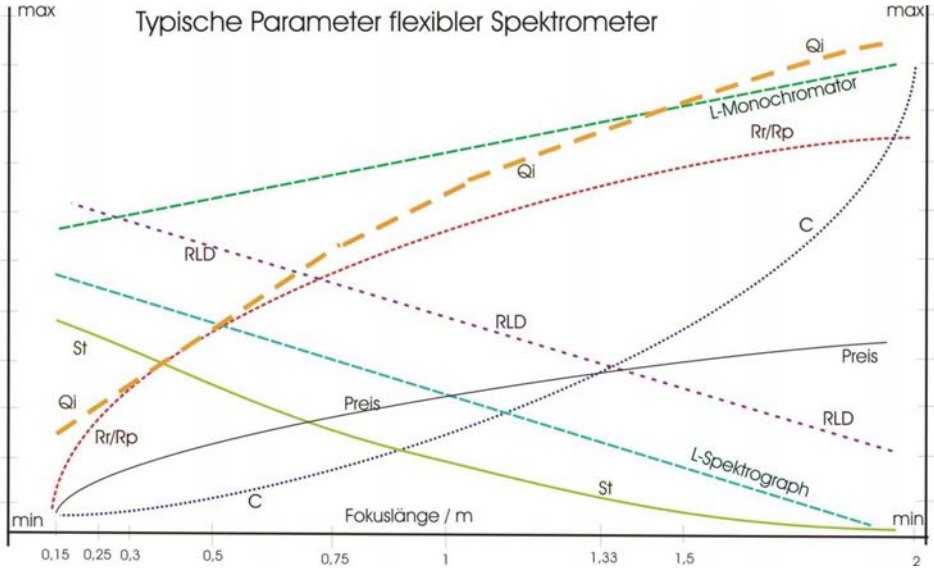
2.17.1 Lichtleiter-Transfer

Lichtleiter bieten eine bequeme und effiziente Art Licht im Bereich von ca. 200 bis ca. 2200 nm zu transportieren. Ein paar Kleinigkeiten sind allerdings zu beachten. Die Lichtleitermaterialen haben meist einen Akzeptanz- und Abstrahlwinkel von 20^0 bis 30^0. Das entspricht einer Spektrometer-f-Zahl von 2,7 bis 1,7 und die wird nur von wenigen Geräten realisiert, die speziell auf Faseroptiken entwickelt wurden. Die Wechselwirkungen von Apertur und Fokuslänge auf die Abbildungsqualität sind bereits erörtert. Die hier interessierenden Spektrometer haben reale Aperturen von f/4 und schlanker. Häufig ist im Eingangsbereich der Geräte ein Aperturstopp eingebaut, der ein Überstrahlen des Strahlengangs und damit exzessives Streulicht verhindert. Dieser Lichtanteil, er kann die Hälfte betragen, ist dann verloren. Es gibt jedoch auch Lichtleiter-Materialien, deren Abstrahlwinkel so angepasst werden kann, dass Spektrometer mit f/3….f/7 optimal

beleuchtet werden, oder deren Licht optimal in den Lichtleiter gelangt. Siehe auch 5.3.1
Der Querschnitt der einzelnen Faser des Lichtleiters reicht von wenigen µm bis etwa 1 mm, je nach Wellenlängenbereich, Biegeradius und Material. Für die Spektroskopie im Arbeitsbereich >360 nm sind Querschnitte von 25 bis 500 µm gut geeignet, im Quarzbereich solche ab ca. 100 µm, wegen der Transferverluste in sehr kleinen Fasern. In Verbindung mit Flächendetektoren und Pixelgrößen um 25 µm erreicht man die beste Auflösung und Einkopplung mit 50-µm-Fasern. Wenn mehrere Fasern im Kabel sind, kann man sie am Spektrometer übereinander anordnen und so die Spalthöhe nutzen. Bleibt eine den Aberrationen des Spektrometers angepasste Lücke zwischen den Einzelfasern, kann jede ihre eigene Zeile an 2-D-CCDs bedienen und getrennt aufgezeichnet werden.
Installiert man einen Lichtleiter so nahe wie möglich am Spalt, wird der Abstand im Bereich 1 bis 3 mm liegen. Es ist ein Rechenexempel, wie viel Licht dadurch verloren geht. Ebenfalls nachteilig ist, dass der „Fokus“ des Lichtleiters außerhalb des Spalts liegt und damit Auflösung verloren geht, was auch eine zusätzliche Dekonzentration des auf dem Detektor ankommenden Lichts bedeutet, also schlechtere, breitere und höhere Signale. Bei Fluoreszenz oder Raman z.B. kann das über den Erfolg der Anwendung entscheiden. Es gibt mehrere gangbare Wege aus dem Dilemma. Die flexibelste ist eine Anpassungsoptik zwischen Faseroptik und Spalt. Der Lichtleiter kann nun in die Fokusebene des Eingangs der Optik platziert werden und sein Abbild wird optimal in den Spalt transferiert. Zugleich kann eine Winkelanpassung vorgenommen werden. Allerdings hat die Verkleinerung des Beleuchtungswinkels zur Anpassung der f-Zahlen eine Abbildungsvergrößerung zur Folge, was in die Gesamtauslegung einfließen muss. Ein weiterer Vorteil dieser Lösung ist, dass noch weitere Komponenten wie Shutter oder Filter in die Abbildungsreihe eingebaut werden können. Dazu kommt noch die Option, eine externen Bildfeldkorrektur in der Vorschaltoptik zu realisieren, siehe auch 2.4.3. Alternativ dazu kann das Ende des Lichtleitkabels so geformt werden dass die Fasern etwas aus der Halterung ragen, zwischen die Spaltbacken reichen und im Fokus fixiert werden können. Letztlich kann der Spalt entfernt werden und der Lichtleiter in der Fokusebene enden. Beide letztgenannten Optionen verbauen die Möglichkeit, Auflösung und Lichtfluss über die Spaltbreite zu beeinflussen.
Lichtleiter mit breiten Wellenlängenbereich eignen sich sehr gut als Homogenisatoren und Depolarisatoren, wenn entweder die Quelle oder das Spektrometer entprechend anzupassen sind. Das gilt für Einzelfasern, Faserkabel und auch für optische Adapter aus Lichtleitermaterial.

2.18.1 Die Leistungsparameter eines Spektrometers, Zusammenfassung

Alle Parameter die der Charakterisierung eines Spektrometers dienen, sind erarbeitet. Grafik 34 zeigt die typischen Verläufe. Die vertikale Achse ist arbiträr dargestellt, sie stellt den jeweils typischen Verlauf dar. „max“ wäre das theoretische Limit, das in der Praxis aber von keinem Parameter erreicht wird.



Grafik 35: Sammlung der wichtigsten Spektrometer-Parameter

Die Funktionen:

Die rot-gepunktete Kurve R_r/R_p ist das Verhältnis von realer Auflösung über dem theoretischen Wert des Auflösungsvermögens eines Gitters, Q_r. Wenn mit zunehmender Fokuslänge die Gitterbreite ebenfalls zunimmt, steigen R_r undR_p und damit die reale Auflösung. Siehe auch 2.10

Die blau-gepunktete Kurve C ist der Kontrast, das Signal/Hintergrund-Verhältnis. Siehe auch 2.12

Die reziproke Dispersion RLD ist in der violett-gepunkteten Kurve dargestellt.Siehe auch 2.8

Die Luminosität (Lichtfluss) ist getrennt dargestellt. Die grün-gestrichelte Kurve L-Monochromator impliziert, dass die Spaltbreite und –höhe der erwünschten Auflösung und dem Lichtfleck angepasst wird und damit mit größerer Fokuslänge zunimmt. Siehe auch 2.7

Die türkis-gestrichelte Kurve L-Spektrograph impliziert, dass die Spaltbreite und –höhe der vorhandenen Größe der Detektor-Pixel angepasst wird und weitgehend unverändert bleibt, wodurch L mit größerer Fokuslänge abnimmt. Siehe auch 2.7**.**

Die gelb-gestrichelte Linie Q_i ist der Qualitätsfaktor des Spektrometers für die bildgebende Übertragung (Imaging). Er beschreibt die Oberflächenqualität im Verhältnis zu Fokuslänge und Apertur und die Wiedergabequalität abhängig von den internen Winkel. Siehe auch 2.11.

Die grün-gelbe Kurve St stellt die generelle thermische Stabilität dar. Siehe auch 2.15.

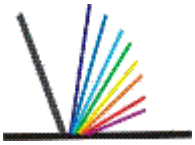
Die Betriebstemperatur lässt sich durch Thermostatisieren kontrollieren.

Die schwarze Kurve für den generellen Preisverlauf zeigt, dass die Spektrometerpreise langsamer steigen als die spektrale Leistung.

Schluss

Das Kapitel **Spektrometer-Grundlagen** endet hier.

Dateiname: GL2_Spektrometerkonzepte_V1203, 46 Seiten



Wilfried Neumann, Freiberuflich beratender Ingenieur für optische
Spektroskopie und Radiometrie
Alte Salzstrasse 106, D-88171 Weiler-Simmerberg
Tel 08387-390780, Fax 08387-390465
mail: h.w.neumann@t-online.de
Internetseite: http://www.spectra-magic.de/
Alle Texte, Grafiken, Fotos und Gestaltung der Homepage/PDF von Wilfried Neumann.
(c) 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 Wilfried Neumann, Weiler-Simmerberg.
Sämtliche Inhalte, Grafiken, Bilder etc dieser Veröffentlichung sind urheberrechtlich geschützt. Nutzer, die sich Kopien der Homepage oder PDF-Kopien aus dem Internet laden bzw. diese zugesandt bekommen, erklären automatisch, diese Kopien nur für sich selbst zu nutzen, nicht weiter zu geben und nicht in eigenen Arbeiten zu verwenden
(Zitate mit Quellenangabe sind jedoch ausdrücklich erlaubt).

Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern
Grundlagen - Bausteine - Systeme - Anwendungen

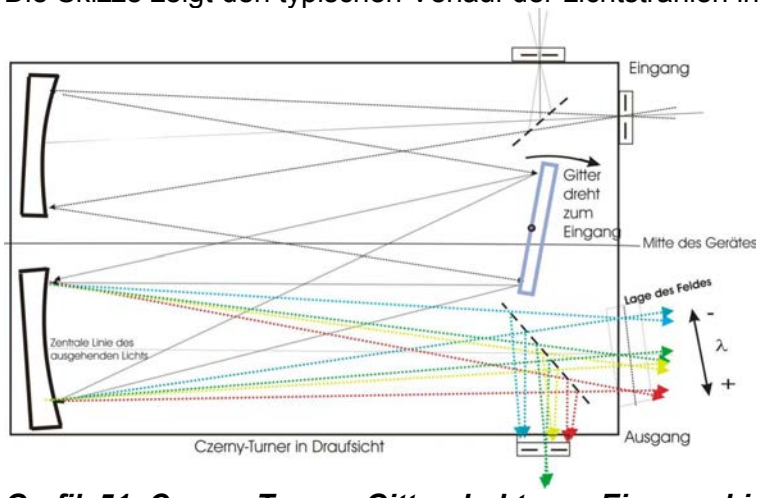
Grundlagen 3: Konfigurationen von Monochromatoren und Spektrographen

Die Umrechnungen der in der optischen Spektroskopie üblichen Energie-Maßstäbe befinden sich als Teil der "Sammlung" auf einer eigenen Seite. Die Seite SAMMLUNG enthält auch das Inhaltsverzeichnis, die Kurzzeichen und Symbole sowie die Gleichungen und Formeln

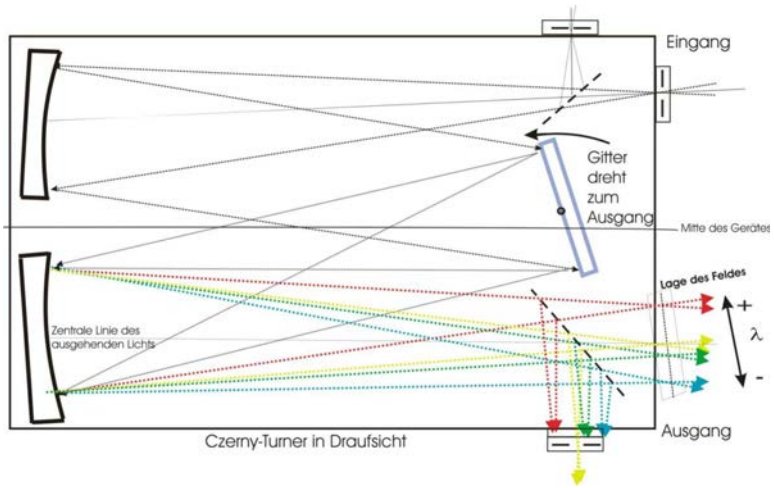
Diese Seite beschäftigt sich mit den realen Konfigurationen von Monochromatoren und Spektrographen.

Sie beinhaltet 4 Kapitel:
1) Spektrometer Konfigurationen von Einzel- und Mehrstufengeräten,
2) Echelle-Spektrometer,
3) Prinzipielle Prismenspektrometer,
4) Prinzipielle Transmissionsspektrometer,

3.1.0 Versionen des Strahlengangs in flexibel einsetzbaren Spektrometern
3.1.1 Der Strahlengang in Ebert-Fastie- oder Czerny-Turner-Spektrometern
Die Skizze zeigt den typischen Verlauf der Lichtstrahlen in einem klassischen Spektrometer:



Grafik 51: Czerny-Turner, Gitter dreht zum Eingang hin. Bei einem Ebert-Fastie gelten ähnliche Verhältnisse.



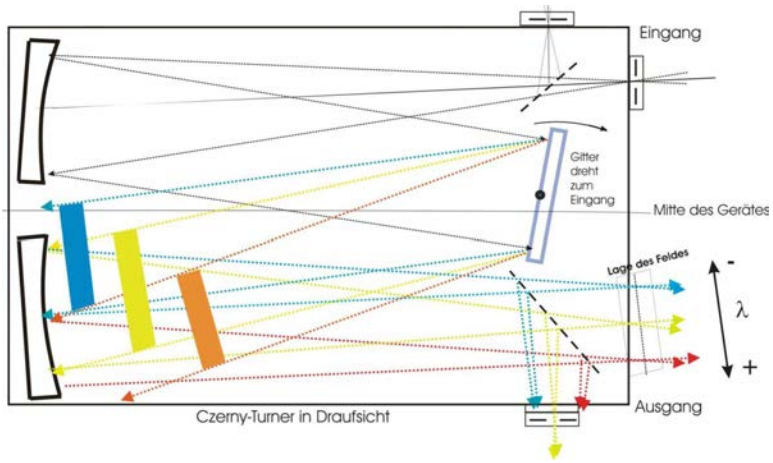
Grafik 52: Czerny-Turner, Gitter dreht zum Ausgang hin. Bei einem Ebert-Fastie gelten ähnliche Verhältnisse.

Grafiken 51 und 52: Genereller Strahlengang in einem Spektrometer. Bei dem oberen dreht das Gitter mit aufsteigender Wellenlänge zum Eingang hin, beim unteren zum Ausgang hin. Die Orientierung der Wellenlängen im Ausgang wird dadurch invertiert. Dies muss man bei Anwendungen berücksichtigen
a) wenn ein Flächen-Detektor von der Front zur Seite ummontiert wird und
b) bei mehrstufigen Spektrometern

3.1.2 Strahlengang in einem annähernd symmetrischen Spektrometer

Das gezeigte Gerät hat 4 Anschlüsse, zwei Eingangsspalte mit Umlenkspiegel, Ausgangsspalt und –feld. Um ein großes Bildfeld zu ermöglichen, hat das Gitter seinen Drehpunkt nicht in der Gerätemitte, es ist etwas zum Eingang hin versetzt. Der Eingangsstrahl verläuft deshalb nicht „gerade“, für den seitlichen Eingang wird die Schräge im Strahlengang durch den Umlenkspiegel kompensiert. Im gezeigten Fall führt zwar die Mittelachse des ausgehenden, dispergierten Lichts parallel zum Gehäuse, die Abbildungsebene liegt jedoch nicht parallel zur Frontwand. Die Winkel ergeben sich aus den Konstruktionsmerkmalen und sind von Serie zu Serie verschieden.
Dazu kommt bei einem Gerät mit interner Imaging-Korrektur, dass der horizontale Kippwinkel für beste spektrale Darstellung, also beste Auflösung in der x-Achse über eine gewisse Höhe, ein anderer sein kann als für Imaging-Anwendungen. Bei diesen sollte die Auflösung in der x- und y-Achse identisch sein. Es spielt dabei keine Rolle, ob das Gerät symmetrisch (Gitter in der Mittelachse) oder asymmetrisch aufgebaut ist. In den Grafiken 51-53 sind die Spektrometer leicht asymmetrisch angenommen, wie durch den zentralen Punkt in der Gitterfläche und die Gerätemittelachse kenntlich gemacht wird. Siehe auch 3.1.6

Die Skizzen zeigen bisher nicht, dass sich die genutzte Fläche des Ausgangsspiegels und damit die Intensität des Ausgangssignal mit der Gitterstellung verändert.



Grafik 53 zeigt, dass das Ausgangsfeld nur in einem begrenzten Bereich vom Ausgangsspiegels optimal ausgeleuchtet wird. Flächendetektoren erhalten deshalb nur in der Mitte volle Intensität. Der Ausgangsspalt ist von diesem Defizit normalerweise nicht betroffen. Im Beispiel wird der gelb markierte Bereich optimal übertragen. Die abweichenden, benachbarten Wellenlängen treffen zu einem merklichen Teil den Ausgangsspiegel nicht mehr. Ist der Spiegel so breit wie das Gitter, hängt es vom Arbeitswinkel des Gitters ab, wie weit die optimale Überlappung reicht.
Prinzipiell kommt dadurch etwa folgende Intensitätsverteilung im Feldausgang zustande

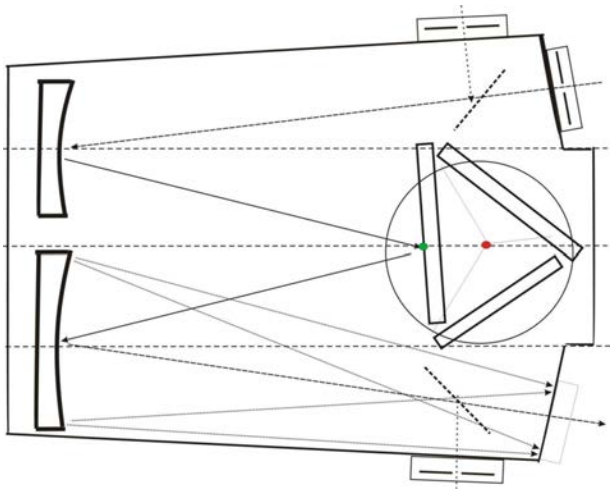
Grafik 54: Typische Intensitätsverteilung über die Breite des Ausgangsfeldes.
Die Breite des Plateaus sowie die Steilheit und Form der Flanken ist Funktion von aktuell beleuchteter Gitterbreite W, Arbeitswinkel (cos α oder cos β), Breite des Ausgangsspiegels, Abschattungen auf dem Gitter, Blaze-/Transferverhalten des Gitters und der Homogenität der Beleuchtung des Gitters über dessen Breite. Die Kurve kann deshalb unterschiedliche Formen annehmen.
Wenn man den Ausgangsspiegel überdimensioniert, wird die Breite des Plateaus verbessert. Gleichzeitig verschlechtern sich aber die Abbildungseigenschaften über Breite und Höhe des Bildfeldes, wie unter 2.4 und 2.11 gezeigt. Es ist ein Kompromiss zu finden. Die Verbreiterung hat auch eine Vergrößerung der Geräte-internen Winkel (zumindest auf der Ausgangsseite) zufolge, die die Abbildung nochmals negativ beeinflusst bzw. die Abbildungskorrektur erschwert. Die f-Zahl ändert sich zwar nicht, die Auflösung und das Streulicht werden wegen der größeren Fläche dennoch schlechter.
Ein Beispiel zum Thema: f = 500 mm, $\varepsilon = 8^o$, Detektorlänge 25 mm, zentrale Wellenlänge 580 nm, Gitterbreite 80 mm, Spiegelbreite 85 mm, Strichdichte 600 l/mm ergeben eine Dispersion von ca. 3 nm / mm oder 75 nm auf dem Detektor. Das entspricht auch den Farben in Grafik 53. Das Gitter dreht zum Eingang hin, der Arbeitswinkel stellt sich mit 9,92° ein, damit ist der cos der Breite 0,985. Also ist die genutzte Gitter- und damit Spiegelbreite für eine Wellenlänge 78,8 mm. Das hat zur Folge, dass auf beiden Seiten des Spiegels 3,1 mm für Wellenlängen neben der Mitte zur Verfügung stehen. Diese reduziert auf die 25 mm

Detektorbreite sind 0,91 mm. Wenn man das in die Grafik 54 einträgt, verbreitert sich der flache Teil des Trapezes beiderseits der Mitte von 3 auf 4 mm.

3.1.3 Variationen der Grundkonzepte Ebert-Fastie und Czerny-Turner und Mehrfach-Gitterhalter gegen Einzelgitter

Es gibt Konstruktionsmöglichkeiten, die Raum im Ausgang neben dem Gitter lassen und dabei Symmetrie beibehalten:

3.1.3.1 die Frontanschlüsse werden schräg angesetzt, wie in Grafik 55 gezeigt.



Grafik 55: Genereller Strahlengang im schrägen Czerny-Turner-Spektrometer auch W-Konfiguration genannt.

Die W-Konfiguration hat den Vorteil, vollständige Symmetrie herstellen zu können. Die el-Winkel können identisch sein, die beiden ε ebenso. Die Vorteile ergeben sich aus den bekannten Formeln. Wie in Grafik 55 gezeigt, kann der Ausgangsspiegel dennoch vergrößert werden.

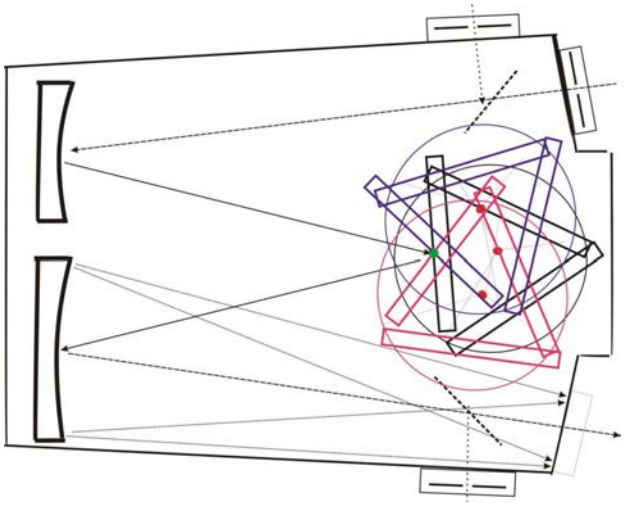
Im gezeigten Beispiel wurde ein 3-fach-Gitterhalter eingezeichnet. Damit kann nun ein genereller Einflussparameter diskutiert werden.

3.1.3.2 Einzelgitter-Konfiguration. Die Version ist nicht getrennt grafisch dargestellt. Hier dreht das Gitter immer in der Ebene der Frontfläche, in Grafik 55 würde dieser Punkt an der Stelle des roten Punkts liegen. Wenn das Gitter dreht, wird es nicht mit dem Strahl interferieren.

3.1.3.3 Dreifachgitter-Konfiguration, Version mit Drehung in der Tischmitte (roter Punkt in Grafik 55): Wie bereits unter 2.6.4 gezeigt, dreht sich das Gitter aus dem Strahl, unabhängig von der Richtung, der grüne Punkt wandert. Um dies zu kompensieren, muss das Gitter verbreitert werden. Das wiederum kann zu Störungen des Strahlengangs, besonders im Feld-Ausgang führen und muss in die Konstruktionsdaten einfließen. Eventuell muss das Gerät verbreitert werden.

3.1.3.4 Dreifachgitter-Konfiguration, Version mit Drehung in der Gitter-Frontfläche (grüner Punkt in Grafik 56): Wie ebenfalls in 2.6.4 beschrieben, ist die mechanische Ausführung deutlich komplexer als bei der Drehung in der Tischmitte. Das Flächenverhalten und die zentrale Position des Gitters entsprechen der Einzel-Gitterlösung. Wenn das Gitter hier zum Eingang hin dreht, schwingt der restliche Teil des Tischs zum Ausgangsstrahl hin, der rote Punkt wandert.

Dreht das System zum Ausgang hin, entsteht die Störung im Eingangsstrahl.



Grafik 56: Schräges Czerny-Turner-Spektrometer mit 3-Gitter-Tisch in der Gitterebene drehend. Das schwarzes Gitter zeigt die Position nahe dem Arbeitswinkel Null, rot ca. 45^{o} zum Eingang gedreht, violett ca. 45^{o} zum Ausgang gedreht.

3.1.3.5 Zwei- und Vierfachgitter-Konfiguration werden ebenfalls angeboten. Es ist leicht vorstellbar, dass die negativen Auswirkungen durch einen Halter mit 2 Gittern Rücken an Rücken deutlichgeringer sind, während ein 4-fach-Halter noch mehr Platz beansprucht und damit größere Abweichungen erzeugt.

3.1.3.6 Gekreuzte Strahlen innerhalb des Spektrometers, führen zu flachen Winkeln an den abbildenden Spiegeln und am Gitter, wie in Grafik 57 gezeigt. ***Grafik 57: Gekreuzter Ebert-Fastie.***

Diese Version ist auch als Czerny-Turner realisiert. Der Aufbau „verlängert“ die Brennweite und ist etwas weniger Streulicht-anfällig als die mehr „parallelen“ Versionen. Weniger angenehm ist die Tatsache, dass Ein- und Ausgang an den Seitenwänden montiert sein müssen und damit die Flexibilität begrenzt ist. Es sind gekreuzte Spektrometer mit 1-, 2- und 3-fach-Gittertisch realisiert worden.

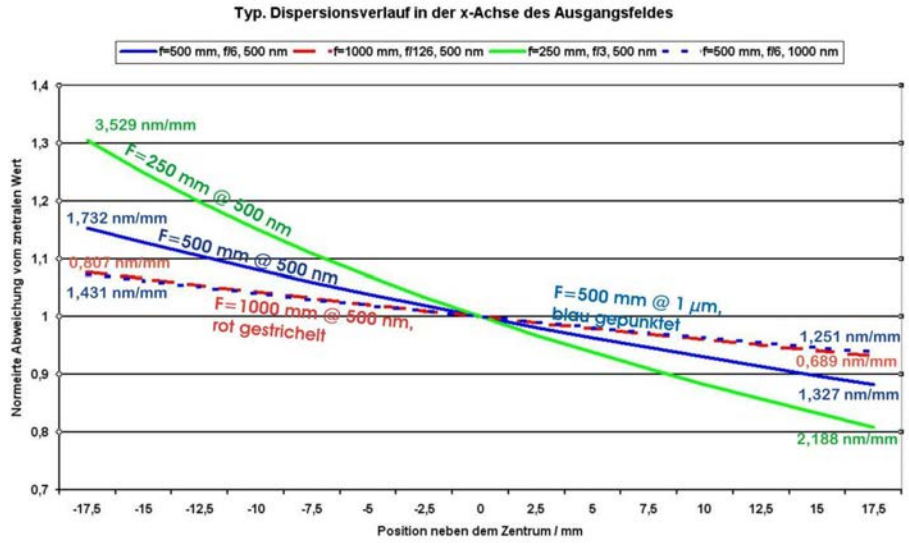
3.1.4 Die Ausgangs-Wellenlänge als Funktion der Position der Lichtquelle

Was geschieht, wenn das Objekt (Lichtquelle, Linse, Spiegel) nicht perfekt in der Eingangsachse des Spektrometers sitzt oder das Licht nicht parallel zur Achse wandert? In vielen Fällen wird bei der Ausleuchtung des Eingangsspiegels etwas Reserve gelassen, damit das Gitter auch bei hohem Drehwinkel nicht überstrahlt wird. 8 mm seitlicher Versatz auf dem Spiegel sind bei einem 500-mm-Spektrometer ca. 1^{o} Schräglauf. Eine solche Verschiebung, die innerhalb der zulässigen Strahlgrenzen bleibt, wird keinen Unterschied in der Intensität im Ausgang bringen. Der Einfluss auf die Ausgangswellenlänge kann mittels F1 berechnet werden. Das wollen wir für die Laserwellenlänge 632,8 nm und mit je einem Gitter a) 300 ^{1}/mm und b) 1200 ^{1}/mm betrachten. a) Ein Spektrometer mit $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 8^{o}$ wird das Gitter so einstellen, dass sin α = -0,0436 und sin β = 0,23345 sind. α hat 2,5 ^{o} und ist negativ, weil die Strahlen auf beiden Seiten der Gitternormalen N liegen, β hat 13,5 ^{o}. Wenn sich die Gitterbeleuchtung aufgrund einer seitlichen Verschiebung im Eingang nur ¼ ^{o} verschiebt, α = 2,25 ^{o} und sin α = -0,0392 wird, so wird die Ausgangswellenlänge bei unverändertem β auf 647,5 nm springen, also um +14,7 nm. Bei einem 500-mm-Gerät ist die Dispersion etwa 6 nm/mm, damit ist der Wellenlängensprung mehr als 2 mm im Ausgang. b) Das gleiche Experiment mit einem Gitter 1200 ^{1}/mm : sin α = 0,21225 oder 14,55 ^{o} und sin β = 0,5083 oder 30,55 ^{o}. Die Verschiebung um ¼ Grad führt zu α = 14,3 ^{o} oder sin α = 0,247. Die resultierende Ausgangswellenlänge ist damit 629,4 nm, eine Verschiebung um -3,4 nm. Mit diesem Gitter ist die Dispersion etwa 1,5 nm/mm, damit ist die geometrische Ausgangsverschiebung ebenfalls mehr als 2 mm. Die Verschieberichtung im Ausgang ist invertiert, weil α und β jetzt auf der gleichen Seite von N liegen.

Fazit: bei der Wellenlängenkalibrierung und für präzise Ergebnisse ist auf die Beleuchtungsachse zu achten.

Weitere, wichtige Parameter für Flächendetektoren:

3.1.5 Die Ausgangs-Dispersion als Funktion der lateralen Position im Ausgangsfeld

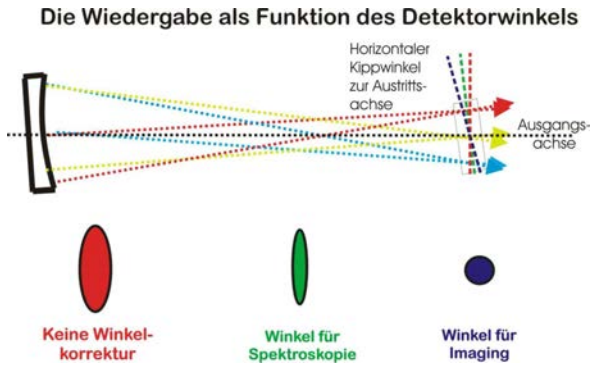


Grafik 58 zeigt vier typische Kurven,
sie demonstrieren die Variation der Dispersion über die laterale Achse des Ausgangsfelds. Die reziproke Dispersion (RLD) hängt an den Winkelfunktionen des Gitter-Arbeitswinkels und der Fokuslänge. Weil der Tangens des mittleren Winkels ϕ das Resultat definiert, muss eine nicht lineare Funktion entstehen. Winkel β ist bei den geringeren Wellenlängen im Feld immer kleiner als bei den höheren Wellenlängen. Das führt zu variierenden RLD-Zahlenwerten. Mit zunehmender Wellenlängenlänge sinkt die RLD-Zahl, benachbarte Wellenlängen sind also stärker gespreizt. Die Grafik zeigt drei Spektrometer mit prinzipiell gleichen Gittern und Spiegeln bei 500 nm aber verschiedenere Fokuslänge, dazu für f=500 mm noch den RLD-Verlauf für 1000 nm. Angenommen wurde ein Gitter mit 1200 mm^{-1}, das erfordert einen Arbeitswinkel bei 17 °. Die Spiegel sind immer 80 mm breit, das Ausgangsfeld 35 mm lang. Ein Gerät mit f=250 mm (grüne Kurve) hat eine f-Zahl von 3,125 und ziemlich große interne Winkel. Die resultierende RLD-Variation ist +30% bis -20%. Die f=500 mm-Version (blau) ergibt f/6,25 und hat merklich schlankere Winkel, die zu verringerter Variation führen. Das f=1000 mm-Gerät (rot gestrichelt) mit f/12,5 hat einen fast parallelen Strahlengang. Das hat sehr geringe RLD-Variationen über den Detektor zur Folge. Interessant ist, zu erkennen, dass Gitter mit hohem Arbeitswinkel eine geringere Variation ergeben als Gitter mit geringerem Arbeitswinkel (geringere Strichdichte). Das bedeutet auch, dass große Wellenlängen-Intervalle eine deutliche Variation der RLD über die Detektorfläche haben. Das Beispiel des 500-mm-Gerätes bei 1000 nm (blau gepunktete Kurve) beweist das. Der Verlauf ist praktisch identisch mit dem des 1-m-Gerätes bei 500 nm.
Präzise Algorithmen zum Dispersionsverlauf über die Ausgangsfläche findet man in der bereits erwähnten Arbeit von Lindrum und Nickel: "Wavelength Calibration of Optical Multichannel Detectors in Combination with Single- and Double-Grating Monochromators", Applied Spectroscopy 1989, Vol. 43, Nr. 8, ab Seite 1427

3.1.6 Die Dispersion und Fidelity über die Feldfläche werden auch vom Detektor-Kipp-Winkel beeinflusst

Der Winkel der Ausgangsebene relative zum Gehäuse und/oder zur Achse des austretenden Lichts, kann vom rechten Winkel abweichen. Das wird als Detektor- oder als Kippwinkel bezeichnet. Ursache sind die internen Winkel des Spektrometers, die die Stellen des optimalen Fokus unterschiedlicher Positionen beeinflussen. Weiterhin müssen die Foki mit der vertikalen Verteilung korreliert werden. Das kann zu abweichenden Kippwinkeln für die horizontal (lateral) und die vertikal (sagittal) orientierten Strahlen führen. Folglich hat ein solches Gerät unterschiedlich positionierte optimale Ebenen (Montageflansche) für die beste

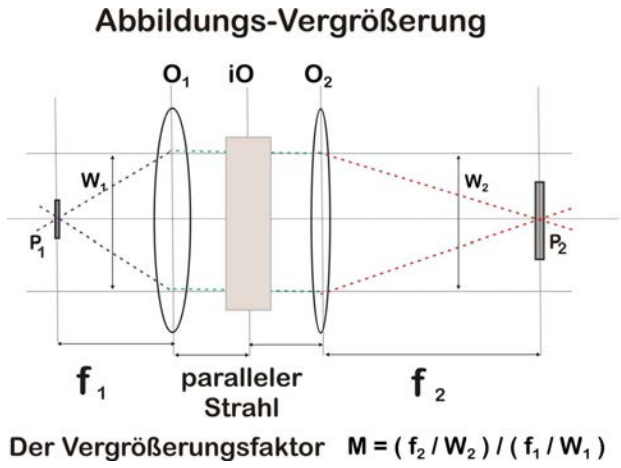
spektrale Wiedergabe (Auflösung) und beste Bild-Wiedergabe (Image-Quality). In etlichen, der bisherigen Grafiken ist die Kippung bereits angedeutet.



Grafik 59 zeigt typische Signalformen.

Die Treue der Signal-Wiedergabe im Ausgang (Image-Fidelity) kann eine Funktion des Kippwinkels sein, falls die Strahlen ihre Foki nicht rechtwinklig zur Achse haben. Die rote Kurve zeigt einen solchen Fall ohne Winkelanpassung. Der beste Fall für Bildwiedergabe (Imaging) tritt bei einem bestimmten Winkel ein und führt im Idealfall zur Kreisform eines als Punkt eintretenden Lichtsignals. Die beste spektrale Wiedergabe (horizontale Auflösung) kann bei einem abweichenden Winkel eintreten. Die blauen und grünen Skizzen zeigen das. Das Integral der beiden Flächen kann dabei identisch sein. Das heißt dann auch, dass zwischen den beiden optimalen Positionen viele Kompromisswinkel gegeben sind.
In den meisten Fällen hat eine Gerät mit kurzer Brennweite und relative großen internen Winkeln große Kippwinkel zur Folge und große Unterschiede für die beiden besten Positionen. Bis zu 35 ^{o} sind bekannt. Der Kippwinkel beeinflusst die spektrale Verteilung in Form eines Kompressionsfaktors. Dispersion und spektrales Intervall in der lateralen Ebene werden mit dem Cosinus des Kippwinkels komprimiert und müssen in die Rechnungen des Ausgangsfeldes mit einfließen.

3.1.7 Die Vergrößerung des Strahls in optischen Systemen wechselnder Fokuslänge oder Apertur



Grafik 60: der M-Faktor

Grafik 60 erklärt den Zusammenhang zwischen Fokuslänge (f), Apertur (W) und der Größe der Reproduktion eines Lichtflecks. f/W ist die Apertur n. Die Gleichung $M=(f_2/W_2) / (f_1/W_1)$ kann auch als $M = n_2 / n_1$ geschrieben werden. Die Größe der Wiedergabe eines Objekts (oder eines Fokuspunkts) P_1 kann auch dargestellt werden als $f_1/P_1 = f_2/P_2$, was ebenfalls zu Faktor M führt. O_1 und O_2 sind die kritischen optischen Komponenten. Sie können Linsen oder Spiegel sein. iO repräsentiert zusätzliche interne Optiken, die die Abbildung nicht verändern, wie Gitter oder Planspiegel, solange diese keinen Einfluss auf die Fokuslänge haben. In Beleuchtungs- oder Transferoptiken findet man häufig Systeme wie in Grafik 60

gezeigt. Es gibt auch Spektrometer mit verschiedenen Fokuslängen in der Eingangs- und der Ausgangsseite. Für diese wird der M-Faktor für die Reproduktion von Bild und Spektrum wichtig. Wenn wir ein Beleuchtungssystem betrachten, bei dem eine Lampe mit f/2-Optik an ein f/4-Spektrometer gekoppelt wird, finden wir eine Vergrößerung der Abbildung des „Hotspots“ von M=2 am Spektrometereingang. iO mag dann ein Filter sein. Wird W konstant gehalten und f variiert, wird n variieren. Wird f konstant gehalten und W variiert, wird n und damit M auch variieren. Eine Lösungsmöglichkeit, M konstant zu halten ist, zusätzliche Komponenten einzubauen. Dann übernehmen z.B. O_1 und O_2 zusätzliche Funktionen. Da dies automatisch zu weiteren Aberrationen führt, ist das kein einfacher Weg. Bei manchen Anwendungen findet man Bildfeld-Kompressoren oder –Aufweiter statt des Detektors an der Stelle des Ausgangsfeldes. Dann muss der M-Faktor unbedingt mit betrachtet werden. Wir finden den M-Faktor auch im Detektor- und Lampen-Kapital sowie bei den Anwendungen.

3.2.0 Mehrstufige Spektrometer

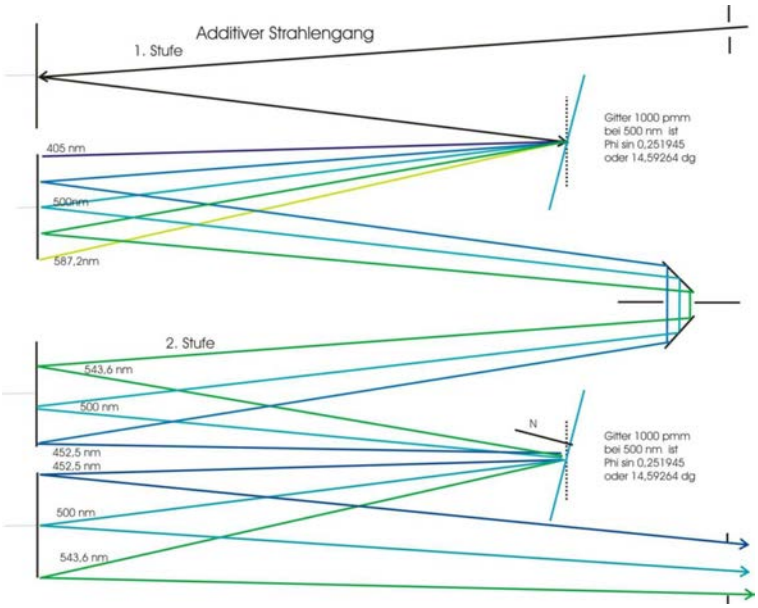
Um den Kontrast im Nutzsignal deutlich zu erhöhen, ist das beste Mittel die Reihenschaltung mehrerer Stufen, siehe 2.13. Hier wird der unter 3.1.4 beschriebene Effekt der Winkel-und Positions-Verschiebung genutzt.

3.2.1 Grundlegende Betrachtungen zu Doppelspektrometern

Die Zusammenhänge in Doppelspektrometern werden nun näher betrachtet. Dazu „konstruieren“ wir die prinzipiellen Erfordernisse im Strahlengang. Häufig werden Doppelspektrometer als parallel aufgebautes Tandem aufgebaut, mit gemeinsamer Mittelapertur.

3.2.1.1 Additive Bauart

Mit Hilfe von Grafik 61 analysieren wir die additive Version:



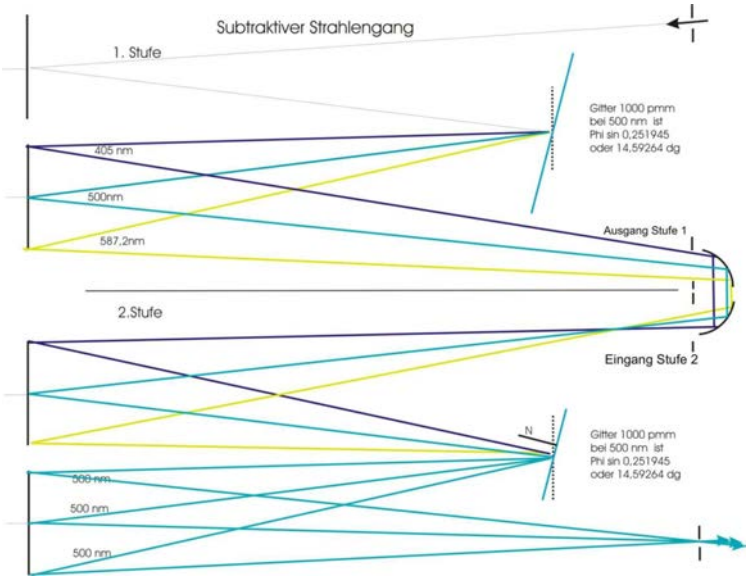
Grafik 61: Prinzipieller Strahlengang eines klassischen Czerny-Turner Doppelspektrometers für additiven Betrieb.

Die simplifizierte Grafik zeigt ein additives, paralleles Tandem. Der Strahlengang zeigt immer nur einen, den extremen Strahl pro Wellenlänge, nicht die Koni. Man erkennt, dass mehrere Parallelogramme gebildet werden. Um die Sache zu vereinfachen, nehmen wir ein Gitter mit k = 1 µm, damit ergibt sich nach F1 für 500 nm $\sin\alpha + \sin\beta = 0{,}5$. Die Fokuslänge ist 500 mm, die Spiegel 80 mm breit, das Gitter groß genug zur Ausleuchtung, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 7{,}125\,^{o}$, die Gitter sollen fest gekoppelt sein. Der Abstand Spiegel – Gitter ist 400 mm. Die Gitter sind auf $\Phi = 14{,}59\,^{o}$ oder 500 nm in 1. Ordnung eingestellt und drehen zum Eingang. Auf dem Fokussierspiegel der ersten Stufe wir ein Intervall von 182,2 nm oder 2,27 nm/mm abgebildet. Die Grafik stellt die Verhältnisse farblich angepasst dar. Da die 2. Stufe die

Dispersion verdoppeln wird, muss das zentrale Wellenlängen-Intervall durch die Mittelapertur geleitet werden, also der hellblaue bis grüne Bereich.
Um auf dem Fokussierspiegel 2 in der Mitte 500 nm zu erzeugen, ist der Winkel $\beta = 21{,}717^{o}$. Damit die Summe sin α + sin β = 0,5 wird, muss $\alpha = 7{,}47\ ^{o}$ sein. Auf der Innenseite des Fokussierspiegels landet die Wellenlänge 452,5 nm bei β(blau) = 16,024 ^{o}, β(blau) muss 10,166 ^{o} sein und auf der grünen Seite bei 543,6 nm ist β(grün) = 4,899 ^{o}.
Das ist alles korrekt, wie man allerdings sieht, ist der Kollimator 2 dezentral beleuchtet. Dies wird mit dem Umlenkspiegel hinter der Mittelapertur angeglichen, der einen etwas anderen Winkel erhält als sein Gegenüber. Da die Winkelabweichung am Kollimator für alle Wellenlängen und alle Gitter konstant ist, ist das eine saubere Lösung.

3.2.1.2 Subtraktive Bauart

Während beim additven System in der Mittelapertur typischerweise nur das halbe Intervall des von Stufe 1 erzeugten Wellenlängen-Intervalls in Stufe 2 benötigt wird, wird beim subtraktiven Aufbau der volle im Ausgang gewünschte und zusammengefasste Wellenlängenbereich transportiert.
Wenn in Grafik 61 das zweite Gitter zum Ausgang hin drehte, würden alle Wellenlängen mit dem Faktor -1 multipliziert, da die erste Ordnung invertiert würde. Damit würde auch die Dispersion aufgehoben und an allen Positionen im Ausgang stellte sich die Mischung aller Wellenlängen, die in Stufe 2 gelangten, ein. Damit definiert die Mittelapertur zusammen mit der Gitter-Dispersion die spektrale Bandbreite des Wellenlängen-Gemischs. Eingang und Ausgangs-Spalt oder –Apertur definieren die Fläche. Deshalb ist diese Version die ideale subtraktive Lösung, wir kommen darauf zurück.
In Grafik 62 betrachten wir zuerst einmal die parallele Version mit gekoppelten Gittern:

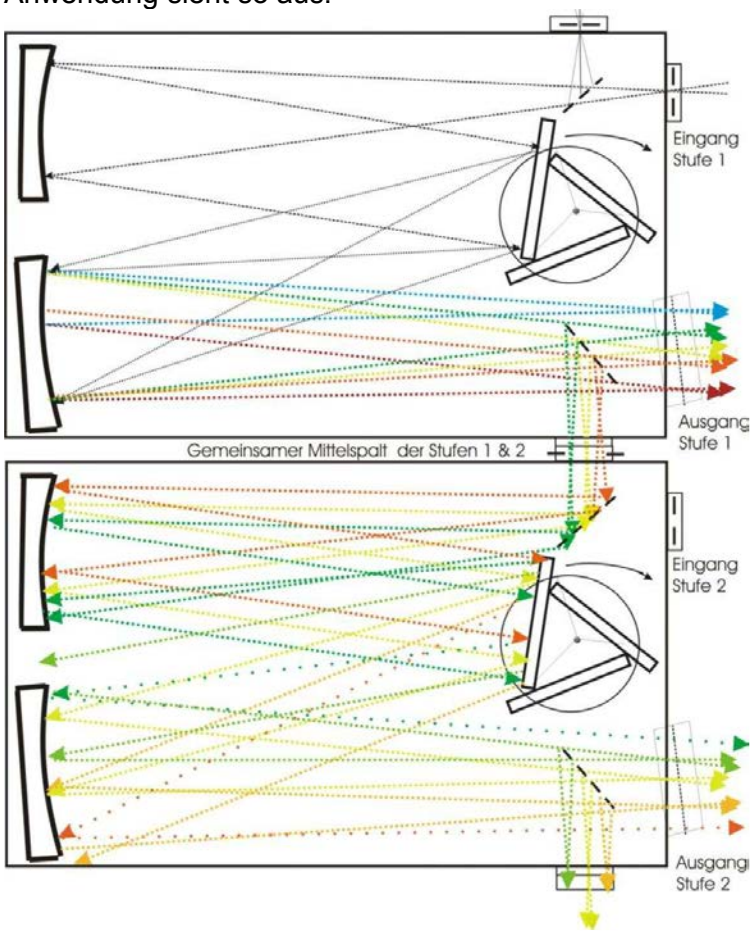


Grafik 62: Prinzipeller Strahlengang eines klassischen Czerny-Turner Doppelspektrometers für subtraktiven Betrieb.

Die noch weiter simplifizierte Grafik zeigt ein subtraktives, paralleles Tandem. Der Strahlengang zeigt immer nur einen, den extremen Strahl pro Wellenlänge, nicht die Koni. Damit Subtraktion eintritt, sind die Strahlen im Eingang der 2. Stufe gekreuzt. Zur Vereinfachung nehmen wir ebenfalls ein Gitter mit k = 1 µm, nach F1 ergeben sich für 500 nm sin α + sin β = 0,5. Die Fokuslänge ist 500 mm, die Spiegel 80 mm breit, das Gitter groß genug zur Ausleuchtung, $\varepsilon 1 = \varepsilon 2 = 7{,}125\ ^{o}$, die Gitter sind fest gekoppelt. Der Abstand Spiegel – Gitter ist 400 mm. Die Gitter sind auf $\Phi = 14{,}59\ ^{o}$ oder 500 nm in 1. Ordnung eingestellt. Auf dem Fokussierspiegel der ersten Stufe werden 182,2 nm oder 2,27 nm/mm abgebildet. Die Grafik stellt die Verhältnisse farblich angepasst dar. Da die 2. Stufe die Dispersion umkehren wird, muss das gesamte im Ausgang gewünschte Wellenlängen-Intervall durch die Mittelapertur geleitet werden, also der satt blaue bis gelbe Bereich. Alle

Sinusfunktionen müssen, um im Ausgang dispersionslos zu sein, die gleiche Summe (im Beispiel 0,5) ergeben. Das erfordert eine Strahlinversion, die hier extern durch elliptische Spiegel geleistet wird. Dabei durchläuft das spektrale Intervall den Ausgang von Stufe 1 und nach der externen Invertierung den unabhängigen Eingang von Stufe 2. Das erfordert hohe Stabilität der externen Strahlführung. Um auf dem Fokussierspiegel 2 in der Mitte 500 nm (türkis) zu erzeugen, ist der Winkel α = 7,4676 ° und β = 21,717°. Auf der Innenseite des Fokussierspiegels landet die Wellenlänge 405 nm bei β(blau) = 16,024 °. Zur INVERSION der Dispersion muss hier die Summe der beiden Sinusfunktionen die Mittenwellenlänge ebenfalls 500 nm ergeben, also sin 0,5. Damit muss α(blau) 7,4676 ° sein. Auf der gelben Seite bei 587,2 nm ist β(gelb) = 27,272 °. Damit ergibt sich α (gelb) = 2,395 °. In Grafik 62 kann man gut erkennen, dass bei allen Wellenlängen der Einschlusswinkel zwischen ankommendem und abgehendem Strahl etwa gleich ist.
Im Ausgang treffen nun alle Strahlen unterschiedlicher Farbe zusammen und bilden die Mischung. Gezeigt ist nur ein Strahlenbündel und eine Ausgangsposition.
Das Beispiel-Gerät kann sowohl additiv als auch subtraktiv genutzt werden, wenn die diskreten Umlenkspiegel für die jeweiligen Betriebsarten optimiert werden.

3.2.2 Moderne additive Doppelspektrometer (außer Littrow) können auf allen vorher beschriebenen Spektrometer-Konzepten beruhen. Ein typischer Aufbau mit Multi-Gitter-Anwendung sieht so aus:



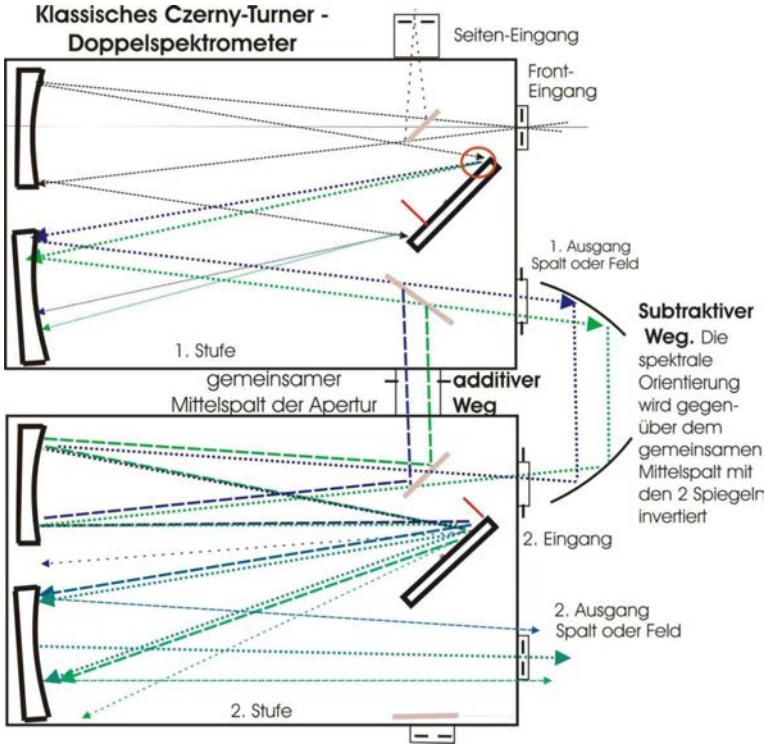
Grafik 63: Flexibles Czerny-Turner Doppelspektrometer mit Dreifachgittertisch.
Das aus dem Ausgangsspalt oder der Ausgangsaperturvon Stufe 1 austretende Licht wird in ein, prinzipiell identisches, zweites Spektrometer geleitet und dort nochmals dispergiert. Im Idealfall ist der Ausgang(sspalt) von Stufe 1 zugleich Eingang von Stufe 2. Weil seitlicher Ausgangsspalt- oder Apertur meist kleiner sind als das Feld an dem normalerweise ein Flächendetektor sitzt, wird nur ein Teil des erstmals dispergierten Lichts weiter verwendet. Die additive Dispersion nutzt den Effekt, dass die vordispergierten Strahlen das Gitter in der 2. Stufe unter leicht unterschiedlichen Winkeln treffen. Dennoch wandern die Strahlen einer

Wellenlänge parallel, wodurch die Forderung zur Gitterfunktion erfüllt ist. Die β-Strahlen werden von Gitter 2 unter verdoppelter Winkeldispersion abgestrahlt. Sind die beiden Stufen des Doppel identisch, ist damit das Ausgangsintervall in einer gegebenen Spalt- oder Aperturbreite genau halb so groß wie nach der ersten Stufe, hat aber auch nur eine Intensität pro Flächeneinheit von weniger als der Hälfte. Dafür gibt es jedoch einen Kontrast, der im Vergleich zur einstufigen Konfiguration um Größenordnungen verbessert ist.
Geräte mit Gitterdrehung in der Frontfläche und symmetrischem Aufbau werden beim Transmissionsverhalten Faktor zwei zur einstufigen Version zeigen. Wird das Gitter aus dem Strahl gedreht und die Fläche nicht kompensiert, ist mit negativen Auswirkungen auf das Transmissionsverhalten zu rechnen, weil der zweiten Stufe über die Wellenlängen ungleiche Verteilungen angeboten werden und diese nochmals ungleich weiter verarbeitet werden.

3.2.3 Subtraktive Doppelspektrometer

Das klassische, subraktive Doppelspektrometer, wie es bis zur Verfügbarkeit mikroprozessorgesteuerter Gitterantriebe realisiert wurde, ist in 2.13.3 und Grafik 64 gezeigt. Beide Gitter waren fest mit einer Achse verbunden und drehten parallel. Moderne Geräte können die Gitter unabhängig bedienen, wodurch sich neue Konfigurationen anboten.

3.2.3.1 Das klassische Czerny-Turner-Doppelspektrometer mit fester Gitterkopplung



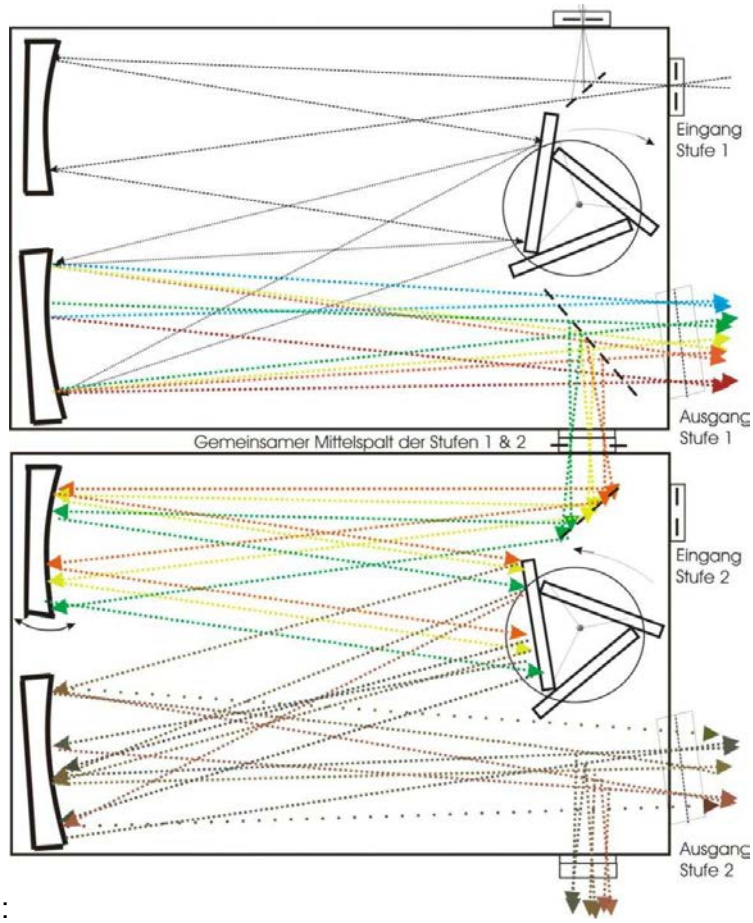
Grafik 64, das klassische Doppelspektrometer mit mechanischer Gitterkopplung.

Läuft das Licht durch den gemeinsamen Mittelspalt, stellt sich additive Dispersion ein, wie in 3.2.1.1 beschrieben. Die externe Strahlführung sorgt dafür, dass die Strahlen invers orientiert in die 2. Stufe eintreten und damit die Dispersion der ersten Stufe wieder aufgehoben wird, siehe 3.2.1.2. Die perfekte Subtraktion hat allerdings ihre Grenzen, die aus zwei Effekten herrühren.
a) wenn der in Grafik 53 markierte Bereich der vollen Flächeneffizienz bei großen Breiten der Mittelapertur („Spalt“ ist bei > 3 mm Breite eigentlich nicht mehr richtig) verlassen wird, können die Intensitätsübertragungen inhomogen werden, wodurch sich wellenlängenmäßige Disbalancen ergeben und
b) bei großen Ausgangsaperturen ist die Dispersion über die Ausgangsbreite nicht mehr homogen, wodurch sich an den Rändern Farbfehler ergeben. Das wollen wir kurz nachrechnen. Wir nehmen unser Standardbeispiel: f= 500 mm, symmetrischer Czerny-

Turner oder Ebert-Fastie, Gitter 1200 ^{1}/mm, 80 mm breit, Testwellenlänge 500 nm, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 8^{o}$. Wir wollen 15 nm im Ausgang darstellen, es soll eine Fläche von 3 x 3 mm homogen beleuchtet werden. Der Eingangs- und der Ausgangsspalt wird folglich auf 3 x 3 mm eingestellt. Es ist wichtig, die Eingangs-Spaltfläche homogen auszuleuchten, weil dieser geometrisch später wieder im Ausgang abgebildet wird. Die Dispersion wird etwa 1,6 nm / mm sein. Um 15 nm in die zweite Stufe zu leiten, muss die Transfer-Apertur („Mittelspalt“) 9,4 mm breit und 3 mm hoch sein. Innerhalb des Intervalls haben wir nun eine geringe Variation der Dispersion. Bei 492,5 nm wird sie 1,5748 nm/mm sein, bei 500 nm: 1,5724 nm/mm und bei 507,5 nm wird sie 1,570 nm/mm sein. In der zweiten Stufe werden nun die 507,5 nm mit -1,5748 nm/mm re-dipergiert, was eine Wellenlängenverschiebung von Faktor 0,996 hervorruft. Ähnlich sieht es für die Wellenlänge 492,5 nm aus, die eine Verschiebung von 1,004 erfährt, während in der Mitte die perfekte Subtraktion stattfindet. Effekt ist, dass zu den Rändern des 3 x 3 mm-Ausgangs minimale Homogenitätsfehler auftreten. Das Auge wird sie nicht sehen. Scannt man jedoch mit einem weiteren Spektrometer die Fläche ab, werden farbliche Unterschiede im Bereich Faktor +/- 0,04 messbar sein, das ist immerhin eine Spanne von 8%. Je größer Ein- und Ausgangsspalt, desto größer die Abweichung. Je breiter die Mittelapertur, desto größer die Abweichung und der Intensitätsunterschied. Für fast alle Anwendungen wird das leicht tolerierbar sein. Falls in den beiden Stufen jedoch Asymmetrien auftreten, können die Abweichungen merklich oder gar störend werden.

3.2.3.2 Mehrgitter-Doppelspektrometer

Mehrgitter-Geräte bei denen die Rotation nicht in der Gitterfläche stattfindet, führen automatisch zur Asymmetrien und damit nicht perfekter Subtraktion. Die folgende Grafik 65 stellt das dar



:

Grafik 65: Asymmetrisches, subtraktives Doppelspektrometer.

Der subtraktive Effekt kann auf mehrere Arten erzeugt werden. Grafik 64 zeigt die externe, Grafik 65 die interne Dispersionsinversion, die zudem mit einem Dreifach-Gittertisch

versehen ist. Die wird nun näher betrachtet. Der Umlenkspiegel im Ausgang der ersten Stufe überträgt ein begrenztes Intervall (hier grün bis orange) durch die weit geöffnete Mittelapertur. Nehmen wir an, es würden 20 nm (570 – 590 nm) durchgelassen. Da dieser Bereich von der Mitte des Fokusspiegels stammt, wird er recht homogen übertragen. Die unterschiedlichen Wellenlängen verlassen allerdings die erste Stufe unter diversen Winkeln und Positionen, das trifft damit auch auf Kollimator und Gitter zu. Der Winkelgang ist erwünscht und wird benötigt, der Positionsgang kann sich jedoch negativ auswirken. Deshalb betrachten wir zwei Konfigurationen, eine voll symmetrische und eine nicht symmetrische. Die Konfiguration in Grafiken 61 und 62 ist voll symmetrisch. In einem symmetrisch aufgebauten Spektrometer, beispielsweise einem Ebert-Fastie mit symmetrisch drehendem Gitter ist zwangsläufig Symmetrie gegeben. In Grafik 65 dreht das Gitter aus dem Strahl, in Stufe 1 zum Eingang hin, in Stufe 2 zum Ausgang hin.

Annahmen: Das System soll sowohl additiv als auch subtraktiv arbeitend genutzt werden, f= 300 mm, Spiegelbreite 75 mm (f/4), mittlerer Abstand Gitter-Spiegel = 240 mm (80% von f), die Gitterfront rotiert auf einem Radius von 40 mm, Gitter mit 1800 ^{1}/mm, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 12^o$, eingestellte Wellenlänge 580 nm (satt gelb). Mit Hilfe der Gleichungen 1, 18A und 18B finden wird die Dispersion in Stufe 1: 1,326 nm/mm. Um 20 nm zu transferieren, wird die Mittelapertur auf 15 mm Breite eingestellt. Es ist klar, dass die Intensitäten zu den Flanken hin abfallen. Der Drehpunkt des Gitter-Tisches ist perfekt in der Geräteachse. Weil das Gitter mit dem Tisch mit rotiert, ist bei der Sollwellenlänge 580 nm der Schwerpunkt des Eingansstrahls um 8 mm oder 8,5 Grad verschoben. Damit wird $\varepsilon_1 = 3{,}5^o$ und $\varepsilon_2 = 20{,}5^o$. So finden wir $\alpha = 20{,}25^o$ (sin α = 0,3461) und $\beta = 44{,}25^o$ (sin β = 0,6979). Die Differenz der beiden Winkel ergibt genau die Summe von $\delta = 24\,^o$. Die mittlere Wellenlänge strahlt unter $\beta = 42^o$ (bezogen auf N) zum Fokussierspiegel. Die beiden äußeren Wellenlängen des transmittierten Bandes (570 und 590 nm) haben die Winkel $\beta = 49\,^o$ („rote Seite“) und 36^o („blaue Seite“). Wenn wir das in **Gleichungen F1 und F3** – ($\delta\beta$ / $\delta\lambda$) = ((m / (k * cos β) – einsetzen, finden wir, ohne dass das Gitter bewegt wird, die differentielle Dispersion bei den drei Wellenlängen. Referenz ist 580 nm (cos β = 0,7162 oder 44,257 ^{o}). Bei 570 nm (cos β = 0,7333 oder 42,834 ^{o} ist das differentielle $\delta\beta$ gleich arccos 0,0171/10 nm), bei 590 nm (cos β = 0,69812 oder 45,715 ^{o} ist das differentielle $\delta\beta$ gleich arccos 0,01798/10 nm**).** <u>Das sind rund 5 % Unterschied, wir kommen gleich darauf zurück.</u>

Die zweite Stufe ist baugleich und dreht das Gitter genau entgegengesetzt, um inverse Dispersion zu erreichen. Wird in Stufe 1 in positiven Ordnungen gearbeitet, so sind es in Stufe 2 die negativen. Da die Wellenlängen und damit auch die Dispersion vorzeichenbehaftet sind, kommt auf diese Weise eine Aufhebung der Dispersion im Ausgang zustande. Also finden wir die meisten Werte wieder mit invertiertem Vorzeichen. Auch die Berechung der RLD ergibt den gleichen Wert mit inversem Vorzeichen. Weil die Asymmetrie nun in die andere Richtung zeigt, wird nun $\varepsilon_1 = 20{,}5^o$ und $\varepsilon_2 = 3{,}5^o$. Aber die β-Strahlen zwischen Gitter und Fokussierspiegel haben nun andere Werte. Was in Stufe 1 α ist, ist nun β. Die Wellenlängen des transmittierten Bandes (570 bis 590 nm) haben jetzt die Winkel β = 29^o („rote Seite“), 20^o in der Mitte und $12\,^o$ („blaue Seite“). Wenn wir das in **Gleichung F3** – ($\delta\beta$ / $\delta\lambda$) = ((m / (k * cos β) – einsetzen finden wir folgende Werte:

Referenz ist 580 nm (cos β = 0,9382 oder 20,25 ^{o}). Bei 570 nm (cos β = 0,94463 oder 19,155 Grad, das differentielle $\delta\beta$ ist arccos 0,00643/10 nm), bei 590 nm (cos β = 0,93135 oder $21{,}353^o$ ist das differentielle $\delta\beta$ ist arccos 0,00684/10 nm). <u>Bitte vergleichen Sie diese Werte mit denen von Stufe 1.</u>

Obwohl die mittlere Dispersion die gleiche ist sind die differentiellen Werte deutlich unterschiedlich. Das hat zur Folge, dass zwar das transmittierte Wellenlängenband gemeinsam den Ausgang von Stufe 2 verlässt aber nicht perfekt subtrahiert, sondern mit Farbfehlern. In Grafik 65 ist das auch farblich im Ausgang dargestellt. Ein solches System nennt man semi-subtraktiv.

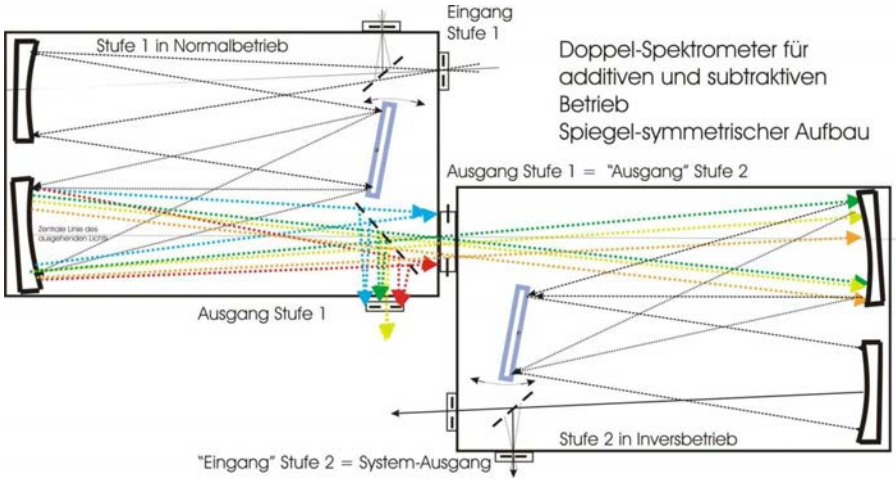
Auch bei symmetrischen Geräten (wenn also das Gitter in der Mittelachse und in der Frontfläche dreht) ist der Effekt vorhanden und er wird ähnlich sein wie hier beschrieben, weil die kleinen Off-Axis-Verschiebungen vom Gitter wenig Einfluss haben. In Geräten, bei denen beide Gitter zwar in die gleiche Richtung drehen, aber nicht unter allen Umständen

zentrisch, ist der Effekt auch vorhanden. Die Strahlen der diversen Wellenlängen treffen dann in Stufe 2 unter leicht veränderten Winkeln auf das Gitter. Im letzten Fall wird der Subtraktionsfehler gering sein, aber er ist da. Man kann das anhand der Grafiken 63 und 65 bildlich verfolgen.
Glücklicherweise gibt es mehrere Möglichkeiten, auch bei asymmetrisch drehenden Gittern den Bereich der vollen Subtraktion zu erweitern. Einer davon ist, den Kollimator- und den Fokussier-Spiegel mit der Drehrichtung des Gitters horizontal zu kippen. Damit kann man erstens gleiche Flächenanteile auf dem Gitter in beiden Drehrichtungen erzeugen und zweitens auch die Winkel in gewissen Grenzen korrigieren. Wenn das Gitter einer jeden Stufe nur in einer Richtung dreht, ist das leicht zu justieren. Man will aber manchmal das Doppelspektrometer subtraktiv UND additiv betreiben. Da für beide Drehrichtungen dann sowieso eine getrennte Gitter-Kalibrierkurve angelegt werden muss, wären keinerlei spektroskopischen Nachteile mit der Modifikation verbunden, auch noch die beiden Spiegel (evtl. reicht sogar einer: der Kollimator) mit der Umschaltung der Betriebsart horizontal zu kippen. Diese Option ist in der Grafik 65 durch die Pfeile am Kollimator angedeutet. Das realisieren der Option mit einem Stellmotor hat den großen Vorteil, dass das System nun softwaregesteuert und nur durch laden neuer Kalibrierparameter von additiver auf subtraktive Betriebsart umgestellt werden kann. Zum guten Ende ist ein kleiner Farbfehler für viele Anwendungen kein echtes Problem und weiterhin werden oft nicht die großen Aperturen im Mittelspalt und Ausgang benötigt, die die Probleme evident machen.

3.2.3.3 Mechanische Filterung in Doppelmonochromatoren

Die Grafiken 61, 62, 63 zeigen die Fokusebene im Bereich des Mittelspalts. Die diversen Wellenlängen passieren diesen Bereich praktisch parallel, wodurch die Fokuspunkte nebeneinander liegen. Das kann man vorteilhaft nutzen, um zusätzliche mechanische Filterung vorzunehmen. Stellen wir uns vor, dass eine starke störende Wellenlänge die Mittelapertur durchläuft, wie es z.B. bei gleichzeitiger Stokes- und Antistokes-Messung bei Raman-Anwendungen der Fall ist. Man kann einen nadelähnlichen, dünnen, vertikalen Strahlstopp an der Stelle platzieren, an der die störenden Wellenlänge verläuft. Wenn die Nadel an einem Verschiebemechanismus befestigt ist, kann man sie über die Apertur schieben und auch aus dem Feld. Natürlich darf nach Einstellung der Nadel keine Gitterbewegung im subtraktiven Doppelspektrometer mehr stattfinden. So kann man eine bestimmte Wellenlänge weitgehend aus dem Spektrum reduzieren. Andererseits werden dadurch Streufehler und eventuell auch Diffusionsfehler erzeugt. Man muss abwägen oder experimentell herausfinden, ob sich der Ansatz lohnt. Für registrierend arbeitende Monochromatoren, ist diese Methode meist nicht nötig, bei Spektrographen mit großer Mittelapertur kann es eine effiziente Hilfe sein.

3.2.3.4 Weitere Konfigurationsmöglichkeiten für flexibel nutzbare Doppelspektrometer



Grafik 66 zeigt einen Front-Front gekoppelten Aufbau,
der nur mit getrennten Antriebssystemen möglich ist aber ein Höchstmaß an Flexibilität und

Effizienz bringt. Wenn Frontein- und -ausgang benutzt werden, treten insgesamt nur 6 Reflexionen auf. Damit können Transfer-Effizienzen von über 70% und Dispersions-Effizienzen von über 50% erzielt werden. Dazu sind dann spezielle Vergütungen für begrenzte Wellenlängenbereiche nötig und die Dispersionseffizienz gilt nur innerhalb der Blazewellenlänge +/- 10%. Für Raman-Anwendungen oder andere relativ schmalbandige Techniken ist das durchaus realistisch. Bei dem gezeigten Beispiel ist die zweite Stufe umgedreht, das Licht tritt durch den „Ausgang" ein. Wie wir in Kapitel 2 gesehen haben, ist das aber kein Problem. Gezeigt ist der subtraktive Betrieb, denn das Gitter der ersten Stufe dreht zum Eingang, das der zweiten Stufe zu deren Ausgang. So ist sogar bei asymmetrisch aufgebauten Geräten der voll subtraktive Betrieb gegeben. Mit einem clever konstruierten Antriebs-System können die beiden Gitter für die Drehung zu Eingang bzw. Ausgang unabhängig und präzise kalibriert werden. Werden die Spiegel noch mit bewegt, hat man ein hoch effizientes und perfektes System für vier Betriebsarten:
Beide Gitter drehen zum jeweiligen Eingang oder zum jeweiligen Ausgang der beiden Stufen: Das ergibt additive Dispersion, am seitlichen Ausgang von Stufe 1 und an beiden Ausgängen von Stufe 2 können sowohl Einzel- als auch Flächendetektoren angebracht werden.
Die Gitter drehen invers, dreht das erste zum Eingang, dann das zweite zum Ausgang und umgekehrt: Das ergibt subtraktive Dispersion. Ein Flächendetektor hat nur am seitlichen Ausgang von Stufe 1 Sinn. Die Ausgänge von Stufe 2 können mit Einzel-Detektoren bestückt werden oder dienen als Quelle homogener Flächen-Beleuchtung oder beleuchten den Eingangsspalt einer dritten Stufe.

Additive und subtraktive Doppelspektrometer können auf der Basis von Ebert-Fastie-, Czerny-Turner-, Normal-Incidence- und Seya-Namioka-Konzepten aufgebaut werden. Dabei sind jeweils Seite-Seite-, Front-Front- und auch Seite-Front-Konfigurationen realisiert worden. Die größte Flexibilität bietet der Czerny-Turner, die besten Spezifikationen der Ebert-Fastie.

3.2.4 Generelle Leistungsdaten von Doppelspektrometern im Vergleich zu einstufigen Geräte ähnlicher Bauart

Auflösung: R_p wird definiert durch die Fokuslänge, die Gitterparameter und die minimal mögliche Spaltbreite/Pixelgröße. Bei einem Doppelspektrometer ist der Gleichlauf der beiden Stufen und der Transfer des Spaltbildes vom Eingang auf den Ausgang der limitierende Faktor. Ein Einfachspektrometer mit der Fokuslänge der Summe der beiden Stufen und vergleichbaren Bauteilen wird immer die bessere praktisch erreichbare Auflösung haben.
Luminosität: L wird definiert durch die verfügbaren Gitter- und Spaltflächen im Verhältnis zur Fokuslänge und durch die Transmission. Bei gleichen Bauteilen ist die Apertur eines Doppelgerätes etwa doppelt so groß ist wie die eines Einstufigen, folglich ist der Doppel im Vorteil. Er hat aber auch etwa doppelt so viele Transmissionsverluste. Also wird L etwa gleich sein.
Kontrast: C und Streulichtreduktion sind die überragenden Stärken eines Doppelaufbaus. In die zweite Stufe kommen nur noch die spektralen Anteile, die Stufe 1 durchlässt. In Stufe 2 wird nochmals selektiert, der Kontrast steigt exponentiell.
Stabilität: Während bei einstufigen Geräten Instabilitäten und Driftereignisse die Leistung und Kalibrierung merklich beeinflussen, können sie bei Anwendungen von Doppelsystemen „tödlich" sein, denn wenn sich die beiden Stufen „voneinander weg" bewegen, kann der Lichtweg blockiert werden. Instabilitäten sind deshalb in Mehrstufen-Systemen wesentlich weniger tolerabel.
Arbeitsbereich: Da alle Verluste und Polarisationserscheinungen in Doppelspektrometern zweimal auftreten, ist der Arbeitsbereich, verglichen mit der Einstufen-Konfiguration, enger. In den meisten Fällen wird der Gitterwechsel häufiger nötig sein, bzw. die Gitterselektion kritischer.

3.2.5 Dreistufige Spektrometer

Um Dispersion und/oder Streulichtunterdrückung noch weiter zu treiben, kann eine weitere

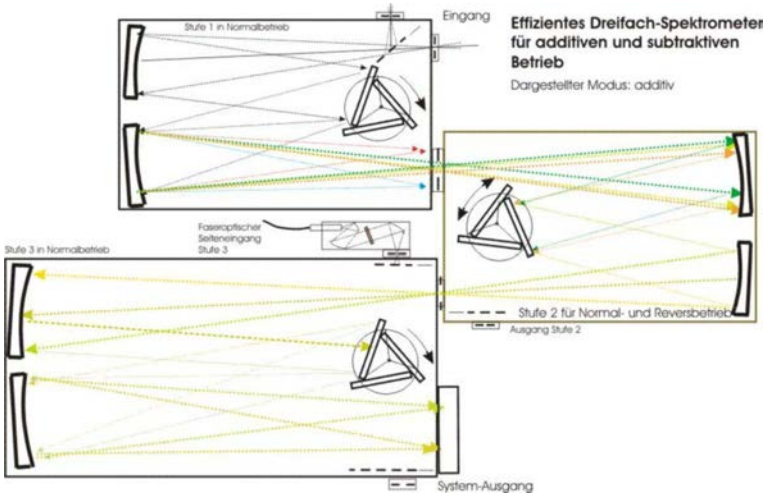
Stufe angefügt werden. Werden die drei Stufen additiv betrieben ändert sich Gleichung **F19TA** zu
RLD = λ /((2f_1 * tan ϕ_1) + λ /((2f_2 * tan ϕ_2) + λ /((2f_3 * tan ϕ_3)),

bei subtraktivem Betrieb hebt Stufe 2 die Dispersion von Stufe 1 auf und führt via **F19TS** zu
RLD = λ /((2f_1 * tan ϕ_1) - λ /((2f_2 * tan ϕ_2) + λ /((2f_3 * tan ϕ_3)),

Werden drei identische Stufen addiert, wird meist Monochromator-Betrieb angewendet, weil sich mit kleinen Spaltbreiten eine gegenüber der Doppelversion nochmals exponentiell verbesserte Streulichtunterdrückung ergibt und man so extrem nahe an eine Störquelle heran messen kann. Ein Beispiel dazu: ein dreistufiger 750-mm-Monochromator mit 1800er Gitter erreicht eine Dispersion von ca. 0,2 nm/mm oder 7,7 cm^{-1}/mm im Grünen und kann mit Spaltbreiten um 100 µm (ergibt eine Auflösung von ca. 10 pm) bis < 0,4 Wellenzahlen (das sind 5 Bandbreiten im grünen Bereich bei ca. 520 nm) bei Streulichtunterdrückungen >> 10^{10} zu messen. Scannt man noch näher an die Störquelle, meist ein Laser, heran, muss man die Spalte minimieren oder zunehmendes Streulicht in Kauf nehmen. Für Messungen für den Bereich von ca. +/- 2 nm / 80 cm^{-1} relativ zur Störquelle gibt es spezielle Geräte, die bis etwa 1 pm oder 0,1 cm^{-1} an die Störung heran messen können.

Monochromator-Messungen mit sehr kleinen Bandbreiten bringen die klarsten Ergebnisse. Sie sind allerdings bei schwachen Nutzsignalen auch sehr zeitaufwändig, weshalb gerade bei solchen Anwendungen bevorzugt die Paralleldetektion angewandt wird. Mit der Weiterentwicklung effizienter Array- und CCD-Detektoren wurde eine neue Generation Dreifach-Spektrometer entwickelt, die in sinnvoller Weise eine subtraktive Vorstufe und hochauflösende Endstufe kombinieren. Im additiven Aufbau mit Flächendetektor würden die großen Transferflächen dem Streulicht Tür und Tor öffnen. Deshalb wird dann fast immer der subrtraktive Aufbau benutzt. hier wird das Streulicht weitgehend in der subtraktiven Vorstufe eliminiert, die Dispersion kommt einzig aus Stufe 3. Als Standard kann man die Spektrographenstufe mit mehreren Gittern und ca. 750 mm Brennweite betrachten. Sie definiert letztendlich die spektrometrischen Daten Dispersion und Auflösung. Die subtraktive Vorstufe kann gerne geringere Brennweite haben, z. B. 500 mm, ebenfalls mit optional mehreren Gittern. Sie definiert das messbare Intervall und zum großen Teil die Streulichtunterdrückung. Natürlich ist darauf zu achten, dass die Akzeptanz- und Betriebswinkel der Stufen passen. Die Transmissionseffizienz T eines solchen Systems kann sehr stark variieren.

Besonders effizient ist ein Aufbau mit Front-Front-Front-Montage, wie Grafik 67 zeigt.

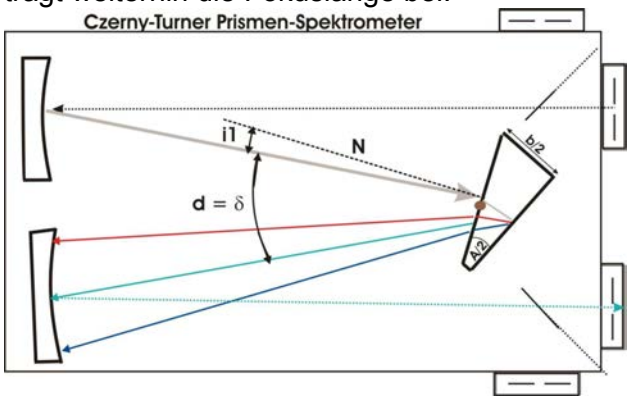


Grafik 67: Dreistufiges Spektrometer für addiven, subtraktiven, einstufigen, zwei- und dreistufigen Betrieb.
Der gewählte Aufbau kommt im Dreistufen-Spektrographen-Betrieb mit 9 Reflexionen aus.

Im ungünstigsten Fall, aber nahe der Blazewellenlänge, ist T ca. 15 %. Das wäre der Fall, wenn das Gerät einen sehr weiten Spektralbereich bearbeiten kann und die Spiegel keine spezielle Vergütung haben. 250 - 1250 nm (5 spektrale Ordnungen) sind mit drei Gittersätzen kein Problem. Optimiert man das System auf eine spektrale Ordnung, beispielsweise 400-800 nm und vergütet entsprechend, kann T durchaus über 30 % steigen. Dann braucht man eventuell, zumindest in der subtraktiven Stufe, keine drei Gitter mehr.
Das gezeigte System bietet das Optimum an Flexibilität. Die letzte Stufe arbeitet als Spektrograph und Monochromator und hat einen seitlichen Eingang mit Leichtleiter-Kopplung und Filterung (bei Bedarf ein Raman-Notch-Filter) für hohes T (> 0,5). Der zweite Ausgang ist für einen Einzeldetektor (Photonenzähler) und Scanbetrieb vorgesehen. Die Vorstufe arbeitet subtraktiv und additiv. Bei ersterem dreht das Gitter der zweiten Stufe im Uhrzeigersinn zu deren Ausgang, um ein gewähltes Intervall auf den kleinen Eingangsspalt der dritten Stufe zu fokussieren. Lässt man das Gitter gegen den Uhrzeigersinn rotieren, ist die Dispersion additiv. Der seitliche Ausgang nach Stufe 2 kann als Lichtquelle oder für einen weiteren Detektor bei reduzierter Leistung benutzt werden. Wenn man die Stufen 1/2 und 3 getrennt betreibt (das ist eine reine PC-Frage und kann jederzeit umgestöpselt werden), kann das System sogar zwei unabhängige Experimente betreuen.
Es würde den Rahmen sprengen hier weiter auf Details der Möglichkeiten mehrstufiger Systeme einzugehen. Wir kommen aber im Kapitel „Anwendungen“ mehrfach darauf zurück. Das macht dann auch mehr Sinn, weil die Parameter dann eine Anwendungs-Grundlage haben.

3.3.0 Prismen-Spektrometer

Ein Spektrometer mit Prisma kann prinzipiell baugleich mit einem Gitter-Gerät sein. Die Zusammenhänge werden, mit Blick auf die Kombination Gitter-Prisma, kurz abgehandelt. Wie das Gitter, dreht auch das Prisma idealerweise in der Ebene der Frontfläche. Der Vorschub der Drehbewegung ist jedoch keine Sinusfunktion (bei Wellenlängen-Scan) bzw. Cosinusfunktion (bei Wellenzahlscan). Ausgangswellenlänge und Dispersion werden von drei Parametern bestimmt: Brechzahl n_2 bei der eingestellten Wellenlänge λ, Prismenwinkel A, Beleuchtungswinkel i_1. Die Kurve folgt deshalb einer Polynomfunktion. Zur Dispersion trägt weiterhin die Fokuslänge bei.



Grafik 69 zeigt den Strahlengang in einem typischen Prismen-Reflexions-Spektrometer.

Bei geschickter Konstruktion kann das Prisma die Stelle eines Gitters einnehmen und sich um die Frontfläche (brauner Punkt) drehen. Als Disperser wurde ein „Littrow-Prisma“ eingesetzt. Damit verhindert man, dass der meist unbenutzte Teil am Prismenwinkel stört und die Basislänge b lässt sich vergrößern, ohne dass die durchstrahlten/reflektierenden Seiten verlängert werden müssen.
Die Gleichung F7 führt zu d_{min}, der minimalen Strahlablenkung (deflection). Die Dispersion ergibt sich aus der d_{min} –Differenz zweier benachbarter Wellenlängen. Da das Prisma dabei eventuell gedreht wird, wird bei **Gleichung F9**

F9:
$$d = i_1 + \frac{1}{\sin\left[(\sin A) * \sqrt{(n^2 - \sin^2 i_1)} - (\sin i_1 * \cos A) \right]} - A$$

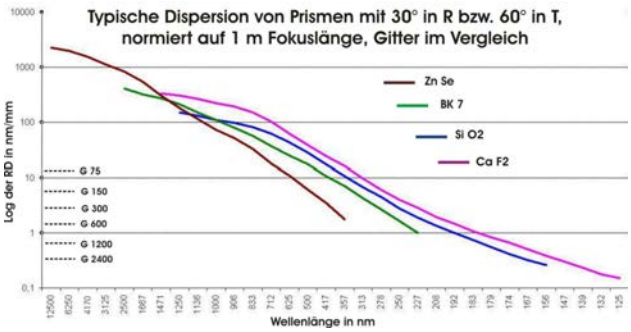
mit dem Parameter i_1 der Beleuchtungswinkel berücksichtigt. Der Beleuchtungswinkel, er wird je nach Quelle als α oder $\mathbf{i_1}$ bezeichnet, ist von der Breite des Gerätes abhängig. In den meisten Fällen wird $\mathbf{i_1}$ steigen, wenn δ ebenfalls steigt und so den Winkel **d** verringern. Die Dispersion oder RLD im Ausgang ergibt sich durch differentielle Anwendung der Gleichung bzw. Reihenarithmetik. Genau genommen ist der Ausdruck „Reziproke Lineare Dispersion" falsch, denn die Dispersion ist an keiner Stelle linear. Man findet auch den besseren Ausdruck RD. Ihn kann man auf zwei Arten berechnen, indem man eine Kettenrechnung macht

F9A: $\delta d = d(\lambda_2) - d(\lambda_1)$ oder, anlalog zu F18 bis F21, direkt die örtliche Dispersion bestimmt, mittels:

Gleichung F10: die örtliche Dispersion

RD = 1 / [f * (sin δd / dλ)] = dλ / (f * sin dδ)

Bei einem registrierenden Monochromator und flexiblen Spektrographen, muss die Summe der Winkel $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ gleich Öffnungswinkel δ des Spektrometers dem Prismen-Brechungswinkel **d** entsprechen, damit das gebrochene Licht die richtige Stelle im Ausgang erreicht. Die folgende Kurvenschar zeigt typische Dispersionskurven einiger oft verwendeter Prismenmaterialen bei dem Prismenwinkel $A=60^0$. $d = \delta = 20{,}5^0$ und $\mathbf{i_1}$ wird eingestellt, damit **d** konstant bleibt.



Grafik 70 stellt den prinzipielle Dispersions-Verlauf von vier Materialen dar.

Die Prismen sind jeweils entweder reflektierende 30^0- oder transmittierende 60^0-Prismen in einem schlanken 1-m-Spektrometer mit $\delta = 20{,}5^0$. Zur besseren Übersicht ist die RLD-Achse logarithmisch dargestellt. Am linken Rand sind typische RLD-Mittelwerte gebräuchlicher Gitter markiert, mit z.B. G 150: 150 mm^{-1}. Zum Vergleich von Prisma und Gitter dient auch Grafik 72.

Basierend auf F6, F7B wird die Ablenkung d und die Dispersion berechnet. Die Formel resultiert in dem Winkel, der sich bei einer gewählten Wellenlänge zwischen Beleuchtungsstrahl i_1 und gebrochenem Strahl d einstellt. Neben der logarithmischen y-Achse ist die Wellenlänge weder linear noch logarithmisch. Unter anderem daraus resultieren die abgeflachten Zonen der Kurven.

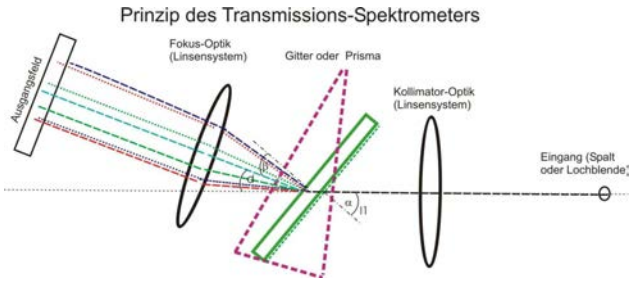
Der Beleuchtungswinkel $\mathbf{i_1}$ (oder α) spielt eine entscheidende Rolle. Die Öffnungswinkel ε_1 und ε_2 des Gerätes wirken sich stärker aus als in einem Gitter-Spektrometer. Die Winkeländerung pro Wellenlängenänderung, die das Maß für die Dispersion darstellt, findet man durch F28. Natürlich kann man nicht von linearer Dispersion sprechen, denn diese ändert sich bereits über geringe Wellenlängen. Fast alle transparenten Materialen haben einen Anstieg in der Brechzahl n bei zunehmender Photonen-Energie (eV) bzw. abnehmender Wellenlänge. Neben dem Verlauf der Brechzahl n ist die Absorptionskonstante k entscheidend für den Einsatzbereich eines Prismas. Sobald k von Null ansteigt, ist der Einsatz nicht mehr sinnvoll, weil sich Interferenzen und Verluste einstellen. Sowohl zum IR als auch zum UV hin wird so die Nutzbarkeit begrenzt. Trotzdem ist der Anwendungsbereich

eines Prismas deutlich größer als der eines einzigen Gitters, mit Ausnahme von Echellegittern. Bei gegebenem n-Verlauf eines Materials steigt die Dispersion (kleinerer nm/mm-Wert) mit dem Sinus des internen Prismenwinkels A. Somit kann man die Dispersion über den Winkel A anpassen, solange dieser zwischen 10 und 90^o liegt. Ein Prisma arbeitet immer in Transmissionsbetrieb, sonst würde die Brechung nicht wirken. Für den Reflexionsbetrieb kann ein Prisma „halbiert“ und die Rückseite verspiegelt werden, wie in Grafik 69 und Kapitel 1: Gittergrundlagen/Prisma, Punkt 1.4.6 und Grafik 5, gezeigt. Der Prismenwinkel wird dann A/2 genannt. Ein so entstehendes Reflexionsprisma mit z.B. A/2 = 20^o hat die gleiche Funktion wie ein symmetrisches Transmissionsprisma mit A =40^o. Reflexionsprismen findet man oft mit „abgeschnittenem Winkel A“. Dann heißt es „Littrowprisma“. Der Trick hat keine Auswirkung auf die Funktion, erlaubt aber große Dicken und damit große Basisbreite b, die maßgeblich die limitierende Auflösung eines Prismas (F8) bestimmt, ohne die Kantenlänge abhängig zu machen.
Bis in die 1970er Jahre wurden Prismen häufig eingesetzt, besonders bei Geräten oberhalb von 10 µm und unterhalb von 200 nm. Im IR wegen des weiten Arbeitsbereiches und der hohen n-Zahlen der gängigen Werkstoffe, wie ZnSe, die gute Auflösungen boten. Im Vakuum-UV wegen der deutlich besseren Effizienz und der ebenfalls besseren Dispersion im Vergleich zu Gittern. Mit dem Aufkommen holografischer Gitter und besserer Vergütungstechniken haben Gitter in beiden Bereichen aufgeholt. Durch die zunehmende Anwendung von Flächendetektoren verloren die Prismen an Interesse, denn bei Messungen über weite Wellenlängenbereiche macht sich der starke Dispersionsgang nachteilig bemerkbar. Den großen Prismen-Vorteil, unzweifelhafte Wellenlängensignale abzugeben und keine zusätzliche (Ordnungs-)Filterung zu brauchen, kann man gut nutzen, wenn man in einem Spektrometersystem Prisma und Gitter kombiniert, wie es bei den Echellespektrometern (3.5) gezeigt wird.
Durch sinnvolle Materialselektion können Prismen den Bereich vom VUV bis zum fernen IR bedienen. Verglichen mit Beugungsgittern haben Prismen den Vorteil der ordnungsfreien Dispersion. Sie haben jeweils einen größeren Arbeitsbereich und geringeres Streulicht. Ungünstig sind die Veränderungen in der Dispersion über die Wellenlänge, die Abhängigkeit des Dispersionswinkels vom Beleuchtungswinkel und die Wanderung des Reflexionswinkels bei der Drehung des Prismas. Das erfordert einen komplizierteren Antrieb. Weiterhin bieten Gitter mehr Auswahl an normierter Dispersion und können weit besser auflösen. Spektroskopisch sehr interessant ist die Kombination von Gitter und Prisma, wie in den Spektrometer-Kapiteln 2.16.3 und 3.5 beschrieben.

3.4.0 Transmissions-Spektrometer

sollen hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden, denn sie erfüllen nicht die Forderung nach Flexibilität. Die Bauart hat klare Vorteile, wenn es um relativ geringe Wellenlängenintervalle geht, die abzudecken sind, typisch sind 3 Ordnungen. Praktisch immer handelt es sich um fest definierte Parameter, bei denen die Apertur eine wichtige Rolle spielt. Das ideale Transmissions-Gerät hätte eine „Inline-Konfiguration“. Der Eingang beleuchtet eine große Kollimator-Optik. Das kann bei kleinen λ-Intervallen eine korrigierte Linse sein. Meist ist es ein handelsübliches, lichtstarkes Objektiv. Damit ist die erste Limitierung gegeben: man wird, mangels Bauteileangebot fertiger, spektral korrigierter Objektive, kaum unter 300 nm und auch nicht oberhalb von ca. 2000 nm arbeiten können. Dafür kann man bis zu 200 mm Brennweite Aperturen bis zu ca. f/2 realisieren und dabei die Aberrationen geringer halten als mit einem Reflexionsgitter. Kollimator- und Fokussieroptik sind meist baugleich. Wenn der Disperser ein Prisma ist, erhält man eine nicht-lineare Dispersionsachse. Ein Transmissions-Gitter dagegen muss folgende Bedingungen erfüllen: das Substrat sollte bei dem geplanten Wellenlängenbereich einen Absorptionsfaktor k=0 haben, damit keine Interferenzen entstehen. Zwischen Gitterstruktur und Substrat darf ebenfalls keine Interferenz entstehen. Das kann man erreichen, wenn die Struktur direkt in das geeignete Substrat geritzt oder gebrannt wird, bei Glas und diversen Kunststoffen ist das möglich. Alternativ kann eine dünne Folie mit der Struktur auf das Substrat geklebt werden. Dann ist darauf zu achten, dass Folie, Kleber und Substrat sowohl (bei den geplanten Wellenlängen) transparent als auch von möglichst gleicher Brechzahl sind, um Interferenzen

zu vermeiden. In der Praxis limitiert das auch auf 300 – 2000 nm. Es spielt nur eine kleine Rolle, ob die Gitterstruktur auf der Vorder- oder der Rückseite des Gittersubstrats sitzt. Eine Brechungskomponente wird die Beugung auf jeden Fall erfahren, weil das Substrat nicht senkrecht durchlaufen werden kann. Sind alle Bauteile geklärt, ergeben sich die Winkel an Gitter oder Prisma arithmetisch, das Gerät bietet dann nur noch wenig Variations-Spielraum. Es bietet sich an, entweder mehrere Detektoren über das Bildfeld zu verteilen, oder einen Ketten- bzw. Flächendetektor zu verwenden. Es liegt in der Natur der Sache, dass die so entstehenden Systeme häufiger in industriellen, fest definierten Anwendungen zu finden sind als in Laborgeräten. Die Formeln und Gleichungen für Gitter und Prisma sind die, die wir schon kennen. Die Gesamtweglänge des Lichts wird etwas anders berechnet als bei Reflexions-Konstruktionen. Der Ausgangsarm beginnt jeweils erst an der Rückfläche von Prisma oder Gitter. In der folgenden Skizze wurde dieser Fakt nur bei dem Gitter dargestellt.



Grafik 71 zeigt einen vereinfachten, aber realistischen, Transmissions-Spektrographen.

Die Linsen sind real ganze Systeme. Ob Gitter oder Prisma, der Beleuchtungsstrahl wird einen von der senkrechten Ebene abweichenden Winkel (α oder i_1)haben, damit Dispersion entsteht. Der durch die Dispersion entstehende, mittlere Ausgangswinkel (β oder d) definiert die Lage des Ausgangsarms zur Mittelachse. Beleuchtet wird meist eine Detektor-Fläche. Angedeutet ist: a) dass die Ausgangswellenlängen von Prisma und Gitter invertiert sind und b) die Dispersion beim Gitter praktisch linear ist, beim Prisma stark nichtlinear. Der Strahlengang des Gitters ist gepunktet, der des Prismas gestrichelt gezeichnet. Die Feinabstimmung wird durch eine begrenzte Drehung des Dispersionselements und des Detektors erlaubt. In der Zeichnung ist nicht berücksichtigt, dass sich die Weglängen von Gitter und Prisma durch die Dicke der Elemente unterscheiden. Bei der Aberrationsschätzung wird ein Gerät wie dargestellt als ein-axial gesehen, denn die Strahlablenkung kommt aus der Dispersion.

3.5.0 Echelle-Spektrometer

Wie im Kapitel 1: Punkt 1.4.1 bis 3 (div. Dispersionselemente / Echelle) gezeigt, zeichnet sich ein Echelle-Gitter durch mehrere exclusive Parameter aus:

a) Es wird nicht die lange Flanke der Gitterlinie beleuchtet sondern die kurze. Der Winkel zwischen den Flanken ist sowohl am Substrat als auch an der Oberkante 90^o.

b) Um die kurze Flanke zu beleuchten, sind allgemein höhere Arbeitswinkel erforderlich als bei der Dispersion über die lange Flanke. Das hat höhere Dispersion zur Folge, siehe F3 und damit höhere Auflösung, F4. Der Arbeitswinkel ϕ kann nicht kleiner als 45^o sein, zu hohen Winkeln hin werden Gitter mit bis zu 80^o gefertigt. Es gibt jedoch geritzte Gitter mit Arbeitswinkeln $<45^o$, die sich ähnlich den Echelles verhalten und als Echellettegitter bezeichnet werden.

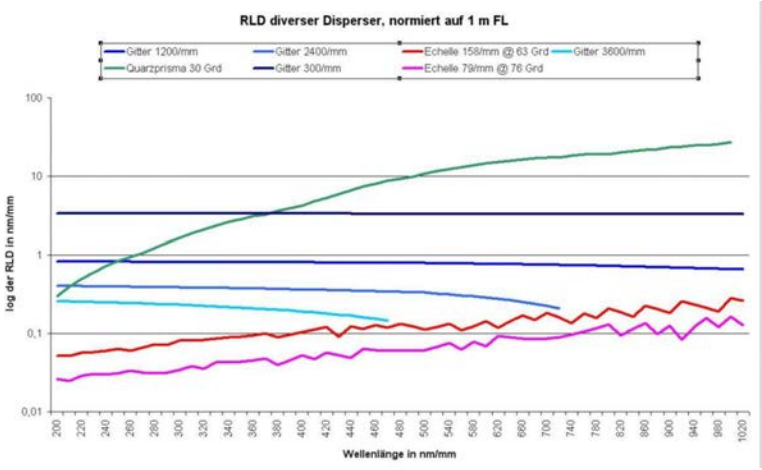
c) Aufgrund der kurzen Flanke ist der sinnvolle Winkelbereich begrenzt, weil es einerseits Abschattungen und andererseits mit zunehmendem Winkel Verluste bei der Flächeneffizienz gibt. Echelle-Geräte sollten deshalb so schlank als möglich konzipiert sein, Ebert-Fastie-Konfigurationen sind von Vorteil.

d) Die Gitter werden mit relativ geringen Strichdichten gefertigt und bieten hohe Oberflächenqualität der reflektierenden Mikroflächen. Das wiederum hat zur Folge, dass Echelle-Gitter über eine sehr große Zahl von spektralen Ordnungen mit recht homogener Effizienz nutzbar sind. Dies ist der wichtigste Unterschied zu holografischen Gittern, die praktisch nur in einer Ordnung arbeiten und zu geritzten Gittern, die nur in Sonderfällen über

mehrere Ordnungen gut arbeiten (Echellette-Versionen). So können Echelle-Spektrometer beispielsweise von < 200 bis > 10.000 nm mit geringer Variation der Effizienz auf dem Blazewinkel verwendet werden.
Die Strichdichten der angebotenen Echelles und Echellettes reichen von 23 mm^{-1} bis 320 mm^{-1}, die Arbeitswinkel von 32 ° bis 78°.
e) Wenn das eingehende Spektrum größer ist als eine spektrale Ordnung, muss unbedingt zu oberen als auch zu unteren Ordnungen gefiltert oder vorzerlegt werden.
Aus diesen Parametern ergeben sich sowohl für Monochromatoren als auch für Spektrographen spezielle Konfigurationen.

3.5.1 Echelle-Monochromatoren und eindimensionale Spektrographen

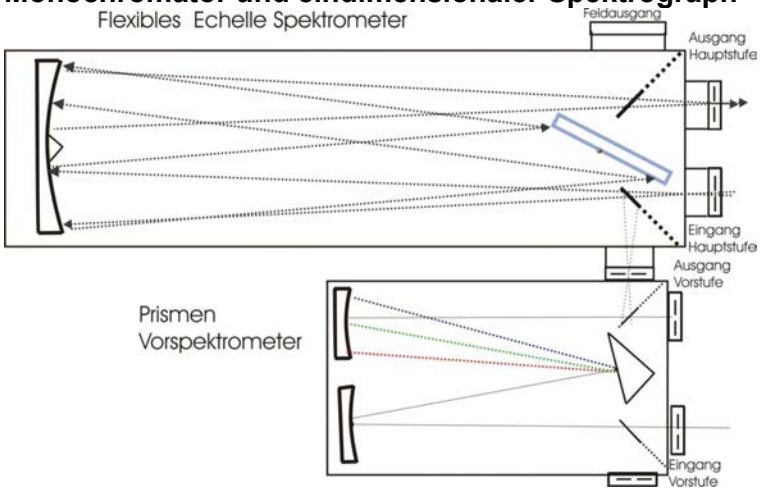
Wenn ein Monochromator mit Winkeln ε_1 und ε_2 je < 10° konstruiert ist, ist er Echelle-geeignet, je schlanker desto besser. Betrachten wir einen Ebert-Fastie, der 1,2 m Fokuslänge und eine Apertur von f/10 haben soll. Die Spiegel haben dann 120 mm Durchmesser, ebenso groß muss die beleuchtete Fläche des Gitters sein. Nach den Fastie-Prinzipien wird der Spiegel ca. 270 mm breit und 120 mm hoch sein, in der Mitte kann eine 30 mm breite Reflexionsfalle sitzen. Der Weg Spiegel-Gitter ist etwa 960 mm. Wenn die Strahljustierung so ist, dass die beiden freien Spiegelflächen mittig getroffen werden, entstehen die beiden Winkel ε = 4,47°. Aus der Liste der verfügbaren Echelles nehmen wir beispielhaft ein mittleres, mit 158 mm^{-1} bei 63° blaze. Dieser Winkel entspricht einem cos von 0,454, damit muss das Gitter mindestens 265 mm breit sein, damit 120 mm beleuchteter Breite zur Verfügung stehen! Mit den nun bekannten Parametern wollen wir die originäre Wellenlänge in 1. Ordnung wissen und gehen in F12: $m\lambda = k\ (2 \sin \alpha) \cos \varepsilon$, eingesetzt, bei 1. Ordnung: λ = (1000/158) µm (2 * 0,891) * 0,9968 = 11,24 µm. Wenn z.B. die He-Ne-Laserwellenlänge 632,8 nm vermessen werden soll, entspricht das fast genau blaze in der 18. Ordnung. Dafür wird nun mit F21: RLD = λ /(2f * tan ϕ) die Dispersion berechnet: RLD = 634 nm / (2 * 1200 mm * 1,962) = 0,135 nm/mm.
Unser Echelle ist zwar ein relativ teures Gitter, verglichen mit einem „normalen“ Gitter aber ein erhältliches. Zum Vergleich kann man ein Standardgitter mit 2400 mm^{-1} nehmen. Das hätte dann einen Arbeitswinkel ϕ = 49,75°. Um die f-Zahl zu realisieren, müsste es 185 mm breit sein, und diese Größe wird nicht als Standardprodukt angeboten, wird also schwierig zu bekommen sein. Die Dispersion mit dem 2400 mm^{-1}-Gitter wäre in 1. Ordnung 0,223 nm/mm, damit wäre auch die Auflösung etwa um den Faktor 1,65 schlechter. Das Echellegitter wird von 200 nm bis 11 µm recht gleichförmig arbeiten und kaum Polarisationsprobleme bringen, dazu nimmt seine Auflösung zum UV hin zu. Sollte diese mit dem gewählten Gitter nicht ausreichen, kann man noch auf höhere Strichdichten und auf höhere Winkel gehen, siehe Grafik 72. Das klassische Gitter wird, bei einer Optimierung auf 400 nm, von 300 bis 700 nm mit starker Variation arbeiten und erheblich polarisieren. Seine Auflösung nimmt zum roten hin zu, wo sie meist weniger gebraucht wird. Bei 633 nm ist die freie Spektralbereich des Standardgitters rund 315 nm, der des gewählten Echelle nach F2B: $\lambda_2 = \lambda_1 + (\lambda_1 / m)$ = 634 nm/(18*2), das ergibt 17,6 nm.
Als Konsequenz muss bei Anwendungen, deren Spektralbereich größer als eine Ordnung ist, in beide Richtungen selektiert werden. Zusätzlich sind an die Geräte-Steuerung erhöhte Anforderungen zu stellen, denn es muss bei weiten Messintervallen mehrfach die Ordnung gewechselt werden, das Gitter wird nur innerhalb kleiner Winkelbereiche bewegt. Als Vorselektor bietet sich das Prisma an. Es hat den physikalischen Vorteil, dass seine Dispersion zum UV hin zunimmt, wie es beim Echelle auch der Fall ist. Bei heutigen Schrittmotorsteuerungen und Mikroprozessormöglichkeiten, ist es auch keine große Herausforderung, zwei Achsen zu synchronisieren und dem Anwender flexible Steuerparameter zu offerieren.



Grafik 72: Dispersionsverläufe, auf 1 m Fokuslänge normiert für hochauflösende Messungen in logarithmischer Darstellung. Verglichen werden drei Disperser. 1) Standard-Gitter (geritzt oder holografisch) in 1. Ordnung. Sie haben von oben 300 mm^{-1} (reicht bis etwa 6 µm), 1200 mm^{-1} (reicht bis ca. 1500 nm), 2400 mm^{-1} (reicht bis ca. 740 nm) und 3600 mm^{-1} (reicht bis ca. 450 nm). 2) Echellegitter mit 158 mm^{-1} und blaze 63^o (reicht bis ca. 12 µm) und 79 mm^{-1} mit blaze 76^o (reicht bis ca. 24 µm). 3) Ganz oben: ein Quarzprisma mit A = 60° Basiswinkel (in Reflexion A/2 = 30°), das im Bereich 160 bis 1300 nm arbeitet. Allerdings ändert sich die Prismendispersion stark mit dem Brechungswinkel d und mit dem Beleuchtungswinkel i_1.

Die Auswertung ergibt, dass das Gitter mit 1200 mm^{-1} bei 640 nm eine RLD von 0,767 nm/mm hat, das Gitter mit 2400 mm^{-1} bringt 0,265 nm/mm (steht allerdings schon bei 50^o) und das mit 3600 mm^{-1} kann nicht mehr eingesetzt werden. Das Echelle mit 158 mm^{-1} leistet, in der 18. Ordnung, 0,143 nm/mm und das mit 79 mm^{-1} sogar 0,09 nm/mm. Es arbeitet dann in der 38. Ordnung. Damit ist der FSB noch 8,4 nm. Die Echelle-Gitter werden nur in einem engen Winkelbereich betrieben, deshalb kommt keine so glatte Dispersionskurve zustande wie beim Betrieb in einer Ordnung. Die Variation kommt vom Ordnungswechsel. Das 30^o – Quarz-Prisma hätte in einem 1-m-Spektrometer eine RLD von etwa 30 nm/mm bei 640 nm.

3.5.2 Aufbau eines hochauflösenden Echelle-Spektrometers zum Betrieb als Monochromator und eindimensionaler Spektrograph



Grafik 73: Flexibel einsetzbares Spektrometer für weite Wellenlängenbereiche.
Basierend auf den errechneten Daten, kann ein Echelle-Spektrometer sicher konfiguriert werden. Nachdem das Gitter für die Hauptstufe gewählt ist, muss die Vorstufen-Dispersion als Funktion der Wellenlänge angepasst werden. Die Prismenstufe ist als variables Filter zu sehen und muss nicht wesentlich zur Dispersion beitragen. Für die Einzelpunktmessung mit Ausgangsspalt ist die Konfiguration trivial, es muss nur auf zwei Dinge geachtet werden. A) die vom Prisma gelieferte Bandbreite darf bei jeder Wellenlänge und Spaltbreite nicht kleiner sein, als die Bandbreite der Echellestufe. Das ist gewährleistet, wenn die RLD-Zahl des

Prismas überall größer ist. B) Die Einstrahlung in die Hauptstufe muss innerhalb der aktuellen Ordnung liegen. Falls der zulässige FSB-Wert bei voll geöffneten Spalten des Hauptgerätes überschritten wird, muss die Spaltbreite limitiert werden. Für die Berechnung mit Flächen-Detektor ist zusätzlich darauf zu achten, dass selbst bei minimaler Spaltbreite (optimaler Auflösung) mindestens das spektrale Intervall in die Hauptstufe gelangt, das später das Ausgangsfeld spektral beleuchten soll. Die Definition einer Prisma-Echelle-Kombination ist ein iterativer Prozess, dessen Fortschritt nun beispielhaft folgt. Wir betrachten als Beispiel die Vorgehensweise bei der Definition eines flexiblen Echelle-Spektrometers mit Vormonochromator für breitbandiges Licht. Das Gerät soll als Monochromator mit Einzelpunkt-Detektor und mit einem ca. 25 mm langen Flächen-Detektor arbeiten.

Es soll im Bereich 200 – 1000 nm gemessen werden. Zu Beginn wird die Hauptstufe mit 1,2 m Fokuslänge gesetzt, der CCD-Detektor ist 25,6 mm breit und 12,3 mm hoch, bei 1024 * 512 Pixeln der Größe 25 * 25 µm. Beim Echelle-Gitter wählen wir willkürlich 158 mm^{-1} und 63° blaze. Wir nehmen mit der Breite 200 mm. Cos 63° = 0,454, die beleuchtete Breite damit 90 mm, die dann auch als Höhe gewählt wird. Damit erreicht das Gerät eine f-Zahl von f/13,3. Am Ebertspiegel wird in der Mitte ein Lichtfalle von 10 mm Breite montiert. Die Mitte der abbildenden Spiegelhälften liegt 50 mm von der Gerätemitte entfernt, tan ε = 0,052, was 3° (gerundet) entspricht. Als Vormonochromator wird vorerst ein Prismengerät mit 320 mm Fokuslänge und Quarzprisma gesetzt. Damit der Durchsatz in allen Fällen reicht, erhält er eine Öffnung von f/11 und 30-mm-Optiken. Der interne Winkel des Vormonochromators ist zu δ = 30° gesetzt, damit muss d ebenfalls 30° werden. Wir beginnen mit i_1 = 15° zu rechnen. Der Abstand der Spiegel zur Gerätemitte ist 33,5 mm.

Diskussion der Parameter bei λ =1000 nm:

Die RLD des Echellegerätes bei λ = 1 µm pendelt um 0,3 nm/mm in der 11. Ordnung, der freie Spektralbereich FSB ist 45 nm. Auf dem CCD wird sich ein Intervall von ca. 7,5 nm einstellen. Die optimale CCD-Auflösung wird mit 50 µm Spaltbreite erreicht und ist bei 1000 nm etwa 0,035 nm, mit Ausgangsspalt wird die reale Auflösung etwa 3 pm sein. Die Forderung an die Prismen-Vorstufe ist damit, bei 1000 nm und mit Prismen-Ausgangsspalt, der ist zugleich der Eingangsspalt der Hauptstufe, von 50 µm Breite mindestens 7,5 und höchsten 45 nm Bandbreite zu haben. Mit einem A/2=30° Reflexions-Prisma ist die auf 0,32 m FL normierte Prisma-RLD etwa 700 nm/mm. In 1/20 mm Spaltbreite lägen damit 35 nm. Das ist gut, denn es ist größer als das CCD-Intervall und kleiner als eine Ordnung. Allerdings darf der Eingangsspalt der Hauptstufe nicht über 65 µm geöffnet werden, um Ordnungsfehler zu verhindern.

Diskussion der Parameter bei λ = 500 nm:

Die RLD des 1,2-m-Echelle ist 0,092 nm/mm in der 23. Ordnung. Der FSB ist 10,9 nm. Auf das CCD kommen 2,3 nm. Das Prisma in dem 32-cm-Vormonochromator hat 150 nm/mm. In der Spaltbreite von 50 µm liegt die Bandbreite von 7,5 nm. Das passt sehr gut. Die Spalte können ungestraft bis 73 µm geöffnet werden. Bei 500 nm wäre die Auflösung mit PMT 2 pm, mit CCD 11 pm.

Diskussion der Parameter bei λ = 300 nm:

Die RLD des 1,2-m-Echelle ist 0,06 nm/mm in der 37. Ordnung. Der FSB ist 4 nm. Auf das CCD kommen 1,54 nm. Das Prisma in dem 32-cm-Vormonochromator hat 30 nm/mm oder 1,5 nm in 50 µm Spaltbreite. Der Eingangsspalt der Hauptstufe müsste also auf Kosten der Auflösung auf 52 µm geöffnet werden, was ja wohl kein Problem ist. Die Spalte können ungestraft bis 130 µm geöffnet werden. Im Monochromatorbetrieb ist die Auflösung 0,6 pm, mit CCD etwa 3,8 pm. Wir sind hier am Limit, aber die Parameter sind noch gut.

Diskussion der Parameter bei λ = 200 nm:

Dort ist unser 1,2-m-Echelle in der 56. Ordnung und hat 0,043 nm/mm RLD, der FSB ist rund 1,8 nm. Das bisher definierte Prismen-Vorspektrometer hat hier RLD = 3 nm/mm, also dürfen die Spalte nicht weiter als 0,6 mm werden. Für den Spektrographen gilt: auf dem CCD werden 1,075 nm abgebildet. Durch den 50-µm-Spalt gelangen jedoch nur 0,15 nm. Um 1,075 nm zur Verfügung zu stellen, müsste der Spalt auf 360 µm geöffnet werden. Im Monochromatorbetrieb ist die Auflösung 0,4 pm, mit CCD etwa 2,6 pm bei 50 µm-Spalt bzw. 118 pm mit 360-µm-Spalt. Ein Dilemma, denn mit PMT erhält man sehr gute Werte, mit CCD

nimmt die reale Auflösung zum UV hin aber ab, weil das Prisma eine zu starke Spreizung des Lichts erzeugt.
Damit ist der erste Satz Parameter bekannt. An dieser Stelle sollten alle Daten betrachtet werden, unter anderem auch, ob denn die parallele Erfassung mit CCD von z.B. 1,075 nm bei 200 nm überhaupt die Anwendung trifft.
Angenommen, auf Kosten der Auflösung soll das spektrale Intervall erweitert werden, so kann das Prisma noch flacher, die Fokuslänge der beiden Spektrometer verkürzt, der interne Winkel δ und damit Prismenwinkel d verringert werden oder ein Gitter mit geringerer Dispersion wird gewählt. Bis ca. 600 mm Fokuslänge sind gute Geräte realisierbar und Echellette-Gitter gibt es bereits mit Arbeitswinkeln von 30°. Nach der Entscheidung folgt die nächste Iteration.
Danach sind die Aberrationen zu berechnen. Momentan gilt für
das Vorspektrometer: Mit F23A: 1,3 µm, F23B: 1,7 µm. Bei Ausleuchtung mit geraden Spalten und 12,3 mm Höhe steigt die horizontale Störung auf per F25 auf 9,6 µm. Die vertikale Ausdehnung per F24 wird 4,7 mm zu den 12,6 mm Höhe addieren, beeinflusst aber die Auflösung nicht. Solange keine Höheninformation am Eingang der Hauptstufe benötigt wird, ist alles in Ordnung. Alle Werte sind ist bezogen auf die volle Spaltöffnung von 5 mm und Detektorbreite, die Aberrationen werden bei den Messungen folglich eher besser.
Wenn das Haupt-Gerät als Monochromator mit der Spaltbreite 50 µm und der Spalthöhe 5 mm (bei geraden Spalten) betrieben wird, finden wir
Mit F23A: 3 µm, mit F23B: 3,4 µm und mit F24: 20µm; mit gekrümmten Spalten würde die Verzerrung nur 4,3 µm sein. F25 resultiert bei gekrümmten Spalten in 3,4 µm, mit geraden jedoch sind es 9 µm bei voll geöffneten Spalten. Wird es als Spektrograph mit der Detektorbreite 25,6 mm und der Spalthöhe 12,3 mm, bei geradem Eingangsspalt mit 50 µm Breite betreiben, ergeben sich mit F23A: 1,5 µm, mit F23B: 1,75 µm und mit F25: 5 µm. Alle Zahlen bereiten keine Probleme und sind weit unter der Pixelgröße.
Zum Schluss sehen wir uns noch die zu erwartende Temperaturdrift bei einem Aluminium-Chassis an:
Das Prismen-Vorspektrometer F21: $dx = K * 2f * dT$: K (Al) = 2,2 * 10^{-5}/°C, 2f = 640 mm, dT = 1°C. dx = 0,014 mm. Der Defokussierungsfaktor aus der Dehnung in einer Achse ist dy = dx / n, dy = 14 µm/12 = 1, 17 µm. Nun stellen wir die kompensierende Wirkung des Glases dagegen, das sich in die andere Richtung ausdehnt:
K(Glas) = 0,86 * 10^{-5}/°C, die beiden Substrate sollen 10 mm dick sein. Das Prisma bleibt unberücksichtigt, denn es dreht sich. Wir finden dx(Optiken) = 0,86 * 10^{-5}/°C * 2 * 10 mm / 1°C = 0,17 µm, das kann vernachlässigt werden. Die Werte sind mit der tatsächlichen Temperaturänderung zu multiplizieren und der benutzen Spaltbreite zu vergleichen, um zu erkennen ob sie kritisch werden.
Das Hauptgerät: F21: $dx = K * 2f * dT$: K (Al) = 2,2 * 10-^{5}/°C, 2f = 2400 mm, dT = 1°C. dx = 0,0528 mm. Der Defokussierungsfaktor aus der Dehnung in einer Achse ist dy = dx / n, dy = 0,0528 mm/13,3 = 4 µm. Nun stellen wir die kompensierende Wirkung des Glases dagegen, das sich in die andere Richtung ausdehnt:
K(Glas) = 0,86 * 10^{-5}/°C, der Ebertspiegel soll 25 mm dick sein. Das Gitter bleibt unberücksichtigt, denn es steht unter 63°. Wir finden dx(Optiken) = 0,86 * 10^{-5}/°C * 2 * 25 mm / 1°C = 0,43 µm, damit bleibt eine Defokussierung von 52,4 µm oder ca. 10 µm/°C. Das heißt es müssen Maßnahmen zur Temperaturkompensation getroffen werden. Wir kommen darauf nach der Diskussion des 2D-Echellegerätes zurück.

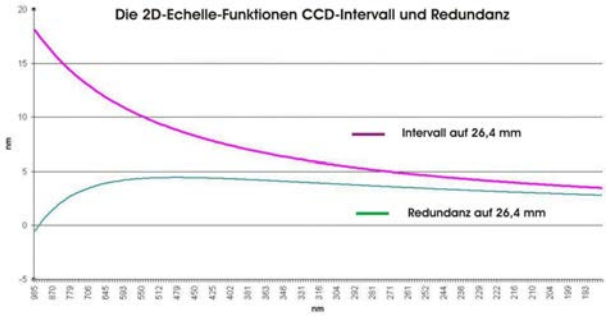
3.5.3 Zweidimensionale Echelle-Spektrometer zum parallelen Erfassen weiter Wellenlängenbereiche bei gleichzeitig hoher Auflösung

Wie in 3.5.2 gezeigt, ist die Kombination Prisma-Echellegitter geeignet, weite Wellenlängenbereiche bei hoher Flexibilität Ordnungs-überlagerungsfrei zu transportieren. Wenn ein 2-dimensionaler Detektor zur Verfügung steht, kann diese Kombination zu einer weiteren Konfiguration aufgebaut werden. Platziert man das Prisma zwischen Gitter und Detektor, kann man die Dispersion des Prismas in „vertikaler“ Richtung nutzen, um die spektralen Ordnungen übereinander darzustellen. Wir nennen die so dargestellten Spektralintervalle „Streifen“. In der „Horizontalen“ liegen dann die Wellenlängen einer

Ordnung nebeneinander. Die Dispersion des Gitters im Gerät muss sich so verhalten, dass an keiner Stelle in einem Streifen Signale aus mehr als einer Ordnung ankommen, sonst ist die Überlagerung nicht zu trennen. Andererseits müssen die Wellenlängen in einem Streifen, an die des jeweils darunter und darüber liegenden Streifens anknüpfen. Ein Streifen muss somit mindestens eine ganze Ordnung aber weniger als zwei Ordnungen beinhalten. Das ganze ist auf der Fläche des Detektors, meist ein CCD, abzubilden. Dabei sind noch Wünsche an Auflösung und linearen Messbereich (Dynamik) zu erfüllen. Die Definition und Projektierung eines 2-D-Echelle-Spektrometer ist deshalb eine schöne Aufgabe, bei der ein Großteil der bekannten Zusammenhänge zu berücksichtigen ist. Deshalb wollen wir ein fiktives Echellespektrometer konstruieren.

Vorgaben: Es kann ein CCD mit 2048 * 2048 Pixeln verwendet werden. Die Größe der Pixel ist 13 * 13 µm, die Fläche $26{,}624^2$ mm^2. Das Echellespektrometer soll den optimalen Bereich des CCD parallel abdecken, das sind 220 bis 950 nm oder etwas mehr. Die System-Auflösung soll im gesamten Bereich unter 0,01 nm liegen. Das Gerät soll als Laborgerät eingesetzt werden und muss nicht auf Schocks während oder zwischen den Messungen vorbereitet sein.

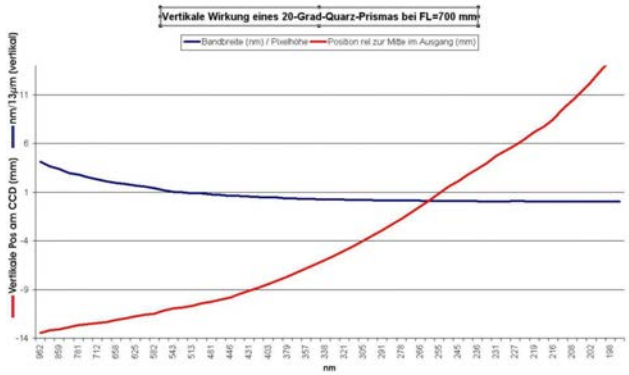
Vorgehensweise: um das große CCD sauber auszuleuchten, ist eine gute Abbildungsfunktion nötig. Die ideale Eingangsöffnung wäre 26 µm * 26 µm groß. In der Realität wird sie eher rund mit 25 µm Durchmesser sein, also 2 * 2 Pixel beleuchten. Damit sich Beleuchtungsfehler am Detektor in Grenzen halten sollen die Aberrationen < 50 µm sein. Das verbietet Aperturen größer als f/6. Die internen Winkel (Ellbogen und ε) im Gerät sollten deshalb 10^o nicht übersteigen. Es wäre gut, mit Komponenten der Größe unter 120 mm Ausdehnung in x und y zu arbeiten, damit Teile alternativer Anbieter genutzt werden können. 800 mm / 120 ergibt f/6,7, damit beginnen wir die Planung. Für gute Abbildungseigenschaften ist der Ebert-Fastie-Aufbau bekannt. Wir programmieren eine Kalkulationstabelle in die Formeln F12, F2B, F19 einfließen. Als Ergebnis brauchen wir die jeweilige Ordnung eines Streifens, die Reziproke Lineare Dispersion (nm/mm), das Intervall (nm auf 26,6 mm) und Überlappung innerhalb des Streifens. Dann tragen wir den Arbeitswinkel Φ und die Strichdichte des ersten Echellegitters ein und begutachten die Ergebnisse. Als variable Parameter stehen uns zu Verfügung: Arbeitswinkel Φ, Gitterkonstante k, Ebertwinkel ε (den wir vorerst auf 10^o festlegen) und die Fokuslänge f. Nach mehreren Versuchen stellt sich das Echellegitter mit 27,245 mm^{-1} und $\Phi = 46^o$ in einem Gerät mit 700 mm Fokuslänge als geeignet heraus. Das Gitter wird in der Größe 120 * 90 mm gewählt. Die theoretische Auflösung des Gitters liegt zwischen $R_p = 0{,}24 * 10^6$ in der 54. Ordnung bei 950 nm und $R_p = 1{,}172 * 10^6$ in der 264. Ordnung bei 195 nm. Das reicht locker aus, das Gitter wird nicht der limitierende Faktor sein. Die beleuchtete Fläche ergibt sich bei Φ zu 83,35 mm, wir rechnen mit 85 mm weiter. Damit haben wir eine Apertur von f/8,2. Als nächstes kann der Ebertspiegel definiert werden. Um Reflexionsprobleme zu verhindern spendieren wir ihm eine Lichtfalle von 10 mm Breite in der Mitte. Die Spiegelbreite ergibt sich damit zu 2 * 85+10 mm oder 180 mm. Die Höhe des Spiegels ist 85 mm. Die Mitte der Spiegel ist 47,5 mm von der Gerätemitte entfernt. Nach den Fastieregeln ist der Abstand Spiegel-Gitter 80% der Fokuslänge, das sind 560 mm. Der Ebertwinkel ist somit $4{,}85^0$. Das ist gut und lässt Aberrationen < 50 µm erwarten. Um das Strahlverhalten und die Abweichungen vor dem Aufbau zu prüfen, kann man die optischen Gegebenheiten später durch ein Strahl-Analyse-Programm (ray tracing) laufen lassen. Das Gerät würde bei 950 nm in der 55. Ordnung arbeiten, die Dispersion ist dort 0,655 nm/mm. Bei 200 nm wäre es in der 261. Ordnung, bei RLD = 0,2 nm/mm. Allerdings wäre es oberhalb 957 nm nicht einsetzbar, denn dort würden spektrale Lücken entstehen. Die folgende Grafik zeigt den Verlauf der Intervallbreite und der Überlagerungen über der Wellenlänge.



GRAFIK 74. Verlauf des spektralen Intervalls auf dem CCD und der Überlappung.

Die violette Kurve zeigt den Verlauf des spektralen Intervalls auf dem CCD über der Wellenlänge; die grüne Kurve die spektrale Überlappung zwischen zwei Ordnungen. Die grüne Kurve darf die rote nicht schneiden, sonst gibt es Ordnungsüberlagerung. Sobald die grüne Kurve Null unterschreitet, beginnt der Wellenlängenverlust, womit der Bereich zu längeren Wellenlängen hin begrenzt ist.

Die Auflösung lässt sich für die optimale Eingangsblende von 26 µm * 26 µm grob abschätzen, indem man das Intervall durch die Pixelzahl 2048 teilt und diesen Wert mit 10 multipliziert. Bei 950 nm wären das ca. 3 pm und bei 200 nm ca. 1 pm. Wenn die Daten zufrieden stellend sind, kann man sich dem Prisma zur vertikalen Ablenkung und damit Selektion der Ordnungen zuwenden. Wir betrachten zuerst eine Konstruktion, in der das Prisma praktisch das Tor zum Gitter bildet, indem es direkt davor montiert wird. Als Material kommen nur Quarz (SiO_2), Saphir, Ca F_2 oder MgF_2 in Frage. Magnesium-Fluorid ist hygroskopisch und es ist, wie auch Calcium-Fluorid, weich und leichter zu zerkratzen als Quarz. Saphir wäre gut geeignet, denn seine Brechzahlen liegen höher als die von Quarz und haben eine stärkere Dispersion, es ist aber deutlich teurer ist und nicht so leicht zu beziehen. Deshalb bauen wir wieder eine interaktive Kalkulationstabelle mit Quarz-Daten auf. Als Variable gelten die Winkel A und i_1. Der Knackpunkt wird dadurch gegeben, dass der Ausgangsstrahl nach der Dispersion symmetrisch den Eingangsstrahl umschmiegen soll, damit die Strahlebene gewahrt bleibt und das CCD voll genutzt werden kann. Das Verlassen der Ebene hätte schwerwiegende Folgen auf die Aberration, die empirisch geplanten < 50 µm könnten schnell dahin sein. Die Simulation ist erfolgreich und bringt ein Quarzprisma mit Winkel A = 20^o und i_1 = $15{,}15^o$ als Ergebnis. Die nächste Grafik demonstriert den genutzten Höhenbereich des CCD und ob die Ordnungen sauber getrennt werden

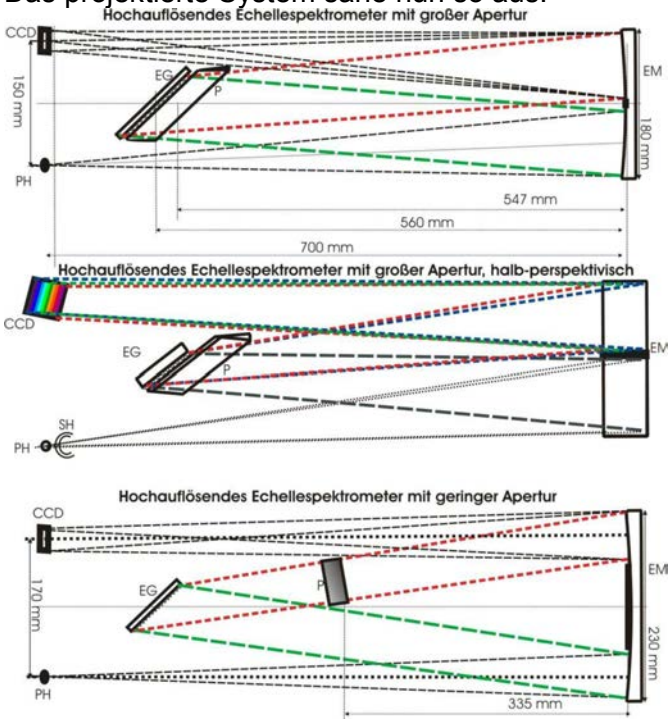


können.

GRAFIK 75 Vertikale Prismenablenkung und Abbildungs-Reserve.

Rote Kurve: die Ablenkung eines 20° Quarzprisma bei FL=700 mm. Die 26,642 mm des CCD werden fast voll genutzt. Wichtig ist, dass bei allen Wellenlängen die Ordnungen mehr als die Pixelhöhe inclusive der Aberrationen (z.B. 50 µm) auseinander liegen, damit sie trotz Aberrationen separiert werden können. **Blaue Kurve**: Die Prüfung kann man vornehmen indem man die gezeigte vertikal Bandbreite/Pixel mit den Intervallen korreliert. Bei 950 nm „sieht“ ein Pixel in der Höhe die spektrale Bandbreite von 4 nm auseinander. Dort ist eine Ordnung (die 55.) des Gitters und damit das Intervall 17 nm. Also darf die Überlagerung am Detektor Faktor 4 (4 * 13 µm) sein, ohne dass Signale vermischt werden. Bei 200 nm sieht ein Pixel 0,02 nm, während ein Intervall (in der 260. Ordnung) 3,7 nm überdeckt. Das heißt am UV-Ende können theoretisch 185 Pixel zusammengefasst werden ohne dass

Vermischung auftritt.
Damit wissen wir, dass die Aberrationen im Wellenlängenbereich 550 – 950 nm kritisch werden können, wo die blaue Kurve oberhalb 1 liegt. Oberhalb des Wertes 1 beansprucht eine Ordnung bereits ohne Aberrationen mehr als eine Pixelzeile. Deshalb machen wir nun eine Aberrationskalkulation ohne Prisma, danach muss die Konstruktion zu Ende gedacht werden.
Mit Hilfe der Gleichungen F23 bis F25 schätzen wir die Aberrationen. F23A ($O = W * m_s / f^2$, eingesetzt W= 85 mm, m_s = 26.6 mm, f^2=490.000 mm^2) führt zu (gerundet) O = 4,33 µm, F24 (E = O * (1 + sind δ, eingesetzt O = 4,33 µm, d = 4,85°) bringt einen Multiplikationsfaktor von E = 4,33 µm * 1,08, ergibt 4,68 µm. F24 braucht nicht angewendet zu werden, denn der Spalt ist nur 25 µm hoch. Mit F25 ($O_{ss} = E + (h^2/r)$), eingesetzt E = 4,68 µm, h= 0,025 mm, r = 95 mm). O_{ss} = < 5 µm. Somit müssen wir ohne Prismen- und Gitter-Koma mit additiven Aberrationen um < 5 µm erwarten und erwarten an den Bildrändern Foki von ca. 25 + 5 µm. µm. Die Entstehung des Koma ist in Kapitel 2-Spektrometer-Grundlagen (2.11.6) abgehandelt. Koma verschlechtert nur die Auflösung, nicht die geometrische Aberration. Es trägt auf jeden Fall zu verminderter Leistung bei.
Jetzt wenden wir uns der weiteren Konstruktion zu. Das Ebert-Fastie-Gerät ist sehr schlank, man findet keinen Platz im Bereich des kollimierten Strahls, in dem das Prisma platziert werden könnte und nur einmal durchstrahlt wird. Wenn es vor dem Gitter steht (wie in Grafik 76), wird es eine Vordispersion verursachen, die die klare Rechnung verändert. Stellt man das Prisma symmetrisch und so rechtwinklig wie möglich in den Strahl zwischen Spiegel und Gitter, dann ist der Weg vom Prisma zum Gitter und zurück an den beiden Prismen- und Gitterenden ungleich. Die Folgen sind klar, es kommt zu Interferenzen. Stellt man das Prisma direkt vor das Gitter, wie in Grafik 76 oben gezeigt, wird es mehr wie ein reflektierendes Prisma arbeiten, mit dem Gitter als Spiegel. Aber es wird ebenfalls interferieren und zusätzlich dispergieren, immerhin homogen über die Gitterbreite. Stellen wir uns vor, das Prisma stünde in minimalem Abstand zum Gitter, dann wäre das Gitter, den Luftspalt vernachlässigt, die reflektierende Rückseite des Prismas. Nun ist uns der vorläufige Arbeitswinkel i_1 = 15,15° des Prismas bekannt. Wenn die Basis sehr nahe der Gitterunterseite montiert ist, wird der Winkel dafür sorgen, dass der Abstand oben weiter entfernt ist. Dazu kommt, dass die beiden Disperser recht große Gangunterschiede in den Strahlen verursachen, was zu einem hier nicht quantifizierbaren Koma führen wird. Ray Tracing, weitere Rechnungen und / oder der Prototyp müssten klären, ob dieses Gerät realisiert werden kann.
Das projektierte System sähe nun so aus:



Grafik 76 zeigt ein klassisches Ebert-Fastie-Spektrometer mit 2D-Funktion mit unterschiedlicher Apertur.

Die obere Grafik ist die Draufsicht mit den Dimensionen, die mittlere eine halb-perspektivische Sicht dazu. Die untere Skizze stellt ein ähnliches Gerät mit wesentlich kleiner Apertur dar.

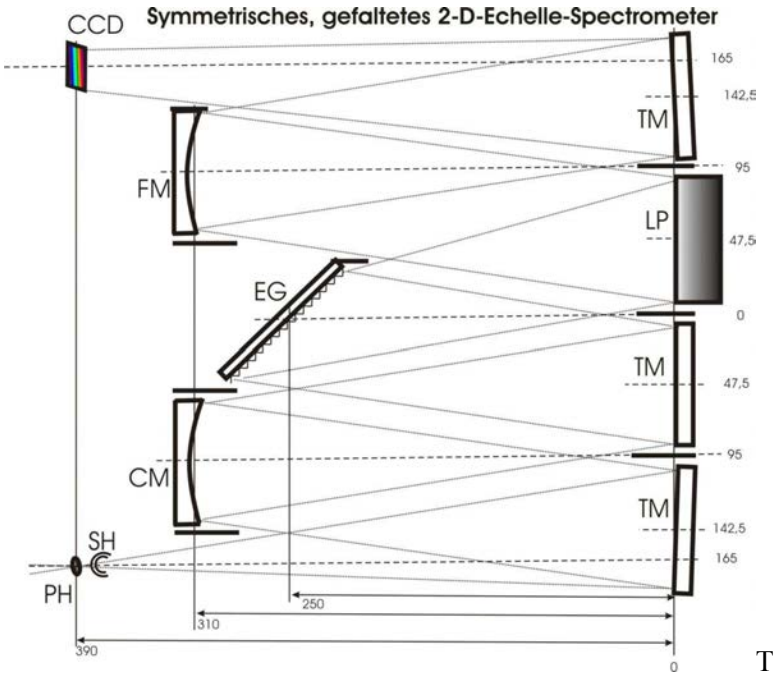
Betrachten wir zunächst nur die beiden oberen Darstellungen: Die Eingangsblende PH kann rund oder quadratisch, sie kann auch das Ende einer Lichtleitfaser sein. Direkt hinter dem Eingang sitzt ein steuerbarer Verschluss SH (Shutter), der noch besprochen wird. EM ist der Ebertspiegel, P das Prisma. Sein Arbeitswinkel ist vertikal orientiert, ob die Spitze nach oben oder unten zeigt ist willkürlich und dreht nur den Ordnungsverlauf am Detektor, der ebenfalls rotiert werden kann. Die Zeichnung zeigt, dass das Prisma überdimensioniert werden muss, um den Gitter-Arbeits-Winkel von 46° auszugleichen. EG ist das Echellegitter und CCD der quadratische Detektor mit 26.6 mm * 26, 4 mm. Das Spektrometer hat die Fokuslänge 700 mm. Es ist insgesamt ca. 750 mm lang und etwa 190 mm breit.

Das Prisma hat den Winkel A = 20°. Damit Beleuchtung und dispergiertes Licht auf der gleichen vertikalen Ebene verlaufen, müssen i_1 und der Mittelwert von d gleich sein: 15,15°, bezogen auf N des Prismas. Das hat allerdings zur Folge, dass die Rückseite des Prismas gegenüber der Gitterfläche um 4,85° geneigt ist. Selbst wenn das Prisma „unten“ auf 1 mm an das Gitter heranrückt, das ist nur eine Frage der Konstruktion, wird es „oben“ einen Abstand von 8 mm haben. Das führt zu zusätzlichen Interferenzen im Spektrum.

Die untere Grafik in Bild 76 zeigt ein System, das so ähnlich wie möglich gestaltet ist, aber nur eine Öffnung von f/12 hat, um zwischen Gitter und Fokussierspiegel Platz für das Prisma zu schaffen. Die Optiken bieten nun eine aktive Fläche von 60 * 60 mm. Dennoch ist es nötig, die internen Winkel zu erweitern. Die Mitte der Spiegel liegt nun 85 mm außerhalb der Gerätemitte. Die Lichtfalle im Zentrum belegt jetzt 100 mm, das bringt wenig Nutzen, muss aber sein. Die Winkel ε sind mit 8,73° weiterhin gut innerhalb der Fastieregel. Das Prisma ist jetzt 335 mm vom Fokusspiegel entfernt. Das erfordert eine neue Rechnung – bringt aber kein Problem. Das Prisma ist nun kleiner, genauso so groß wie die Optiken. Die Breite der Optiken steigt von 180 auf 230 mm, alle anderen Dimensionen bleiben gleich.

Alles in allem kann man nun verstehen, warum die auf dem Markt befindlichen 2-D-Echelle-Systeme trotz Brennweiten unter 300 mm keine große Apertur haben (typ. ist f/10) und sich auch bei den CCDs bescheiden (typ. sind 13 * 13 mm).

Wir geben uns mit dem Erreichten noch nicht zufrieden und suchen eine alternative Lösung, bei der Prisma und Gitter räumlich getrennt sind, die Schlüsselparameter aber erhalten bleiben. Eine Lösung ergibt sich, wenn man den Strahlengang faltet, indem man zwischen Gitter und Fokussierspiegel das Prisma als zusätzlichen Reflektor setzt. Dann sind jedoch die abbildenden Spiegel nicht mehr nebeneinander und das ganze System ist nicht mehr symmetrisch. Nach den Fastieregeln wollen wir aber die Symmetrie beibehalten. Deshalb versuchen wir einen gefalteten Strahlengang mit vier zusätzlichen Umlenkungen. Nun sitzen Planspiegel zwischen Eingang und Kollimatorspiegel und zwischen Kollimator und Gitter. Auf der Ausgangsseite wird der erste Umlenkspiegel durch das Littrow-Prisma ersetzt und ein weiterer Spiegel kommt zwischen Fokussierspiegel und Detektor. Man hat dann zwar kein Ebert-Fastie-Spektrometer mehr, kann aber die gleichen Prinzipien für den gefalteten Czerny-Turner anwenden. Die Skizze zeigt diese Lösungsmöglichkeit.



Grafik 77 zeigt ein gefaltetes, symmetrisches 2D-Echelle-Spektrometer.
Die Zahlenwerte unten sind die Abstände in mm der jeweiligen Komponenten zur Ebene der Vierer-Spiegelgruppe rechts. Die Zahlen rechts die Abstände der Komponenten zur Gerätemitte (auch Gittermitte), ebenfalls in mm. Die aktiven Oberflächen sind 85 mm * 85 mm. So kann man alle Winkel berechnen.

Erläuterung:
PH ist der Eingang (Pinhole), es folgt der Verschluss SH, CCD ist der Detektor. Die beiden abbildenden Spiegel CM und FM sind jetzt neben dem Echellegitter angeordnet. Das Littrow-Prisma LP hat seinen Platz auf der Ebene auf der sich auch die drei Umlenkspiegel TM befinden. Zwischen den Komponenten befinden sich Strahlblenden (Masken, Baffles) die Fehlbeleuchtung verhindern und Streulicht vermindern. Die Eingangs-Fokuslänge von 700 mm ist aufgeteilt in die Wege PH – TM – CM, die des Ausgangs auf FM – TM – CCD. Der Abstand Gitter - Fokusspiegel hat entsprechend der Fastieregel 560 mm, wobei das Prisma die Doppelrolle des vertikalen Dispersers und des planen Reflektors übernimmt.

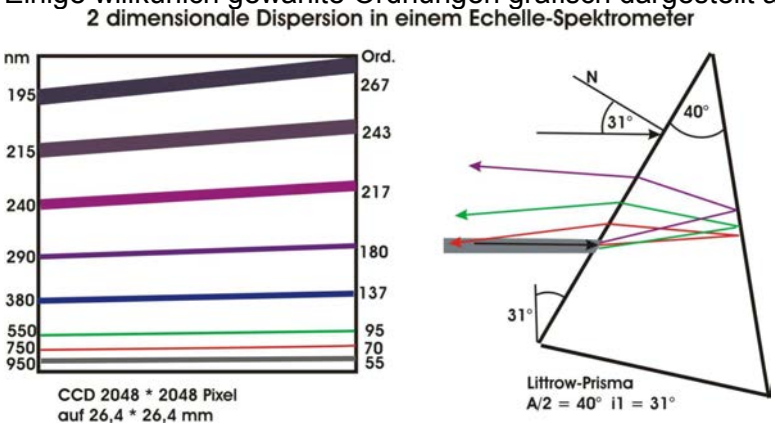
Vergleich Ebert-Fastie mit gefaltetem Czerny-Turner
Im gefalteten System ist die Weglänge Prisma – Kollimator nur noch 310 mm. Außerdem sind die beiden Winkel ε am Gitter etwas weiter, weil der Abstand zum jeweiligen Reflektor verkürzt ist. ε ist nun tan 47,5 / 310 = 0,153, das entspricht 8,7° statt 4,8° beim Ebert-Aufbau. Das führt zu kleinen Änderungen in der Gitterdispersion und Aberration.
Der erste, obere Aufbau mit doppelter Prismen-Passsage ist auch noch nicht zu Ende gerechnet. Bei der neuen Lösung sind nun Gitter und Prisma komplett getrennt, was klare, unabhängige, Ergebnisse bringt. Das gefaltete Gerät ist sogar kompakter. Auf den ersten Blick hat es wegen der Vielzahl an Komponente nur zwei Nachteile: es ist komplizierter zu bauen und zu justieren und die Luminosität ist geringer. Die zusätzlichen Spiegel haben aber den Vorteil, dass man mit ihnen vertikal Bildfeldkorrekturen und solche gegen Koma vornehmen kann. Die Luminosität wollen wir per F17 für alle drei betrachteten Systeme berechnen und benamen den größeren Ebert-Fastie als Ebert-f/8, den kleineren als Ebert-f/12 und das gefaltete System als CT. Wir nehmen alle Spiegel mit einem Reflexionsgrad von 0,9 an und das Prisma mit 0,95 in Transmission bzw. 0,87 in Reflexion. Die Effizienz des Gitters ist 0,8. Damit ist T (Ebert) = 0,5848 und T (CT) = 0,41, die anderen Faktoren sind für die großen Geräte identisch: $As_2 = 0{,}025^2$ mm^2, AG = 85^2 mm^2 und die Apertur ist 4π / 700^2 mm^2. Wir finden L(Ebert-f/8) = 6,77 * 10^{-5} und L(CT) 4,75 * 10^{-5}1. Der kleinere Ebert-Fastie ergibt: T bleibt 0,5848, $As_2 = 0{,}025^2$ mm^2, AG = 60^2 mm^2 und die Aperturkonstante ist ebenfalls 4π / 700^2 mm^2. Das Ergebnis: L(Ebert-f/12): 3.37 * 10^{-5}, das sind 50% weniger als die Version mit hoher Apertur und 29% weniger als der gefaltete CT leistet. Jetzt kann man

sich entscheiden.
Danach kommt es in jedem Fall zur Neuberechnung des Prismas. Wir betrachten jetzt nur die gefaltete Version und finden, dass ein Littrow-Quarzprisma mit A/2= 40° und einem Beleuchtungswinkel i_1 = 31° die gewünschten Wellenlängen unter einem Winkel von 28,51° bei 960 nm und mit 33,62° bei 195 nm abstrahlt. Über die Fokuslänge führt das zu einer vertikalen Verteilung -12,1 mm bis +12,8 mm am CCD. Damit werden 24,9 der 26.6 mm Höhe genutzt. Das ist praktisch identisch mit der ersten Ebert-Version. Wir werden aber gleich sehen, dass die Strahlen in der Realität mehr Höhe beanspruchen. Alle drei Systeme haben etwa folgende Kenndaten:

Wellen-länge	Gitter-ordnung	Intervall pro Ordnung	Vertikale Position am CCD	Pixel-Reserve/ Ordnung	Abweichung von der Ebene	Bandbreite pro Pixel
nm		nm	mm		Grad	pm
1000	52	18,4	-12,4			
950	55	17,7	-12,15	6	-0,5	8,6426
900	58	16,5	-11,93	6	-0,6	8,0566
850	61	15,7	-11,7	5	-0,6	7,6660
800	65	14,7	-11,5	3	-0,6	7,1777
750	70	13,8	-11,33	3	-0,7	6,7383
700	74	12,9	-11,13	3	-0,7	6,2988
650	80	12,0	-10,9	4	-0,8	5,8594
600	87	11,0	-10,52	4	-0,9	5,3711
550	95	10,1	-10,17	4	-0,9	4,9316
500	104	9,2	-9,6	5	-1,0	4,4922
460	113	8,5	-9,1	4	-1,2	4,1504
420	124	7,7	-8,52	6	-1,3	3,7598
380	137	7,0	-7,3	7	-1,5	3,4180
340	153	6,3	-5,85	7	-1,8	3,0762
315	166	5,8	-4,5	7	-2,0	2,8320
290	180	5,3	-3,25	8	-2,3	2,5879
265	197	4,9	-1,18	10	-2,9	2,3926
240	217	4,4	1,7	13	-3,4	2,1484
215	243	4,0	6,7	17	-4,4	1,9531
195	267	3,6	12,81	21	-5,9	1,7578

Erläuterung zur 2D-Echelle-Kenndaten-Tabelle:
Der Detektor empfängt insgesamt 213 horizontale Spektral-Intervalle, die jeweils eine Ordnung des Echellegitters repräsentieren. Die Ordnungen unterhalb der 55. sind nicht komplett und werden deshalb nicht verwertet. Die Tabelle zeigt 20 der Intervalle, die Farben entsprechen etwa der Wellenlänge, die links unter *Wellenlänge* aufgeführt ist. Die zugehörige spektrale *Ordnung* folgt. Das *Intervall pro Ordnung* zeigt den jeweiligen Bereich auf den 2048 horizontalen Pixeln eines Streifens. Man erkennt, wie das *Intervall pro Ordnung* mit abnehmender Wellenlänge fällt und damit die Auflösung steigt. Die *vertikale* Dispersion des Prismas *positioniert* die Ordnungen über die CCD-Höhe von 26.6 mm. Jede Ordnung hat mehr als eine Pixelzeile zur Verfügung, die *Pixel pro Ordnung* zeigen diese Verteilung. Die Reserve der Pixel (13 µm Höhe/Pixel) ist im NIR relativ groß, dann steigt die Dispersion des Echelle schneller als die des Prisma, wodurch die Reserve geringer wird, unterhalb 550 nm steigt dann die Prismen-Dispersion (relativ) schneller als die des Gitters, wodurch die Reserve zunimmt. Die Reserve ist auch nötig, damit die Aberrationen in den peripheren Bereichen des Detektors nicht mit überlagerten Signalen ausgelesen werden. Da jedes spektrale Intervall naturgemäß andere Eckwellenlängen hat, werden diese auch zu Ablenkungs-Differenzen am Prisma führen. Das hat zur Folge, dass die Streifen nicht perfekt horizontal liegen, sondern untereinander „aufscheren“, wie die *Abweichung von der Ebene* darstellt. Die rechte Spalte der Tabelle zeigt die *Bandbreite pro Pixel* in pm. Die Auflösung ist

das 3 bis 10-fache der Bandbreite, je nach Wellenlänge und Aberration.
Einige willkürlich gewählte Ordnungen grafisch dargestellt als Verteilung am CCD:



Grafik 78:Simplifizierter Strahlengang am Prisma und die Auswirkung auf dem Detektor.

Auf der rechten Seite sehen wir das reflektierende Prisma. Es ist so berechnet und gekippt, dass der mittlere, dispergierte, vertikale Strahl auf der gleichen Ebene verläuft, mit der der Beleuchtungsstrahl eintrifft. i_1 verläuft damit parallel zum Geräteboden und auf Höhe der Mitte des Detektors. In Wirklichkeit wird das Prisma auf 85 mm Höhe seiner Frontfläche beleuchtet. Deshalb überlagern sich die vertikal dispergierten Strahlen ebenfalls, erst auf dem Detektor werden sie scharf. Die linke Seite ist die grafische Umsetzung der 2D-Echelle-Kenndaten-Tabelle. Links sind die jeweils mittleren Wellenlängen einer willkürlich gewählten Ordnung, deren Nummer rechts eingetragen ist, genannt. Da sich die Optik nicht verbiegen lässt und die Wellenlängen innerhalb einer Ordnung auf der linken Detektorseite etwas niedriger ist als auf der rechten Seite, treffen die Ordnungsstreifen nicht parallel auf sondern haben einen Scherwinkel. Mit zunehmender Dispersion des Prismas zum UV hin wird dieser Winkel größer. So landen die 17,7 nm der 55. Ordnung mit einem Winkel von 0,5°, die 3,6 nm der 267. Ordnung haben jedoch einen Winkel von fast 6°.
Die Dicke der Streifen ist nicht maßstäblich, sondern zeigt den relativen Unterschied in der Höhe, die ein Streifen einnehmen kann, ohne mit den beiden Nachbarordnungen zu interferieren, siehe Pixel pro Ordnung in der Tabelle.
Die Schräglage und deren Variation und Streifendicke haben schwerwiegende Auswirken auf den Auslesemodus des Detektors. Außer den niedrigen Ordnungen kann nicht streifenweise ausgelesen werden, sondern die Datenpunkte müssen „schräg“ zusammengefasst werden. Wir werden die Möglichkeiten in der Kapitel 4 „Detektoren / CCD“ näher beleuchten. Hier genügt es zu wissen, dass praktisch der gesamte Detektor Pixel für Pixel ausgelesen werden muss. Im Rechner liegt dann eine (Software-)Schablone, die die Lage des Pixels oder auch einer Pixelgruppe für jede mögliche Messwellenlänge gespeichert hat. Die ausgelesene 2-D-Information wird nun durch diese Schablone geschoben und so in ein brauchbares Spektrum umgewandelt. Im NIR mag eine Informationseinheit durch 2 * 2 Pixel, im UV durch 2 * 20 Pixel repräsentiert werden. Bei 10 µs pro Pixel ist die Auslesezeit in unserem Beispiel und mit aktuell verfügbaren CCD-Detektoren 42 Sekunden. Verzichtet man auf photometrische Präzision, kommt man vielleicht auf rund 2 S, schneller geht es aber bei den vielen Datenpunkten nicht. Damit ist auch klar, warum der Verschluss (von wenigen Anwendungsmethoden abgesehen) zwingend nötig ist.
Nun ist die Wichtigkeit geringer Aberration bewiesen und auch, dass das System sehr stabil sein muss. Wir sollten nochmals eine Aberration-Schätzung vornehmen und finden mit F23A und B den Wert < 6 µm. Dazu kommt noch das horizontale Koma, das jedoch, da kein Teil bewegt werden muss, durch spezielle Krümmung der Planspiegel reduziert werden kann.
Die Schätzwerte und Koma können entweder mit Hilfe einer Ray-Tracing-Software oder durch den Prototyp verifiziert werden. Soweit momentan beurteilbar, ist in den äußeren Bereichen des Detektors mit 30 µm großen optischen Informationen zu rechnen. Das reicht aus, um alle Streifen zu trennen.
Wie bereits erkannt, ist an die Stabilität des Systems sehr hohe Anforderung zu stellen. Drifterscheinungen und Instabilitäten dürfen die Größe eines halben Pixels keinesfalls

übersteigen. Die thermische Stabilität können wir mit Hilfe von F26 und F27 ermitteln. Das Chassis des Gerätes sei komplett aus Aluminium, die Optiken auf Glassubstrat-BK7. Nehmen wir an, dass die Umgebungstemperatur zwischen 20 und 25° liegen kann und das Gerät bei 20° justiert und kalibriert wurde. Die Werte in F26 eingesetzt: dx = K * 2f * dT: K (Al) = 2,2 * 10^{-5}/°C, 2f = 1400 mm, dT = 5°C. dx = 0,154 mm. Wir dürfen nicht vergessen, dass sich das Gerät auch seitlich ausdehnt und deshalb die Winkel zusätzlich verändert, was die Abweichungen verstärkt. Der Defokussierungsfaktor, alleine aus der Dehnung in einer Achse ist F27: dy = dx / n, dy = 0,154 mm/8 = 19,25 µm. Beide Werte sind erst einmal zu hoch. Nun stellen wir die kompensierende Wirkung des Glases dagegen, das sich in die andere Richtung ausdehnt:
K(Glas) = 0,86 * 10^{-5}/°C, die Substrate sollen 25 mm dick sein. Wir haben 6 dieser Körper, das Gitter bleibt unberücksichtigt, denn es steht unter 46°, das Prisma rechnen wir vereinfachend wie die Spiegel. Wir finden dx(Optiken) = 0,86 * 10^{-5}/°C * 6 * 25 mm * 5°C = 6,45 µm. Der Restwert der Defokussierung ist 19,25 µm – 6,45 µm = 12,8 µm / 5 °C. Das ist bereits Faktor 2 zu viel und verspricht kein funktionierendes System. Nun haben wir drei Möglichkeiten.
A) Das Gerät in ein Übergehäuse einzubauen, welche thermisch auf < 2 °C regelt. Diese Lösung hat zwei weitere Vorteile: man kann das Übergehäuse z.B. mit Stickstoff spülen und so Feuchtigkeitseffekte und Korrosion verringern. Zusätzlich kann man das Innengehäuse federnd aufhängen und so Vibrationen und Schocks reduzieren, was bestimmt nicht nachteilig ist.
B) Die bestimmenden Teile nicht aus Aluminium fertigen, sondern aus Super-Invar. Das wäre dann ein Käfig mit je 4 Stäben pro Seite, an denen die Komponenten mit ihren Aluminiumträgern befestigt sind. Die Spiegel in gefalteten System sind kleiner, eine Substratstärke von 16 mm genügt. Super-Invar hat K = 2 * 10^{-7}/°C im interessierenden Bereich. Damit erhalten wir dx(S-Invar) = 1,4 µm / 5°C, davon ist die Glasdrift der 6 Spiegel (das Prisma vereinfachen wir) abzuziehen. Dx(Glas) wird -4,13 µm / 5°C und das gesamte dx = -2,73 µm/5°C. Dy = -0,34 µm / 5 °C. Beide Werte liegen gut in den gewünschten Grenzen. Eventuell kann man bei der Super-Invar-Lösung die Befestigungen der Optiken noch im Sinne der Drift optimieren um näher zur Null-Drift zu kommen. Vor Schocks ist das Gerät aber ebenfalls zu schützen.

Konstruktive Maßnahmen.
Bei allen in Frage kommenden Lösungen sollten einige Funktionen vorgesehen werden. Eine gute Sache ist, dass es während des Betriebs keine Komponenten gibt, die bewegt werden müssen, den Shutter ausgenommen. Damit kann eine sehr stabile und reproduzierbare Konstruktion gewählt werden. Gitter und Prisma sollten dabei gut erreichbar sein und auf reproduzierbaren Haltern montiert werden, damit man sie ohne Justierungen tauschen kann. Das erlaubt die Variation von Wellenlänge und Auflösung ohne Service. Der Eingang sollte in einem Präzisionsgewinde sitzen, damit man Lichtleiter-Anschlüsse und mechanische Aperturen leicht und präzise tauschen kann. Dort sollte auch Zugang zum Shutter sein, damit dieser tauschbar ist. Der Shutter selbst darf keine Vibrationen verursachen und muss kurze Verschlusszeiten haben. Das ist aber kein Problem, denn dort wo er sitzt, ist nur eine sehr kleine Fläche zu schalten. Der Detektor muss eine Hochleistungskamera sein, die austauschbar ist. Das erfordert, dass ein Standardflansch vorhanden ist, der aber auch das Gewicht von bis zu 2 kg verwindungsfrei halten kann. Der Kamera-Chip selbst muss auf -50°C oder kälter gekühlt werden, alleine schon wegen der langen Auslesezeiten. Dabei darf die Kühlung das Spektrometer weder thermisch beeinflussen noch in Vibration versetzen. Wasserumlauf zur Wärmeabfuhr vom Peltiersystem ist vielleicht nicht die eleganteste Lösung aber bestimmt eine der effizientesten und ruhigsten neben Flüssigstickstoff. Generell ist eine massive und verwindungsfreie Konstruktion nötig.
Entscheidet man sich für ein thermisch stabilisiertes 2-Kammer-System (A), ist es nötig, einen stabilisierten Raum zu haben, in dem sich das Gerät auf die spätere Arbeitstemperatur, im Beispiel vielleicht 27 oder 28°C, einstellen kann, bevor die Endjustierung und Kalibrierung vorgenommen wird. Das Zweischalenprinzip muss im Betrieb gewährleisten, dass die Zugänge für Messlicht oder Lichtleiter und der CCD-Port die

Durchführung bieten und dennoch keine thermische Störung verursachen. Wenn das Gerät der gefalteten Version in Grafik 77 entspricht, wird man es leicht so aufstellen können, dass CCD und Lichtanschluss nach oben zeigen, was praktiche Vorteile hat.
Wenn man lieber das driftkompensierte Super-Invar-System (B) baut, konstruiert man einen Käfig aus vielleicht 20 Super-Invar-Stäben. An diesen werden dann die Haltemechaniken der optischen Komponenten befestigt. Dieser „Patchworkbau“ hat den großen Vorteil, dass man die Komponenten zwar fest montieren kann, ihnen jedoch die Temperaturdrift erlaubt, die das jeweilige Material nun einmal hat. Damit kann man die Bewegungsrichtung definieren und damit alle Winkel konstant halten! Um das fertige System herum wird dann ein relativ leichtes Gehäuse gebaut, dessen einzige Aufgabe dann die Dichtigkeit ist. Der Käfig kann ebenfalls in allen gewünschten Lagen betrieben werden, braucht aber keine thermische Hilfe.
Beispiele: 2-D-Echelle-Beispiele finden Sie auf der Anwendungsseite 6E2-Emissions-Spektroskopie unter E2.3-ICP-Spektroskopie.

Ende der Spektrometer-Konfigurations-Seite.
Dateiname: GL3_Spektrometerkofigurationen_V1203, 33 Seiten

Wilfried Neumann, Freiberuflich beratender Ingenieur für optische
Spektroskopie und Radiometrie
Alte Salzstrasse 106,
D-88171 Weiler-Simmerberg
Tel 08387-390780, Fax 08387-390465
mail: h.w.neumann@t-online.de
Internetseite: http://www.spectra-magic.de/
Alle Texte, Grafiken, Fotos und Gestaltung der Homepage/PDF von Wilfried Neumann.
(c) 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 Wilfried Neumann, Weiler-Simmerberg.
Sämtliche Inhalte, Grafiken, Bilder etc dieser Veröffentlichung sind urheberrechtlich geschützt. Nutzer, die sich Kopien der Homepage oder PDF-Kopien aus dem Internet laden bzw. diese zugesandt bekommen, erklären automatisch, diese Kopien nur für sich selbst zu nutzen, nicht weiter zu geben und nicht in eigenen Arbeiten zu verwenden (Zitate mit Quellenangabe sind jedoch ausdrücklich erlaubt).

Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern
Grundlagen - Bausteine - Systeme - Anwendungen

Grundlagen, Kapitel 4: Detektoren für Monochromatoren und Spektrographen.

Diese Seite beschäftigt sich mit den populären Detektoren für flexible, modulare Monochromatoren- und Spektrographen-Systeme.

Sie beinhaltet 5 Kapitel:
1) die auftretenden Signale,
2) Ein-Element-Detektoren,
3) Datenerfassungs-Techniken,
4) Dioden-Arrays, CCD und weitere Techniken,
5) Definitionen von Signalfunktionen, Ansprechzeit, Bandbreiten und Dämpfung,

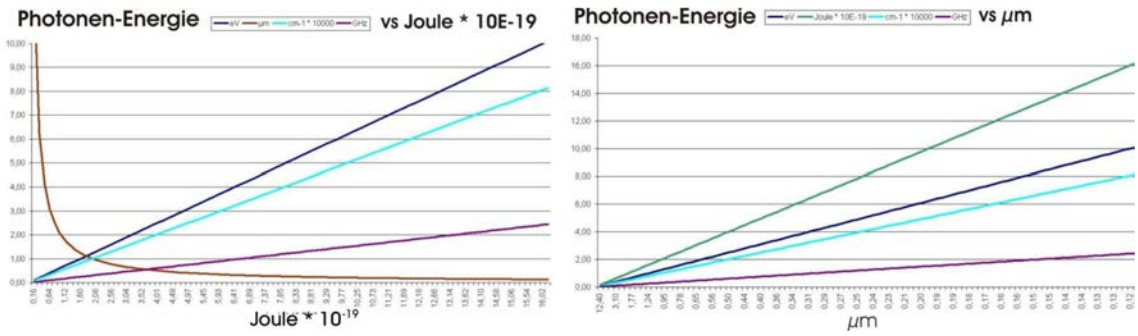
4.1.0 Einleitung und Darstellung von Symbolen

Das Kapitel DETEKTOREN basiert auf den Informationen und Formeln der Kapitel 1: Gitter-Grundlagen, Kapitel 2: Spektrometer-Konzepte und Kapitel 3: Konfigurationen und setzt deren Inhalt als bekannt voraus. Das Detektor-Kapitel beschäftigt sich mit den in der modularen und flexibel einsetzbaren Technik in Frage kommenden technischen Lösungen.

Alle Arten von Detektoren sind in der Literatur und den Herstellerinformationen sehr gut beschrieben, die Spezifikationen übersichtlich dargestellt. Deshalb können wir uns auf das für die Spektroskopie Wichtige konzentrieren.
Flächendetektoren, wie Diodenzeilen oder 2-dimensionale CCD, sind fast immer in der Abbildungsebene eines Spektrographen montiert und treten in Wechselwirkung mit den Funktionen des Spektrometers. Dazu können auch Störungen gehören.
Einzelelement-Detektoren, wie Photoröhren oder Dioden, sind dagegen fast immer hinter dem Ausgangsspalt eines Monochromators montiert und beeinflussen dessen Spezifikationen selten. Beide Detektor-Familien haben einen erheblichen Einfluss auf die Systemleistung, deshalb sollte die Wahl mit Bedacht getroffen werden.

4.1.1 Arbeit und Leistung von Lichtsignalen

Die Leistung (P in Watt) oder Arbeit (W in Joule) der Lichtsignale werden über die Energie der gemessenen Photonen definiert und die steigt linear mit der eV-Skala.



Grafik 81: die Darstellung der Photonen-Energie

Die Arbeit (Joule oder Ws) eines Photons liegt in der Größenordnung 10^{-18} J. Über die Umrechnungen auf der Seite SAMMLUNG kann man die in der Spektroskopie üblichen Skalaren errechnen. Die linke Grafik zeigt die Zusammenhänge von eV (blau), Wellenzahl (türkis), Wellenlänge (braun) und Frequenz (violett) als Funktion der optischen Arbeit (Joule in der x-Achse) eines Photons. Die rechte Grafik zeigt das Ganze als Funktion der Wellenlänge (µm in der Abszisse), wobei die Joule grün dargestellt sind. Die Photonen-Energie spielt bei den Detektoren eine prominente Rolle.

4.1.2 Basis-Parameter von Detektoren

Die wichtigsten Kenndaten aller Detektoren sind:

Die **Quanten-Effizienz** bestimmt, wieviele Elektronen der Detektor pro Photon oder pro W oder pro J abgibt. Der Wert ist für alle Detektoren (außer den thermischen) stark von der Wellenlänge abhängig.

Der **Verstärkungsfaktor** zeigt, welchen Strom oder welche Spannung das Detektorsystem pro detektierte Einheit dem Ausgang liefert.

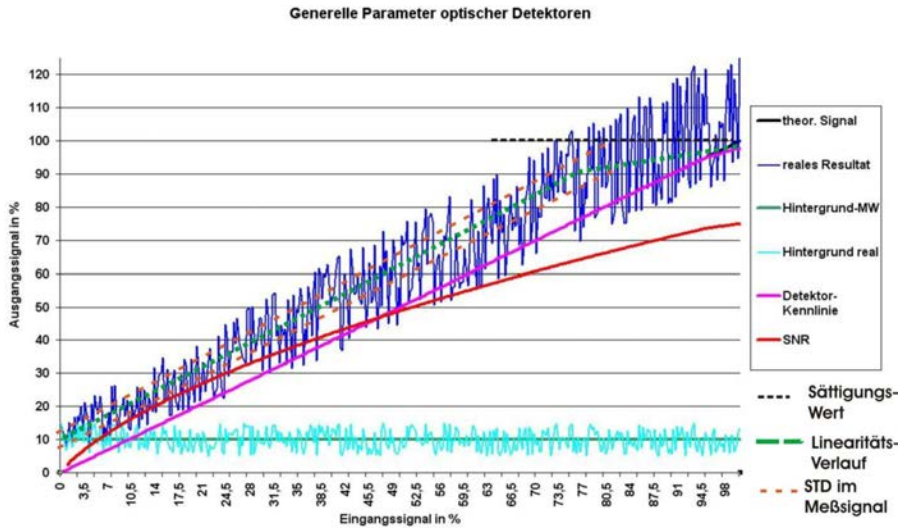
Der **Hintergrund** definiert, wie viele Elektronen der Detektor ohne Lichtsignal erzeugt. Der Wert hängt stark von Temperatur und Zeit ab und steigt generell mit zunehmender Temperatur und Rotempfindlichkeit des Detektors. Kühlung hat einen positiven Einfluss. Unterhalb des Hintergrundpegels kann nicht gemessen werden, in seiner Nähe nur mit Unsicherheiten.

Hintergrundrauschen ist die Variation des Hintergrundsignals. Wenn keine Auslöseereignisse („Shot-noise“ „Schrotrauschen“, typisch für aktive Detektoren wie PMT oder MCP) zum Hintergrund beitragen, ist das Rauschen die Quadratwurzel des Hintergrund-Mittelwertes. Falls das Hintergrundrauschen und das eigentlich zu messende Signal gleich groß sind, ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Ausgangssignal von den eingehenden Photonen kommt, 50%. Dieser Wert ist die Nachweisgrenze: Signal/Rausch-Verhältnis = 1:1.

Der **lineare Bereich** ist der Signalbereich in dem eine lineare Photonen-Intensitätsänderung eine ebenfalls lineare Ausgangs-Signaländerung des Detektors zur Folge hat. Die Herstellerangaben vairiieren etwas in der Toleranz, 1% Abweichung von der wahren Änderung wird meist als Grenze angegeben. Die Linearitätskurve hat oft eine S-Form. Im mittleren, linearen Bereich kann die Abweichung wellenartig um den Mittelwert spielen.

Signalrauschen kommt aus der Quantenstatistik der ankommenden Photonen. Seine Standard-Abweichung (STD) ist die Quadratwurzel des Mittelwerts, einzelne Ereignisse wie Schrotrauschen (Shot noise) können diesen überlagern. Die maximalen Abweichungen (ganz seltene ausgenommen) entsprechen statistisch etwa dem 5-fachen der STD.

Der **Akzeptanzwinkel Ω** definiert den Kegelwinkel, innerhalb dem das ankommende Licht liegen muss, um vom Detektor erfasst zu werden. Die Spektrometersysteme, die hier betrachtet werden, haben meist einen geringeren Abstrahlwinkel als der Detektor akzeptiert.



Grafik 82 zeigt generelle Signalparameter von optischen Detektoren.
Die unteren, Kurven zeigen den Signal-Hintergrund, der (meist thermisch) vom Detektor selbst erzeugt wird. Die **türkis-farbene** Kurve ist die Variation, die grüne der Mittelwert. Die verrauschte Kurve spielt um einen definierten Mittelwert, hier 0,1. Zwei überlagerte, gerade Kurven von 0 auf 100% zeigen schwarz den theoretische Verlauf und **violett** den tatsächlichen Verlauf: der Detektor-Ausgang zeigt am oberen Ende Sättigungserscheinungen. Die obere, **blaue** Kurve ist das rechnerische Ausgangssignal. Es liegt um die Addition des (verrauschten) Hintergrunds über der theoretischen Kurve. Die Variation beinhaltet auch die Variation der ankommenden Photonen selbst. Die gesammelten Rauschereignisse im Ausgangssignal führen dazu, dass der Detektor nicht annähernd bis 100% genutzt werden kann. Da Werte > 100% nicht möglich sind, führt die Summe der Nutz- und Rauschwert schneller als erwartet in die Sättigungsgrenze (fett-schwarz gestrichelt). Der Ausgangs-Mittelwert, die Signalintegration der Daten, beginnt schon relativ früh abzuknicken. Im Beispiel zeigt das die **grün-gestrichelte** Mittelwertkurve, die bereits bei etwa 80% abknickt. Die beiden orange-gepunkteten Linien sind die Standardabweichung STD und reichen bis zum oberen Ende des linearen Bereichs.
Die gekrümmte, **rote** Kurve zeigt den Verlauf des Signal/Rausch-Verhältnisses (SNR). Obwohl der Zahlenwert des Rauschsignals mit zunehmender Signalamplitude größer wird, wird das SNR immer besser und der Einfluss des Hintergrunds immer geringer. Die rote und die blaue Kurve demonstrieren auch, dass unterhalb der Hintergrundschwelle nicht und in der Nähe eines Signals von 1 (100%) nur mit großen Unsicherheiten gemessen werden kann.

4.1.3 Nachweisgrenze, Rauschen und Signal/Rausch-Verhältnis

Die generelle Gleichung für das Signal/Rausch-Verhältnis ist:

F28: SNR = (S – B) / N
dabei sind
S der Mittelwert des Signals
B der Mittelwert des Hintergrunds
N der Wert der Standardabweichung der Rauschamplitude.

Die Parameter „Nachweisgrenze“(Detection Limit – DL), „Rauschen“ (Noise - N) und das Signal/Rausch-Verhältnis (Signal/Noise-Ratio – S/N-R oder SNR) in einem optischen Spektroskopiesystem haben jeweils zwei Versionen. Bei der absoluten Messung wird vom Nullsignal oder Hintergrund aufwärts gemessen, die Zunahme des Messparameters ist auch Intensitätszunahme. Bei der relativen Messung bezieht sich der Messparameter auf ein Referenz- oder 100-%-Signal und die Signalamplitude nimmt meistens ab. Damit ergeben sich unterschiedliche Betrachtungen.

4.1.4 Nachweisgrenze, Rauschen und SNR bei Absolutmessung

Als Nachweisgrenze bei Absolutmessungen wird die Signalgröße definiert, die der Standardabweichung des Hintergrunds entspricht, das entspricht einem Signal/Rausch-Verhältnis (SNR) von 1:1. Die mittlere quadratische Variation in einem Signal entspricht der Quadratwurzel des arithmetischen Mittelwerts. Liefert ein Detektionssystem ein mittleres Dunkelsignal von 100 Einheiten, so ist die Standardabweichung 10 Einheiten. Es gibt etliche Anwendungen, bei denen die Detektor-Nachweisgrenze eine große Rolle spielt: Immer wenn sehr schwache Signale zu messen sind, Beispiele sind Fluoreszenz und Raman. Gelingt es, den Hintergrund eines Zähl-PMT auf 4 Impulse pro Sekunde (pps) zu reduzieren, so ist deren Standardabweichung und damit die Nachweisgrenze 2 pps und das ist etwa die Grenze, die man mit einem PMT erreichen kann. Würden dann 100 Ereignisse pro Sek. gezählt, wäre das SNR 100:2. Die Standardabweichung im Signal ist dann mit Wurzel aus 100, also 10 pps zu erwarten. Die Standardabweichung (Standard Deviation - STD) beruht auf der Poisson-Verteilung. Die gleichmäßige Art des Rauschens wird auch als „weißes Rauschen“ oder „Johnson-Noise“ bezeichnet. Die maximalen Abweichungen sind in beide Richtungen etwa Faktor 2,5 des STD-Wertes. Bei einem mittleren Signal von 100 pps muss deshalb mit Einzelwerten zwischen etwa 75 und 125 gerechnet werden, wie es auch in Grafik 82 gezeigt ist. Mit zunehmender Amplitude nimmt zwar der absolute STD-Wert auch zu, das SNR wird aber mit der Wurzelfunktion der Signalzunahme besser. Bei 10^6 Ereignissen ist die STD nur noch 0,1 %. Bei den Detektoren muss, außer bei den rein thermisch arbeitenden, interne Arbeit geleistet werden. Beim PMT/SEV ist das die Austrittsarbeit der Sekundärelektronen, bei Diodendetektoren der Sperrschichtwiderstand, bei CCDs die Well-Struktur. In allen Fällen kommt ein geringer Rauschanteil dazu, der als „Schrotrauschen“ oder „Shot-Noise“ definiert wird.

Es ist gleichgültig, ob die Photonen, die eine große Zahl erzeugen, über lange Integrationszeit oder hohe Intensität erreicht werden. Deshalb ist klar, dass zunehmende Messzeiten zur gleichen Abnahme der STD und Verbesserung des SNR führen wie Signalzunahmen. Andererseits nehmen Drift und Instabilitäten aller Komponenten mit der Zeit zu, womit Langzeit-Integrationen ihre Grenzen haben. Somit haben wir es mit drei Quellen der Variation zu tun, die nicht im Experiment selbst stecken.

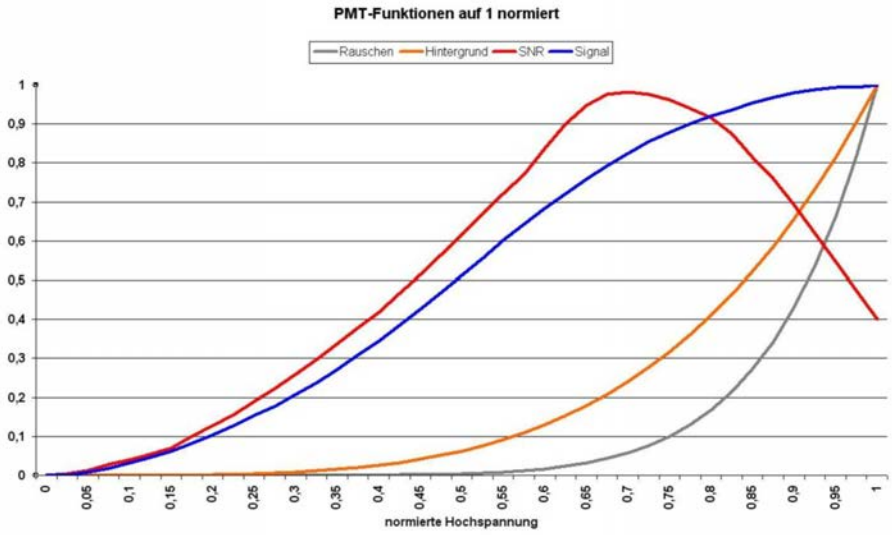
4.1.5 Nachweisgrenze, Rauschen und SNR bei Relativmessung

Als Nachweisgrenze bei Relativmessungen wird die normierte Signalgröße definiert, die der Standardabweichung des Referenzsignals entspricht, also bei 100%. Damit kommt es darauf an, welcher Amplitude Spannung, Strom, Photostrom oder Zahleneinheit die Referenz entspricht und wie lange eine Signalintegration dauerte. Die Wurzel dieses Wertes bestimmt das theoretisch bestmögliche SNR. Die Variation in einem Signal (hier Referenz minus Hintergrund) entspricht der Quadratwurzel des arithmetischen Mittelwerts. Entstand das Referenzsignal aus 1000 Einheiten bei einem mittleren Dunkelsignal von 100 Einheiten, so ist die Referenz selbst bereits mit 30 + 10 Einheiten STD behaftet und gibt wenig Möglichkeiten für eine gute Normierung. Die Nachweisgrenze wird aus einer Vielzahl von Parametern bestimmt. Maßgeblich von der Quelle (Lampe, Laser), Probe (Rauhigkeit, Turbulenz), Strahlführung, Spektrometer (Falschlicht, Verluste) und Detektor (Hintergrund, Empfindlichkeit, dynamischer Bereich). Immer spielt die Detektor-Nachweisgrenze eine große Rolle. Wenn es gelingt, ein Hintergrund-SNR von 10^{-6} bei 1% der max. Amplitude zu erzeugen und wenn zugleich die Referenz-Amplitude ihrerseits 10^8 Einheiten hat, erreicht man etwa die theoretisch beste Ausgangsposition. Denn die STD bei 100% Signal ist dann 10^{-4} und bei 1% Signal ist sie immer noch 10^{-3} des Messwertes.
Auch hier ist es keine Frage, dass zunehmende Messzeiten prinzipiell einen positiven Beitrag zur Abnahme der STD und Verbesserung des SNR führen, bei konstanter Signalamplitude. Hier haben längere Zeiten pro Datenpunkt noch engere Grenzen, weil die Stabilitätswerte der vielen Komponenten im Strahlengang ganz erheblich das Ergebnis beeinflussen und alle Parameter mindestens zwei Mal für die Verhältnisbildung gemessen werden müssen.

4.1.6 Literaturhinweis: die Applikationsschrift 01 „Kalkulation von Signal/Rausch-Verhältnissen und Nachweisgrenzen“ beschäftigt sich mit dem Thema, siehe Seite LITERATUR.

4.2 Einpunkt-Detektoren

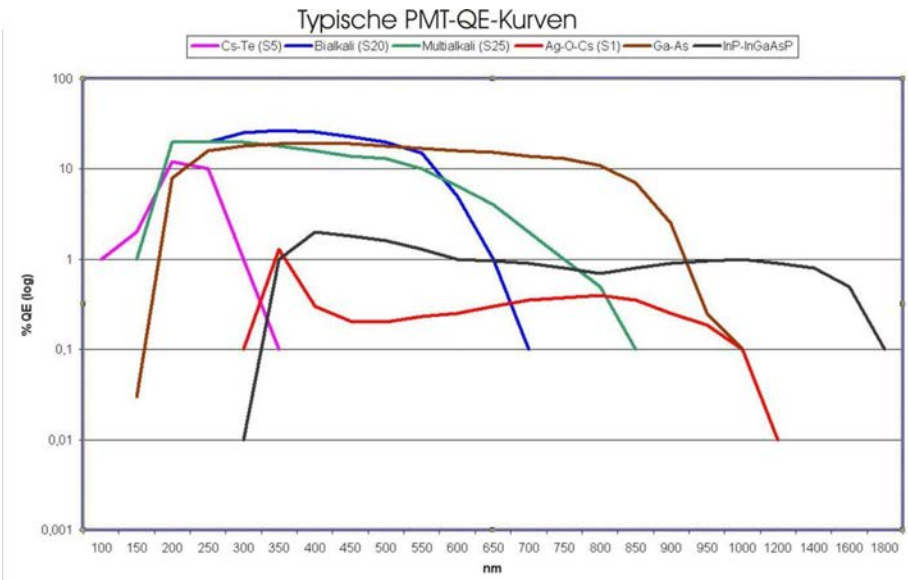
4.2.1 Photoröhren, auch **Photomultiplier** (PMT) und **Sekundär-Elektronen-Vervielfacher** (SEV oder SEM) genannt, nutzen die Effekte der Absorption und Sekundärelektronen. Ankommende Photonen treffen auf die Photokathode speziellen Materials. Wenn sie dort absorbiert werden, setzen sie Sekundärelektronen frei. Innerhalb der Röhre sind mehrere Gitter, Dynoden genannt, meist sind 8…11 Stück elektrisch in Reihe geschaltet, deren Spannung zur Anode hin zunimmt. Die Dynoden multiplizieren die sekundären Elektronen mehrfach, bevor der Strom an der Anode austritt und gemessen wird. Obwohl PMT zu den ältesten optischen Einzel-Detektoren zählen, sind sie die flexibelsten und haben mit die besten Nachweisgrenzen. Die Quanten-Effizienz (QE) der verfügbaren Kathoden erreicht bis zu 0,25 im Wellenlängenbereich von ca. 110 – 900 nm. Die untere Grenze wird durch das Fenster bestimmt, die obere durch die Absorptionsgrenze der Kathodenmaterialien. Je geringer die Photonenenergie, desto geringer die Wahrscheinlichkeit, dass die Absorption erfolgt und dabei ein sekundäres Photon entsteht, das verstärkt und gemessen werden kann. Der Rest erzeugt Wärme. Es gibt spezielle PMT eines japanischen Herstellers, die von etwa 700 – 1700 nm reichen, allerdings mit QE < 0,01. Hat man kein Datenblatt zur Hand kann die PMT-QE im Mittel für grobe Rechnungen mit 0,1 angenommen werden.
Die QE wird entweder in Photonen oder in A/W (über der Wellenlänge) angegeben. Bei der Angabe Ampere pro Watt oder umgekehrt, ist es wichtig die Leistung (W) eines Photons bei der betrachteten Wellenlänge zu wissen. Der von der Kathode ausgehende Sekundärstrom (A) ist ohne die nachfolgende Verstärkung angegeben. Normalerweise findet man in den Spezifikationen auch den Dunkelstrom (Hintergrund) als Funktion der Temperatur und den Sättigungsstrom der Kathode. Damit kann man den Dynamikbereich berechnen.



Grafik 83: Generelle, normierte Kennkurven von Photoröhren.
Die vielen unterschiedlichen PMT-Typen variieren in allen Parametern stark. So kann die maximale Hochspannung (HV, x-Achse) bis <700 oder bis >2000 V reichen. Das Signal (blaue Kurve) folgt normalerweise einer S-Form. Weiterhin kann man feststellen, dass sowohl der Hintergrund (Dunkelsignal, gelbe Kurve) als auch das Rauschen von Signal und Hintergrund (grau) exponentiell mit der Hochspannung ansteigen. Das Signal/Rausch-Verhältnis (rot) steigt zuerst mit der Hochspannung und der Signalamplitude, bei etwa 2/3 der maximalen HV kippt die SNR-Kurve jedoch. Die beste Linearität kann sogar noch unterhalb der maximalen SNR-Position liegen, z.B. bei 0,3…0,5 der normierten Hochspannung.

PMT-Detektoren sind empfindlich gegenüber der Eingangsbelastung. Mit einem konzentrierten Strahl kann, sogar bei ausgeschalteter Hochspannung, die Kathode beschädigt werden. Kathoden-Überlastung führt meist zu Linearitätseinbußen und dauerhaftem Anstieg des Rauschens.
Je größer die Photokathode und je weiter sie ins Rote „sehen“ kann, desto höher ist der Hintergrund und damit das Rauschen, die Datenblätter geben das wieder. Kühlung des PMT führt zu drastischer Abnahme des Hintergrunds, wenn die obere Wellenlängengrenze oberhalb 600 nm liegt. Allerdings kann man nicht zu tief kühlen, was zwei Gründe hat: die thermische Spannung im System könnte zu Schäden führen und bei zu geringen Temperaturen würde die Auslösearbeit der Kathode zu groß. Von einigen Spezialmodellen abgesehen, liegt der sinnvolle Grenzwert zwischen -15°C und -25°C. Je kleiner die Kathode, desto geringer das Hintergrundsignal. Deshalb haben PMT für Photonenzählung häufig deutlich kleinere Kathoden als das Standardprodukt.

Die Beleuchtung (siehe 4.3) sollte so angepasst werden, dass ein möglichst großer Teil der Kathode genutzt wird. Damit wird die Gefahr der örtlichen Überlastung reduziert und die örtlichen Empfindlichkeitsschwankungen werden ausgeglichen.
PMT sind unipolare Systeme. Das Ausgangssignal kann die Null-Linie nicht unterschreiten. Für die weitere Signalbearbeitung und Hintergrundreduktion ist das wichtig. Falls man den Hintergrund-Mittelwert perfekt auf Null abgleicht, stimmt bereits bei geringster Drift ins negative die Statistik nicht und die Messwerte werden verfälscht.



Grafik 84: typische Quanten-Effizienzen gebräuchlicher Kathoden-Materialien.
Sie reichen bis zu 30 %. Oft findet man auch die Angabe A/W. Sie zeigt, welcher Strom pro Watt Lichtleistung im PMT entsteht. Dann ist die Photonen-Energie in der Leistung (W) enthalten und die Kurvenform ändert sich derart, dass sich die Maxima zum UV hin verschieben. Die groben Kurven in Grafik 84 dienen nur der generellen Information.

4.2.2 Zur Interpretation der PMT-Datenblätter

Der Sättigungsstrom der Anode liegt meist im Bereich 0,01 bis 0,1 mA
Die typische Strahlungsempfindlichkeit der Kathode ist 1 bis 100 mA/W
Die max. Stromverstärkung im PMT reicht von 10^2 bis 10^7 und wird maßgeblich von der verwendeten Dynodenzahl und deren Vorspannung bestimmt.
Der Dunkelstrom der ungekühlten Kathode ist typisch zwischen 1 und 1000 nA. Je nach Kathodentyp kann der Dunkelstrom durch Kühlen bis auf 1/1000 sinken.
Die maximal zulässige Dynodenspannung zwischen Anode und Kathode (verteilt auf 8…11 Dynoden) ist im Bereich 700…2000 V, der anwendbare Bereich beginnt meist bei 100..150 V.

Das Hintergrundsignal wird auch als „Noise Equivalent Power – NEP“ bezeichnet. Es ist der Quotient aus Ausgangssignal/Verstärkung und liegt meist im Femto-Watt-Bereich (fW).

4.2.3 Eine PMT-Beispielsrechnung, gültig für die Integrationszeit von 1 s:
Der obere Punkt der linearen Anoden-Ausgangsstrom-Kurve soll 50 µA sein, die Stromverstärkung bei 1000 V sei 10^6. Folglich wird ein Photostrom von 50 pA (50 µA/10^6), benötigt, um den maximalen Ausgangsstrom zu erzeugen. Wenn die Strahlungs-empfindlichkeit des PMT 50 mA/W ist, so sind an der Kathode Photonen mit 1 nW nötig, um an der Anode die 50 µA auszulösen. Wenn der Ausgangs-Dunkelstrom 50 nA beträgt, hat man bei 1 s Integrationszeit ein SNR von 1:1, das entspricht einer Photonenleistung von 50 fW. Angenommen, die Wellenlänge ist 400 nm, dann hat ein Photon die Leistung von $5 * 10^{-19}$ W und der nötige Lichtstrom ist 10^8 Photonen/s. Falls ein Multialkali-PMT genutzt wird und man von Raumtemperatur auf -25°C kühlt, gewinnt man Faktor 100 im SNR, das heißt, die Nachweisgrenze bei 1 S Integrationszeit sinkt von 50 pA auf 500 fA oder 10^5 Photonen/s. In unserem (realistischen) Beispiel hätte der PMT eine lineare Dynamik von 100 µA / 50 nA oder $2 * 10^6$. Mit Kühlung ist der lineare Bereich sogar > 10^8. In beiden Fällen ist die Variation der Hochspannung noch nicht berücksichtigt. Sie ist reproduzierbar, kann innerhalb einer Messung variiert werden und bringt typischerweise weitere 10^2-10^4 im linearen, dynamischen Bereich.
Diesen weiten linearen Einsatzbereich schafft kein anderer Detektor in der optischen Spektroskopie. Wie wir direkt hier im Anschluss sehen werden, ist der PMT auch der am flexibelsten einsetzbare Einzelpunkt-Detektor. Hinzu kommt, dass es PMT in hunderten Ausführungen gibt, die teils für spezielle Anwendungen entwickelt wurden.

4.2.4 Photonenzähler (Photon Counter)
Da jedes einzelne Photon, sofern detektiert, ein Elektron erzeugt, das über mehrere Stufen verstärkt als Wolke oder Impuls an der Anode ankommt, können die Ereignisse gezählt werden. Die Methode wird Photonenzählung oder Photon Counting genannt. Besonders geeignet sind spezielle Dynoden-Konstruktionen, die scharfe Impulse an der Anode erzeugen. Dies setzt den Betrieb bei einer als günstigste ermittelten Dynoden-Verstärkerspannung voraus und grenzt damit die Dynamik ein. Da die nötige Diskriminator-Elektronik nach jedem Puls eine Erholzeit (typisch sind 50 ns) braucht, ist die Zählrate begrenzt. In der Erholzeit (recovery time) eintreffende Pulse gehen meist verloren, es gibt allerdings auch Elektroniken, die dann 2 Pulse zählen. Photonen kommen zeitlich immer statistisch verteilt an. Deshalb ist bei 50 ns die maximale Zählrate nicht $2 * 10^7$ Pulse pro Sekunde (pps), sondern deutlich weniger. Je nach Statistik ist 10^6 pps ein guter anzunehmender Wert, von Hertz zu reden ist deshalb falsch. Die Nachweisgrenze wird durch das Hintergrundsignal bestimmt, welches thermisch produziert wird. Sehr gute Zähl-PMT liegen bei Raumtemperatur im Bereich 40 – 1000 pps, auch cps (counts per second) genannt. Mit Kühlung nimmt der Hintergrund schnell ab, bei -25 °C erreicht man typisch 5 – 100 pps. Da der Hintergrund das Signal/Rausch-Verhältnis (SNR) und die Nachweisgrenze definiert, ist das sehr wichtig. Je nach Kathodenmaterial nimmt leider mit der Kühlung auch die QE ab (alle Kurven sind vom Hersteller erhältlich). Deshalb liegt für die meisten Röhren der beste Kompromiss in der Nähe von -20°C. Je weiter die Kathode ins NIR „sieht“, desto höher das Hintergrundsignal. Deshalb sollte der PMT nicht einfach so breitbandig wie möglich gewählt werden. So genannte „solar blind“-Röhren, die nur < 360 nm arbeiten, brauchen z.B. nicht gekühlt zu werden. PMT und damit Zähler sind unipolare Systeme. Das Ausgangssignal kann die Null-Linie nicht unterschreiben. Für die weitere Signalbearbeitung und Hintergrundreduktion ist das wichtig. Man kann nicht auf Null abgleichen. Bei Zählern ist es zur Hintergrunddefinition sinnvoll, mehrere Messungen zu machen und den Mittelwert zu nehmen.

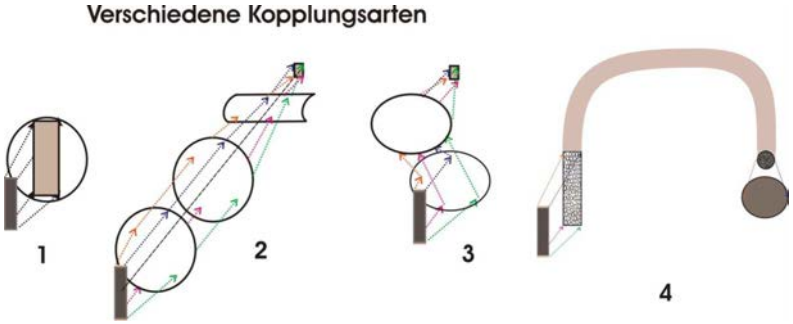
4.2.5 UV-PMT und Scintillatoren
PMT sind generell geschlossene, evakuierte Systeme. Das Gehäuse ist meist ein Glaskolben. Damit ist das Fenster für das eintreffende Licht ein Grenzparameter. Zum UV hin transmittieren Glasfenster bis ca. 320 nm, Standard-Quarzfenster bis ca. 180 nm,

Spezial-Quarzfenster bis ca. 160 nm und MgF_2- oder CaF_2-Fenster bis zwischen 122 und 106 nm. Es gibt auch offene PMT, die mit CsTe- oder CsI-Kathode bis ca. 30 nm reichen aber die müssen unter Vakuum gehalten werden und sind extrem empfindlich gegenüber eintreffenden Ionen. Im Bereich < 200 nm werden deshalb gerne Scintillatoren als Wellenlängenkonverter eingesetzt. Die Scintillatoren liegen entweder in Gelform vor und können auf das Fenster des PMT aufgestrichen und wieder abgewaschen werden (z.B. Barium-Fluorid) oder sie liegen als Folie vor, die leicht aufgebracht und entfernt werden kann (z.B. Natrium-Silicat). Die Effizienz der Materialen reicht typisch von 30…300 nm (4...40 eV) mit Werten zwischen 10 und 90% QE. Sie emittieren zwischen 300 und 450 nm, ihr Licht kann also sogar mit Solar-Blind-PMT detektiert werden.

4.3 Die Beleuchtung von Detektoren bei gleichzeitiger Aperturwandlung

Wie bereits erwähnt, ist einer der großen Vorteile der PMT ihre große Kathode. Diese erlaubt einerseits große Luminositäten durch große Spaltbreiten und –höhen. In vielen Fällen kommt es andererseits vor, dass die vorhandene Fläche bei direktem Anschluss des PMT an den Ausgangsspalt nur teilweise ausgeleuchtet wird. Das hat mehrere Nachteile, denn
- jede Detektorfläche ist in gewissen Grenzen inhomogen, möglichst komplette Ausleuchtung homogenisiert und
- die Photokathoden sind empfindlich gegenüber hohen Photonendichten. Kommt ein, selbst relativ schwaches, Signal lange Zeit auf eine sehr kleine Flächeneinheit, kann diese punktuell geschädigt werden. Das führt dann dazu, dass dort die Empfindlichkeit und die Linearität abnehmen, der von der Stelle ausgehende Hintergrund und damit das Rauschen jedoch ansteigen.

Eine Strahlaufweitung, eventuell mit Variation des Flächenbildes ist deshalb in vielen Fällen sinnvoll. Wie wir in diesem Kapitel noch sehen werden, kommt es auch vor, dass das Spaltbild verkleinert werden muss, um den Detektor nicht zu überstrahlen. Einige Möglichkeiten zur Kopplung:



Grafik 85: Vier von vielen Möglichkeiten der Detektor-/Spektrometerkopplung

Bild 1: Links vorne der Spalt, hinten rechts der Empfänger, die Scheibe ist die aktive Detektorfläche. Der Ausgangsstrahl ist fächerförmig, die Winkel werden vom Aperturwinkel des Spektrometers bestimmt.

Bild 2: Verringerung der Spalthöhe und Beibehaltung der Spaltbreite. Die erste Linse kollimiert den Strahl, die zweite refokussiert auf den Detektor. Die Zylinderlinse komprimiert nur die Höhe. Es kommt kein scharfes Spaltbild in der Detektorebene zustande.

Bild 3: Zwei Reflektorspiegel, die jeweils unter 45° stehen, bilden den Spalt mit Veränderung der Höhe ab. Der erste Spiegel ist sphärisch und kollimiert, der zweite ist zylindrisch und komprimiert die Höhe. Hier ist eine scharfe Abbildung möglich.

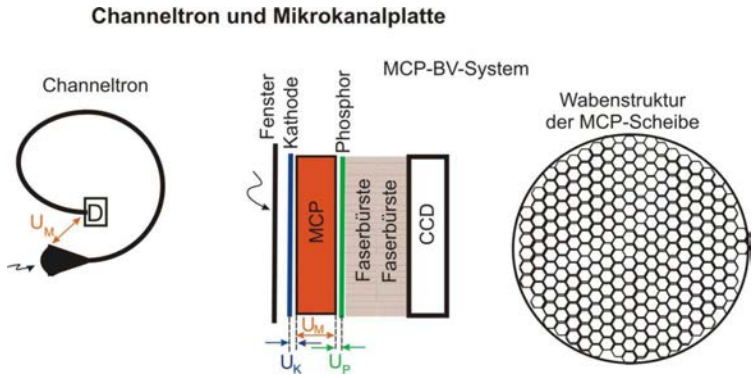
Bild 4: Lichtleitkabel mit Querschnittswandler. Die linke Seite des Lichtleiters wird vom Spalt beleuchtet. Dabei kann das Kabel selbst in der Spaltposition sitzen (wie ein Festspalt), sehr nahe am Spalt sitzen oder per Transferoptik beleuchtet werden. Die Ausgangsseite, rechts, kann in der Form, und in gewissen Grenzen auch in der Größe, dem Detektor angepasst werden.

Da der Detektor normalerweise keinen Einfluss auf die Spektrometerfunktion hat, kann er beispielsweise auch schräg montiert werden, um die genutzte Fläche zu vergrößern. Eine

unerwünschte Ausnahme, die Interaktion herstellt, wäre z.B. gegeben, wenn mit sehr großen Spalten und Detektorflächen gearbeitet wird, der Detektor sehr nahe am Spalt sitzt und in den Strahl zurückspiegelt.
PMT-Kathoden sind meist deutlich größer als der Monochromatorspalt. 10 x 50 mm Kathodenfläche findet man oft. Dann ist es gut, den Abstand Spalt – Detektorfenster so groß zu machen, dass eine möglichst große Fläche beleuchtet wird, Bild 1 in Grafik 85.
Kühlsysteme bewirken oft relativ große Abstände, selbst eine relativ große Detektorfläche kann dann überstrahlt werden. Dann ist eine Zwischenabbildung, Bild 2 oder 3, sinnvoll.

4.4 Channeltron und Mikrokanalplatte (Channelplate)

Eine andere Art der Elektronen-Verstärkung nutzen das Channeltron und die Channelplate (Kanalverstärker und Mikro-Kanalplatte). Das Channeltron ist ein kleines schneckenförmiges Modul, das innen eine Vergütung hat, die bei auftreffenden und absorbierten Quanten Sekundärelektronen freisetzt. Diese werden durch eine hohe Spannung entlang des Kanals beschleunigt und produzieren weitere Kollisionen. Nach mehreren Vorgängen kommt so ein vielfach verstärkter Puls zum Ausgang. Channeltrons arbeiten im Elektronenbereich und mit Photonen hoher Energie (> 5 eV). Sie sind offene Systeme und arbeiten nur im Vakuum. Als Detektor wird oft eine aufgeladenen Platte benutzt, deren Spannung bei auftreffen eines Ladungsimpulses kurz zusammenbricht und so gezählt werden kann. Die positive Seite der Platte hat einige tausend Volt und ist zugleich das Ende des Channeltrons, dessen Eingang dann auf Erdpotential liegt. Siehe auch Grafik 86. Anwendung findet das Channeltron in der Vakuum-UV-Spektroskopie in Energiebereichen, in denen PMT-Kathoden nicht angewendet werden können, weil sie transparent sind und/oder geschädigt werden, also bei > 40 eV gleich < 30 nm.
Die Mikro-Kanalplatte (MCP oder Micro Channel Plate) gibt es einer Vielzahl von Ausführungen. Glücklicherweise gibt es ebenfalls gute Literatur. Der Begriff MCP umfasst meist sowohl das Herzstück, die Platte selbst, als auch ein ganzes MCP-System. Wir sehen uns beides an.



Grafik 86: Channeltron und Mikro-Kanal-Platte, Beschreibung im Text 4.4.1 und 4.4.2

4.4.1 Das Channeltron,
links, ist eine nur wenige mm großes Teil in Schneckenform. Das Substrat ist eine isolierende Keramik auf deren Innenseite eine Sekundär-Elektronen (SE) erzeugende Schicht aufgebracht ist. Eine sehr hohe Spannung U_M zwischen Anfang und Ende (dort sitzt der Detektor) wandelt ankommende Signale in Elektronen, die nach mehreren Kollisionen mit der Wand als Impulswolke am Detektor ankommen und gezählt werden.

4.4.2 Die Basis eines **Mikro-Kanal-Platten**-Systems ist die Platte selbst. Im Bild rot und mit MCP markiert gezeigt. Sie besteht aus einer Glasplatte, die weniger als 1 mm dick ist. In die Platte wurden lithografisch viele, dicht beieinander liegende Kanäle geätzt. Die Kanäle haben meist Wabenform und 4..25 µm Querschnitt, die Stege dazwischen haben eine Wandstärke von 1..2 µm, damit reicht die Flächeneffizienz bis über 80%. Die Kanäle sind im Innern mit einer Sekundär-Elektronen (SE) erzeugenden Schicht versehen, über die Dicke der Platte wird die Spannung U_M mit typisch 300…1500 V angelegt, die den Verstärkungsgrad des

SEV-Prozesses bestimmt. Ein ankommendes Elektron wird mehrfach kollidieren und als Wolke den Kanal verlassen, die Verstärkungsfaktoren liegen zwischen 3 und 10.000. Die Basis-MCP verstärkt nur Elektronen. Der lineare Bereich ist doppelt begrenzt. Eine Grenze ist die Kapazität eines Kanals, je größer der Querschnitt, desto höher die Kapazität. Die zweite Limitierung ist durch die Gesamtkapazität gegeben. Da die Platte wie ein Kondensator aufgeladen ist, bricht bei zunehmenden Strömen die Spannung zusammen und die Funktion wird unlinear oder die MCP hört sogar für mehrere hundert ms ganz auf zu arbeiten. Das kann eintreten, wenn ein relativ großes Eingangssignal die ganze Fläche bestrahlt. Solche „Overload"-Erscheinungen sind reversibel und haben keine Schäden zur Folge. Schäden verursachen jedoch Elektronen sehr hoher Energie und Geschwindigkeit, wie sie z.B. in der Massenspektroskopie vorkommen, nicht jedoch in uns interessierenden Energiebereichen. Im Gegenteil, Ladungsträger mit <4 eV (>310 nm) sind nicht in der Lage Sekundär-Elektronen auszulösen. Deshalb werden bei MCP für die optische Spektroskopie Photokathoden vorgeschaltet, deren Parameter mit denen in PMT identisch sind und dem MCP-System die QE-Funktion von PMT geben, siehe Grafik 84. Auch die Verstärkungs- und Rauschfunktionen sind denen von PMT ähnlich, siehe Grafik 83. In Grafik 86 ist die Kathode blau markiert. Damit die e^-, die aus der Kathode austreten, auch genau gegenüber in den Kanal einschlagen wird ein „Zielspannung" U_K angelegt. Die Photokathode wird auf einem sehr dünnen Metall- oder Quarzsubstrat aufgebracht, das im Abstand von ca. 100 µm vor der MCP montiert ist. Bei ca. -200 V an der Kathode treten die e^- durch das Substrat und schlagen „gegenüber" in die MCP ein. Das Verfahren wird „Näherungsfokussierung" oder „Proximity Focusing" genannt. Wird die Vorspannung der Kathode auf leicht positives U_K (ca. + 5V) Potential gelegt, fließen die erzeugten Elektronen ab. Das Öffnen und Schließen des elektro-optischen Portals nennt man „Gating", man erreicht Verschlußzeiten bis ca. 2 ns. U_K kann auch moduliert werden, womit interessante Anwendungen möglich sind. In beiden Fällen sind, weil nichts perfekt ist, drei Grenzen zu beachten. Die Steuerspannung U_K wird ringförmig an dem Kathodensubstrat angelegt. Je größer das MCP-System, desto länger dauert die Fortpflanzung der Schaltsignale und desto ungünstiger wirken sie sich aus. Bei einer Metallfolie als Substrat gehen die Schaltvorgänge schneller als bei einer beschichteten Quarzplatte. Der Rand reagiert in beiden Richtungen eher als die Mitte, was sich bei schnellen Vorgängen messbar bemerkbar macht. Andererseits ist die Elektronen-Absorption der Metallfolie (meist Nickel) ca. 40% höher als die einer Quarzschicht, wodurch die Gesamteffizienz auf Kosten der Geschwindigkeit sinkt. In der Spektroskopie kommen MCP mit Durchmessern von 6, 12, 18, 25 und 32 mm zum Einsatz. Logischerweise ist eine 12-mm-Platte schneller als die 25-mm-Version und die Ni-Version etwa 10fach schneller im Vergleich zum Quarzsubstrat. Die Wiederholfrequenz der Torfunktion ist wegen der relativ hohen Schaltströme nach oben begrenzt. Je nach Hersteller, Modell und Dauer der Messung ist die maximale Repetitionsrate 1…500 kHz. Photokathoden sind semi-transparente Schichten. Photonen, die > 4 eV (< 310 nm) haben, werden nicht komplett von der Kathode absorbiert. Gelangen sie in einen MCP-Kanal, dann erzeugen sie, auch bei „ausgeschalteter" Kathode eine SE-Wolke und damit messbares Signal. Diese „Gate-off"-Signale addieren sich dann zu den „Gate-on"-Signalen und erhöhen den Messwert. Deshalb gibt es Systeme, bei denen die Verstärkerspannung U_M über die MCP bei Bedarf ebenfalls geschaltet werden kann, man nennt das „Tandem-" oder auch „Bracket"-Gating. Aus elektrischen Gründen kann die MCP nur deutlich langsamer, im Bereich von 100 ns, geschaltet werden als die Kathode. Das macht die Sache kompliziert, denn die MCP soll schon offen sein, wenn das Kathoden-Signal kommt und beide sollen etwa zeitgleich wieder schließen. Weil die MCP-Zeitfunktion die der Kathode „einklammert", nennt man die Methode auch „Bracket-Gating". Man kann sich leicht vorstellen, dass die Triggersteuerung für solche Messungen recht kompliziert ist. Nach vorne wird die Kathode entweder durch ein Fenster abgeschlossen oder eine Bürste aus Lichtleitern dient als Vakuumdurchführung. Sie reicht dann innen direkt auf die Kathode und außen kann man eine weitere Faserbürste direkt ankoppeln und auch einen Scintillator aufbringen.

Die aus der MCP austretenden Elektronenwolken können auf mehrere Arten detektiert werden. Sie können direkt auf eine leitende Platte treffen siehe 4.9.2. Auch die Kombination MCP – PMT findet man. Dann ist die MCP anstatt der Kathode in den PMT integriert. Das

hat den Vorteil der „Gatebarkeit“ des Systems. Meist findet man in der optischen Spektroskopie jedoch die folgende Kombinationen:
Die in der MCP verstärkten Signale werden von Elektronen wieder in sichtbares Licht gewandelt. Dazu werden sie, ebenfalls wieder durch proximative Abbildung von den MCP-Kanälen direkt auf einen Phosphor, in Grafik 86 grün markiert, gelenkt. Dort entsteht ein Intensitäts-lineares Signal bei blauen bis gelben Wellenlängen, je nach Art des Phosphors. Um die Elektronenbündel scharf zu halten und die für den Phosphor optimale kinetische Energie zu haben, findet eine Nachbeschleunigung mit mehren tausend Volt statt: U_P. Der Phosphor strahlt sein Licht durch ein Fenster ab. Alternativ kann, wie im Eingang, das Licht des Phosphors in eine Bürste aus Lichtleitfasern geleitet werden, die eine Vakuumdurchführung bilden und an die direkt angekoppelt werden kann, wie in Grafik 86 gezeigt. Als letztendlicher Detektor kommen zwar viele in Betracht, aktuell ist es meist ein CCD, ebenfalls mit Lichtleiteranschluss. Der Phosphor kann wiederum aus einer Pallette gewählt werden. Blaue Phosphoren haben die geringste Nachleuchtdauer, aber auch die geringste Quanteneffizienz, und sie treffen die Empfindlichkeitskurven der CCD nicht im Maximum. Je weiter die Emission des Phosphors über Grün zum Gelben hin geht, desto mehr Photonen/Elektron erzeugt er und desto länger leuchtet er nach. Zwei weitere unangenehme Phosphor-Parameter sind noch zu erwähnen. Die Emission geht kugelförmig von statten, vom Leuchtzentrums werden auch Photonen in Richtungen abgestrahlt, die nicht beobachtet werden. Benachbarte Leuchtzentren werden jedoch, wenn auch mit geringer Effizienz angeregt und strahlen ihrerseits. Dieses Übersprechen führt zu einer örtlichen Vergrößerung des Ausgangssignals, „Crosstalk“ genannt. Phosphoren haben die Eigenschaft, mit abnehmender Temperatur ihre Leuchtzeit zu verlängern. Das ist konträr zu dem Wunsch, das MCP-System zu kühlen, um den Hintergrund der Kathode zu verringern und auch den Hintergrund, verursacht durch thermische Auslösungen, in den MCP-Kanälen. Die Phosphor-Abklingzeit wird meist so definiert, dass sie die Zeit nach Ende der Beleuchtung bis zum unterschreiten der 1%-Schwelle wiedergibt. Klingt ein gelber Phosphor bei +20°C z.B. mit 5 ms ab, so steigt diese Zeit pro -10°C typisch um Faktor 10. Bei -20°C wäre die Abklingzeit bereits 50 s. Das ist für fast jedes Experiment inakzeptabel. Deshalb werden MCP-Systeme mit Phosphor meist nur wenig gekühlt.
Eine in der zivilen Anwendung seltene Version des MCP-Auslesens ist die direkte Kopplung eines CCD an den MCP-Ausgang. Die CCD-Effizienz für Elektronen ist sehr hoch, Übersprechen gibt es nicht und die gesamte System-Leistung ist optimal. Das Problem ist nur, dass die CCD-Pixel von den Energien der beschleunigten Elektronen geschädigt werden. Nach wenigen Millionen e^- ist die Effizienz nur noch ein Bruchteil und die Linearität leidet auch. Man kann das CCD zwar wieder auf etwa 70% seiner ursprünglichen Parameter kurieren aber nach etwa 5 „Runden“ ist das CCD nicht mehr verwendbar. Dazu kommt, dass es sich mit MCP und Kathode im gleichen evakuierten Gehäuse befindet und die Wiederbelebung nur in speziellen Werkstätten stattfinden kann. Aus diesen Gründen findet man direkt gekoppelte System im Laborbereich der optischen Spektroskopie selten.
Ist der Ausgang mit Phosphor realisiert aber ohne Lichtleiterkoppler, eröffnet das die Möglichkeit das durch das Fenster austretende Licht mit Objektiv und Kamera zu erfassen. Wenn mit zwei gegeneinander gerichteten Objektiven unterschiedlicher Brennweite gearbeitet wird, ist eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Abbildung ohne Schärfeverlust zu erreichen. Diese Methode birgt noch zwei Vorteile: Dass die Kamera in einer für sie besser geeigneten Umgebung stehen kann, während das MCP-System am oder im Experiment steht. Dazu kommt, dass der Kamera-Sensor optimal gekühlt werden kann, ohne Rücksicht auf den MCP-Phosphor. Wie oben bereits erwähnt, werden bei Photonen-Energien > 5 eV im MCP-Kanal Sekundärelektronen ausgelöst und weiter verstärkt. Deshalb gibt es für Hochenergie-Experimente auch offene MCP-Detektoren ohne Kathode für den direkten Einsatz im Vakuum.

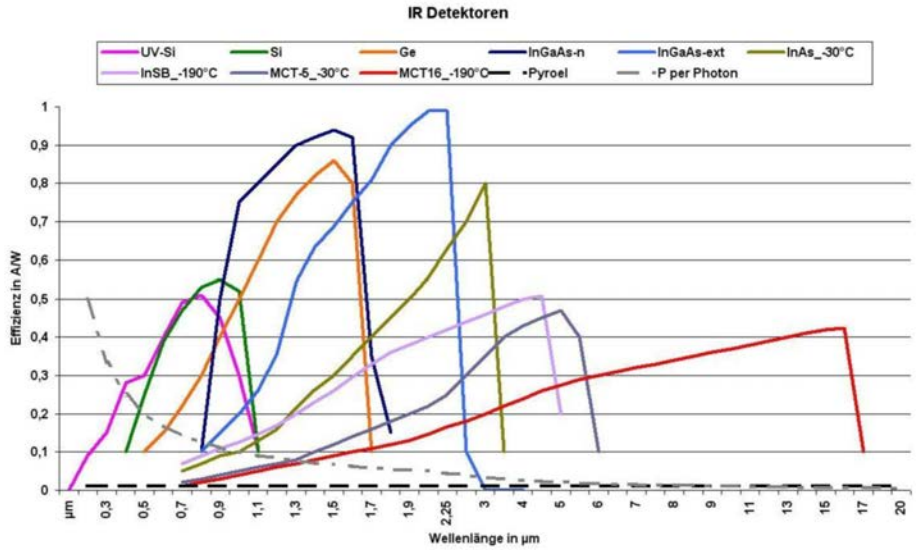
4.5 Bildverstärkte PMT und Einzel-Photon-Zähler (Single Photon Counting)

Eine gängige Messmethode mit zählenden und gepulsten Systemen ist die Zeitkorrelation, auch Einzel-Photonen-Zähler (Single Photon Counting) oder Time Correlated Single Photon Counting (TCSP) genannt, die bei der Ermittlung von Lebenszeiten im ps - ns – Bereich

genutzt wird. Bei dieser Anwendung wird ein kurzer Anregungspuls auf die Probe geschickt, typisch von einem Pulslaser, einer Xenon-Blitzlampe oder ähnlicher stroboskopisch synchronisierter Quelle. Gleichzeitig wird der Photonenzähler gestartet. Das Eintreffen des ersten detektierten Photons (Impuls vom PMT) stoppt den Zähler und die seit dem Start vergangene Zeit wird in ein Register eingetragen. Da die Photonen und die mit ihnen korrelierten Pulse auch zeitlich statistisch verteilt am Diskriminator ankommen, ergibt sich nach vielen Wiederholungen die An- und/oder Abklingkurve des Experiments. Die Kombination MCP – PMT erlaubt es bei diesen Anwendungen, entweder per gate die aktive Zeit des PMT einzugrenzen oder durch MCP-Modulation, das System für Modulations-/Demodulations-Methoden zu verwenden, bei denen neben der Frequenz auch die Phase als Messparameter mit erfasst wird.

4.6 Festkörper-Detektoren

wie Silizium, Germanium, Indium-Gallium-Arsenid und weitere nutzen den Effekt der Modifikation der elektronischen Ladung in der Kristallstruktur. Ankommende Photonen, die absorbiert werden, erzeugen eine Ladung in der Sperrschicht einer Halbleiterdiode oder entladen eine vorher aufgeladenen Sperrschicht. Der Vorgang ist linear zur elektrischen Leistung der absorbierten Photonen und zur Absorptionskonstanten. Damit wird die Effizienz definiert durch Wellenlänge, Materialkonstanten, Struktur und Dotierung. **Silizium** (Si) absorbiert von etwa 320 – 1150 nm, der obere Wert ist die „Bandkante“. Sie ist nicht scharf definiert sondern ähnelt einer Filterkurve und ist abhängig von den genannten Parametern und der Temperatur. Oberhalb der Bandkanten-Wellenlänge (geringerer Energie) ist Si transparent. Durch Materialvariation lässt sich die Form der Effizienzkurve und der Wellenlängenbereich (bis < 200 nm) modifizieren.
Indium-Gallium-Arsenid (InGaAs, auch IGA abgekürzt) bietet noch mehr Variationen als Si und wird von 700 – 1700 oder - 2200 oder sogar - 2600 nm verwendet.
Der Einsatzbereich von **Germanium** (Ge) reicht von ca. 700 – 1800 nm.
Indium-Arsenid (In-As) reicht von ca. 800 – 3500 nm,
Indium-Antimonid (In-Sb) reicht von ca. 1000 – 5500 nm.
Von der Kombination **Quecksilber-Cadmium-Tellurid** (HgCdTe oder MCT) gibt es viele Versionen, die von 700 nm bis 3 oder 5 oder 6 oder 8 oder 12 oder 16 µm reichen.
Es gibt noch weitere Elemente, die in der IR-Detektor-Grafik 87 nicht enthalten sind, wie Blei-Sulfid (PbS) oder Blei-Selenid (PbSe),
rein thermisch arbeiten **Pyro-Elektrische** Detektoren, die eine absolut gleichförmige Kennlinie im gesamten Spektrum haben. Die folgende Kurvensammlung kann wegen der großen Vielfalt nur beispielhaft sein.



Grafik 87: Einige Detektorkennlinien von Festkörper-Detektoren für den Bereich bis 20 µm in grober, vereinfachter Darstellung.

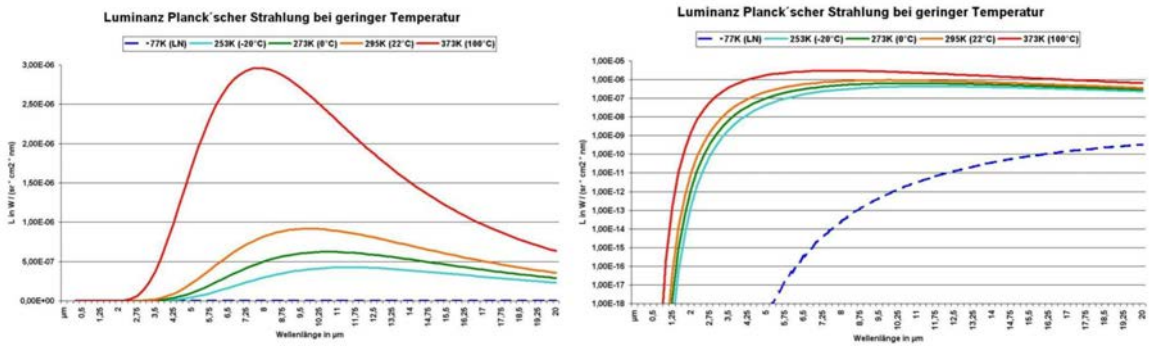
Die Abszisse ist hier in A/W aufgetragen. Um die Vorstellung in Photonen zu erleichtern, ist die graue Strichpunkt-Linie eingezeichnet, die den Verlauf der relativen Leistung (W) pro Photon wiedergibt. Um die Darstellung in A/Photon zu erhalten müsste man die gezeigten Kurven mit der grauen Strichpunkt-Kurve und einer Konstanten multiplizieren, wodurch sich die Maxima zum kurzwelligen verschieben. Je breitbandiger ein Detektor arbeitet, desto geringer wird seine Empfindlichkeit. Je kälter ein IR-Detektor betrieben wird, desto besser wird seine Empfindlichkeit. Die gezeigten Kurven sind typisch, können aber von Produkt zu Produkt stark variieren: Von links: violett: UV-Si, grün: normal-Si, dunkelblau: InGaAs-1700, gelb: Ge, leuchtend blau: InGaAs-2600, grüngelb: InAs bei -30°C, pink: InSb bei -195°C, grau: MCT-5 bei -30°C, rot: MCT-16 bei -195°C, schwarz-gegestrichelt und parallel zur 0-Linie: pyroelektrisch.

Die Dioden liefern bei einer gegebenen Wellenlänge intensitätslinearen Gleichstrom (Ladungsstrom). Ein angepasster Vorverstärker wandelt den Strom in messbare Spannung.

Die QE der Halbleitermaterialien ist um die jeweiligen Maxima sehr hoch, bis zu 0,9. Andererseits haben die Detektoren auch große **thermisch erzeugte Ruheströme**. Deshalb ist ein Si-Detektor z.B. bei hohen Signalintensitäten dem PMT überlegen, die Nutzbarkeit des PMT ist aber bei sch wachen Signalen deutlich besser. Das drückt sich auch in der Nachweisgrenze und damit dem SNR aus. Die Temperaturfunktion der diversen Halbleiter ist zwar nicht gleich aber ähnlich. Mit jeder Temperaturabnahme von 5…10 K halbiert sich der Hintergrund. Kühlt man das Element von Raumtemperatur auf -25 °C, reduziert also um 45 K, so kann man eine Hintergrundabnahme von Faktor 50..100 erwarten. Kühlt man mit flüssigem Stickstoff (LN, - 196°C) wird der Hintergrund vernachlässigbar.

4.6.1 Die Planck´sche Strahlung = Schwarzköperstrahlung

Ein weiterer Einflussfaktor ist die Temperatur der Detektorumgebung. Die Schwarzkörperstrahlung nach Planck erscheint im Spektroskopieaufbau als Hintergrundstrahlung und erzeugt bereits bei „geringen“ Temperaturen im IR-Bereich messbare Werte.



Grafik 88: Planck´sche Strahlung im niederen Temperatur- Bereich in linearer und logarithmischer Darstellung im Bereich 0,5 bis 20 µm.

Die blau-gestrichelte Kurve gilt für die Temperatur des flüssigen Stickstoff (LN), 77K oder -196°C. Die Kurven in türkis, grün und gelb liegen im Bereich der Umgebungstemperatur: -20°C bis 22°C, die rote Kurve gilt für 100°C. Alle außer LN erzeugen bereits in der Nähe von 2 µm ein messbares Signal.

Die Planck´sche Strahlung wirkt sich als Hintergrundsignal aus. Ihre Nutzung als für die optische Spektroskopie interessanten Strahlern folgt im Kapitel „5-Lichtquellen“.

Das Problem der Hintergrundstrahlung ist, das in vielen Fällen der Detektor diese thermische Strahlung zu großen Teilen erfasst, sofern sie in seinem Wellenlängenbereich liegt. Die Raumtemperatur von 22°C ist in der gelben Kurve dargestellt. Je nach Detektor-Empfindlichkeit kann sie sich ab 800 nm (wie beim PMT) negativ bemerkbar machen.

Betrachten wir den ganzen Komplex:
a) Das Detektormaterial

4.6.2 Die Größe der Hintergrundladung der IR-Detektoren ist stark materialabhängig. Man kann generell sagen, dass der Wert exponentiell mit der IR-Wellenlänge und dazu quadratisch mit der Bandbreite steigt. Dazu einige ganz grobe vergleichende Zahlen:

Nimmt den Hintergrund eines Si-Standard-Detektors(350 – 1150 nm) mit 1 mm Querschnitt als Referenz (Wert 1), dann hat ein UV-Si (180 – 1150 nm) den Wert 1,4. Ein InGaAs-1700 (700 – 1700 nm) hat bei gleicher Fläche etwa den 30-fachen Hintergrund im Vergleich zu Si, Grund ist unter anderem die Bandbreite, die bei allen Detektoren bis ins UV reicht, auch wenn man dort nicht keine vernünftigen Signale erzielt. Ein InGaAs-2200 hat schon Faktor 100 und ein InGaAs-2600 sogar Faktor 300. Gute Gründe, die obere Grenzwellenlänge nicht längerwellig zu nehmen als nötig. Ein In-Sb bringt schon etwa Faktor 1000 verglichen mit Si, generell steigt der Hintergrund mit weiter ins IR „sehenden" Detektoren steil an.

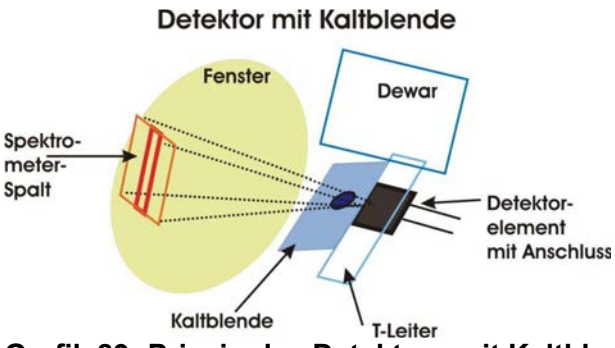
Das Sperrschichtvolumen der Halbleiterdetektoren erzeugt ebenfalls **Hintergrund, der quadratisch mit der Flächenzunahme steigt**. Ein 10 mm * 10 mm großer Si-Detektor erzeugt deshalb ein Ruhesignal, das 10^4-fach größer ist, als das des vergleichbaren 1 mm * 1mm großen Elements.
Natürlich wünschen sich Spektroskopiker große Detektoren, um alles aus dem Monochromator kommende Licht zu nutzen. Mit zunehmendem IR ist es da nicht einfach, die richtige Balance zu finden. Dazu kommt, dass nicht alle Elemente mit Größen von > 3 mm * 3 mm zu zahlbaren Preisen erhältlich sind. Frequenzmodulationstechniken sind der Weg aus dem Hintergrund-Dilemma, deshalb werden nun Frequenzparameter eingeführt. Bei Interesse an dem Thema Grenzfrequenz, Dämpfung, Anstiegs-/Abfallfunktion bitte auch 4.10 lesen.

4.6.3 Der **Parameter D*** fasst wichtige Parameter von IR-Detektoren in einer Formel zusammen.
D* hat die Paramater **cm * f $^{1/2}$ / W** als Ergebnis. Dabei sind die Größe auf 1 cm^2, die Modulationsfrequenz auf 1 Hz und die eingestrahlte optische Leistung auf 1 W normiert. Das Signal/Rausch-Verhältnis (SNR), das sich jetzt einstellt, bestimmt das D*. So lassen sich alle Detektoren vergleichen. Je höher der Wert, desto besser die Nachweisgrenze des Detektors. Für Datenblätter ist das eine gute Sache. Wenn man jedoch Detektoren an einem gegebenen Experiment vergleichen will, muss man die Formel umstellen zu:

Gleichung F29: $D^* = (SNR * \Delta f^{1/2}) / (P * A^{1/2})$

Dabei sind D* das Detektionsvermögen, SNR das gemessene Signal/Rausch-Verhältnis, $\Delta f^{1/2}$ die Wurzel der Bandbreite, P ist die eingestrahlte optische Leistung (in Watt) und $A^{1/2}$ ist die Flächenwurzel (in cm^2).
Die Messfrequenz und deren Bandbreite sind zwei im IR-Bereich wichtige Parameter, mit denen wir uns unter 4.6.5 bis 4.6.7 beschäftigen.

4.6.4 Die Detektor- und die Umgebungstemperatur
Bereits in Grafik 87 wird erkenntlich, dass die Temperatur des Detektorelements einen starken Einfluss auf das D* hat. Dazu kommen zwei weitere Einflüsse. Selbst wenn das Element, z.B. thermo-elektrisch auf -30°C gekühlt ist, kann das Element die Temperatur des Gehäuses und des Fensters sehen und wird sie verarbeiten. Bei Stickstoff (LN)-gekühlten Elementen findet man deshalb oft eine „Kaltblende". Das ist meist ein Blech, das den Sichtwinkel des Detektors soweit abdeckt, dass dieser nur noch im nötigen Winkel in das Spektrometer „sehen" kann. Die Kaltblende wird vom Stickstoff-Dewar mit gekühlt. Diese Methode ist sehr effektiv, besonders wenn die Blendengröße und der Sichtwinkel optimal angepasst sind.



Grafik 89: Prinzip des Detektors mit Kaltblende

Das Detektorelement (schwarz) wird in allen Richtungen, in die es „sehen“ kann, durch die Kaltblende (hellblau) abgeschirmt. Element und Kaltblende sind über eine thermische Brücke (T-Leiter) mit dem Stickstoff-Vorratsbehälter (Dewar) verbunden. In der Kaltblende ist eine Öffnung (dunkelblau), die möglichst nur den Sichtwinkel des Detektor erlaubt, der zur Erfassung der Strahlung aus dem Spektrometerspalt (Spaltbreite zwischen rot und orange) nötig ist. Das Fenster (gelb) des Gehäuses ist oft als Linse ausgeführt und kann auch mit optischer Filterfunktion versehen sein.

Der Detektor wird auf den Spalt und in das warme Spektrometer „sehen“ und dessen Hintergrundstrahlung erfassen. Deren Temperatur wird meist um 20°C oder etwas höher liegen. Dagegen lässt sich nur mit sehr großem Aufwand etwas tun. Man könnte z.B. ein evakuiertes Spektrometer einsetzen und dessen Fokussierspiegel und den Ausgangsspalt kühlen, damit der Abstand des thermischen Signals gegenüber dem Hintergrund steigt.

Zwei Beispielrechnungen demonstrieren die Signal/Hintergrund-Verhältnisse an IR-Detektoren

4.6.5 Abschätzung der Gleichlichtmessung

Wir wollen im Wellenlängenbereich 3,5 bis 4,5 µm Absorptionsmessungen mit 1 nm Bandbreite vornehmen. Das Spektrometer benötigt dazu eine Spaltbreite von 1 mm und kann bis 4 mm Höhe ausgeleuchtet werden, der Spalt kann bis 4 mm Breite geöffnet werden und soll vom Detektor weitgehend erfasst werden. Der Detektor hat ein Indium-Antimonid-Element mit 4 mm Durchmesser, die Fläche ist fast genau 0,5 cm^2. Er ist LN-gekühlt mit Kaltblende. Sein D* liegt zwischen 10^{10} und 10^{11}, die Effizienz steigt, siehe Grafik 87-blaue Kurve „InSb“, von 0,48 A/W bei 3,5 µm auf 0,51 A/W bei 4,5 µm. Sein eingebauter Strom-Spannungs-Wandler kann auf 300-, 3000- und 30.000-fach eingestellt werden, die Ausgangsspannung geht bei 10V in Sättigung, das Element bei einem Strom von 12 mA, das entspricht im Maximum der Effizienzkurve der Eingangsleistung von 24 mW. Das Fenster des Detektors ist zugleich eine 1:1 abbildende Linse, die gekühlt ist und nicht zur Wärmerechnung herangezogen werden muss. Der vom Element beobachtete Konus ist 1 Steradiant (sr). Unsere Lichtquelle ist ein Globar mit 50W und 1000 K Temperatur. Die Umgebungstemperatur ist 22°C gleich 295 K.

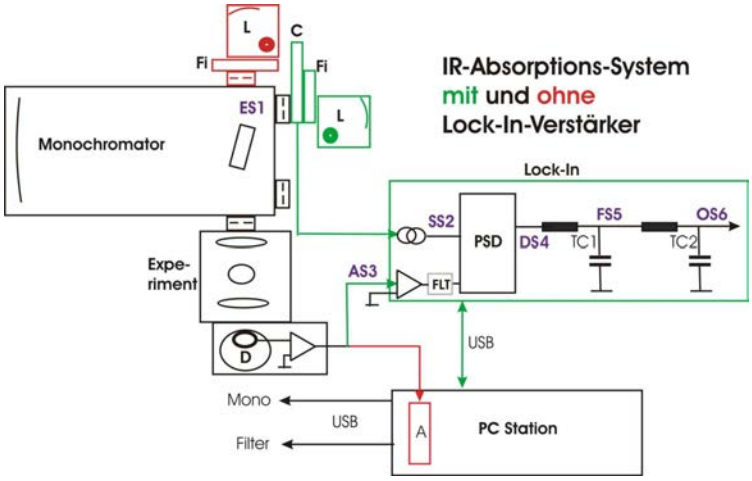
Beginnen wir mit dem Detektor selbst. Sein bei 77K erzeugter leistungs-äquivalenter Hintergrund, in Grafik 88 die blau-gestrichelte Kurve, liegt zwischen $4{,}5*10^{-105}$ W/(cm^2*nm) bei 0,7 µm und $1{,}32*10^{-16}$ W/(cm^2*nm) bei 5,2 µm, das gesamte Integral ist $1{,}666*10^{-16}$ W/(cm^2*nm), in Worten 0,16 Femtowatt. Dieses wird nun auf die 0,5-cm^2-Fläche hochgerechnet. Da das Hintergrundsignal fast ausschließlich aus dem Wellenlängenbereich um 5µm kommt, wird mit der Effizienz von 0,5 A/W gerechnet und dann mit der Verstärkung 30.000 multipliziert. Das Ergebnis: der Detektor erzeugt selbst ein Ausgangssignal von rund 2,5 pV in 10 V Ausgang. Das erlaubt einen theoretischen Messbereich von $4 * 10^{11}$.

Nun zur Planck´schen Hintergrundstrahlung, die aus der Umgebung von 22°C entsteht, in Grafik 88 orange markiert. Sie erzeugt von 0,7 bis 5,2 µm (dem Arbeitsbereich des InSb) eine Hintergrundstrahlung zwischen $3*10^{-27}$ W und $2{,}3 * 10^{-7}$ W, das Integral ist $0{,}185 * 10^{-3}$ W / (cm^2 * sr * nm). Die betrachtete Fläche (am Ausgangsspalt des Spektrometers) ist ebenfalls 0,5 cm^2 bei 1 sr. Die Hintergrundstrahlung erzeugt bei der Effizienz 0,5 A/W und der Verstärkung von 30.000 ein Ausgangs-Signal von rund 1,4 V.

Jetzt kommt das eigentliche Nutzsignal bei 1 nm Bandbreite. Die Quelle erzeugt bei 3,5 µm Wellenlänge 0,936 mW/(sr*cm^2*nm), die Leistung sinkt gleichförmig auf 0,57 mW/(sr*cm^2*nm) bei 4,5 µm. Weiterhin gibt es Kopplungs- und Experiment-Verluste. Nehmen wir an, dass 25% auf den Detektor gelangen. Bei der mittleren Strahlungsleistung von 0,7 mW sind das 0,175 mW auf die Fläche von 0,5 cm^2 und 1 sr oder 0,226 mW auf der Detektorfläche. Multipliziert mit der mittleren Effizienz von 0,48 A/W und der Verstärkung 30.000 entsteht ein Nutzsignal von 1,693 V bei 3,5 µm, dieses nimmt bis auf 1,03 V bei 4,5 µm ab. Mit anderen Worten: das Signal/Hintergrund-Verhältnis ist etwa 1:1 und das Signal/-Rausch-Verhältnis ebenfalls. Beim gegebenen, realen, Beispiel kann das Signal/Hintergrund-Verhältnis nicht besser werden als ca. 7:1 und das SNR nicht besser als 3:1. Vernünftige Absorptionsmessungen sind nicht möglich. Da die Nachweisgrenze ebenfalls vom Hintergrund geprägt wird, sind Emissionsmessungen auch nur sinnvoll, wenn die Ausgangsspannung im Bereich 1,4 – 10 V liegt.
Das ist der Grund, warum im IR praktisch nicht mit Gleichlicht-Signalen gearbeitet wird. Besser geeignet sind Multifrequenz-Modulation und Fourier-Transform-Auswertung, die aber nicht das Thema dieser Arbeit ist, und die Modulation mit einer festen Frequenz und synchronisierter Detektion, der **Lock-In-Verstärker-Technik.**

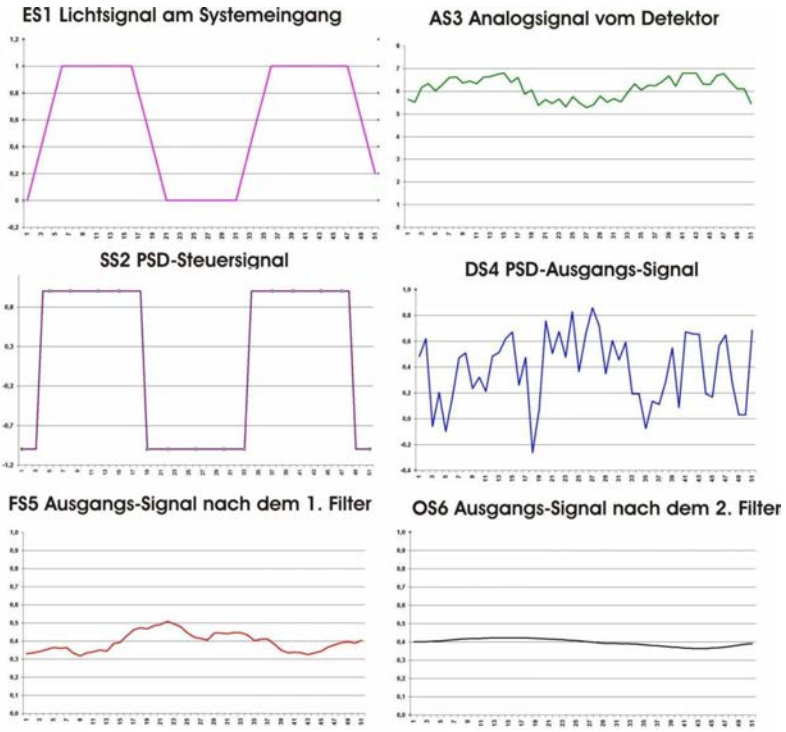
4.6.6 Betrachtung zur synchronisierten Messung

Zur Technologie und den Parametern von Lock-In-Verstärkern gibt es ausreichend Literatur, wir können uns somit auf das für die Spektroskopiemessung Wesentliche beschränken. Das Signal wird mit einer definierten Frequenz moduliert, die Phasenlage des Signals ist bekannt und zwischen Modulator und Synchronverstärker fixiert (locked-in). Die Detektion erfolgt somit nach Betrag und Phase, genauer gesagt, nach Real- und Imaginärteil. Geleistet wird das durch phasenabhängige Detektion, im Jargon PSD (Phase Sensitive Detection) genannt. Dabei werden die Signale vom Modulator, die Referenz, mit denen vom Detektor komplex multipliziert. Die Arithmetik führt dazu, dass nur frequenz- und phasengleiche Signale auf Dauer das Ausgangssignal bilden. Alle abweichenden Signale integrieren über die Zeit gegen Null. Die Modulation kann durch Leistungswechsel an der Lichtquelle erfolgen oder durch zerhacken des Lichts. Wir vergleichen diese beiden Methoden im Kapitel „5-Lichtquellen“. Jetzt nehmen wir einen Zerhacker (Chopper), der zwischen Gleichlichtquelle und Experiment angeordnet ist. Ein In-Sb-Detektor ist für DC bis 3 kHz ausgelegt. Je höher die Frequenz, desto besser wird bei gegebener Filter-Bandbreite die Güte Q einer Messung, Q = Frequenz/Bandbreite. Q steigt und reduziert das Rauschen mit der Wurzelfunktion. Ein Chopper läuft andererseits nicht bei allen Frequenzen gleich „rund“ und leise. Es ist auch zu beachten, dass bei der Grenzfrequenz (hier 3 kHz) das Signal vom Detektor schon um 3 dB oder rund 30% gesunken ist und eine Phasendrehung vorliegt. Die sinnvolle maximale Nutzfrequenz eines Detektors ist ca. 2/3 der Grenzfrequenz, hier 2 kHz. Je weiter man sich andererseits den niedrigen Frequenzen und damit dem Gleichlicht nähert, desto mehr können Schwankungen und Drift Einfluss nehmen, bekannt als 1/f-Rauschen. Ein guter Erfahrungswert für gechoppte Spektroskopieanwendungen ist der Frequenzbereich 80…300 Hz. Um harmonische Oberwellen mit technischen Frequenzen und häufig benutzten Frequenzen zu vermeiden, und weil der Chopper schön rund und noch leise läuft, nehmen wir 222 Hz. Weitere Informationen zu Bandbreite, e-Funktionen und Dämpfung sind getrennt unter **4.10 „Definitionen**“ zu finden.



Grafik 90A: Einfacher IR-Messaufbau für Absorption mit und ohne Lock-In-Verstärker, die typischen Lock-In-Signale sind violett markiert und folgen in Grafik 90B.
Rote Komponenten: Signalgang ohne Lock-In: Die Lichtquelle fokussiert auf den Eingangsspalt des Monochromators. Das Licht wird durch ein Ordnungs-Filterrad geschickt, das vom System-PC gesteuert wird. Nach dem Monochromator, der ebenfalls vom PC gesteuert wird, folgt die Probenstation mit Abbildungsoptik, dann der Detektor D. Im Beispiel ist er mit LN-Dewar für optimale Kühlung versehen und hat einen angepassten Strom/Spannungs-Wandler (SSW) mit einstellbarer Verstärkung. Das Ausgangssignal wird von einem im PC montierten Datenwandler (A = ADC) ausgelesen und verarbeitet.
Grüne Komponenten: Der Signalgang mit Lock-In unterscheidet sich in wenigen Punkten. Zwischen Lichtquelle und Monochromatoreingang ist zusätzlich ein Lichtchopper platziert. Sein Synchronsignal geht zum Referenzeingang des Lock-In und steuert den PSD. Das Detektorsignal (je nach Lock-In-Modell kann der Strom-Spannungs-Wandler im Detektor entfallen) wird zum Analogeingang des Lock-In geleitet, verstärkt (das optionale Filter ist grau gezeigt) und im PSD detektiert. Nach dem Ausgangsfilter wird es direkt über USB ausgelesen und im PC gespeichert.

4.6.6.1 Typische Signale am Lock-In bei optischen Anwendungen:



Grafik 90B: die typischen Signale am Lock-In-Verstärker:

Das vom Chopper erzeugte Referenz-Signal ist ein perfektes Rechteck mit der Polarität 0…+1, meist TTL-kompatibel.
ES1: Das zerhackte Licht hat vielfach nicht die optimale Rechteckform, denn die Ausdehnung des Lichtflecks ist endlich. Damit werden die Flanken schräg.
SS2: Im Lock-In befindet sich ein Signalformer, der das Referenz-Signal entweder auf Sinus oder auf Rechteck normiert, dieses Signal steuert dann den PSD und hat die symmetrische Polarität -1…+1. Um Laufzeitunterschiede im System ausgleichen zu können und Steuer- und Messsignal „übereinander" zu legen, hat der Signalformer einen Phasenschieber samt Anzeige und Oszilloskopausgang. Wenn das Steuersignal ein Sinus ist, werden nur die Signalanteile aufintegriert, die in Phase und Frequenz mit der Grundwelle (1. Harmonische) synchron sind. Ist das Steuersignal ein Rechteck, so werden die ungeraden Harmonischen mit aufintegriert. Viele Lock-Ins bieten die Wahl. Rechteck-Demodulation ist in Verbindung mit einem Chopper besser, weil bis zu 22% des Signals (je nach Dachschräge) von den Oberwellen kommen.
AS3: Das Ausgangssignal des Detektors beinhaltet die gewünschten, modulierten und phasenbehafteten Signale. Diese reiten jedoch auf dem thermisch verursachten Hintergrund. Im Beispiel ist das Verhältnis etwa 1:5. Wird ein Lock-In eingesetzt, so blockiert dessen Eingang alle Anteile unterhalb einer bekannten Frequenz. Diese ist oft einstellbar, in unserem Fall wären etwa 20 Hz eine gute Wahl. Falls die untere Grenzfrequenz durch die Elektronik vorgegeben ist, liegt sie meist im Bereich 0,1…10 Hz. Der Vorverstärker kann mit zusätzlichen Filterfunktionen ausgestattet sein (in Grafik 90A grau markiert) und er kann evtl. auch direkt Strom oder Ladung messen und erdfrei sein.
DS4: Hier haben wir das komplexe Produkt aus Steuerspannung und Messwert. Nach dem PSD werden nur die Signale integriert, die bei korrekt eingestellter Phasenbeziehung komplex synchron sind. Da der PSD nur mit Wechselsignalen arbeitet, sind seine beiden Eingangssignale bipolar, das heißt, sie variieren zwischen –x…+x und –y….+y. Sind beide Signale positiv, so ist das Produkt positiv. Sind beide negativ, ist das Produkt ebenfalls positiv. Sind sie gegenläufig, so tendiert das Produkt gegen Null. Und das trifft auf die Dauer auf alle asynchronen Störungen zu. Die negativen Signalanteile werden durch die Multiplikation „umgeklappt" und tragen zur Integration bei. Der Lock-In arbeitet immer mit virtuell symmetrischen Signalen. Der im Beispiel-Experiment benutzte Detektor ist aber unipolar. Bei Einsatz eines komfortablen „2-Phasen-Lock-In" kann dieser mit Hilfe von zwei PSD die direkte Berechnung von Phase und Betrag vornehmen. Das schöne daran ist, dass Phasenlage und -drift keine Rolle spielen. Weil der berechnete Betrag aber aus der Wurzel der Summe der beiden quadratischen Signalkomponenten (real und imaginär) gebildet wird, wären keinerlei Daten unter Null möglich. Das ist schlecht für die Rauschbewertung und –Reduktion, denn der Mittelwert aller Störungen kann nun nicht Null sein! Deshalb betreibt man einen Lock-In besser in Basis-Modus „Real- und Imaginärteil".
EF5: Das Produkt vom PSD ist phasenkritisch und komplex multipliziert aber noch nicht integriert. Es schwankt folglich mit der Modulationsfrequenz. Ein prinzipiell einfacher Tiefpass, bestehend aus einem Widerstand in Reihe und einem Kondensator gegen Masse, verursacht die Zeitkonstante τ und damit die Integration, siehe 4.10.1. τ muss mindestens fünf Signaldurchgängen entsprechen, um Interferenzen zu vermeiden und die Schaltsignale auszuintegrieren.
OS6: Um das Signal noch besser zu glätten und dennoch gewünschte Signal-änderungszeiten (Frequenzanteile) zuzulassen, werden oft zwei gleich eingestelltes RC-Filter in Reihe geschaltet, womit sich die Dämpfung („roll-off") auf 12 dB/Oktave (ebenfalls 86% bei f_c aber 35% bei Oktave 2) erhöht, ohne die Verzögerungen wesentlich zu erhöhen.

4.6.6.2 Vergleich von Gleichlichtmessung mit stationärer und häufiger Hintergrundmessung und Lock-In-Anwendung:

Die folgende Tabelle zeigt normierte Parameter der Datenerfassung. Verglichen werden Messungen, die eine Kompensation des Hintergrunds erfordern. Die Methode "DC-stationär" beschreibt ein System, das während der Datenerfassung keine Hintergrundmessung. Die Methode "DC-getaktet" ist ein System, bei dem nach jeder 10. Messung ein neuer Hintergrund aufgenommen wird, der dann von den folgenden Messungen subtrahiert wird.

Die Lock-In-Messung geht davon aus, dass die Lichtquelle durchgehend leuchtet und durch einen Chopper moduliert wird. Das SNR kommt durch das Produkt der Effizienzen zustande und die erforderliche Messzeit für gleiches SNR ergibt sich durch das quadratische Verhalten von Zeit und SNR. Es ist nicht berücksichtigt, dass die Lock-In-Methode Störungen unterdrückt, die die beiden anderen Methoden ins Signal integrieren, womit die Lock-In-Methode bessere Signaltreue liefert.

Methode	zeitliche Effizienz	Strahl-effizienz	Ausgangs-signal	SNR	Messzeit für SNR = 1
DC stationär	1	1	1	1	1
DC getaktet	0,8	1	0,8	0,895	1,25
Lock-In	0,5	0,8	0,4	0,633	2,5

Wird eine Gleichlichtquelle genutzt und das Detektorsignal mit kontinuierlich integrierender Messtechnik erfasst, so ist das gemessene Signal auch das (gemittelte) Maximum. Die Methode "DC-stationär" beschreibt ein System, das eine Hintergrundmessung vor dem Beginn der Datenerfassung vornimmt und diesen stationären Hintergrund abzieht. Die Methode "DC-getaktet" ist ein System, bei dem nach jeder 10. Messung ein neuer Hintergrund aufgenommen wird, der dann von den folgenden Messungen subtrahiert wird. Es wird angenommen, dass ein schneller mechanischer Verschluss für öffnen und schließen zusammen nicht länger braucht als die Messung von Datenpunkt und Hintergrund. Bei vielen Systemen wird der Shutter langsamer sein, als hier angenommen. Die Lock-In-Messung geht davon aus, dass die Lichtquelle durchgehend leuchtet, womit die zeitliche Effizienz 50% ist und dass der Chopper eine Signalsschräge (siehe ES1 in Grafik 90B) von 20% verursacht. Die Schräge entspricht dann 10% der Zeit, somit nur noch 40% zum Detektor, dem arithmetischen Mittel eines kompletten Hell-Dunkel-Zyklus. Da das Messzeit für gleiches Signal/Rausch-Verhältnis mit der Quadratfunktion einhergeht, nimmt diese schneller zu, als der Signalverlust abnimmt.
Bei der stationären Methode kann man sich im besten Fall damit behelfen, den Hintergrund vor und nach der Datenerfassung aufzunehmen und evtl den Mittelwert abzuziehen. Alle synchronen und asynchronen Störungen bleiben im gemessenen Signal.
Bei der getakteten Methode kann man die Hintergrund-Tatkfrequenz der Stärke der Drift anpassen und somit für ausreichenden Ausgleich sorgen. Alle synchronen und asynchronen Störungen bleiben auch hier im gemessenen Signal.
Die Lock-In-Methode ist die langsamste von allen. Dafür hat man eine "vollautomatische" Hintergrundkompensation und starke Filterwirkung. Je nach Einstellung von Bandbreite und Frequenzfilterung am Eingang kann man sicherstellen, dass nur synchrone Signale zum Ausgangssignal beitragen.

4.6.7 Nun können wir mit der Beispielsrechnung fortfahren:

Unser Chopper läuft mit f = 222 * s^{-1}, der Kehrwert davon ist t = 1s / 222 oder 4,5 ms. Die Kreisfrequenz ist für die Filterwirkung eines Schwingkreises wichtig, denn sie bestimmt die Bandbreite, weiteres dazu unter **4.10**. Sie ist $\omega = 2*\pi *f$, im Beispiel ist ω = 1395 Hz. Da der Detektor eine Bandbreite von 3 kHz hat, kommt aus der Modulation selbst praktisch keine Filterwirkung. Die Filterwirkung eines Lock-In kommt aus dem PSD und der einhergehenden Signalintegration und Dämpfung. Die einstellbaren RC-Glieder direkt nach dem PSD, deren Zeitkonstante τ einstellbar ist, reagieren e-funktionell und benötigen rund 5 Zeitkonstanten, 5 τ, um 99,33% einer Änderung nachzuvollziehen. 5 τ werden allgemein als Einstellzeit bezeichnet. Wenn die Zeitkonstante τ des Lock-In-Verstärkers auf 1 s eingestellt ist, ist die Einstellzeit nach einem Sprung im Signal 5 s. Die Zeitkonstante lässt das Gerät wie ein Bandfilter arbeiten. Die Bandbreite ist identisch mit der Kreisfrequenz, sie ist $f = 2*\pi*f$. Die Kreisfrequenz des RC-Filters im Geräte-Ausgang ist f = 1/s * 2 π, die Kreisfrequenz somit

6,28 Hz. Signale mit diesem Abstand von der Mittenfrequenz, die die Bandbreite bestimmen, sind bereits mit 3 dB (auf etwa 70%) gedämpft. Nun können wir die Güte der Messung berechnen, sie ist Q = 222 Hz/ 6,28 Hz oder Q = 35. Sollte es nicht sinnvoll sein, mit τ = 1 s zu arbeiten und die Zeitkonstante müsste z, B. auf 0,1 s gesetzt werden, so ist die Filterwirkung nur noch 1/10, die Güte nur noch Q = 3,5, die Einstellzeit dafür um Faktor 10 schneller (0,5 s). Die Filterwirkung kann allerdings wieder verbessert werden, wenn man die Güte im Eingang des Lock-In erhöht. Dazu dienen Eingangs-Bandfilter, die höherwertige Geräte haben. Wird ein solches mit z.B. der Bandbreite 10 Hz im Eingang aktiviert, so entsteht eine Eingangsgüte von Q = 222Hz/10 Hz = 22. Die Gesamtgüte steigt auf Q=22 +3,5 = 25,5, während die Einstellzeit bei 0,5 s bleibt. Dabei darf allerdings keine Veränderung der Chopperfrequenz oder –phase auftreten. Sie würden sofort zu Messfehlern führen, wenn das Filter nicht mit einer „auto-tune-Funktion“ versehen ist oder der Lock-In mit Doppel-PSD für die Betrags-Berechnung ausgerüstet ist. Beim Ausgangsfilter gibt es das evidente Driftproblem nicht, denn der frequenz- und phasenabhängige Diskriminator (PSD) hängt immer und fest an der Referenz. Die kürzeste technisch sinnvolle Zeitkonstante ist die fünffache Durchgangszeit der Modulationsfrequenz, im Beispiel τ = 22,5 ms (in der Praxis 25 oder mehr ms). Wählt man τ zu klein, erscheinen Schwankungen und zeitliche Interferenzen im Ausgangssignal des Lock-In, die aus unvollständiger Integration des reellen und des imaginären Teils des demodulierten Signals kommen. Das SNR mit Lock-In ist bereits bei der minimalen Zeitkonstante viel besser als bei Gleichlichtmessung. Das SNR nimmt mit der Wurzel der Verlängerung der Zeitkonstante zu, z. B. um Faktor 6,3 bei Erhöhung von 25 auf 1000 ms.

Eine gern benutzte Zeitkonstante ist 0,3 s, die Kreisfrequenz ist rund 2 Hz. Wir machen nun eine Vergleichsrechnung mit f= 222 Hz und τ = 0,3, ohne Eingangsfilter. Wie oben erwähnt erfolgt die PSD-Detektion nach Real- und Imaginärteil. Die beiden Werte ändern sich gemeinsam, als Ergebnis interessiert aber nur der Realteil. Wenn die interne Phase 0° und damit der Imaginärteil Null ist, repräsentiert der Realteil die Größe des Vektors, den Betrag. Durch quadratische Summenbildung kann man leicht den Betrag (ohne Beachtung der Phase) berechnen. Aber Achtung, der Betrag ist Vorzeichen-unabhängig und kann damit keine negativen Werte annehmen. Das ist für die Mittelwertbildung zur Rauschreduktion und auch die grafische Darstellung nachteilig und nicht die beste Idee.

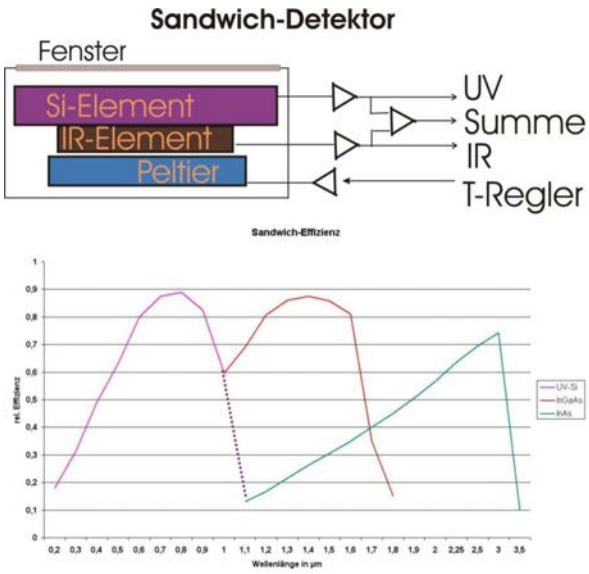
4.6.8 Abschätzung der modulierten Messung bei gleichen Bedingungen wie die Gleichlichtmessung unter 4.6.5

Zunächst ist festzuhalten, dass sich die Signalpegel am Detektor durch die Modulation nicht ändern. Der Hintergrundpegel bleibt also bei rund 1,4 V, verursacht von rund 93 µW, auf dem das Nutzsignal „reitet“. Es ist immer darauf zu achten, dass die Summe der Signale innerhalb des linearen Detektor-Bereichs bleibt. Weiterhin erzeugt die synchronisierte Messtechnik neue, frequenzabhängige Rauschsignale.
Unser Detektor arbeitet von DC bis 3 kHz und hat ein äquivalentes Eigenrauschen von 2 pA/√Hz. Er addiert deshalb einen Äquivalenz-Hintergrund von 2,83 pA oder 42,5 µV im Ausgang. Alle Gleichlicht- und unmodulierten Hintergrundsignale werden jedoch unterdrückt. Damit ist der Rausch-Hintergrund des Detektors zugleich der Gesamthintergrund, er liegt im Bereich $4*10^{-6}$ vom Vollausschlag (fs). Man sieht, das Rauschen des Detektors selbst spielt fast keine Rolle mehr. Nun zum Nutzsignal. Die Lichtquelle Globar erzeugt, wie oben, bei 3,5 µm 0,936 mW/(sr*cm^2*nm), die Leistung sinkt gleichförmig auf 0,57 mW/(sr*cm^2*nm) bei 4,5 nm. In den Monochromator (und damit das Experiment) gelangt im Vergleich zum nicht modulierten System wegen des Choppers nur noch die halbe optische Leistung. Die Verluste hinter dem Chopper bleiben gleich. Deshalb finden wir im System-Ausgang bei 1 nm Bandbreite gerundet 0,85 V bei der Wellenlänge 3,5 µm, abnehmend auf 0,515 V bei 4,5 µm. Ohne weitere Verstärkung und Filterung ist das Signal/Hintergrund-Verhältnis bereits 1,6 * 10^4. Messungen bis 3 Extinktionseinheiten sind problemlos möglich. Es kommt hinzu, dass der Rausch-Hintergrund vom Detektor recht stabil sein wird und am Lock-In als DC-Hintergrund auf Null gesetzt werden kann. Das Nutzsignal kann dann durch Variation der

Lock-In-Verstärkung in die sinnvolle Skalierung gedehnt werden, das SNR durch weitere Filterung verbessert werden. Die Nachweisgrenze, ebenfalls ohne weitere Optimierung, hat die Größe des Eigenrauschens von rund 3 pA oder 6 pW am Detektor. Die Anwendung des Lock-In macht aus dem Aufbau ein quantitativ nutzbares Spektroskopiesystem.

4.6.9 Tandem-Detektoren, auch Sandwich genannt

Die Eigenschaft des Siliziums, zwischen 1120 und 1170 nm langsam transparent zu werden, prädestiniert Si-Sensoren dafür, mit anderen Detektoren einen **Sandwich** zu bilden. Die Si-Diode wird dann über dem länger-welligen Element montiert, beide werden getrennt ausgelesen und bei Bedarf gemeinsam gekühlt. So werden sehr weite Arbeitsbereiche erzeugt, im Fall der Kopplung Si mit In-Sb ca. 200 – 5300 nm. Da die Charakteristik der beteiligten Partner erhalten bleibt, werden merkliche Unterschiede in Empfindlichkeit, Hintergrund und Rauschen vorliegen, die im Bereich des Übergangs auftreten. Die Ausgangssignale der beiden Elemente können zwar addiert werden, sind dann aber von der größeren Rauschquelle dominiert. Die Gesamt-Effizienzkurve des Tandems ist die Kombination der beiden Materialien aus Grafik 87. Grafik 91 zeigt die Verläufe im Sandwich. Kombiniert man UV-Si (violette Kurve) mit InGaAs-1700 (gelbe Kurve), wird der Übergang kaum merklich sein, kombiniert man UV-Si mit InAs (grüne Kurve), wird im Bereich 1 – 1,5 µm ein deutlicher Empfindlichkeits-Einbruch auftreten. Das SNR der Materialen (dem D* vergleichbar) unterscheidet sich ebenfalls erheblich. Ein auf -25°C gekühlter UV-Si-Detektor mit 5 mm Durchmesser wird ein Eigenrauschen in der Größenordnung 10..30 * 10^{-15} A/√Hz haben. Ein 3 mm durchmessender InGaAs-1700 wird bei 100..200 * 10^{-15} A/√Hz liegen, ein 3 mm durchmessender InSb bereits bei 10..50 * 10^{-12} A/√Hz.



Grafik 91: Das Prinzip des Sandwich-Detektors.
Das Silizium-Element sitzt über dem IR-Element. Beide haben eigene Vorverstärker und Ausgänge, ergänzt durch einen Summenausgang. Falls eine Kühlung eingebaut ist, so ist diese meist als Topf ausgelegt, der den Sandwich nicht nur von unten sondern auch von den Seiten her kühlt. Die Kurven zeigen die typischen Effizienzen des UV-Silizium (violett) und beispielhafte Übergänge zu Indium-Gallium-Arsenid-1700 (gelb) bzw. zum Indium-Arsenid (grün).

4.6.10 Typische Festkörperdetektor-Parameter und deren Interpretation

Zusammenfassend die Interpretation der Spezifikationen von Detektoren mit Vorverstärker:

Verstärkung: z.B. 10^6 V/A, bedeutet, dass ein Photostrom von 1 µA das Ausgangssignal von 1 V erzeugt,
Max. Ausgangssignal: meist 1 oder 10 V, eventuelle Sättigungserscheinungen sind hier

nicht berücksichtigt, wenn man sich auf 80% beschränkt wird man meist Reserve haben.
Ausgangsrauschen: dieser Wert dividiert durch die Verstärkung ergibt das äquivalente Rauschen am Eingang, ist das Ausgangsrauschen 1 mV und die Verstärkung 10^6 V/A, so ist das Eingangsrauschen 1 nA.
Über die **Effizienz** (A/W) kann man in Lichtleistung und Photonen umrechnen. Hat das Gerät einstellbare Frequenzbänder, sind mehrere Rauschangaben erforderlich.
Bandbreite: sie gibt an, bis zu welcher Modulationsfrequenz der Detektor arbeitet, über die Kreisfrequenz kann man damit auch die Anstiegs- und Abfallzeit kalkulieren. Achtung, die Kreisfrequenz ω, auch Grenzfrequenz f_c, markiert die -3 dB (rund 86%)-Marke, das Ausgangs-Signal Grenzfrequenz bereits um 14% reduziert und es treten Phasenfehler auf. Näheres unter 4.10.
Frequenzbereich: ist die untere Grenzfrequenz DC, so kann das Gerät mit Gleichlicht arbeiten, andernfalls nicht. Andererseits ist es bei DC-Kopplung stärker driftanfällig. Es ist sinnvoll sowohl zwischen DC/AC als auch die untere und obere Grenzfrequenz einstellen zu können.

4.6.11 Die Beleuchtung kleiner Detektoren

Die Hintergrundzunahme mit dem Quadrat der Elementfläche der Halbleiter-Detektoren führt zur Bevorzugung kleiner aktiver Flächen, 3 mm Durchmesser ist ein typisches Maß. Wenn andererseits der Spektrometer-Spalt diese Größe übersteigt und durch den Abstand Spalt - Detektor der Lichtkegel und damit die beleuchtete Fläche größer wird, ist eine Abbildungsoptik sinnvoll. Einige Beispiele sind in Grafiken 85 und 92 gezeigt.

4.6.12 Speichernde Halbleiterdetektoren, thermische Rekombination und Haltezeit

Silizium-, Germanium- und InGaAs-Detektoren können **auch als integrierende Detektoren aufgebaut sein**. Dann sind sie keine Dioden mehr sondern Transistoren. Das erlaubt eine Signalspeicherung in der Sperrschicht. Dort werden die Ladungsträger solange gehalten, bis ein Lade- oder Entladevorgang (Auslesen des Detektors) erfolgt. Die Signal/Rausch-Verhältnisse sind mit denen der Dioden vergleichbar. Weil die Ladungsträger bei Transistoren über eine definierte Zeit, zwischen zwei Auslesevorgängen, gehalten werden müssen, spielt die zeitliche Rekombinationsrate eine große Rolle. Diese ist ein thermisch bedingter, e-funktioneller Vorgang, mit dem das Signal verloren geht oder der Hintergrund aufgebaut wird (und damit auch das Signal verloren geht). Bei Silizium liegt die Zeitkonstante der thermischen Rekombination etwa bei 300 ms, bei InGaAs bei ca. 150 ms. Wurde eine Sperrschicht beim Auslesen voll aufgeladen, so ist nach einer Zeitkonstanten τ der Ladezustand nur noch 63% und nach 5 * τ ist die Ladung praktisch verloren. Der thermische Effekt der Rekombination läuft parallel mit der Photonenwandlung. Folglich kann man nicht unterscheiden, ob das gemessene Signal durch Licht oder thermisch entstand. Es spielt fast keine Rolle ob das Auslesen die Sperrschicht entlädt oder auflädt, der Einfluss auf Signal/Hintergrund ist ähnlich. Die gute Nachricht ist: der thermische Hintergrund ist reproduzierbar und damit auch dessen Rauschen. Wenn sehr oft ausgelesen wird, z.B. alle 10 ms, bleibt der Hintergrund < 1% und damit das Rauschen bei 2% des maximal auswertbaren Signals. Wenn man damit zufrieden sein kann, muss man nicht kühlen. Die Rekombinationsrate der Elemente ist als 1 τ definiert. Das bedeutet jedoch, dass nach dieser Zeit bereits 63% der Kapazität mit thermisch erzeugten e^- belegt sind. Der Kühleffekt ist mit dem bei Dioden identisch. Die Rekombinationsrate von Transistoren und damit auch Arrays oder CCD halbiert sich pro ca. -6K bis -8K Bei -25°C ist die Haltezeit um etwa das 150-fache länger als bei Raumtemperatur, bei Silizium sind das rund 50 s. Bei Kühlung mit Flüssig-Stickstoff ist die Rekombinationsrate so gering, dass die Signale viele Stunden oder gar Tage integriert und gespeichert werden können.

4.6.13 PIN- und Avalanche-Dioden

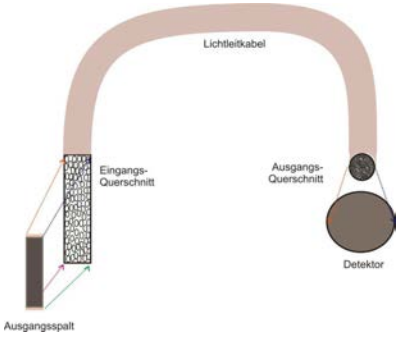
Bei normalen Detektordioden sind der positive und der negative Pol durch die Sperrschicht getrennt, die Reihenfolge der Elektroden ist damit PN. Wenn zwischen die beiden eine nicht dotierte Schicht (intrinsische Schicht) gelegt wird, sinkt die spezifische Feldstärke und damit

Hintergrund und Rauschen, allerdings auch die Kapazität. Ein solcher Detektor heißt PIN (positiv – intrinsisch – negativ). Die Technik geht nur bei kleinen Dioden und damit sehr kleiner Detektorfläche, typisch sind 0,5 – 1,5 mm Durchmesser. Wegen der verringerten Kapazität sind sie für kleine Spaltaperturen und geringe Photoströme geeignet.

Eine weitere Spezialversion sind Avalanche-Dioden. Hier ist die Sperrschicht dicker und wird mit hohen Spannungen betrieben. Die von einem detektierten Photon erzeugten e^- werden dadurch beschleunigt und erzeugen noch in der Sperrschicht sekundäre Ladungsträger, die dann als Puls oder Wolke (Lawine) am Vorverstärker ankommen. Damit sind Avalanche-Dioden für zählende Systeme geeignet. Sie können auch nicht analog eingesetzt werden, denn nach jedem Puls bricht die Vorspannung in der Sperrschicht kurz zusammen. Die Erholzeit bestimmt die maximale Zählrate. Sie wird durch Vorspannung und Pulsamplitude bestimmt liegt aber immer unterhalb 100 ns, das erlaubt das Zählen von mindestens $3*10^5$ Ereignissen pro Sek.

4.7 Kopplung mit Lichtleitern

Die bereits in Grafik 85 gezeigte Kopplungsmethode mit Lichtleitern lässt bei einigen Detektorarten besonders vorteilhaft verwenden, wenn eine Lichtleiterbürste in die Kathode oder die aktive Schicht integriert werden kann. Die Kopplung ist dann besonders effizient und kann mit einer Querschnittswandlung kombiniert werden.



Grafik 92: Detektorkopplung mittels Lichtleitfasern, Faser-Taper

Eine hilfreiche Kopplungsmöglichkeit, besonders wenn der Detektor etwas entfernt montiert werden muss, ist die Lichtleiterkopplung. Der Eingang des Faserkabels wird so platziert, dass die gesamte Strahlung des Ausgangsspalts erfasst wird. Über eine gewisse Länge des Kabels können dann mehrere Anpassungen stattfinden:

a) Die Form kann angepasst werden, im Beispiel von Rechteck auf Scheibe

b) Die beleuchtete Fläche kann modifiziert werden, im Beispiel eine Verkleinerung der Fläche. Dies geschieht durch ziehen der einzelnen Fasern bei der Produktion und vor der Konfektionierung und verringert den Querschnitt jeder Faser. Lichtleitbürsten oder –kabel, die eine Vergrößerung oder Verkleinerung des Querschnitts beinhalten, nennt man auch TAPER. Am Detektorende muss zwischen Faser und Detektor der Abstand eingestellt werden, der Abstrahlwinkel und Flächen anpasst, falls nicht über Bürste gekoppelt wird.

Die Verluste in einem solchen System liegen bei 25%, wenn der Detektor bereits mit einer „Faserbürste“ versehen ist. Auf die Bürste kann dann ein anderes Faserbündel fast verlustfrei angekoppelt werden, wenn der Kontakt mit einem Öl gleicher Brechzahl hergestellt wird. Damit werden neben den Verlusten auch Abbildungsfehler verringert oder ganz vermieden. Diese Methode ist oft bei CCD, Arrays oder Bildverstärkern zu finden.

4.8 Flächendetektoren: CCD und Array

4.8.1 Montage von Flächendetektoren und Wellenlängenverteilung

Dioden-Arrays, CCD, CID, C-MOS und weitere Detektoren, die in der Abbildungsebene des

Spektrographen montiert werden, sind ebenfalls in der wissenschaftlichen Literatur und von den Herstellern sehr ausführlich dokumentiert, damit können wir uns hier auf einige spezielle Fakten konzentrieren. Beginnen wir gleich mit einem ungünstigen. Ein klassisches Spektrometer will nicht in einer Ebene abbilden sondern auf einem Radius und auch dort nur in der Ebene des Spektrums. Mit welchen Abweichungen (Aberrationen) vom Ideal man rechnen muss, haben wir uns schon in den Kapiteln 2 und 3 angeeignet. Diverse Verfälschungen im Strahlengang (Korrekturen genannt) führen zu Kompromissen, die die Abbildungseigenschaften auf Kosten der reinen Monochromatorleistung verbessern. Darüber sollte man sich bei der Beschaffung und Anwendung von flexibel anwendbaren Spektrometern immer im Klaren sein. Wir diskutieren hier ausdrücklich nicht Spektrometer, die nur für eine einzige Anwendung und einen einzigen Detektor gebaut sind. Bei so „beschränkten“ Geräten sind sehr gute Optimierungen möglich, bei flexiblen Geräten sind Kompromisse nötig.

Leider sind Flächendetektoren durch die Bank so gebaut, dass das Eingangsfenster des Gehäuses die zwangsläufigen Reflexionen in den Strahlengang zurücksendet und damit das Streulicht erhöht. Deshalb ist eine Anti-Reflex-Vergütung eine gute Sache. Weiterhin treten in den Fenstern durch das fast parallel laufende Licht Interferenzen auf, die das Mess-Signal überlagern können. Es gibt keilförmige Fenster („wedged window“) und es gibt Hersteller, die die Fenster auf Anfrage etwas schräg einsetzen. In beiden Fällen werden die Reflexionsstörungen geringer. Es ist keine schlechte Idee, beim Kauf danach zu fragen. Die Sensoren sind ebenfalls, und diesmal aus gutem Grund, perfekt in der Ebene montiert. Auch sie können zu Interferenzen und Rückreflexionen führen, auch für sie gibt es Anti-Reflex-Vergütungen. Bei vielen Detektoren ist außerdem noch direkt auf der Oberfläche ein Fenster zu finden. Dieses ist eine weitere Quelle für Störungen und Verluste, besonders wenn zwischen den beiden Fenstern nur ein geringer Abstand ist und weitere Interferenzen auftreten. Die führenden Hersteller wissenschaftlicher CCD-Kameras liefern auf Anfrage mit nur einem Fenster.

Manche Detektoradapter für flexible Spektrometer erlauben eine leichte Kippung in der vertikalen Ebene. Wenn es die Abbildungseigenschaften und die Auflösung erlauben, eine vertikale Kippung von nur etwa 1° zu realisieren, kann das schon eine erkleckliche Zahl von Störmöglichkeiten reduzieren.

Aus den Spektrometer-Grundlagen geht hervor, dass die örtliche Dispersion (in der Detektorebene) von den Winkeln am Gitter, der Wellenlänge und der Fokuslänge abhängig ist. Keine zwei Wellenlängen können deshalb die exakt gleiche Dispersion haben. Im Prinzip haben sie auch in einem Ausgangsspalt eine Variation. Weil dann aber fast immer auf dem Detektor oder angeschlossenen Experiment integriert wird, fällt der Dispersionsgang nicht auf. Auf einem Flächendetektor sollte man die Variation jedoch berücksichtigen. Die bereits erwähnte Arbeit von Lindrum und Nickel “Wavelength Calibration of Optical Multichannel Detectors in Combination with Single- and Double-Grating Monochromators”, erschienen in Applied Spectroscopy, Vol 43, No. 8, 1989, pages 1427 – 1431 ist eine gute Grundlage zur Berechnung der örtlichen Dispersion in der Ausgangsebene. Die Funktion ergibt sich als Polynom dritten oder vierten Grades. Gute Betriebssoftware, die mit Flächenkameras kommt, hat die Werkzeuge, um entweder numerisch oder experimentell die Kalibrierung der Wellenlänge/Wellenzahl/eV vorzunehmen und zu speichern. Je geringer der Winkelgang des Lichts im Ausgang und je größer die Fokuslänge des Spektrometers, desto geringer ist die Variation bei gegebener geometrischer Detektorgröße.

4.8.1.1 Welche Art von Flächendetektor kommt in Frage?

Entsprechend der Verteilung der im Laborbetrieb mit modularen Systemen weit überwiegenden Anwendungen von CCD konzentrieren wir uns auf diese, an zweiter Stelle kommen die Dioden-Arrays, weitere Flächendetektoren sind unter 4.9 genannt.
CCD – eine Kette oder Fläche von Ladungsträger-gekoppelten MOSFET-Elementen (Charge Coupled Devices). Der Füllfaktor ist 1, weil jedoch Steuerleitungen zwischen den Elementen

verlaufen wird bei front-beleuchteten Elementen nicht die ganze Fläche genutzt. Das Auslesen geschieht im parallelen Eimerketten-Prinzip. Die Effizienz kann 0,9 erreichen, bei adäquater Kühlung und langsamer Auslesung sind Hintergrund und Rauschen gering.
Dioden Array – eine Reihe von Dioden wird über FET (Feldeffekt-Transistoren) ausgelesen, zwischen den einzelnen Dioden bleibt eine Lücke. Die Lücke ist jedoch nicht blind, die Ladungsträger von den dort ankommenden Photonen werden auf die Nachbarn verteilt, damit ist der Füllfaktor zwar nur 0,5, es geht aber kein Licht verloren. Die Effizienz kann 0,9 erreichen. Hintergrund und Rauschen sind relativ hoch.

4.8.2 Basisparameter von Array und CCD mit und ohne Kühlung

Die einzelnen Elemente von Array und CCD werden Pixel genannt, eine verballhornte Abkürzung aus PICture-ELement. Sie haben, im Gegensatz zu Einzelelement-Detektoren, sehr kleine Elementflächen. CCD, die für Spektroskopie geeignet sind, haben Elementflächen von etwa 10 µm * 10 µm bis 50 µm * 50 µm. Dioden-Array-Pixel sind größer, typisch sind 25 µm * 2,5 mm. Die lineare Signaldynamik für Spektroskopie sollte mindestens 5.000 oder 12 bit sein. Das reicht für vergleichende Messungen wie Qualitätskontrolle oder On-Line-Verfolgung. Ambitionierte Absolutmessungen erfordern einen linearen Bereich von $>10^4$ (14 bit) während Relativmessungen eigentlich sogar mit 10^5 (17 bit) gemessen werden sollten. Aktuell verfügbare Geräte bieten 12…16 bit Dynamik bei Auswertung einzelner Pixel und ohne externe Signalakkumulation. Bei Einzeldetektoren erfolgt fast immer die Signalintegration, Speicherung und Weiterverarbeitung extern in der Elektronik. Damit können sehr viele Einzelereignisse (Counts) zu einer Auswerteeinheit integriert werden. Bei Flächendetektoren ist der maßgebliche Integrator der Detektor selbst. Dessen Grenzen definieren sich durch die max. mögliche Kapazität an Ladungsträgern in Relation zu Hintergrund und Ausleserauschen. Die CCD-Parameter-Tabelle zeigt einige Beispiele inclusive dem meist benutzten Dioden-Array. Alle Parameter gelten für den Bereich 200 – 1100 nm:

Pixel-größe	Kapazität	Dunkel-Ladung	Dunkel-Ladung	ADC-Wandel-zeit	Auslese-Rauschen	Lineare Dynamik	Parallel Shift	Auslese-Shift
µm	e^-	e^- / s @+25°C	e^- / s @-25°C	µs	e^-		µs	µs
5 * 5	$1,6 * 10^4$	0,3	0,04	2 0,05	6 15	2.600 800	2	0,02
9 * 9	$8 * 10^4$	0,4	0,06	10 1	5 20	15.000 4.000	0,3	0,1
		e^- / s @-50°C	e^- / h @-120°C					
13 * 13	$12 * 10^4$	0,1	0,5	10 1	4 12	30.000 10.000	30	0,1
20 * 20	$20 * 10^4$	0,25	1	10 1	4 12	50.000 16.000	15	0,2
24 * 24	$27 * 10^4$	0,3	1,3	10 1	4 12	65.000 22.000	8	0,2
26 *	$30 * 10^4$	0,35	1	10	5	60.000	18	0,15

26						
				1	15	20.000
25 * 2.500	$8 * 10^7$	5	15	10	800	100.000
				1	2.000	40.000

CCD-Parameter-Tabelle
In der Parameterzeile bedeutet e^- Elektronen. Etwa -120°C werden mit Flüssig-Stickstoff-Kühlung erreicht. Die ADC-Wandelzeit gilt pro Vorgang, Parallel- und Ausleseshift werden unter 4.8.2.3 behandelt.
Offensichtlich sind zwei Fakten: die Kapazität und damit auch der nutzbare dynamische/ lineare Bereich steigt etwa linear mit der Pixelgröße und die entstehende Dunkelladung/Zeiteinheit (bei Dioden-Array die Rekombination) hängt stark von der Temperatur ab. Die Ladung/Zeiteinheit halbiert sich etwa pro -6..-8K. Der größte Rauschanteil wird durch die Ausleseelektronik verursacht, hier steigt der Rauschfaktor etwa mit der Wurzel der Auslesefrequenz.
Dioden-Arrays und CCD unterscheiden sich in der Art der Ladungsträgerspeicherung. Bei CCD ist das Element nach dem Auslesen neutral und ohne freie Ladungsträger. Detektierte Photonen erzeugen Ladung; die Sperrschicht wird aufgeladen, bis entweder die Kapazität erreicht ist oder ausgelesen wird. Damit sind CCD für absolute Messungen optimal geeignet. Bei sehr kleinen Signalen, deren Resultat durch das Hintergrundrauschen limitiert wird, bleibt das Sperrschichtrauschen gering, weil die Ladung gering ist. Arrays arbeiten genau umgekehrt. Beim Auslesen wird die Sperrschicht aufgeladen und mit ankommenden Photonen wieder linear entladen. Deshalb hat die Sperrschicht ohne detektierte Signale die höchste Ladung und damit auch das größte Rauschen, was die Technologie für absolute Messung weniger geeignet macht. Dafür ist sie besser für relative Messungen. Bei 100% Signal ist die Sperrschicht weitgehend entladen und hat das geringste Rauschen. Das ist gut für die Messung sehr kleiner Signaländerungen in Absorptions- oder Reflexionsanwendungen.

4.8.2.1 Pixelgröße, Kapazität, Rauschquellen, Dynamik, Verschiebezeit, Auslesezeit, ADC-Wandelrate

Mit zunehmender Fläche steigt die Kapazität der Pixel, wie in der Tabelle beispielhaft gezeigt. Pixelgrößen kleiner als 10 * 10 µm bieten nicht genügend Kapazität für gute Spektroskopie. Dazu kommt, dass das Raleigh Diffraction Limit, F22, wesentlich kleinere Pixelgrößen verbietet. Die Kapazität ist immer mit dem Ausleserauschen ins Verhältnis zu setzen, das den letztendlich nutzbaren linearen Bereich (die Dynamik) definiert, siehe Grafik 82 und die CCD-Parametertabelle.
Das Ausleserauschen steigt mit der Bandbreite des ADC und damit etwa mit der Wurzel der ADC-Frequenz. Gerade in der Spektroskopie sollte man deshalb nicht schneller auslesen als nötig.

Ein Zeitfaktor, der bei der Berechnung der Auslesezeit eines CCD manchmal vergessen wird, ist die Verschiebezeit, auch vertical oder parallel Shift genannt. Es gibt CCD, die auf Präzision getrimmt sind und oft eine relativ langsame optimale Verschieberate haben und es gibt solche, die auf kurze Auslesezeit optimiert sind und sehr schnell verschieben können. Die Pixelgröße ist hier nicht alleine entscheidend, der Querschnitt der Steuerleitungen und deren Führung spielt auch eine Rolle. Gut konstruierte Kameras erlauben den Zugriff auf die vertikale Verschiebezeit, womit der Anwender Kompromisse testen kann. Die parallele Verschiebezeit ist im Normalbetrieb unabhängig von eventuellen Pixel-Gruppierungen (binning). Sie ergibt sich aus der Shiftzeit multipliziert mit der Anzahl der Zeilen. Auch beim Auslesen geht das Verschieben in Richtung ADC nicht in Nullzeit, aber viel schneller als in vertikaler Richtung, weil hier nur das Register verschoben wird und nicht alle Reihen. Dazu kommen dann noch die ADC-Zyklen um die gesamte Standard-Auslesezeit zu erhalten, sie berechnet man mit **Gleichung F30**:

F30: $t_{Read\text{-}n} = (SL * t_{SL}) + (SR * t_{SR}) * (hb * t_{ADC})$
Dabei ist
$t_{Read\text{-}n}$ die gesamte Auslesezeit des CCD-Inhalts im Normalbetrieb
SL die Zahl der vertikal übereinander angeordneten Zeilen
t_{SL} die Zeit für das Verschieben einer Zeile (vertical oder parallel shift)
SR die Zahl der horizontal nebeneinander angeordneten Registerpixel
t_{SR} die Zeit für das Verschieben eines Registerpixels (horizontal oder read shift)
t_{ADC} die Zeit für eine ADC-Wandlung, mit
hb der Zahl der zu wandelnden Einheiten, (ob Einzeldaten oder Gruppendaten ist hier gleich, das Speichern der Daten wird als nicht verzögernd angenommen)

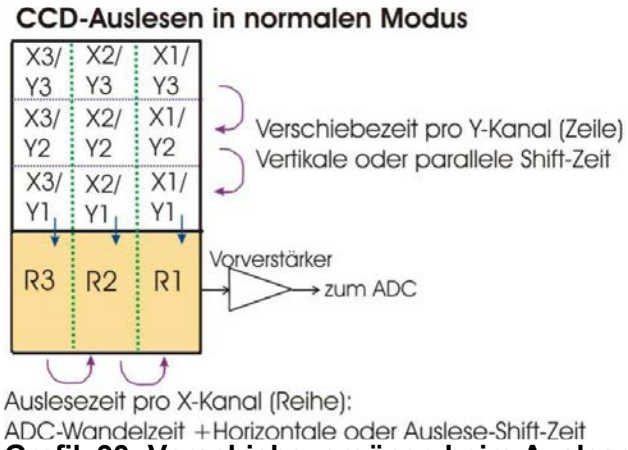
Hintergrund und Rauschen der Pixel hängt von der Zeit zwischen zwei Auslesungen und der Temperatur ab und nur wenig von der Pixelgröße, wie die Tabelle zeigt. Der Hintergrund steigt bei gegebener Temperatur linear mit der Zeit. Effiziente Kühlung ist deshalb sinnvoll. Der Gradient des Hintergrunds halbiert sich pro 6…8 K Temperaturminderung. Das Rauschen des Hintergrunds ist zum einen die Standardabweichung der Hintergrundelektronen, es ist aber auch von der Pixelgröße abhängig. Mit zunehmender Größe wird das Rauschen verhältnismäßig geringer. Das trifft positiv auch für gebinnte Pixel zu. Hat ein Pixel z.B. 10 e^- Hintergrund und 4 e^- Rauschen, so können 10 zusammengefasste Pixel z.B. 100 e^- Hintergrund bei nur 12 e^- Rauschen haben. Folglich ist das Hintergrundrauschen relativ geringer. Bei sehr guter Kühlung und ausgesuchten CCD für Langzeitmessung kann dieser Effekt dazu führen, dass Hintergrund und Rauschen unabhängig von der Zahl der zusammengefassten Pixel und bei vielen Minuten Integrationszeit zwischen 1 und 2 e^- liegt.
Beim Zusammenfassen, binning, mehrerer Pixel zu einem Superpixel steigen sowohl Kapazität als auch Hintergrund linear mit der Pixelzahl. Beim „binnen“ von vertikalen Pixeln ist zu berücksichtigen, dass die Zahl der Elektronen in einem Block nicht die Kapazität der Registerpixel überfordert. In horizontaler Richtung (der Wellenlängenebene) ist die Gefahr geringer, weil im Normalbetrieb das Register mit gebinnt wird.

4.8.2.2 Die CCD-Anwendbarkeit für Spektroskopie, Bildverarbeitung und Fotografie

Für Bildverarbeitung kann es durchaus reichen, eine Pixeldynamik um 1000 zu haben und viele kleine Pixel zu nutzen. In jedem Fall ist es empfehlenswert, Pixelgröße, Auflösungsvermögen des gesamten Systems und experimentelle Erfordernisse in Einklang zu bringen. Als Beispiel kann man den Sinn oder Unsinn von 12 oder mehr Megapixeln auf einem ¾-Zoll (18-mm)-Chip nehmen. Beim üblichen Seitenverhältnis 3:4 hat man 4000 Pixel auf 15 mm oder Pixelgrößen < 4 µm mit geringer Kapazität. Da nicht gekühlt wird und wegen der Erwartungen der Kunden, muss extrem schnell ausgelesen werden. Dabei kommt eine Dynamik zustande, die bestenfalls 8 bit (255) erreicht. Also werden sofort Glättungsalgorithmen eingesetzt – man nimmt besser gleich größere Pixel. Ein gutes Beispiel, was Marketingdruck alles bewirken kann! Betrachtet man das Ganze jedoch für eine teure 35-mm-Kamera, sieht die große Pixelzahl viel sinnvoller aus. Die Pixel haben dann 7 µm Größe, was schon eine Dynamik von 10 bit erwarten lässt. Generell kann man CCD, die fotogeeignet sind, für wissenschaftliche Bildverarbeitung nur begrenzt verwenden und für Spektroskopie meist nicht.

4.8.3 Signaltransfer und Auslesen

Bei Dioden-Arrays ist das Auslesen relativ einfach. Die Dioden werden nacheinander abgefragt und dabei aufgeladen. Das Resultat von Abfrage/Messung wandert in ein Register und von dort über einen Vorverstärker zum Analog/Digital-Converter (ADC) und den Datenspeicher.
Das Auslesen eines 2D-CCD dagegen ist kompliziert und soll deshalb näher betrachtet werden.



Grafik 93: Verschiebevorgänge beim Auslesen eines CCD

Ein CCD besteht aus horizontalen Zeilen und vertikalen Reihen. Die Pixel schließen in beiden Richtungen lückenlos aneinander an. Zwischen den einzelnen Pixeln liegen feine Drähte. Deren jeweilige Steuerspannungen sorgen dafür, dass jedes Element direkt adressiert werden kann. Die Drähte leiten auch „überfließende“ Elektronen ab, die bei optischem „Overload“ entstehen. Deshalb ist bei wissenschaftlichen CCD das Pixel-Übersprechen (Blooming) selten. Variation der Steuerspannung erlaubt, dass mehrere Pixel einen „Superpixel“ bilden und auch, dass die Ladung von Pixel zu Pixel nach dem Eimerkettenprinzip weiter gegeben werden kann. Man kann sich das so vorstellen: im Normalbetrieb sind kleine Wälle zwischen den Pixeln, die wiederum Töpfe („wells“ genannt) darstellen. Die Wälle können lokal beseitigt werden, um größere Flächen zu erhalten. Das Auslesen geschieht als Sequenz von Verschiebevorgängen. Via Variation der Steuerspannungen gibt eine Zeile ihre Ladung an die Nachbarzeile weiter. Dazu sind pro Vorgang zwei Signale (Clocks genannt) nötig. Ein Pixel gibt zuerst seine Ladung an den Nachbarn in Richtung Register ab, dann übernimmt er vom darüber liegenden Nachbarn. Dann übernimmt dieser wiederum von seinen oberen Nachbarn usw. Die Zeilen werden alle parallel zum Register hin verschoben, jeder Vorgang ist ein „vertical shift“. Die vertikale oder parallele Shift-Zeit liegt zwischen 0,5 und 50 µs pro Zeile, je nach CCD-Modell. Die Angaben in der CCD-Parameter-Tabelle können in dieser Beziehung stark variieren. Es gibt CCD, die auf schnelle Shifts trotz großer Kapazität optimiert sind. Sie haben dann andere Nachteile, wie verringerte Effizienz.

Die erste horizontale Zeile, im Beispiel Y1, ist mit dem Ausleseregister R (gelb markiert) verbunden. Das Register ist im Prinzip eine weitere Pixelreihe, die aber abgedeckt ist und nicht beleuchtet wird. Oft hat sie, wie in Grafik 93 dargestellt, größere Elemente als die aktiven Pixel. Das bringt eine größere Kapazität und erlaubt das gleichzeitige Übernehmen der Ladung von mehr als einem Pixel. Viele CCD haben (nicht gezeigt) zwischen R und Zeile Y1 und auch oberhalb Yn noch sog. Dummy-Pixel. Diese haben nur die Funktion zu Puffern und das Auslesen zu synchronisieren. In der Horizontalen gibt es diese Dummies ebenfalls, sie liegen dann vor und nach dem Register. In der Kalkulation der Transferzeiten sind die Dummies zu berücksichtigen. Das horizontale Verschieben (horizontal oder read-out shift) vom Register zum ADC hin, benötigt ebenfalls zwei Clocksignale. Hier wird aber nur das Register verschoben und nicht die aktiven CCD-Pixel, deshalb ist dieser Vorgang schneller: 10…500 ns. Dazu kommt, dass die horizontale Shiftzeit in vielen Kamera-Datenblättern in die ADC-Wandelzeit eingerechnet ist. Des Verständnisses wegen nehmen wir sie in die Rechnung.
Betrachten wir das Auslesen der 1. Zeile Y1. Das Register soll leer sein, Dummies soll es keine geben. Auf den Clock-Befehl entleert sich die Zeile 1 (Pixel X1/Y1 bis Xn/Y1) parallel in das Register und übernimmt sofort danach den Inhalt von Zeile Y2. Die benötigte Zeit ist die vertikale Shiftzeit. Nehmen wir für unser Beispiel 10 µs. In dieser Zeit laufen zwei Vorgänge ab: Clock1: die Zeile reicht ihre Ladung an die darunter liegende Zeile oder das Register weiter. Clock2: die Zeile übernimmt die von oben kommende Ladung. Alle anderen Zeilen folgen. Danach kommt der horizontale Shift samt ADC-Wandlung und verschiebt alle

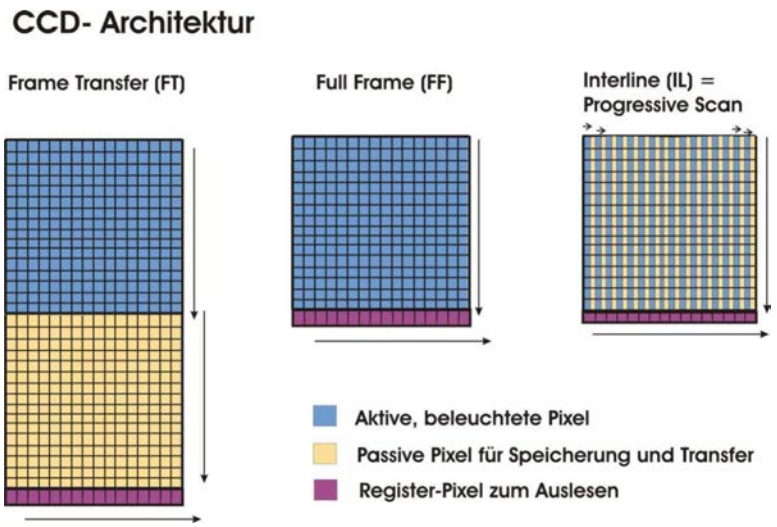
horizontalen Inhalte des Registers (nicht der anderen Pixel) um einen Kanal in Richtung R1. Angenommen, wir haben eine ADC-Wandelrate von 10 µs (häufig auch als 100 kHz ausgedrückt) und eine horizontale Shiftzeit von 0,2 µs, dann dauert ein Register/ADC-Vorgang 10,2 µs. Nun wenden wir Formel 30 an und betrachten Fälle des Auslesens eines kompletten CCD mit 512 * 512 Pixeln. Zuerst im Spektroskopie-Modus, bei dem alle vertikal übereinander liegenden Pixel zusammengefasst (binning) werden und danach im Image-Modus, bei dem jeder Pixel getrennt gewandelt wird.
F30: $t_{Read\text{-}n} = (SL * t_{SL}) + (SR * t_{SR}) * (hb * t_{ADC})$
Das Auslesen einer Zeile dauert 1 * vertikale Shiftzeit t_{SL} + SR * (ADC-Zeit t_{SR} + hor. Shiftzeit * t_{ADC}). Das ganze CCD benötigt dann diese Zwischensumme multipliziert mit der Zahl der vertikalen Zeilen SL. Ein CCD mit unseren angenommenen Shiftzeiten und 512 * 512 Pixeln benötigt (512 * 10 µs oder 5,12ms für alle vertikalen Shifts; wir nehmen an, dass das Speichern keine extra zeit kostet)) plus (10,2 µs * 512 oder 5,2224 ms für alle horizontalen Shifts samt Wandlung). Das ergibt 10,3434 ms für ein komplettes Auslesen im „Spektroskopie-Modus“, bei dem alle vertikalen Kanäle zusammengefasst werden, zugleich ist das Ergebnis die kürzeste Wiederholrate für ein Spektrum. Im voll-auflösenden „Image-Mode“ wäre die Auslesezeit: für die vertikalen Shifts ebenfalls 5,12 ms, für die horizontalen jedoch (10,2 µs * 512 * 512), ergibt 2673,8688 ms für alle horizontalen Shifts und Wandlung und damit 2689,1688 ms pro Bild. Man sieht: der zeitliche Einfluss der vertikalen, parallelen Shifts ist im Spektroskopie-Modus groß (hier ca. 50% der gesamten Auslesezeit), im Image-Modus dagegen klein (0,2%). Was es zeitlich bringt, mit „binning“ und speziellen Auslesemoden zu arbeiten sehen wir uns später, unter 4.8.8, an.
Gute Kameras lassen die Variation der vertikalen/parallelen Shiftzeit zu. Reduziert man die Zeit unter den vom Hersteller empfohlenen Wert, muss man damit rechnen, dass der Transfer ineffizient wird, was zu Linearitätsfehlern führt. Man kann das testen und entscheiden, welcher Nachteil zu tolerieren ist.
Das Auslesen eines Dioden-Array ist wegen des direkten Zugriffs einfach zu kalkulieren: Wandelrate * Pixelzahl (oder Zahl der Superpixel).
Vorbereiten der Belichtung: Öfters kommt es vor, dass das Experimentlicht nicht ständig zur Verfügung steht. Dann ist auf jeden Fall Synchronisation erforderlich, siehe 4.8.6. Je nach Kühlung des CCD und Störlicht kann es wünschenswert sein, den Detektor „frei“ zu halten. Das wird als „Cleaning“ oder „keep clean“ oder ähnlich bezeichnet. Dabei wird der Detektor gelöscht, ohne dass Daten erzeugt werden. Je nach Komfort von CCD und Kamera gibt es drei Methoden dafür. Die einfachste ist, den Inhalt immer wieder vertikal durchzuschieben und nach jedem kompletten Vorgang das Register zu löschen. Das erfordert die normalen vertikalen und einmal die horizontalen Shiftzeiten. Es gibt jedoch auch CCD, die das mit viel kürzeren vertikalen Shiftzeiten können, die horizontalen sind sowieso sehr kurz und schließlich gibt es CCD, die eine „Flash-Clock“ haben. Wenn diese aktiviert wird, löscht das den gesamten Inhalt innerhalb von Mikrosekunden. Die Kamerahard- und Software muss die entsprechende Funktion auch anwenden können, siehe Synchronisieren 4.8.6.

4.8.3.1 Auslesen im Bild-(Image)Modus und darstellen im Spektroskopie-Modus

Wenn mehrere vertikale Pixel gebinnt werden, kann es rasch geschehen, dass die Kapazität der Registerpixel überschritten wird und nichtlineare Ergebnisse entstehen. Wenn das der Fall ist oder wenn man es sogar im Sinne der Datenquantifizierung wünscht, werden die CCD-Pixel einzeln oder in kleinen vertikalen Gruppen ausgelesen, dann aber nach der ADC-Wandlung zu spektralen Datenpunkten zusammengefasst. Man nennt das Software-binning. Die Auslesezeit entspricht dann der des Image-Modus.

4.8.4 CCD-Architektur

Es werden drei unterschiedliche CCD-Architekturen angeboten, deren Vor- und Nachteile bei Spektroskopieanwendungen nun folgen:



Grafik 94: der CCD-Aufbau

Am einfachsten zu beschreiben ist die **Full-Frame**-Architektur, die in der Bildmitte gezeigt ist. Sie entspricht dem oben unter 4.8.3 beschriebenen Prinzip der Ladungsweitergabe und ist für Spektroskopieanwendungen das meist benutzte System. Fast die gesamte Fläche eines Full-Frame-CCD ist beleuchtet, es hat den besten Flächen-Nutzungsgrad. Während des Auslesens darf nur dann weiter Licht jedoch auf die Fläche kommen, wenn alle vertikalen Pixel ausgelesen und auch zusammengefasst werden. Oft konzentriert sich das Licht auf einen bestimmten Bereich, der genutzt werden soll. Die darüber und/oder darunter liegende Fläche soll nicht gemessen werden. Damit hat man mindestens zwei Regionen von Interesse (ROI, region of interest). Also sind mindestens zwei Auslesevorgänge nötig, auch wenn nur einer davon ausgewertet und gespeichert wird. Bereits bei dieser primitiven Aufteilung darf während des Transfers und Auslesens kein Licht auf das CD fallen, um Überlagerungen und damit Fehlmessungen zu vermeiden. Die Auslesevorgänge sind exakt nach Formel F30. Viele Full-Frame-CCD-Modelle haben nicht nur ein Register, sondern „oben und unten“ eins. Das eine ist dann auf Kapazität und Geschwindigkeit ausgelegt sein, dass andere auf optimiertes Ausleserauschen. Damit kann man das Auslesen per Programm wählen. Es gibt sogar Modelle mit vier Registern, die dann parallel bedient werden können. Diese sind für Hochgeschwindigkeits-Auslesen entwickelt.

Links in der Grafik 92 ist das **Frame-Transfer**-CCD gezeigt. Es besteht aus einem rechteckigen CCD, bei dem die Hälfte der Fläche abgedeckt und damit passiv ist. Nach Ende der Belichtungszeit wird der Inhalt vom aktiven Teil in den passiven geschoben und dann von dort ausgelesen. Während des Auslesens kann der aktive Teil neu belichtet werden. Das spart Zeit. Ein zweiter und dritter Vorteil ist die Doppelbelichtung und das kinetische Verschieben von Ladungsträgern. Bei der Doppelbelichtung kann die volle aktive Fläche belichtet werden, dann wird schnell in den passiven Bereich verschoben, nochmals belichtet und danach erst mit dem Auslesen begonnen. Die Kinetikmessung besprechen wir mit dem Binning unter 4.8.10 Frame Transfer-CCD gibt es mit optimierten vertikalen Shiftzeiten, die bis unter 1 µs pro Zeile herunter reichen. Die Auslesevorgänge sind ebenfalls nach Formel F30, man sollte nur die Zeilen des abgedeckten Speicherteils nicht vergessen. Wichtig ist, dass beim Auslesen des abgedeckten, im Bild unteren, Bereichs, nur dessen Zeilen parallel verschoben werden. Die Zeilen des oberen, belichteten Teils werden erst wieder in der Transfer-Phase bewegt.

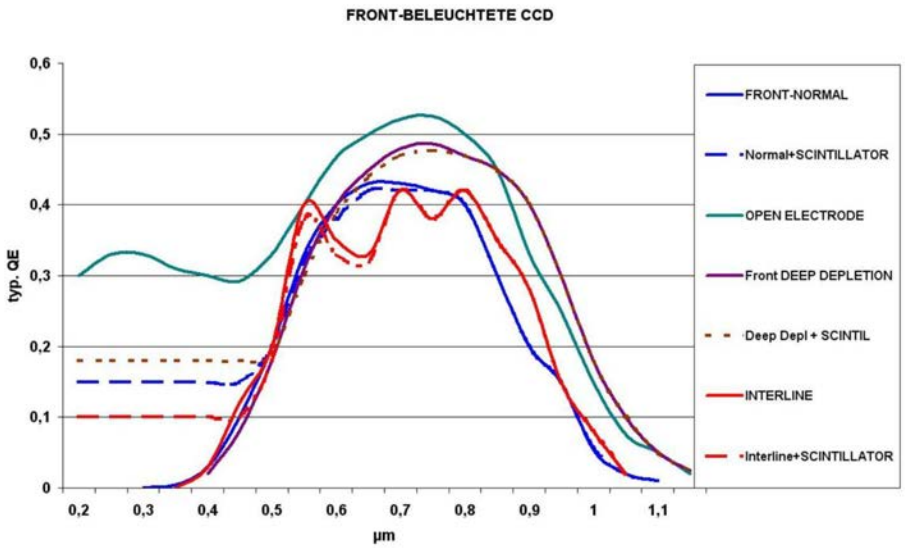
Die dritte Architektur ist das **Interline oder Progressive Scan** CCD, rechts in Grafik 92. Hier wechseln sich in der Horizontalen jeweils eine aktive und eine abgedeckte, passive CCD-Reihe ab. Auf einen Clock-Befehl hin werden alle aktiven Informationen mit einem Schlag parallel in den benachbarten, passiven Pixel geschoben und von dort dann ausgelesen. Die typische Shiftzeit liegt unter 1 µs, wodurch ein Abschatten des Messlichts in den meisten Fällen nicht nötig ist. Während die alte Information ausgelesen wird, wird neu belichtet. Nachteilig sind drei Parameter. Nur die Hälfte der Oberfläche ist aktiv. Es gibt diese CCD mit

integrierten Mikrolinsen, die einen Teil des Lichts umleiten, das auf die passive Fläche fallen würde, wodurch die Abbildung pro Pixel jedoch asymmetrisch wird. Weiterhin gibt es diese Architektur nur für frontbeleuchtete CCD, die nicht UV-empfindlich sind und letztlich sind die Pixel durch die Bank klein und nur begrenzt für Spektroskopie sinnvoll. Deshalb findet man Interline-CCD in Spektroskopiegeräten selten und dann bei speziellen Anwendungen. Hauptanwendung ist in der Fotografie und bei Bildverarbeitung mit schneller Repetition bei relativ geringer Dynamik. Die Auslesevorgänge sind ebenfalls nach Formel F30, plus pro Auslesen einmal die kurze Transferzeit.

4.8.5 CCD- und Array-Effizienz

4.8.5.1 Front-beleuchtete CCD

Silizium ist einer der im sichtbaren Wellenlängenbereich empfindlichsten Werkstoffe. Die Quanten-Effizienz reicht bis etwa 90%. Die Struktur und Dotierung in der lichtempfindlichen Diode beeinflusst den Effizienzverlauf und ermöglicht Optimierungen auf gewünschte Wellenlängen. Die Strukturen eines CCD sind auf Quarzsubstrat aufgebracht und werden nach oben durch eine Schutzschicht abgeschlossen. Zwischen den Strukturen verlaufen die Steuerdrähte. Die Schutzschicht absorbiert UV-Licht, die Drähte reduzieren die beleuchtete Fläche pro Pixel. Grafik 93 zeigt typische Kurven von Front-beleuchteten CCD. Bitte berücksichtigen Sie, dass diese sehr stark variieren können:



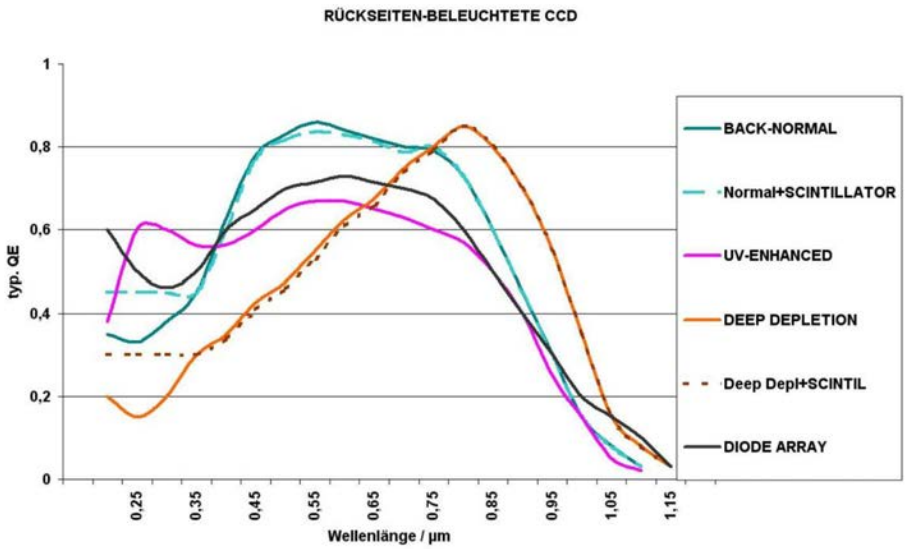
Grafik 95A: Typische Effizienzkurven diverser Front-beleuchteter CCD-Modelle.

Der Verlauf der Effizienz von geometrisch gleichen CCD mit Frame-Transfer- oder Full-Frame-Architektur sind gleich. Die Standardversion ist dunkelblau markiert. Wenn ein Scintillator aufgebracht wird, kann bis uns UV gemessen werden (blau gestrichelt). Eine modifizierte Version ist die „Deep Depletion“, mit veränderter Dotierung und tieferen Strukturen. Hier ist die Effizienz höher und zum Roten hin verschoben (braun und braun-gestrichelt). Wenn die Schutzschicht entfernt wird (das Element muss dann immer unter Vakuum gehalten werden) steigt die allgemeine Effizienz und der UV-Bereich wird messbar (grün), die Version wird „Open Electrode" genannt. CCD mit Interline-Architektur unterscheiden sich deutlich, wie in den roten Kurven gezeigt. Durch die zusätzlichen Strukturen und optionalen Mikrolinsen treten Interferenzen auf, UV-Scintillatoren sind hier auch verfügbar.

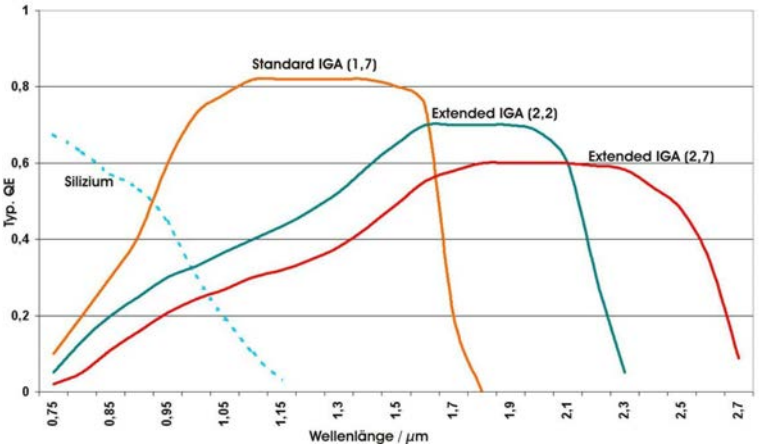
4.8.5.2 Rückseiten-beleuchtete CCD

Wenn das CCD umgedreht wird und die Substratseite beleuchtet wird, so entfallen die störenden Strukturen und die UV-Absorption. Die Effizienz zeigt dann ihr „wahres Gesicht“. Rückseiten-CCD werden normalerweise mit sehr dünn geschliffenen Substraten geliefert, um dessen Absorption zu reduzieren. Allerdings tritt nun im Substrat eine Interferenz auf,

Etaloning genannt (siehe Grafik 95D). Auch diese CCD-Version gibt es in sehr vielen Versionen unterschiedlichen Effizienz-Verlaufs:



Grafik 95B: Einige typische Effizienzkurven Rückseiten-beleuchteter CCD.
Mit normaler Struktur und Dotierung entspricht der Verlauf etwa der türkisfarbenen Kurve, mit Scintillator kann die UV-Effizienz etwas erhöht werden (türkis-gestrichelt). Die violette Kurve zeigt ein Beispiel, wie durch Variation der Dotierung der Wellenlängen-Bereich auch ohne Scintillator sehr stark auf das UV, auf Kosten des restlichen Bereichs, optimiert werden kann. Bei NIR-Anwendungen (gelbe Kurve) kann die Deep-Depletion-Version verwendet werden. Hier ist das Substrat dicker (absorbiert im UV stärker) und die Strukturen sind tiefer, das Licht dringt tiefer ein, woher auch der Name kommt. Nun ist die Kurve zum NIR hin verschoben und die Interferenzen stark reduziert, auch Scintillatoren sind erhältlich (braun-gestrichelt).
Die typische Effizienzkurve für Silizium-Dioden-Arrays ist in Grafik 95B enthalten (schwarze Kurve), hier folgt der Verlauf dreier InGaAs-Kurven.

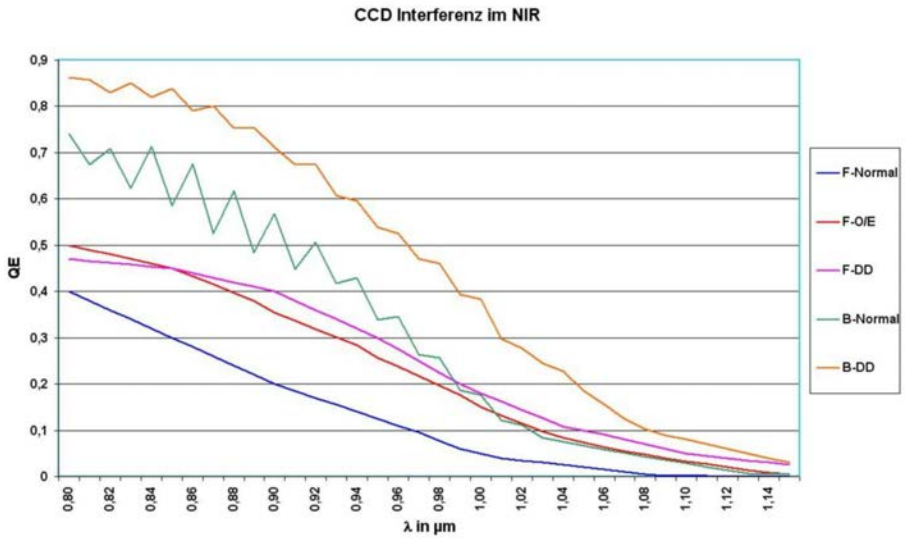


Grafik 95C: zwei repräsentative InGaAs-Effizienz-Kurven.
Der Wellenlängenbereich von UV-Silizium reicht von ca. 200 nm bis 1100 nm, die gepunktete Kurve zeigt den Teil im NIR. Der von Standard-InGaAs reicht von 700 bis 1650 (Standard-IGA 1,7). Wie bei den Einzelementen gibt es IR-Versionen, deren obere Grenze zwischen 2200 oder gar 2700 nm liegt, die grüne und die rote Kurve. Mit zunehmender Grenzewellenlänge sinkt die Effizienz und das thermische Hintergrundsignal steigt dramatisch an. Weiterhin werden auch andere Werkstoffkombinationen für das IR realisiert.
In der Vergangenheit gab es auch Si-Doppel-Dioden-Arrays mit zwei parallelen Flächen, die jedoch mit der Entwicklung der 2D-CCD an Popularität verloren. Dioden-Arrays werden nach dem Start des Auslesevorgangs in einer Sequenz ausgelesen. Unterwegs können Elemente

zusammengefasst werden. Mehrere Dioden werden in einer Analog/Digital-Konvertierung zusammengefasst (binning). Damit kann der Hintergrund etwas reduziert werden und das Auslesen geht schneller. Weiteres zu IR-Flächen-Detektoren unter 4.9.2.

4.8.5.3 Interferenzen bei Rückseitenbeleuchteten CCD - das "Etaloning"

Die bereits erwähnten Interferenzen, die bei Rückseiten-beleuchteten CCD auftreten kommen aus dem doppelten Brechzahlübergang von Luft oder Vakuum zum Substrat und vom Substrat zum aktiven Element.



Grafik 95D: typisches CCD-Verhalten im NIR

Während die drei Typen mit Frontbeleuchtung (F-Normal und F-DD für Deep-Depletion, F-O/E für Open-Electrode) keine Interferenzen aufweisen, sind diese bei rückseitig beleuchteten CCD unvermeidlich. Am stärksten kommen sie beim normalen Back-illuminated CCD (grüne Kurve) zum Vorschein. Die Modulation kann von 750 – 950 nm liegen und zwischen 800 und 900 nm am stärksten. Die Periode ist hier mit 20 nm gezeigt, reicht aber in der Realität bis unter 5 nm. Die Amplitude kann bis zu 30% betragen. Die Einflussparameter sind die Dicke des Substrats, die Schärfe des Übergangs Substrat/Element, die Dotierung, die Lichtwinkel, die Zusammensetzung des Lichts (ein Laser wird kaum Interferenz erzeugen). Die Deep-Depletion-Version (gelbe Kurve) hat deutlich geringere Interferenzen. Unter gleichen experimentellen Umständen ist die Periode deutlich länger und die Amplitude erreicht selten 10%. Falls das Experiment gar keine Interferenz toleriert, muss auf Frontbeleuchtete CCD ausgewichen werden.

4.8.6 Zeitsteuerung – Synchronisation, Shutter und Gating

Alle wissenschaftlichen CCD-Kameras können vom Experiment getriggert werden. Das Auslesen kann dann, wenn gewünscht, mit einer definierten Wartezeit und einem Leerauslesen des Registers beginnen. Danach folgt das Auslesen wie programmiert. Kommt ein weiterer Trigger in der Auslesezeit, so hat er keine Wirkung. Besonders gute Kamera-Systeme akzeptieren neben dem Trigger noch ein externes Synchronsignal. Das hat den Vorteil, das Auslesen nur dann zu starten, wenn vorher zwei unabhängige Signale ankamen. Ein Beispiel: nach Ende des Auslesens geht die Kamera in den „keep-clean“-Modus, bei dem die Ladung ständig durchgeschoben (gelöscht) aber nicht gewandelt wird. Auf den Trigger hin wird dieser Vorgang gestoppt (egal wo das Verschieben gerade ist) und die Integrationszeit beginnt. Wenn genügend Zeit bleibt, geht das System nach dem Auslesen wieder in den „clean“-Modus und reagiert auf den Trigger. Andererseits kann jede ordentliche Kamera die Umgebung synchronisieren und triggern. Das geschieht mit zwei unabhängigen Signalen. Eines wird vor oder nach dem Auslesen gesendet, das andere an einer definierten Stelle im Auslesevorgang. Damit kann man beispielsweise einen Laser

während der Belichtung triggern. Trigger-ein und Trigger-aus können auch kombiniert werden. Das System kann, wenn es mit dem Auslesen fertig ist einen Trigger senden und in keep clean gehen. Sobald die externe Antwort kommt, beginnt die Integration samt anschließendem Auslesen. Ein zweiter Vorteil von externem Trigger plus externem Synchronsignal ist dann gegeben, wenn man nicht weiß wie lange ein Experiment dauert oder über wieviele Zyklen es gehen wird. Dann kann man definieren, dass solange Daten erfasst werden wie der Trigger „high“ ist und startet die jeweils nächste Messung auf das Synchronsignal hin. Mit der negativen Flanke des Triggers ist dann der gesamte die Messzyklus beendet.
Die vertikale Trennung der Signale erfordert sequenzielles Verschieben der Ladungsträger. Deshalb dürfen während des Auslesens keine Photonen auf den Detektor gelangen. Dazu gibt es diverse Möglichkeiten. Kann die Lichtquelle synchronisiert werden (Stroboskop)? Kann die Lichtquelle gepulst arbeiten und den Detektor synchronisieren? Hat der Detektor selbst die Möglichkeit, die Detektion zu unterbrechen (MCP-Bildverstärker oder andere Methoden)? Können ein oder mehrere Shutter im Strahlengang, eventuell in der Nähe des Eingangsspalts, montiert und von der Detektor-Elektronik gesteuert werden?

4.8.6.1 Shuttersteuerung

Bei allen Array- und CCD-Detektoren ist die Zykluszeit die Belichtungszeit plus die Zeit für das Verschieben und Auslesen. Der Detektor „sieht“ aber immer Licht. Das kann bei Dauerlicht-Experimenten zu Problemen führen, besonders 2D-CCD sind betroffen. Die Entkopplung von Auslesen und Belichtung kann auf unterschiedlichen Wegen gelöst werden. Dazu gehören mechanische Einrichtungen zum Öffnen und Schließen des Strahlengangs, Shutter genannt.
Je nach Größe benötigt ein Shutter zum Öffnen oder Schließen zwischen 5 und 50 ms. Deshalb ist es bei Spektroskopie-Anwendungen sinnvoll, den Shutter dort zu platzieren, wo die Interimszeit der Vorgänge die geringste Zeit braucht. Die Stelle ist meist der Eingangsspalt mit einer typischen Fläche von 100 µm * 3 mm. Shutter haben meist die Form eines Fotoverschlusses (Irisblende) und 18 mm Durchmesser. Braucht er für den vollen Vorgang 20 ms, so überstreicht er die 3 mm Höhe in 3,3 ms. Das ist dann die zeitliche Unschärfe, die in Kauf zu nehmen ist, aber auch reproduzierbar ist. Die Wiederholrate des Shutterbetriebs ist begrenzt. Mehr als 2..4 Vorgänge pro Sekunde darf man den Standardversionen nicht zumuten, sonst gibt es thermische Effekte (Verklemmen) oder sogar dauerhafte Schäden.

4.8.6.2 Mikro-Kanalplatten-Bildverstärker

Bei kürzeren Zeitfenstern und/oder höheren Zyklusfrequenzen bietet sich der Einsatz von Bildverstärkern an.
In 4.4.2 und Grafik 86 ist bereits die Mikro-Kanalplatte (MCP) beschrieben. Sie kann als sehr schneller, elektronischer Verschluss vor ein CCD geschaltet werden. Das System hat dann allerdings nicht mehr die Effizienzkurve des CCD sondern die der MCP-Photokathode. Das kann vor- und nachteilig sein. Die Verschlusszeiten können mit einem MCP-CCD-System bis unter 2 ns getrieben werden. Die Wiederholraten der MCP reichen bis weit in den kHz-Bereich. Das eröffnet bei gepulsten Experimenten neue Möglichkeiten, die noch diskutiert werden.

4.8.7 Gängige Flächendetektor-Formate

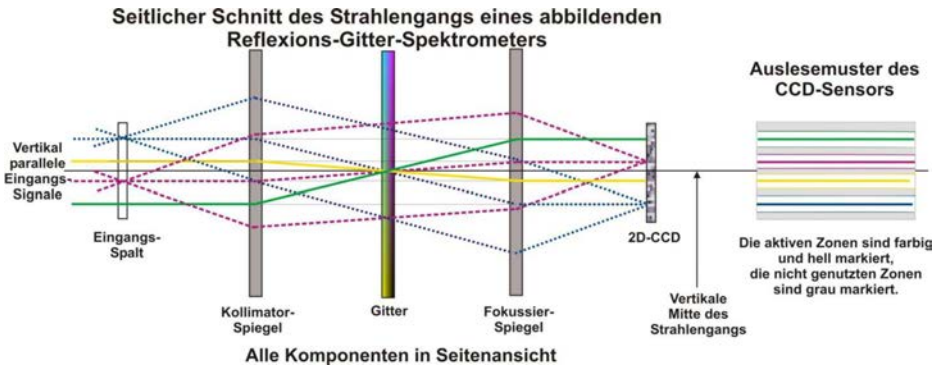
4.8.7.1 Dioden-Arrays sind immer zeilenförmig. Die einzelnen Elemente können kleine Quadrate von 25 µm oder größer sein, sie können auch recheckig geformt sein, was für Spektroskopie meist besser ist. Oft findet man 25 oder 50 µm Breite und 2,5 mm Höhe. Die Elementzahl reicht von 64 bis 2048. Wie CCD können auch Si-Arrays in den tiefen UV-Bereich erweitert werden, indem entweder ein Scintillator (UV-Phosphor) auf die Frontfläche appliziert wird oder über Lichtleiterkopplung gearbeitet wird. Dann wird eine Lichtleiterbürste in die Zeile integriert und ein Gegenstück angeschlossen, das eine Formatwandlung mit UV-Scintillator kombinieren kann oder auch zu einem MCP-BV führt. In der Vergangenheit gab es auch Doppel-Dioden-Arrays mit zwei parallelen Flächen, die jedoch mit der Entwicklung

der 2D-CCD an Popularität verloren. Dioden-Arrays werden nach dem Start des Auslesevorgangs in einer Sequenz ausgelesen. Unterwegs können Elemente zusammengefasst werden. Hier heißt das, mehrere Dioden werden in einer Analog/Digital-Konvertierung zusammengefasst (binning oder grouping). Damit kann der Hintergrund etwas reduziert werden und das Auslesen geht schneller. Je weiter ein Array in das IR reicht, desto größer wird, analog den Einzel-Element-Detektoren, der Einfluss der Hintergrundstrahlung.
4.8.7.2 CCD-Sensoren gibt in einer Vielzahl von Versionen. Die Pixel sind überwiegend quadratisch, von < 5µm bis > 50 µm. Die Formate reichen von einzelnen Zeilen über Nachbildungen von Arrays (z.B. 1300 Stück 20 µm-Pixel pro Zeile und 100….400 Zeilen hoch), die prädestiniert sind für die Standard-Spektroskopie und die an viele Spektrographen auch ohne Bildfeldkorrektur passen. Rechteckige oder quadratische Formate sind neben der Bilderzeugung auch für Mehrstreifen-Spektroskopie, die Kombination von Imaging und Spektroskopie und die kinetische Spektroskopie geeignet. CCD-Detektoren sind bei adäquater Kühlung sehr ruhige Systeme. Das Rauschen wird fast komplett in der Kette Register-Vorverstärker-ADC erzeugt und nicht auf dem CCD-Chip. Folglich sollte man bemüht sein, so wenige Wandelvorgänge wie möglich vorzunehmen ohne Register oder ADC zu überladen. Ein weiteres Argument dafür ist der Zeitvorteil und die Speicherersparnis. In unserem Beispiel nehmen wir ein Ausleserauschen von 5 Elektronen (e^-) an. Ein ausgelesener Pixel möge selbst 1 e^- zum Rauschen der Auslesekette addieren. Binning von 4 * 4 Pixel erhöht diesen Wert auf 1,02 e^-, binning von 100 Pixeln würde vielleicht den Rauschwert 1,2 e^- ergeben. Wir sehen: das Rauschen vom CCD ist wirklich vernachlässigbar, vorausgesetzt der Chip ist gut gekühlt und erzeugt in der gegebenen Messzeit keinen nennenswerten Hintergrund (siehe CCD-Parameter-Tabelle). Dieser Fakt unterscheidet CCD von den Einzeldetektoren: vergrößert man die aktive Fläche (durch binning) so bleibt das CCD-Detektor-Rauschen fast unverändert. Hier liegt eine der undiskutablen Stärken der CCD-Technologie!

4.8.8 Auslesetechniken: Multispektren-Spektroskopie, Binning und Virtuelle CCD-Aufteilung

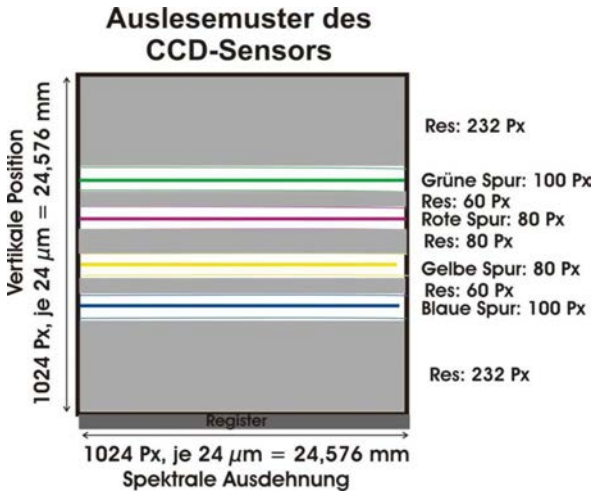
4.8.8.1 Multispektren- oder Multitrack-Spektroskopie und vertikales Binning

Um mehrere diskrete spektrale Informationen zu verarbeiten, müssen diese getrennt geleitet und erfasst werden. Dazu werden sie am Eingang des Spektrometers vertikal getrennt, aber parallel zur Achse eingestrahlt. Dies kann mit Hilfe von Lochblenden, Lichtleitern oder Spiegelsystemen geschehen. Das Spektrometer muss in der Lage sein, die Ortsabhängigkeit wieder zu geben und das Übersprechen gering zu halten. Das Detektorsystem muss, ebenfalls ohne Übersprechen, die Signale getrennt erfassen und ausgeben. Das Spektrometer kann intrinsisch abbilden, intern oder extern Bildfeld-korrigiert sein, der Effekt ist der Gleiche. In der Skizze wird interne Korrektur angenommen. Dann ist einer der abbildenden Spiegel oder beide toroidal gekrümmt und nicht sphärisch. Weitere Annahmen: das CCD hat 1024 * 1024 Pixel und ist 24,576 mm hoch und 24,576 mm breit. Der Eingangsspalt hat eine Höhe von 15 mm, die vier parallelen Lichtsignale nutzen 12 mm davon. Sie können beispielsweise von 4 Faserenden stammen, die via externer Abbildungsoptik mit dem richtigen Konuswinkel im Eingangsspalt fokussiert werden. Grafisch dargestellt, ergibt sich dann ein seitlicher Schnitt durch das Spektrometer, der so aussieht:



Grafik 96: Beispiel des Strahlengangs eines Multispektren-Experiments.
Vier übereinander angebrachte Lichtleiter beleuchten den Eingangsspalt. Zwei der Strahlengänge sind dargestellt und mit blau und rot markiert. So wie sie vertikal getrennt in das Spektrometer eintreten, treffen sie auch getrennt auf den CCD-Detektor. Ob dabei eine vertikale Inversion erfolgt, wie hier gezeigt, ist eine Frage der Anzahl und Orientierung der Reflexionen. Das Gitter ist zur Vereinfachung in Transmission gezeigt.

Detail-Beschreibung:
In der Vertikalen ist der Abstand der mittleren Signale mit +/- 1,5 mm und die der äußeren mit +/- 6 mm etwas ungleich verteilt, kein Signal geht durch die vertikale Mitte. Für den oberen, blauen und den dritten, roten Strahl wird die vertikale Ausdehnung mit betrachtet, beim zweiten und vierten nur die Strahlmitte. Betrachten wir den ersten, blauen, Strahl. Er läuft 6 mm oberhalb der Mitte und trifft deshalb auf die gekrümmte Spiegelfläche ebenfalls 6 mm oberhalb der Mitte. Von dort wird er kollimiert aber leicht schräg nach unten auf das Gitter und weiter auf den Fokussierspiegel geleitet. Alle Strahlen treffen das Gitter zentral und leuchten es im idealen Fall aus. Die Winkelverhältnisse am Kollimator und Fokusspiegel sind in der Vertikalen spiegelsymmetrisch. Das Licht trifft den Fokusspiegel bei Position -6 mm, dann wandert es achsenparallel zum Detektor, wo es fokussiert bei -6 mm ankommt. Je nach Eingangsposition verlaufen die Strahlkegel mehr oder weniger schräg. Alle zueinander gehörenden Strahl-Komponenten bilden jedoch zwischen Kollimator und Fokusspiegel ein Parallelogramm. Auf dem Detektor treffen sie dann spiegelsymmetrisch zum Eingang wieder zusammen. Wäre der Eingangsfleck beispielsweise 100 µm hoch, so wäre er indealerweise in der Fokusebene des Ausgangs gleich hoch. Wir wissen aber bereits, dass er durch Aberrationen in der Höhe verzerrt wieder gegeben wird. Je besser die optische Qualität Q_i des Spektrometers (siehe 2.11.1), desto schärfer und präziser die Wiedergabe.
Am CCD-Detektor sind die 24,6 mm Höhe in 9 horizontale Streifen unterschiedlicher Höhe eingeteilt. Die vier Signalstreifen sind eingezeichnet und haben vertikalen Spielraum, um der Aberration des Spektrometers Rechnung zu tragen. Dabei können die äußeren Streifen gerne etwas größer sein als die inneren. Getrennt werden die vier aktiven Felder durch die grau markierten passiven Felder, die nicht gemessen werden.
Das Auslesen des CCD erfolgt der Beleuchtung angepasst. Der Lage der Signalstreifen entsprechend werden die vertikalen Pixel in vier Gruppen zusammengefasst. Die nicht benötigten Zonen werden durchgeschoben und ausgelesen aber nicht digitalisiert. Die aktiven Zonen wandern in vier getrennte Speicher. Beim Auslesen werden in jeder Zone die übereinander liegenden Pixel zusammengefasst. Das Zusammenlegen von Pixeln in einen „Superpixel“, egal ob dieser vertikal oder horizontal oder in beiden Richtungen zusammenfasst, wird BINNING genannt. So entstehen 4 getrennte Spektren.
Die Belegung des CCD im Detail:



Grafik 97: Auslesemuster eines quadratischen CCD für Multistreifen (Multitrack)-Spektroskopie

Die beiden inneren Spektren belegen weniger als 40 Pixel (< 1mm) in der Höhe, den beiden äußeren wird etwas mehr Ausdehnung zugestanden: 50 Pixel (1,2 mm). Zwischen allen Spuren sind 30 ungenutzte Pixel (grau, Res), in der Mitte sogar 40. Die Bereiche außerhalb +/- 6 mm von der Mitte sind ebenfalls ungenutzt. Damit ergeben sich 9 Zonen (ROI, regions of interest). Das Register befindet sich am unteren Rand.

Voraussetzung für lineare Messungen ist, dass die Summe der Ladungsträger in jeder ausgewerteten und „gebinnten" Zone die Kapazität des Registers und des ADC nicht übersteigt. Die parallele Shiftzeit ist 8 µs, der ADC braucht 9,8 µs, die Register-Shiftzeit ist 0,2 µs. Damit sich beim Auslesen die einzelnen Zonen nicht überlagern, ist das System mit einem Shutter hinter dem Eingangsspalt versehen, der während des Auslesens geschlossen ist.

Als zeitlicher Ablauf ergibt sich nun nach F30:

Die untere graue Zone mit 232 Pixeln wird in 1,856 ms durchgeschoben, das Register in 0,2048 ms geleert. Die blaue Zone wird in 0,64 ms in das Register geschoben, der Inhalt in 10,24 ms konvertiert und gespeichert. Die zweite Reserve mit 60 Pixeln wird in 0,48 ms ins Register geschoben und ebenfalls in 0,2048 ms gelöscht. Die gelbe Spur mit 60 Pixeln wird in ebenfalls 0,48 ms ins Register gebracht und in 10,24 ms gespeichert. Um die Mitte sind 80 Reserve-Pixel zu schieben und zu löschen, das dauert 0,64 ms + 0,2048 ms. Dann wiederholen sich die Sequenzen symmetrisch bis zum oberen Ende des CCD. Die gesamte Verschiebe- und Auslesezeit des Beispiels ist 50,176 ms. Davon entfallen 40,96 ms auf die Wandlung der vier Spektren, 8,192 ms auf die vertikalen Verschiebungen und 1,024 ms auf das horizontale Leeren des Registers.

Das elektronische System wäre nun bereit für die nächste Belichtung, der Shutter ist es aber nicht. Mehr als vier Zyklen sind keinem elektomechanischem Verschluß zuzumuten, wenn man ihn nicht beschädigen will. Falls es nötig ist, die messtechnisch möglichen rund 16 Messungen/s vorzunehmen, muss zu anderen Mitteln zur Trennung von erwünschtem und unerwünschtem Licht gegriffen werden, siehe 4.8.6.

Angenommen, die Aufgabe die Wiederholrate der Belichtung zu erhöhen sei gelöst; das ist beispielsweise der Fall, wenn die Lichtsignale als synchronisierte Impulse ankommen. Was kann man dann tun, um das Auslesen des CCD zu beschleunigen?

Die erste Antwort heißt: den schnellen ADC benutzen. Wie die CCD-Parameter-Tabelle zeigt, bietet ein Einzelpixel des gewählten CCD mit 24 * 24 µm bei 10-µs-Wandelrate gerade 16 bit (65536 Einheiten). Gehen wir auf 1 µs Wandelzeit (incl. Register-Shift), sinkt die dynamische Linearität auf etwa 22.000 Einheiten. Das muss aber kein Problem sein, denn wir fassen ja vertikal zusammen und können mehr Photonen pro Sequenz nutzen. Die vertikale Verschiebezeit ist dann 1024 * 8 µs = 8,192 ms plus 5 Vorgänge zum Löschen des Registers: 5 * 1024 * 0,2 µs = 1,024 ms und dann die vier ADC-Wandlungen für die Spektren: 4 * 1024 * 1 µs = 4,096 ms, ergibt in Summe 13,312 pro Vorgang gegenüber

50,176 ms bei 10 µs Wandelrate.
Falls das noch nicht reicht, ist die Antwort:

4.8.8.2 Virtuelle CCD-Programmierung

Besonders hoch entwickelte wissenschaftliche CCD-Kameras erlauben es, das CCD in quasi unabhängige Regionen zu unterteilen, die virtuellen CCD. In unserem Beispiel würde das CCD in 9 virtuelle CCD eingeteilt, entsprechend den 9 vertikalen Regionen. Die 5 grau markierten Regionen, die nicht belichtet werden, werden nun als jeweils einen Superpixel definiert. Das vertikale und auch das horizontale Verschieben dieser (signalfreien) Superpixel dauert nun jeweils vielleicht 8 µs + 0,2 µs, ergibt 41 µs. Diese Zahl ist nur eine Annahme, es muss experimentell ermittelt werden, welche Zeiten zu welchen Verlusten führen, jedes CCD reagiert in diesem Modus anders. Die signaltragenden Streifen werden unverändert verschoben und ausgelesen. Bei der ADC-Rate von 1 µs ergäbe sich nun eine Zeit von 360 * 8 µs = 1,440 ms für die vertikalen Verschiebungen plus 4 * 1024 µs = 4,096 ms für das Auslesen der Messkanäle plus 41 µs für die ungenutzten Superpixel, ergibt insgesamt 5,577 ms pro Zyklus.
Sollte das noch nicht ausreichen, kann man nachsehen, ob noch horizontales Binning auf Kosten der spektralen Auflösung möglich ist und/oder ob man evtl. die Signalbereiche ebenfalls schneller verschieben kann. Es besteht bereits bei der jetzt vorgestellten Lösung die Gefahr, dass beim extrem schnellen Verschieben der Superpixel Ladungsträger zurückbleiben, die dann in der nächsten Mess-Spur auftauchen. Die Definition virtueller CCD bietet noch mehrere weitere Parameter-Zugriffe, wie unterschiedlich lange Integrationszeiten und x-y-Blockverschiebung anstatt des Verschiebens ganzer Zeilen. Hat ein CCD zwei Register, dann erlaubt die virtuelle Programmierung sogar, einen Teil der Pixel nach oben, den anderen nach unten zu verschieben und auszulesen. Wegen der vielen Variationsmöglichkeiten muss leider auf das Erstellen einer Kalkulationsformel verzichtet werden. Der virtuelle Modus ist auch deshalb interessant, weil er erlaubt Teile des CCD zu verschieben und auszulesen und andere Teile „stehen“ zu lassen. Natürlich können Regionen, die vom Register gesehen „verdeckt“ sind, erst ausgelesen werden, wenn die davor liegenden Regionen ausgelesen sind. Bei einem CCD mit mehr als einem Register eröffnet das die Anwendung komplexer Belichtungs- und Zeitmuster.

4.8.9 CCD- und Array-Systeme mit Bildverstärkung

Schwache Lichtsignale, die nur für relativ kurze Zeit messbar sind und nicht langfristig integriert werden können, können in der Amplitude verstärkt werden. Dazu wurden in der Vergangenheit mehrere technische Lösungen eingesetzt, von denen aktuell zwei routinemäßig und oft eingesetzt werden: die elektronische Multiplikation von Ladungsträgern auf dem CCD-Chip (On-chip Multiplication) und der Einsatz eines Mikrokanalplatten-Bildverstärkers (MCP) vor einem CCD oder Array.

4.8.9.1 CCD mit „On-chip Multiplikation“ oder „Electron Multiplication“ (EMCCD)

Ein sonst normales Frame-Transfer oder Full-Frame CCD mit Front- oder Rückseitenbeleuchtung wird mit modifiziertem Register versehen. Das Register kann nun in beide Richtungen verschieben. Die „normale“ Richtung verschiebt die Elektronen durch einen Vorverstärker zum ADC. In der „extra“ Richtung werden eine Vielzahl zusätzlicher Elemente zwischen Register und Vorverstärker/ADC eingebaut. Diese Elemente sind mit einer einstellbaren „Beschleunigungs-Spannung“ beaufschlagt, die einen kleinen, reproduzierbaren Elektronen-Multiplikation-Faktor zwischen 1,00 und etwa 1,03 zur Folge haben. Hat man beispielsweise 256 dieser EM-Verstärker in Reihe, kommt eine einstellbare und reproduzierbare Verstärkung von 1….1.600fach zustande. Der Vorteil liegt darin, dass diese Prozesse auf dem gekühlten Chip stattfinden und nicht mit dem Rauschen des Vorverstärkers behaftet sind. Deshalb verändert sich das Ausleserauschen nur gering, während das nutzbare Signal um große Faktoren linear zunimmt. Typische Werte: bei 1 µs ADC-Zeit und einer Pixelkapazität von 200.000 e^- ist das Ausleserauschen „normal“ um 10 e^-, bei einer EM-Verstärkung von Faktor 600 steigt das Rauschen auf etwa 40 e^-, also ein SNR-Gewinn von Faktor 150. Vorsichtig muss man mit Sättigungserscheinungen umgehen,

die relativ schnell eintreten können. Bei sehr geringen Eingangssignalen macht hohe Verstärkung auch wenig Sinn, weil diese naturgemäß relativ stark variieren und man diese Standardvariation mitverstärkt. In der Praxis wird ein Verstärkungsfaktor um ca. 700 das sinnvolle Maximum sein. Da die Daten in verschiedene Richtungen ausgelesen werden, werden die Bilder oder Spektren beim Umschalten von Normalbetrieb auf EM-Betrieb um die vertikale Achse invertiert. Ansonsten verhält sich ein EM-CCD wie gewohnt.

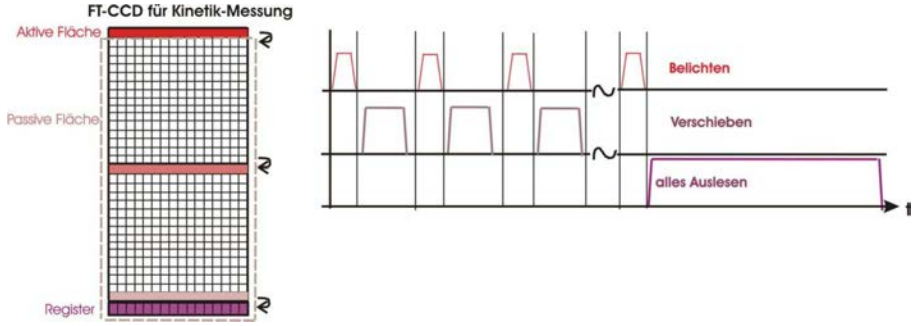
4.8.9.2 CCD mit vorgeschaltetem Mikrokanalplatten-Bildverstärker (MCP-CCD)
Der Einsatz eines MCP eröffnet völlig neue, zusätzliche Anwendungen und verändert die CCD-Detektion prinzipiell. Das MCP ist unter 4.4 bereits komplett beschrieben. Die Kopplung MCP/CCD geschieht in der überwiegenden Zahl der Fälle über Lichtleiterbürsten. Nicht selten findet man eine Größenübersetzung in die Kopplung integriert, eine oder beide der Lichtleiterbürsten ist dann ein „Taper“. Übersetzungen von 2:1 bis 1:2 sind gängig. Meist haben MCP, die mit CCD gekoppelt werden, einen Kanalquerschnitt von etwa 6 µm. Mit der Wandstärke ergibt sich ein mittlerer Abstand von 7..8 µm. Am Ausgang der Platte folgt der Phosphor, der aus den Elektronen wieder Photonen macht und diese seinerseits in Lichtleiter sendet, die einen anderen Querschnitt haben können und zusätzlich als Taper ausgelegt sein können. Beleuchten die ein CCD mit Pixeln der Größe 13,5 * 13,5 µm, so kommen rund 6 Fasern auf einen Pixel, was eine gute Mittelung ergibt. Je größer die Pixel, desto besser die Mittelung. Ein CCD mit 13,5 µm-Pixeln und 1024 * 1024 Kanälen hat eine Diagonale von 19,5 mm. Hier kann man ein 18-mm-MCP nehmen und eine Taper-Übersetzung von 1:1,1 nehmen oder und Kauf nehmen dass die Ecken des CCD nicht beleuchtet werden oder ein 25-mm-MCP mit einem Taper von 1:0,78 einsetzen. Die Entscheidung kann beispielsweise durch das größere Spektralintervall auf der 25-mm-MCP fallen. Generell ist es günstiger, eine Verkleinerung vorzunehmen, denn durch das Übersprechen am Phosphor ist die Auflösung nach dem MCP geringer als mit CCD alleine. Der Phosphor selbst sollte möglichst nahe beim Maximum der CCD-Kurve strahlen, seine Abklingzeit ist auf die Experimente abzugleichen. Das ganze System wird in seiner Effizienz wie ein Photomultiplier reagieren, denn die MCP-Kathoden sind ähnlich. Neben der Verstärkung optischer Signale ist die Möglichkeit des schnellen und hochfrequenten Schaltens, des Gating, das große Plus der MCP-Systeme. Je nach Art und Größe der MCP können bis unter 2 ns Belichtungszeit bei über 100 kHz Wiederholfrequenz erreicht werden. Die Zahl an Elektronen am Ausgang der Platte, die in Photonen konvertiert das CCD erreichen, wird durch das kugelförmige Abstrahlen des Phosphors auf einen Bruchteil reduziert. Da aber mehrere CCD-Kanäle einen Pixel beleuchten, reicht die Verstärkung meist trotzdem zur Sättigung der CCD-Pixel aus. Eine typische MCP-CCD-Anwendung sind lasergetriebene Experimente, aus deren zeitlichem Verlauf immer nur eine definierte Zeitscheibe per MCP-Gate „ausgeschnitten“ wird. Nun kann die Zahl der Lichtpulse pro Auslesen so eingestellt werden, dass sich ein gut auswertbarer Signalpegel am CCD einstellt, bevor ausgelesen wird. Über die Triggersteuerung wird während des Auslesens das Gate unterdrückt, um Überlagerungen zu vermeiden. Oft wird nach einer oder mehreren Akkumulationen auf einem Zeitpunkt die Verzögerungszeit der zeitlichen Gateposition relativ zum Lasertrigger variiert, womit am Ende die zeitliche Funktion des Experiments über der Wellenlänge als 3-D-Spektren vorliegen.
Die Systemlinearität eines MCP-CCD-Systems ist von vielen Parametern abhängig. Die Transferkette einer reinen CCD-Messung ist: Licht, Wandlung in Ladungsträger, Verschieben der Ladungsträger bis zum Vorverstärker, Wandlung von Ladung in Spannung mit Verstärkung, ADC-Konvertierung. Diese Kette bleibt bestehen, davor kommen nun jedoch noch: Licht, Wandlung in der Photokatode in Elektronen, Verstärkung der Elektronen im MCP-Kanal, Wandlung der Elektronen in Photonen im Phosphor, Raumverteilung der Photonen und Transfer per Lichtleiter - plus die CCD-Kettte. Es ist vorhersehbar, dass die Linearität und Reproduzierbarkeit im MCP-CCD etwas weniger gut sind als beim CCD alleine. Der Hintergrund eines CCD ist bei einer der Belichtungszeit angemessenen Kühlung praktisch vernachlässigbar. Die MCP jedoch erzeugt thermisches und Schrotrauschen an der Photokathode, wie ein PMT auch. Diese Elektronen unterscheiden sich am CCD in nichts von Experimentphotonen. Somit ist im MCP-CCD-System ein linear mit der Zeit

ansteigendes Hintergrundsignal zu erwarten. Dieses ist zwar in seinem Mittelwert reproduzierbar und kann abgezogen werden, die Standardabweichung bleibt aber als Rauschen auf jeden Fall übrig. Selbst bei geschlossenener Torschaltung, „gate-off“, werden in der MCP selbst durch die angelegte Spannung Hintergrund-Elektronen erzeugt und verstärkt. Sie sind zwar deutlich weniger als die von der Kathode und, da sie unterwegs im Kanal entstehen, auch von geringerer Amplitude, aber vorhanden sind sie auch. Diese Tatsachen verhindern, dass man eine MCP-CCD für echte Langzeitmessungen (etwa 1 Minute ist die Grenze) sinnvoll nutzen kann. In dieser Beziehung sind CCD und EM-CCD klar überlegen.
Deshalb ist es keine schlechte Idee, ein modulares System aufzubauen, bei dem die Kopplung MCP-CCD optisch über Objektive geschieht. Man nimmt dann zwar größere Intensitätsverluste und größere optische Aberrationen in Kauf als bei Lichtleiterkopplung, kann dann aber den Bildverstärker jederzeit aus dem System entfernen. Ein weiterer Vorteil eines solchen Baukastensystems ist, dass das CCD ohne Rücksicht auf den Phosphor optimal gekühlt werden kann.

4.8.10 Messungen mit µs-Zeitintervall

4.8.10.1 Kinetische Messungen

Der Begriff Kinetik bezeichnet Vorgänge, bei denen sich das Spektrum oder das Bild im Mikro- bis Millisekundenbereich verändert. Ein einfaches Kinetik-Beispiel ist das Abklingen des Phosphors.
Wenn man Spektroskopie mit einem Diodenarray betreibt, das Array 512 Kanäle hat und der ADC mit 0,5 µs arbeitet, so kann eine Wiederholrate (ohne weiteres Binning) von 256 µs erreicht werden. Für viele Kinetiken ist das ausreichend.
Mit CCD gibt es mehrere Möglichkeiten, die teilweise die Inkaufnahme von Dynamikverlust beinhalten. Wir betrachten nun einige Lösungen, bei denen das CCD 512 spektrale Kanäle hat.
Es gibt Frame-Transfer-CCD, die auf schnelle parallele Shifts optimiert sind und dabei dennoch große Pixelflächen und hohe Dynamik bieten. Eines, das in Frage kommt, ist von einem US-Hersteller, hat 512 horizontale und, wegen des Frame-Transfer, 1024 vertikale Kanäle. Die Pixelgröße ist 19 * 19 µm, die Kapazität pro Pixel ist >4 * 10^5 e^-, bei einer nominalen Shiftzeit von 1,6 µs. Wählt man den normalen Auslesemodus und binnt alle vertikalen 512 Kanale, so braucht man für deren Verschiebung in den passiven Teil 819,2 µs. Das Schieben ins Register dauert ebenfalls 819,2 µs. Das horizontale Verschieben samt Auslesen mit 0,5 µs/Kanal benötigt 256 µs, ein Auslesevorgang somit 1,8944 ms. Das ist auch die maximale Wiederholrate bei optimalen Parametern. Wenn man Dynamikverluste in kauf nimmt und alle 512 Kanäle im virtuellen CCD-Modus verschiebt, kommt man auf etwa 32 µs Verschiebezeit und damit eine Wiederholrate von etwa 320 µs. Dabei ist das FT-CCD immer noch ein Standardteil. Will man noch kürzere Zeitabstände erreichen, kann man das CCD modifizieren. Dann wird der größte Teil der normalerweise aktiven Fläche abgedeckt und dient als zusätzlicher Zwischenspeicher. Wir betrachten nun die Situation mit nur noch 16 aktiven Kanälen. Diese müssen die dem Register gegenüber liegenden sein. Grafik 98 zeigt das Prinzip



Grafik 98: modifiziertes CCD für Kinetik
Die beleuchtete Fläche ist stark reduziert, im Beispiel auf 16 vertikale Pixel, rot markiert.

Technisch gibt es mehrere Lösungen zur Abschattung (Passive Fläche, grau-braun). Die sauberste ist die, am CCD von Fabrik aus nur den gewünschten Bereich „offen“ zu lassen. Für Bildverarbeitung ist das modifizierte CCD nicht mehr brauchbar. Man kann auch Blenden und Lichtstopps im Strahlengang oder Spektrometer montieren. Diese Lösung ist flexibel aber durch Streu- und Beugungslicht riskant. 16 vertikale Pixel werden beim ausgewählten CCD ohne Verluste in 25,6 µs verschoben (grau-braun markiert), diese Zeit ist dann auch die schnellste Wiederholzeit der einzelnen Messung. Nach 64 Zyklen ist das CCD gefüllt und das Auslesen beginnt (violette Markierung), jeweils in vertikalen16er-Blöcken. Ob man die Daten separat speichert oder in eine 3-D-Datei ist wahlfrei. Zum Auslesen benötigt man F30 1024 * 1,6 µs = 1,638,4 ms plus 64 * ADC-Zeit. Wenn kein Druck zur schnellen Wiederholung des gesamten Experiments besteht, kann die ADC-Zeit gerne >1 µs sein, um SNR zu gewinnen. Zwei Probleme sind evident. Die Belichtungszeit kann von der Verschiebezeit nicht getrennt werden, es kommt zum vertikalen Verschmieren. Das muss bei Spektren kein Problem sein. Zugleich ist aber auch die Signalintensität nicht über die Belichtungszeit steuerbar. Das oben erwähnte Experiment des Abklingens eines Strahlers (Phosphor) nach einmaligem Anregen ist realistisch machbar. Mit einem gepulsten und synchronisierten Laser als Anregungsquelle kann das Experiment auch bei Proben, die nicht selbst strahlen (z. B. dynamische Absorption) gelingen. Die Lösungsmöglichkeiten sind aber auf jeden Fall begrenzt. Deshalb sind Kinetiksysteme in der Realität fast immer mit einem MCP-Bildverstärker mit Gatefunktion ausgerüstet. Dann sind Belichtungszeit und Verschiebezeit voneinander getrennt und man kann über die MCP-Verstärkung die Intensität anpassen. Ein anderes Problem drängt sich aber auf: die Abklingzeit des MCP-Phosphor. Ein Standardphosphor (P43) benötigt etwa 3…5 ms zum Erreichen der 1%-Marke. Wählt man jedoch einen P46 und kühlt nur sehr wenig (etwa auf +10°C), so klingt dieser in 3 µs ab, was wiederum gut zur Verschiebezeit passt. Man muss zwar eine deutlich geringere Effizienz und die Farbverschiebung ins Blaue in Kauf nehmen, braucht insgesamt etwa 100fach höhere Verstärkung der MCP als mit P43, kann dieses aber wettmachen, z.B. indem man etwas größere Kanalquerschnitte als die üblichen 6 µm verwendet und die MCP-Kanäle damit höhere Kapazität erlangen. Ist das soweit realisiert, kann man mit den Parametern Dynamik und Verschiebezeit jonglieren. Braucht man z.B. die verfügbare CCD-Dynamik von >65.000 nicht und kommt mit 50.000 aus, kann man wieder zur virtuellen CCD-Programmierung greifen, die Verschiebezeit auf zu 3µs pro 16er-Block reduzieren und hat in unserem realen Beispiel alle 64 Einzelmessungen innerhalb von rund 200 µs auf dem CCD zum Auslesen bereit. Natürlich darf dann, wegen des Nachleuchtens des Phosphors, die Gatezeit der MCP nur noch im ns-Bereich liegen. Gute CCD-Kamera-Systeme können das Gate synchron und zugleich zeitversetzt vom Verschiebevorgang steuern. Sie können auch den zeitlichen Ablauf so gestalten, dass während der Kinetikaufnahme die Verweilzeit pro Spur nicht gleich sein muss. So kann z.B. die Messung einer an- oder abklingenden zeitlichen e-Funktion optimieren. Außerdem können Gate und Verschieben getrennt von außen gesteuert werden.

4.8.10.2 Doppelpuls-Messungen

Die zeitliche Limitierung schnell hintereinander folgender Messungen ist bei Frame-Transfer und Full-Frame-CCD durch die parallele Verschiebezeit gegeben. Hier hat das Interline-CCD eine Stärke. Der Nachteil, dass neben jeder aktiven, vertikalen Pixel-Spalte eine passive liegt, damit die aktive Fläche halbiert und durch Mikrolinsen asymmetrisch wird, birgt einen immensen Vorteil: der parallele Transfer aller Inhalte dauert typischerweise nur 0,3 µs, siehe 4.8.4 und Grafik 94. So kann man zwei Belichtungen mit diesem Zeitabstand vornehmen. Danach muss zuerst der Inhalt der passiven Pixel ausgelesen werden, dann folgt der zweite Transfer und das zweite Auslesen. Einige dynamische Vorgängen in Imaging und Spektroskopie erbringen nutzbare Daten in zwei Messungen. Beispiele sind Sättigungserscheinungen in Fluoreszenz und Absorption oder Sättigungen und Turbulenzen in Flammen und Plasmen. In beiden Fällen ist ein starker gepulster Laser in das Experiment eingebunden, der entweder in der ersten oder zweiten oder zwischen beiden Messungen die Probe pumpt, möglichst ohne dass sein Licht den Detektor erreicht.

4.8.11 Erweiterung der spektralen Effizienz im tiefen UV

Da Silizium von ca. 1100 nm bis in den extremen Röntgenbereich von etwa 0,1 nm (rund 1 eV bis 10 keV) effizient ist, können Rückseiten-beleuchtete CCD auch unterhalb 200 nm verwendet werden. Allerdings muss dann das ganze System evakuiert werden und der Detektor muss, auch außer Betrieb, unter Vakuum gehalten werden, um Kontamination zu vermeiden. Außerdem schädigen die energiereichen UV-Strahlen die Struktur der Detektoren und zwar mit zunehmender Energie ebenfalls mehr. Die Effizienz so genutzter Systeme nimmt daher über die Zeit ab. Man kann den Bereich ins tiefe UV, wie unter 4.2.5 für PMT beschrieben, jedoch auch erweitern, indem man einen Scintillator aufbringt und entweder ein Fenster aus MgF_2 oder CaF_2 vorschaltet oder dieses komplett weglässt. Dann können sogar frontbeleuchtete Detektoren wie Arrays erweitert werden. Die Scintillatoren liegen entweder in Gelform vor und können auf das CCD-aufgestrichen (und wieder abgewaschen) werden (z.B. Barium-Fluorid). Oder sie liegen als Folie vor, die leicht aufgebracht und entfernt werden kann (z.B. Natrium-Silicat). Die Effizienz der Materialen reicht typisch von 30…300 nm (4...40 eV) mit Werten zwischen 10 und 90% QE. Sie emittieren zwischen 300 und 450 nm. Die Begrenzung wird damit durch das Fenster definiert. Im Bereich der Scintillator-Emission wird die Effizienz des Systems durch die dort auftretende Absorption um ca. 10 - 15 % (relativ) reduziert. Weitere Nachteile haben die Scintillatoren nicht.

4.9 Weitere Flächen-Detektoren

4.9.1 CID und C-MOS-Array

CID – eine Variante des CCD mit aktiver Weitergabe der Ladungsträger (Charge Injected Device), die Leistungsdaten sind ähnlich. CID wird hier nicht weiter verfolgt.

C-MOS – eine Fläche mit Elementen in Complementary Metal Oxide Semiconductor-Technology, auch APS (Active Pixel Sensor) genannt. Hier hat jedes Element seinen eigenen Auslesekanal und kann direkt adressiert werden. Das erlaubt das Auslesen einzelner Dioden, während die anderen weiter integrieren. Grouping/binning ist nur nach dem Auslesen möglich, die Flächeneffizienz beträgt nicht annähernd 1. Wegen der hohen Zahl an Schaltelementen pro Pixel ist das Rauschen hoch und die Dynamik gering. C-MOS sind deshalb für Spektroskopie nur sehr begrenzt sinnvoll und werden hier nicht weiter verfolgt.

4.9.2 NIR und IR-Fächen-Detektoren

Entsprechend der CCD Tabelle (4.8.2) folgt hier eine Vergleichstabelle für NIR-Flächen-Detektoren:

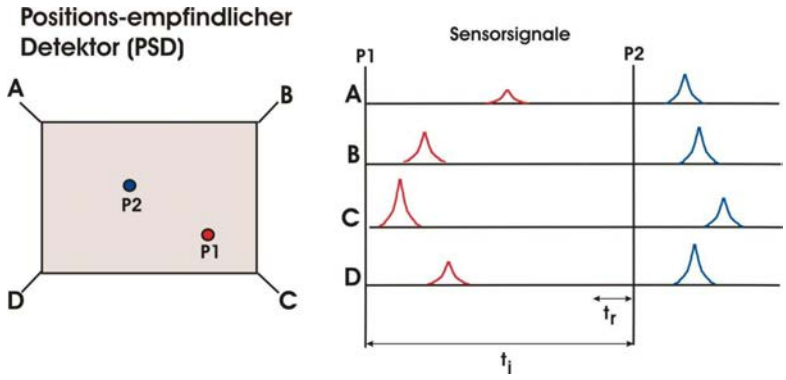
Pixel-größe	Kapazität	Dunkel-Ladung	ADC-Wandelzeit	Auslese-Rauschen	Lineare Dynamik	λ min	λ max
µm	e^-	e^- / s @-120°C	µs	e^-		µm	µm
CCD:							
20 * 20 FD	20 * 10^4	2 * 10^{-5}	10	4	50.000	0,45	1,1
			1	12	16.000		
20 * 20 BD	20 * 10^4	0,003	10	4	50.000	0,2	1,13
			1	12	16.000		
UV-Vis-A							
25 * 2500	8 * 10^7	0,001	10	800	100.000	0,2	1,1
			1	2.000	40.000		
NIR-A							
25 * 500	1 * 10^8	5 * 10^3	1	1.000	10.000	0,8	1,7
			0,2	5.000	2.000		
NIR-A							
25 * 250	1 * 10^8	3 * 10^6	1	2.000	1.500	0,8	2,15
			0,2	8.000	375		

Die NIR-Tabelle

zeigt nur noch die Dunkel-Ladungsrate bei Stickstoffkühlung, die am Element zu etwa -120 °C führt. Der Parameter ist jetzt in Elektronen / Sekunde (statt e^- / Stunde) definiert. Auf der rechten Seite ist jetzt der Arbeitsbereich gezeigt. Die beiden ersten Detektoren sind, als Referenz, CCD mit Deep-Depletion-Technologie, zuerst mit Front-, dann mit Rückseitenbeleuchtung. Dann folgt das normale Silizium-Array und danach zwei In-Ga-As-Arrays mit unterschiedlichem Wellenlängenbereich und Pixelgröße. Wie nach dem Studium der Abteilungen 4.6.1 bis 4.6.8 nicht anders zu erwarten, geht die Dunkelsignalrate mit Erweiterung des IR-Bereiches sprunghaft in die Höhe und drückt den linearen Dynamikbereich schnell in spektroskopisch problematische Bereiche. Die Effizienzkurven dazu sind bereits in Grafiken 95B&C gezeigt. Da die Bandkante des Si bei ca. 1130 nm liegt und oberhalb keine Absorption erfolgt, wird die Detektion geringerer Photonenenergien mittels Hybridtechnologie realisiert. Der Detektor besteht aus einem Si-Array oder Si-CCD mit überlagerter Detektorschicht. Sie ist elektrisch mit den Si-Elementen verbunden und besteht aus In-Ga-As oder jedem anderen 3-5-Material, das die Konvertierung von Photonen in Ladungsträger übernimmt und diese sofort an das Silizium weitergibt. Dort werden sie zwischengespeichert und ausgelesen. Wegen des höheren Rauschfaktors des Verbundelements wird nicht nur die thermische Dunkel-Ladungsrate höher, sondern auch das Ausleserauschen, selbst bei relativ kleinen Pixelgrößen. Die Hybridsysteme können als lineare Zeilen (Array) oder als 2-D-System mit CCD-Technologie geliefert werden. Die Rausch- und Dunkelwerte sind ähnlich. Wie die beiden NIR-Beispiele zeigen, wird mit sehr schnellen ADC gearbeitet, um bei hohen Intensitäten schnell hintereinander auszulesen und den Hintergrund gering zu halten. Wegen des hohen Gesamtrauschens bleibt dennoch nur

wenig Dynamik übrig, wie die beiden Beispiele in der Tabelle zeigen. Der Hintergrund und das Rauschen steigen exponentiell mit der oberen Wellenlänge. Nimmt man beispielsweise an, dass das Experiment einen Hintergrundanteil von 10% der Elementkapazität verträgt, so kann man mit dem NIR-Array bis 1,7 µm theoretisch noch bis zu 1000 s integrieren, mit dem Array das bis 2,15 µm reicht, jedoch nur noch 3,33 s. Leider sind dies die Hintergrundsignale von den Detektoren selbst, die Wärmesignale aus dem Spektrometer kommen noch dazu und verkürzen die tolerablen Zeiten massiv. Mit dem NIR-A-1700 z.B. ist in der Realität bei 10 - 20 s Integration die 10-%-Schwelle erreicht, bei dem NIR-A-2150 bereits nach < 1 s. Deshalb wurde in der Tabelle auf die Daten noch längerwelliger Detektoren verzichtet. In der Praxis hat das dazu geführt, dass Flächendetektoren, mit Ausnahme weniger ziviler Anwendungen, gegen modulierte Systeme, wie registrierende Spektrometer und Interferometer mit FFT-Auswertung, keine Chance haben.

4.9.3 Die Positions-empfindliche Detektorplatte (PSD)



Grafik 99: Funktionsweise eines PSD-Detektors

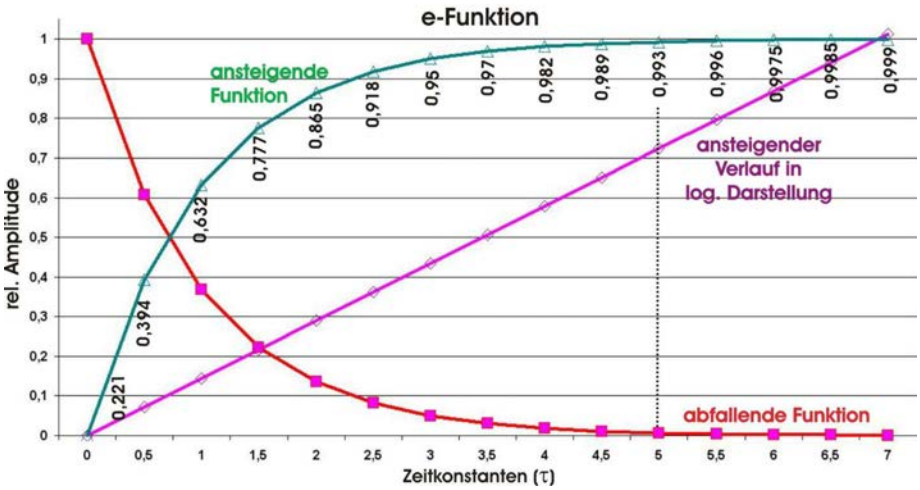
Der PSD (Position Sensitive Detector) ist eine leitfähige Platte, die mit einer statischen, positiven Ladung versehen ist und an allen vier Ecken Impulssensoren hat. Wenn ein Impuls (Wolke) von Elektronen auf die Platte trifft, bricht an der Auftreffstelle die Ladung schlagartig zusammen und eine ringförmige Welle breitet sich über die gesamte Platte aus. Die Welle gelangt zu unterschiedlichen Zeiten (außer, wenn der Impuls genau die Mitte trifft) zu den Ecken und wird separat detektiert. In Grafik 99 sind zwei aufeinander folgende Pulse P1 (rot) und P2 (blau) gezeigt. Die rechte Seite zeigt die Ankunft der Pulswelle an den separaten Sensoren. In einem Komparator werden die 4 Signale korreliert, wobei eine doppelte Korrelation möglich ist: über die Laufzeit und über die Amplitude. Nachdem der Komparator die Position festgestellt hat, wird in einen Matrixspeicher der Impuls gespeichert. So erhält man sowohl eine Häufigkeits- als auch eine Ortsverteilung. Während der Komparator rechnet und während sich die Ladung auf der Platte wieder stabilisiert (Totzeit genannt, in der Grafik t_r) darf kein weiterer Impuls ankommen, sonst ist er verloren und die Totzeit verlängert sich. Sie liegt sie im Bereich 10…100 ns, je nach Größe der Platte, die verfügbaren Größen reichen von wenigen mm bis ca. 100 * 100 mm. Bei besonders komfortablen Matrixspeichern ist nicht nur die Zahl der Ereignisse und deren Ort speicherbar, sondern auch noch die Verteilung der Intervallzeiten t_i zwischen den Ereignissen. Der PSD arbeitet praktisch ohne Hintergrundsignal, kann aber durch kosmische Strahlung gestört werden. Er reagiert nur auf beschleunigte Elektronen und ist deshalb hauptsächlich in der Hochenergiemesstechnik anzutreffen. In Verbindung mit einer Micro-Kanal-Platte bildet er jedoch auch einen qualifizierten optischen Zähldetektor. Der Nachteil des PSD ist, dass er erstens keine Signale integrieren kann sondern nur einzelne Pulse und dass keine zwei oder mehr Ereignisse zugleich auftreten dürfen. Die maximale Zählrate für eine 25-mm-Platte mit 30 ns Totzeit liegt bei $5 * 10^6$/s.

4.10. Definitionen

4.10.1 Exponentielle Funktionen und Dämpfung

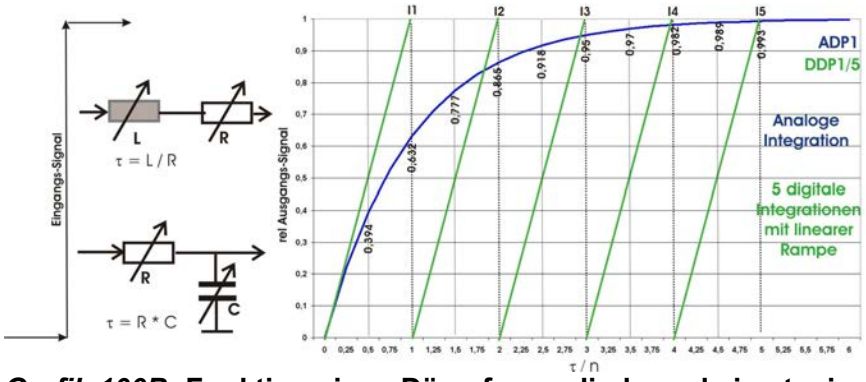
Die Antwort eine Systems auf eine sprunghafte Änderung des Eingangssignals folgt meist einer exponentiellen Funktion mit der Basis e (Zahlenwert 2,71828…). In der Spektroskopie

trifft dies auf das Ansprechen von Detektoren und Elektroniken zu. Der Zeitverlauf der Ausgangsänderung folgt der „e-Funktion“



Grafik 100A: **Der generelle Verlauf e-funktioneller Vorgänge,**

der die Ausgangs-Reaktion eines Systems auf eine sprunghafte Veränderung des Eingangssignals beschreibt. Die Anpassung erfolgt in Schritten zu je 63,21% pro τ vom verbleibenden Endwert. Eine Funktion gilt nach 5 τ bei 99,326% als beendet oder „eingeschwungen“.
Das einfachste Glied zur Dämpfung von nicht modulierten Signalen ist die Kombination eines Widerstands R mit einem Kondensator C oder mit einer Spule L. Die Berechnung der Zeitkonstanten ist einfach:
$\tau = R*C$, mit R in Ω und C in F (Farad), dabei wird berechnet [F = C / V mit den Dimensionen As / V], damit wird $\tau = \Omega * (1/\Omega) * s$, es bleibt die Sekunde.
$\tau = L/R$, mit L in H (Henry), dabei wird berechnet [H = Vs / A], damit wird $\tau = \Omega * s$.
Hat man eine RC-Schaltung mit $R = 10^6\ \Omega$ und $C = 10^{-6}$ F, ergibt sich $\tau = 1$ s;
hat man eine LR-Kombination mit $L = 10^{-6}$ H und $R = 10^6\ \Omega$, ergibt sich ebenfalls $\tau = \{1\ s/(10^{-6} * 10^6)\} = 1$ s.
Wird ein einfaches Dämpfungssystem mit sinusförmigen Wechselsignalen beschickt, so werden alle Frequenzen mehr oder weniger gedämpft. Die Frequenz, die der Kreisfrequenz des Dämpfungsgliedes entspricht, wird als Grenzfrequenz f_c bezeichnet. $f_c = 1 / (2\ \pi\ \tau)$, damit hat ein Dämpfungsglied mit $\tau = 1$s eine Grenzfrequenz von $f_c = 0{,}16$ Hz. Die Dämpfung eines RC- oder LR-Gliedes ist 6 dB/Oktave, was einem Wert von rund 86 % bei der Grenzfrequenz f_c und 63% bei der doppelten Frequenz entspricht. Um das Signal noch besser zu glätten und dennoch gewünschte Signal-Änderungszeiten (Frequenzanteile) zuzulassen, werden oft zwei gleich eingestelltes RC-Filter in Reihe geschaltet, womit sich die Dämpfung („roll-off“) auf 12 dB/Oktave (ebenfalls 86% bei f_c aber 35% bei Oktave 2) erhöht, ohne die Verzögerungen wesentlich zu erhöhen.
4.10.2. geht weiter darauf ein.

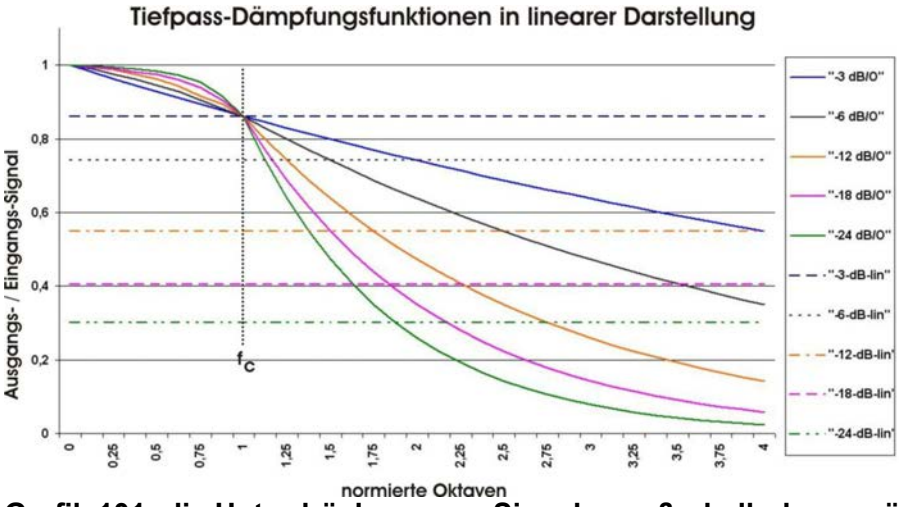


Grafik 100B: **Funktion eines Dämpfungsglieds und eine typische digitale Signalintegration.**

Die linke Seite zeigt die einfachst-möglichen Dämpfungsglieder und eine Sprungfunktion des Eingangssignals. Die blaue Kurve rechts zeigt die Ausgangsfunktion (Dämpfungskurve) über 5 τ. Analoge Systeme mit einstufigen Dämpfungsgliedern bestehen entweder aus der Reihenschaltung von einer Spule L und einem Widerstand R oder der Kombination eines Widerstands R und einer Ladekapazität C gegen Masse. Die Gleichung für τ ist jeweils eingetragen. Einstufige analoge Systeme folgen dieser Funktion immer, es erfordert mehrerer Dämpfungsglieder, wenn die Funktion modifiziert werden soll. Bei digitalen Systemen hat man vielfache Möglichkeiten, das Ansprechverhalten zu variieren. Eine einfache Version ist grün dargestellt. Angenommen, die Eingangsdämpfung eines Integrators hat ein im Vergleich zur Integrationszeit sehr kurzes τ, dann wird das Signal nach dem Start der Integration mehr oder weniger linear aufgebaut. Nach der Integrationszeit hat es bereits den wahren Wert erreicht (der allerdings Schwankungen/Rauschen nur wenig unterdrückt). Der Wert wird digitalisiert und gespeichert, dann wird der Integrator gelöscht und neu startet. Am Ende einer Serie wird der Mittelwert der Integrationen ausgegeben. Bei solchen Systemen wird typischerweise vom Anwender die Integrationszeit und die Zahl der Integrationen für einen Mittelwert vorgegeben, die nötige Eingangszeitkonstante stellt das Gerät selbst ein. Die Datenpunkte können sich überlagern (gleitende Mittelwertbildung, sliding average). Die komfortabelsten Geräte nutzen digitale Signalprozessoren (DSP), die in der Lage sind die Parameter „im Flug“ zu variieren, z.B. eine Integration mit kurzem τ für schnelle Reaktion zu beginnen und im Signalanstieg die Dämpfung zu erhöhen, um die Schwankungen zu reduzieren. Deshalb kann man digitale System nur dann mit analogen vergleichen, wenn beide die gleiche Messtechnik verwenden und nur die Daten digital darstellt.

4.10.2 Tiefpass-Filter-Funktionen

Ein wichtiger Parameter in elektronsicher Messtechnik und optischer Spektroskopie ist die Filterwirkung und hier besonders die des Tiefpasses.



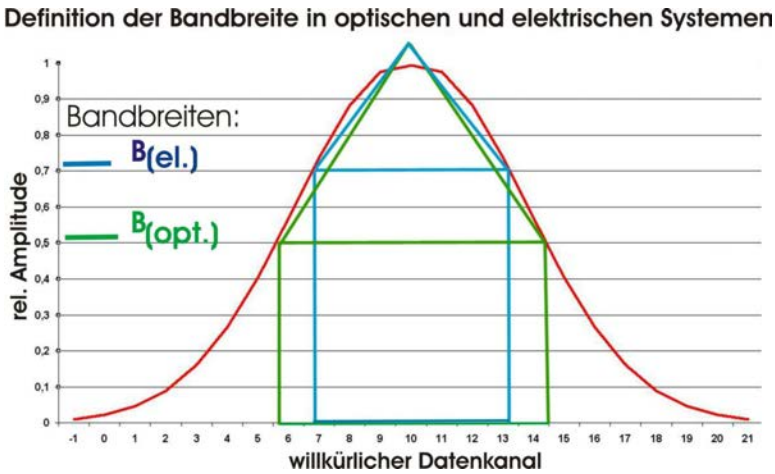
Grafik 101: die Unterdrückung von Signalen außerhalb der gewünschten Bandbreite

wird in -dB pro Oktave angegeben. Genau genommen findet nur bei 0 Hz keine Unterdrückung statt. Bei der Grenzfrequenz f_c ist das Signal bereits auf rund 86% abgefallen, unabhängig von der Steilheit (Roll-Off) der Filterfunktion. Der Ausdruck –dB/Oktave beschreibt ein Dämpfungsverhalten, bei dem mit jeder Frequenzverdoppelung (Oktave) das Verhältnis Ausgangssignal/Eingangssignal um den definierten logarithmischen Wert abnimmt. Die Kurven sind linear dargestellt. Interessant ist, das zwischen 0 Hz und f_c die Amplitude für die steileren –dB-Kuven GRÖSSER ist. Die diversen Dämpfungskonstanten sind als Geraden eingetragen.
Spiegelt man die Kurven an der vertikalen 0-Hz-Linie, erhält man die Funktionen eines Hochpassfilters, kombiniert man beide Kurven, erhält man das Bandfilter.
Der Tiefpass wird durch eine einfaches RC-Filter realisiert, wie in der Lock-In-Grafik 90A gezeigt ist. Ein einfaches Filter erzeugt -6 dB/Oktave (schwarze Kurve). Steilere Funktionen werden durch Reihenschaltung mehrerer passiver RC-Glieder erreicht . Seit der Verfügbarkeit von DSP (digital signal processor) kombinieren diese in modernen Lock-In die Filter und Verstärkerfunktion, vielfältige Funktionen sind dann wählbar. Mit zunehmender Steilheit der –dB-Funktionen wird bei der Anwendung von Bandfiltern das Dach der Kurve breiter und flacher

4.10.2.2 Anmerkung zur dB-Interpretation.

Die Dämpfungskurven von Signalen und Leistungen unterscheiden sich in ihrer Steilheit: Bei Signalen, z.B. von Detektoren und Verstärkern wird die Interpretation der „Spannungspegel-Rechnung“ verwendet. Die Gleichung ist **F31A**:
$-dB = 20 \log_{10} (U/U_0)$. Eine Dämpfung von -3 dB ergibt Faktor 0,86071. („Spannungs-dB")
Wenn wir in Kapitel 5 Lichtleistungen betrachten, werden wir die „Leistungspegel-Rechnung“ verwenden, diese folgt der Gleichung **F31B**
$dB = 10 \log_{10} (P/P_0)$, eine Dämpfung von 3 dB ergibt dann Faktor 0,74082. („Leistungs-dB")
Der Grund für die Diskriminierung liegt darin, dass in die „Spannungspegel“ nur ein Parameter (meist Volt) eingeht, während es sich bei der „Leistung“ um ein Produkt handelt (Photonen, Watt), wodurch die Dämpfung eine quadratische Funktion erfährt. Dabei ist U bzw. P jeweils der Wert am Ausgang des Systems und U_0 bzw. P_0 der Eingangswert.

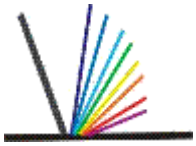
4.10.3 Bandbreitendefinition in elektrischen und in optisch-spektroskopischen Systemen.



Grafik 102: Vergleich der Bandbreite nach der Definition in der Elektrotechnik und der optischen Spektroskopie bei Signal- und Energieverläufen mit Gaußscher Normalverteilung
Wie in den Kapiteln 1…3 beschrieben, wird die Bandbreite eines Spektrometers auf der halben Höhe der Ausgangsverteilung gemessen (FWHM oder full width at half maximum). In der Grafik ist das mit den grünen Linien markiert. Das Flächen-Integral (repräsentativ für die

Leistung) in diesen Grenzen beträgt etwa 70% der gesamten Fläche. Bei schnellen Rechnungen kann der obere Teil einer Gaußverteilung, wie gezeigt, zu einem Dreieck vereinfacht werden. In der Elektrotechnik wird die Bandbreite bei Maximum / $\sqrt{2}$ oder in Faktor 0,7071 des Maximums gemessen, in der Grafik blau gezeichnet. Das Integral darunter ist etwa 50% der Fläche.

Das Grundlagen-Kapitel 4 „Detektoren“ ist hier beendet,
Dateiname: GL4_Detektoren_D_V1204, 48 Seiten



Wilfried Neumann, Freiberuflich beratender Ingenieur für optische
Spektroskopie und Radiometrie
Alte Salzstrasse 106,
D-88171 Weiler-Simmerberg
Tel 08387-390780, Fax 08387-390465
mail: h.w.neumann@t-online.de
Internetseite: http://www.spectra-magic.de/
Alle Texte, Grafiken, Fotos und Gestaltung der Homepage/PDF von Wilfried Neumann.
(c) 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 Wilfried Neumann, Weiler-Simmerberg.
Sämtliche Inhalte, Grafiken, Bilder etc dieser Veröffentlichung sind urheberrechtlich geschützt. Nutzer, die sich Kopien der Homepage oder PDF-Kopien aus dem Internet laden bzw. diese zugesandt bekommen, erklären automatisch, diese Kopien nur für sich selbst zu nutzen, nicht weiter zu geben und nicht in eigenen Arbeiten zu verwenden (Zitate mit Quellenangabe sind jedoch ausdrücklich erlaubt).

Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern Grundlagen - Bausteine - Systeme - Anwendungen

Grundlagen 5: Beleuchtung von und mit Spektrometern: Lichtquellen - Lichtleiter - Transfersysteme - Radiometrie.

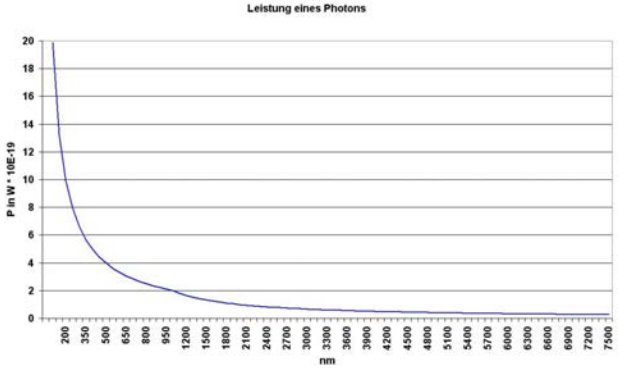
5.0.0 Einleitung und Darstellung von Symbolen

Das Kapitel BELEUCHTUNG basiert auf den Informationen und Formeln der Kapitel 1: Gitter-Grundlagen, Kapitel 2: Spektrometer-Konzepte, Kapitel 3: Konfigurationen, sowie Kapitel 4: Detektoren und setzt deren Inhalt als bekannt voraus. Das Beleuchtungs-Kapitel beschäftigt sich mit den in der modularen und flexibel einsetzbaren Technik in Frage kommenden Lichtquellen, der Sammlung des Lichts, sein Transfer und die Abbildung. Obwohl die Spektro-Radiometrie prinzipiell in Kapitel 6: Anwendungen gehören würde wurde sie hierher vorgezogen, weil die Anwendungen eng mit den Beleuchtungsmethoden verknüpft sind.

Mit Blick auf die optische Spektroskopie unterscheidet man die Lichtquellen nach dem Intensitätsverlauf über die Wellenlänge und der Abstrahl-Charakteristik. Jede Lichtquelle braucht, um ein Spektrometer „richtig“ zu beleuchten, eine Transferoptik.
Deshalb werden wir die infrage kommenden Lichtquellen, die allesamt generell sehr gut definiert und spezifiziert sind, unter unseren speziellen Gesichtspunkten betrachten.

5.0.1 Arbeit und Leistung von Lichtsignalen

Die Leistung (W) oder Arbeit (J) der Lichtsignale wird über die Energie der gemessenen Photonen definiert und die steigt linear mit der eV-Skala. Die Arbeit (Joule oder Ws) eines Photons ist im Detektor-Kapitel unter 4.1.1 mit Grafik 81 bereits behandelt. Hier eine ähnliche Grafik.



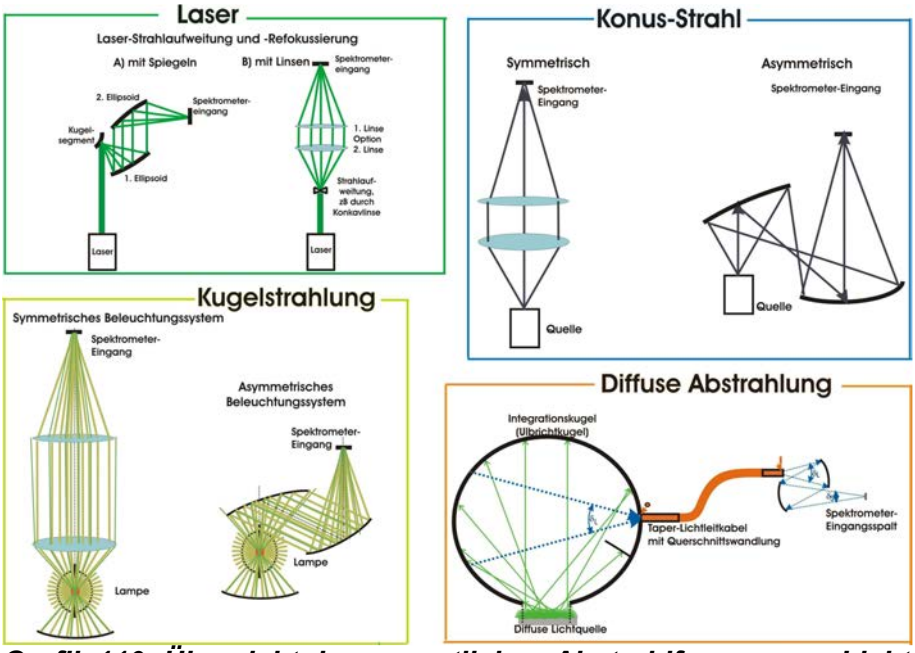
Grafik 109: die Darstellung der Leistung eines Photons über der Wellenlänge

Die Leistung (P in Watt) und die Arbeit (W in Joule oder Ws) eines Photons liegt in der

Größenordnung 10^{-19} W bzw J. Über die Umrechnungen auf der Seite SAMMLUNG kann man die in der Spektroskopie üblichen Skalaren errechnen. Die Grafik zeigt den Verlauf der Leistung beginnend bei 100 nm mit dem Wert 19,86 * 10^{-19} W und endend bei 7500 nm mit 0,265 * 10^{-19} W. Der Knick der Kurve bei 1000 nm kommt aus dem Wechsel der Schrittweite von 50 auf 100 nm. Vergleicht man die Zahl der Photonen, die nötig ist um 1 Watt bei 200 nm zu erzeugen mit 1000 nm, muss die Lichtquelle bei 1000 nm die 5fache Photonenzahl produzieren.

5.0.2 Abstrahl-Charakteristik von Lichtquellen und deren prinzipielle Erfassung

Lichtquellen können auf unterschiedliche Arten strahlen, die angepasste Strahlführung erfordern.



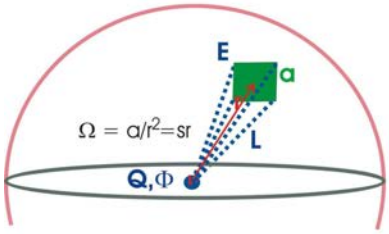
Grafik 110: Übersicht der wesentlichen Abstrahlformen von Lichtquellen und der zugehörige symmetrische/asymmetrische Transfer zum Spektrometer. Das sind: 5.1.1 Laserstrahlung, grün gerahmte Grafik; 5.1.2 Konusförmige Strahlung, blau gerahmte Grafik; 5.1.3 Kugelförmige Strahlung mit praktisch punktförmiger Quelle – Lampen, im gelb-grünen Rahmen und 5.1.4 ungerichtete, diffuse Strahlung – Streuer oder Integrationskugeln, gelb gerahmt.

5.0.3 Definition der Strahlung, Parameter und Nomenklatur

Die diversen Abstrahlcharakteristika verlangen unterschiedliche Kalkulationen und Nomenklatur. Die typische Laserstrahlung hat wenig Divergenz, muss aber keine homogene Verteilung haben. Oft findet man über den horizontalen und den vertikalen Schnitt der Strahlfläche ausgeprägte Profile. Dabei kommt es vor, dass die Struktur und Verteilung in direkter Nähe des Lasers oder der Laserdiode, im „Nahfeld“, noch Interferenzen oder Foki zeigt, die es in größeren Entfernungen (Fernfeld) nicht mehr gibt. Die Variationen spektral und örtlich zu untersuchen, erfordert Strahlaufweitung und optimierte Spektrometer-Beleuchtung. Generell wird Laserlicht mit dem Integral der Strahlung (auf einer Wellenlänge) definiert. Oft sind Laser direkt mit einem Lichtleiter als Ausgang versehen, dann verhalten sie sich auch wie Lichtleiter.
Konus-Strahler, wie LED, Hohlkathoden-Lampen (HKL) oder Deuterium-Lampen, können eine örtlich und spektral sehr gleichförmige Ausstrahlung haben. Sie können aber auch ein Profil bilden, das oft eine gleichförmige Intensitätsabnahme von der Mitte der Fläche zu den Rändern hin hat, häufig einer Kosinusfunktion folgend. Bei LED gibt es auch Nah- und Fernfeldeffekte. Dann kommen Abstrahlwinkel und die spektrale Verteilung über die Fläche ins Spiel, die Messungen sind dann wie bei Lasern anzupassen. Auf jeden Fall werden diese Quellen eine mit der Entfernung kontinuierlich abnehmende Lichtdichte/Flächeneinheit zeigen.

Bei Konus-Strahlern und bei (weitgehend ideal) kugelförmig abstrahlenden Quellen (Glüh- und Entladungslampen) verringert sich die Strahlstärke quadratisch zur Entfernung. Die (homogen) beleuchtete Fläche und ihre Entfernung zur (Punkt-)Quelle muss einkalkuliert werden.
Eine diffuse Quelle kommt kalkulatorisch der kugelförmig strahlenden Quelle am nächsten, weshalb deren Parameter verwendet werden. Der Unterschied ist, dass das Ursprungsvolumen oder die –fläche im Verhältnis groß sind.
Wir verzichten auf photometrische und farbmetrische Kalkulationen und Parameter, weil diese Arbeit auf Spektroskopie fixiert ist, die Spektral-Radiometrie wird unter 5.5 in diesem Kapitel behandelt. In der Photometrie und der Farbmetrik werden nur die sichtbaren Bereiche vermessen und deren Wellenlängen mit Wichtungs-Koeffizienten versehen, um z.B. an die Augenempfindlichkeit anzupassen. Das ist eine andere Baustelle.

Radiometrische Nomenklatur und Parameter



Die spektrale **Strahlungs-Energie** ("radiant energy") ist die optische Arbeit eines Strahlers, das Symbol ist $Q_{(\delta\lambda)}$ oder $\mathbf{Q_{e(\delta\lambda)}}$, die Einheit ist **Ws/nm**.
Die optische Leistung ist die spektrale **Strahlstärke** (Strahlungs-Leistung, -Fluss, radiant power oder flux), das Symbol ist $\Phi_{e(\delta\lambda)}$, die Einheit ist **W/nm**.
Die **Lichtemission** einer Quelle ist die Strahlungs-Emission, geht sie von einer Fläche aus, wird sie mit dem Symbol $\mathbf{M_{e(\delta\lambda)}}$ bezeichnet. $\mathbf{M = \Phi_{e(\delta\lambda)} / (m^2 / nm)}$ in der Einheit **W / (m² / nm).**
Das Licht, das auf eine Fläche fällt, hat die spektrale **Beleuchtungsstärke E**.
$\mathbf{E_{e(\delta\lambda)} = \Phi_{e(\delta\lambda)} / (m^2 / nm)}$ wiederum in **W / (m² / nm).**
Die Strahldichte nimmt mit der Entfernung zur Quelle quadratisch zur Entfernung ab.
Die normierte **Strahlungsdichte** ist $\mathbf{L_{e(\lambda)} = \Phi_{e(\delta\lambda)} / (sr * nm) [W/nm].}$
Der normierte Winkel der Strahlung in den Raum ist $\mathbf{\Omega = a / r^2}$
Die Dichte der in den Raum auffächernden Strahlung bleibt bei konstantem Ω gleich.

Radiometrische Nomenklatur und Parameter, Erläuterung:

Die spektrale **Strahlungs-Energie** [„Radiant Energy"], ist die optische Arbeit eines Strahlers. Das Symbol ist $Q_{(\delta\lambda)}$ oder $\mathbf{Q_{e(\delta\lambda)}}$, die Einheit: **J/nm** = Ws/nm.
Wird die Arbeit auf Leistung reduziert, hat man die spektrale **Strahlstärke,** auch Strahlungs-Leistung bzw. –Fluss [„Radiant Power, Radiant Flux"], mit dem Symbol $\Phi_{(\delta\lambda)}$ oder $\mathbf{\Phi_{e(\delta\lambda)}}$ **[W/nm].**Soweit die Quellendefinition, ohne dass eine beleuchtete Fläche mit betrachtet wird.

Bezieht man die Strahlstärke einer **Lichtemission auf die Fläche**, von der sie ausgeht, bezeichnet man das als spektrale **Strahlungs-Emission**, $\mathbf{M_{e(\delta\lambda)} = \Phi_{e(\delta\lambda)} / (m^2 * nm) [W/(m^2 * nm)].}$

Bezieht man die Strahlstärke auf eine **passive, beleuchtete Fläche**, die getroffen wird, bezeichnet man es als spektrale **Beleuchtungsstärke** („Irradiance"),
$\mathbf{E_{e(\lambda)} = \Phi_{e(\delta\lambda)} / (m^2 * nm) [W/(m^2 * nm)].}$

Im SI-System kommen Winkel in Grad oder Winkelfunktionen nicht vor. Um den **Öffnungswinkel der Abstrahlung** des Lichts zu berücksichtigen, wird deshalb der normierte Winkel **Ω** eingeführt, den wir auch schon bei der Spektrometeröffnung (2.7) nutzen. Ω gilt sowohl für ebene als auch für flächige, gekrümmte Ausstrahlung. Ω berücksichtigt, dass die die Strahldichte mit dem Quadrat zur Entfernung von der Quelle abnimmt und ist ein dimensionsloser Faktor: $\mathbf{\Omega = a / r^2}$.
Ω wird in der Literatur oft auch als LICHTLEITFAKTOR bezeichnet.
Die Benamung **Steradiant (sr)** kombiniert Raum und Strahlung. Wird der Faktor aus der Fläche $1m^2$ bei dem Radius 1m gebildet, ist das Ergebnis 1 sr. Eine Vollkugel hat die Wandfläche von $4\pi r^2$, bei 1 m Radius (2 m Durchmesser) sind das rund 12,567 m^2 und auch 12,567 sr. Stellt man sich einen homogen abstrahlenden Punktstrahler in einer Kugel vor, so ist dessen Strahlung überall in der Kugel, manifestiert sich aber ausschließlich an der Wand. Verdoppelt man den Kugelradius, so steigt die Wandfläche auf das Vierfache. Folglich beträgt die Strahlungsdichte pro Flächeneinheit nur noch ¼. Man kann also mit Ω und sr sehr gut normiert rechnen.
Die normierte **Strahlungsdichte** ist $\mathbf{L_{e(\delta\lambda)} = \Phi_{e(\delta\lambda)} / (sr * nm) [W/nm]}$.

Die Dichte der in den Raum auffächernden Strahlung bleibt bei konstantem Ω gleich.
Nun bleibt noch, die spektrale Strahldichte $L_{e(\lambda)}$ mit einem griffigen Namen für die Spektroskopie zu versehen, und da tritt ein Problem in der Nomenklatur auf: der englische Ausdruck „Radiance“ wäre wörtlich mit „strahlend“ zu übersetzen, gemeint ist aber die spektrale **Strahldichte als Funktion von Abstand und beleuchteter Fläche**. Um Namensähnlichkeit zu erhalten, werden wir deshalb den Ausdruck **Radianz** für die Spektroskopie und Radiometrie benutzen, weil das eigentliche bessere Luminanz leider für die Photometrie reserviert ist. Auch die Parameter mit W / m^2 sind für die Spektroskopie wenig griffig. Kleinere Dimensionen sind eher angebracht. Reduziert man die Dimensionen auf µW/mm^2 kommen die identischen Zahlenwerte heraus und man kann besser damit umgehen. In der Literatur, und auch in dieser Arbeit, wird oft die Version mW/cm^2 benutzt, die zu Zahlenwerten führt, die um Faktor 10 kleiner sind.
In die Formelsammlung nehmen wir auf:

Die **Radianz / spektrale Strahldichte**
F32: $L = (\Phi * \Omega) / (A * \delta\lambda)$ in [µW/(sr * mm^2 * nm)]

Dabei sind
L = die spektrale Strahldichte / Radianz

Φ = die Strahlstärke der Quelle in W, mW, µW
Ω = der normierte Lichtleitfaktor der Abstrahlung
A = die bestrahlte Fläche im m^2, cm^2, mm^2
$\delta\lambda$ = das gemessene Wellenlängenintervall in nm
F33: $\Omega = a/r^2$ [sr]

mit
a = beleuchtete Fläche
r = Radius, Abstand Quelle – Fläche

ω ist von der Luminositätsrechnung des Spektrometers (2.7.0, F16B) bekannt. Dort definierte ω den Lichtleitfaktor, hier den Radianzfaktor. Beide ω sind kompatibel und ersetzen sich gegenseitig, denn in der Beleuchtung ist es der normierte Winkel der Abstrahlung und in der Spektrometrie ist es normierte Akzeptanzwinkel der Strahlführung.

5.0.4 Die vorteilhafte Nutzung von Ω und sr
anhand einer Beispielsrechnung:
Eine Punktlichtquelle mit Kegelabstrahlung (LED oder D_2-Lampe) strahlt mit einem Raumwinkel von 90°, die Strahlstärke Φ ist 1 W/nm. In 50 mm Entfernung steht eine Sammellinse mit 50 mm Durchmesser (das ist f/1). Sie erfasst somit den Abstrahlwinkel 45°. Die Lichtquelle bestrahlt in 50 mm Entfernung jedoch eine Fläche von 100 mm Ø und 7854 mm^2. Der Lichtleitwert der Quelle ist somit
ω_Q = 7854 mm^2/2500 mm^2 = 3,14, L = 3,14 W /(sr * nm).
Für die Linse gilt ω_L = 1963 mm^2 / 2500 mm^2 = 0,785. Die beiden ω werden ins Verhältnis (0,785/3,14) gesetzt und wir können die Radianz L hinter der Linse leicht ausrechnen: (3,14 W * 0,785/3,14) / (1963 mm^2 * 1 nm) = 4 * 10^{-4} W/ (sr * mm^2 * nm).

Jetzt nehmen wir einen Spektrometereingang mit f/3,57 (z.B. f = 250 mm und Gitter 70^2 mm^2). Das Spektrometer wird von einer zweiten Linse mit 50 mm Durchmessers optimal beleuchtet.

Der Lichtleitwert des Gerätes ist ω_L = 0,0785. Die Spaltfläche soll 3 mm^2 sein. Wenn wir weiterrechnen, welche Strahlstärke bei optimaler Beleuchtung in das Gerät eintritt, finden wir [4 * 10^{-4} W/ (sr * mm^2 * nm)] * 3 mm^2 (0,0785/0,785 sr) * 1nm = 1,2 * 10^{-4} W. Die beiden

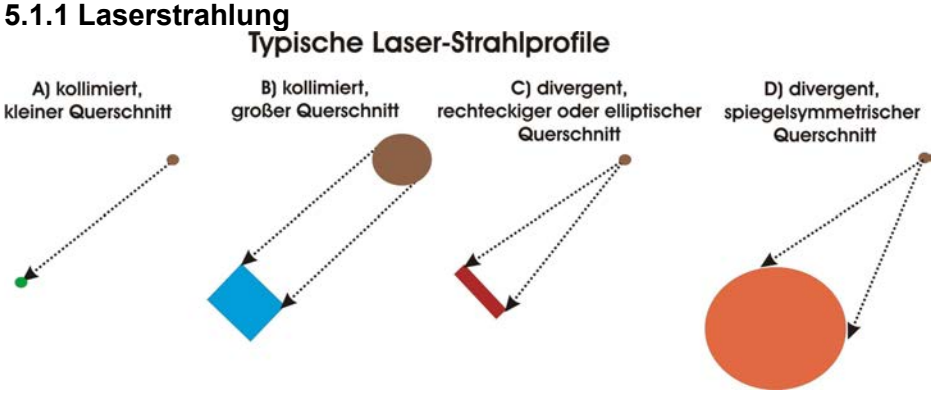
enthaltenen Omegas werden, der normierten Anwendung entsprechend, geteilt. Soweit, so gut. Es geht aber einfacher: Wenn man gleich das Spektrometer- ω verwendet, ergibt es das gleiche Ergebnis:

[(3,14 W/nm * 0,0785/3,14) (sr * mm^2 * nm)) / (1963 mm^2) = 4 * 10^{-5} W/ (mm^2 * 1 nm) * 3 mm^2 = 1,2 * 10^{-4} W.

Begründung:
Stünde an Stelle der beiden Linsen nur eine, die zwei Brennweiten und damit zwei ω hätte, wäre das Ergebnis das gleiche. Stellt man alle Werte und Omegas in eine einzige Rechnung, teilt sich das ω = 0,785 der ersten Linse heraus. Natürlich müssen bei derartigen Rechnungen auch immer noch die Verluste durch Transfer, Reflexion etc berücksichtigt werden.

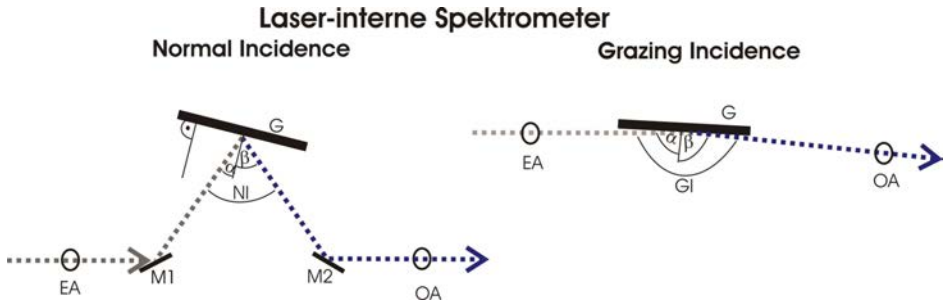
5.1. Lichtquellentypen und Lichtsammlung

5.1.1 Laserstrahlung



Grafik 111A: Vier typische Strahlbilder (Fernfeld) von Lasern

Viele Laser strahlen fast perfekt parallel, wobei der Strahlquerschnitt vom µm- bis über 10 mm reicht, Bild A) und B). Bei Halbleiter-Lasern können andererseits recht große Divergenzwinkel und sehr unterschiedliche Querschnitte auftreten, Bild C) und D). In Relation zum Spektrometer-Beleuchtungswinkel können A und B als kollimiert betrachtet werden, weshalb F32 und F33 auch nicht zutreffen. Die divergente Laserstrahlung, C und D, ist zu behandeln wie ein Konusstrahler, mit F32/F33. Auf jeden Fall ist ein Konus erforderlich, der dem Akzeptanzwinkel des Spektrometers entspricht. Ein kollimierter Laserstrahl muss deshalb eine Strahlaufweitung und Refokussierung erfahren, wenn er in ein klassisches Spektrometer geleitet wird. Der Strahlquerschnitt von Lasern kann von < 1 mm Ø (z.B. Gaslaser) bis zu 30 x 30 mm reichen (z.B. Excimer, CO_2). Die spektrale Bandbreite von Laserlinien ist ebenfalls sehr divers. Sie kann < 1 pm sein (Gaslaser) aber auch bis > 100 nm reichen (z.B. Ti-Sa oder Dye). Die Wellenlänge reicht vom Extrem-UV (Elektronenlaser, Excimer) bis weit ins IR (z.B. CO_2). Die Hauptaufgaben der Spektrometeranwendung sind die Selektion einer Laserlinie bei schmalbandigen und die Begrenzung der Bandbreite bei breitbandigen Lasern, dazu kommt noch die spektrale Analyse des Lasers, wie bereits in 5.03. erwähnt. Viele Laser können mit einem internen Spektrometer ausgestattet werden, das die jeweilige Aufgabe löst. Dabei werden sowohl Prismen als auch Gitter eingesetzt. Bei den Gitterlösungen werden häufig große Winkel zwischen Beleuchtungs- und Dispersionsarm gewählt, damit man mit wenigen Komponenten auskommt. Selbstverständlich ist bei solchen Lösungen, darauf zu achten, dass einerseits der gesamte Querschnitt übertragen wird und dabei die Spaltdimensionen noch die gewünschte Spektrometer-Leistung erlauben. Bei divergenten Lasern ist dabei auch die Abbildung zu berücksichtigen.



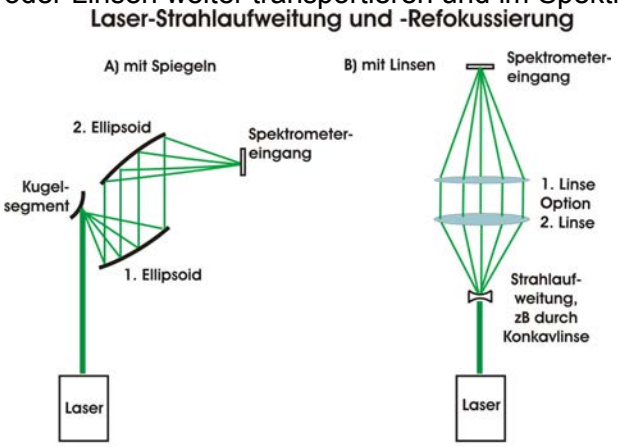
Grafik 111B: Laser-internes Normal-Incidence-Spektrometer und Grazing-Incidence-Spektrometer.

Links ist das Prinzip des Normal-Incidence Gitter-Monochromators gezeigt. Durch den internen Winkel (NI) von 70° kommt eine relativ hohe Dispersion zustande. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Effizienz, sie kann bis zu 90% betragen, fast ausschließlich aus einer Polarisationsebene kommt. Ein solches Gerät ist immer auf den betreffenden Laser ausgelegt (λ, Strahlquerschnitt, Verlustleistung am Gitter, Polarisationsebene). Nehmen wir ein Beispiel. Es soll ein 248-nm-Excimer in seiner Bandbreite auf 1 nm reduziert werden. Der Original-Strahl soll 10 mm hoch und 15 mm breit sein, die Polarisation ist horizontal (S). Die Eingangsapertur (EA, in der Grafik als Lochblende dargestellt) lässt den Strahl komplett durch. Durch den Umlenkspiegel M1 kommt der Strahl mit 10 * 18,3 mm Größe auf das Gitter, das 12 * 20 mm groß ist. Es hat 2400^{-1} und steht unter 14,1°, wobei eine Dispersion von 0,14 nm/mm entsteht. Wenn die Ausgangsapertur (OA) auf eine Breite von 7,15 mm eingestellt, und sie 500 mm vom Gitter entfernt ist, hat man das Ziel erreicht und 1 nm Bandbreite verlässt das Spektrometer. Falls noch höhere Dispersion verlangt wird, kann ein Grazing-Incidence-Monochromator eingesetzt werden. Den Umlenkspiegel, zumindest im Eingang, kann man sich dann eventuell sparen, denn der Strahl wird um maximal 6° abgelenkt. Durch die großen Winkel am Gitter steigt die Dispersion extrem an. Die Summe der Winkel α und β am Gitter erreicht dann 84° – 88°. Dadurch entfällt selbst bei sehr schlanken Laserstrahlen die Aufweitung. Bleiben wir beim obigen Beispiel. Das Gitter hätte dann 300^{-1}, stünde unter 1,55°, der Winkel (GI) zwischen den beiden Armen wäre 87°, die Dispersion auf 500 mm Länge ist 0,25 nm/mm. In unserem Beispiel wird der Eingangsstrahl in der horizontalen die Gitterbreite von rund 280 mm nutzen. Das Gitter wird damit 300 mm breit und 12 mm hoch sein. Um 1 nm Bandbreite passieren zu lassen, wäre die Ausgangsapertur 40 mm breit. Ein Nachteil der Grazing-Incidence-Anwendung liegt in dem geringen Wellenlängenbereich, der von einem Gitter überdeckt wird. Im Beispiel wäre er 180 - 320 nm, also weniger als eine Oktave. Bei allen internen Dispersionsanwendungen in Leistungslasern ist die an den Komponenten auftretende Verlustleistung = Wärme nicht zu vergessen. Deshalb sind die Spiegel und Gitter häufig aus Vollmaterial (Stahl, Kupfer, Messing, Gold) gefertigt.

Externe Spektrometer werden neben der Linienselektion und Bandbreitenbegrenzung zur spektralen Analyse des Lasers verwendet. Die Messbandbreite sollte dann mindestens 10-fach, besser 30-fach, geringer sein als die Bandbreite der zu messenden Laserlinie. Sobald dessen Bandbreite 100 pm unterschreitet, wird das problematisch, denn der Analysenmonochromator müsste dann eine Bandbreite von 10 pm bieten, ein Spektrograph mit paralleler Detektion sogar 1 pm, damit 3 pm Messbandbreite entstehen (siehe 2.9 und 2.10). Betrachten wir dazu die Argon-Laser Wellenlänge 514,5 nm. Machbar ist die Messung beispielsweise mit einem schlanken 1-m-Spektrometer mit Gitter 2400^{-1} in erster Ordnung. Es erzeugt eine Dispersion von 0,31 nm/mm und bietet bei 20 µm Spaltbreite eine Bandbreite von 6,2 pm und rund 3 pm Auflösung. Wird eine Kamera mit 20-µm-Pixeln benutzt, ergeben sich 20 pm Auflösung. Zum UV hin werden die Daten schlechter, zum IR hin besser. Zur Messung von Gaslasern mit Bandbreiten von 1 pm und weniger ist ein Spektrometer nicht mehr zur Analyse einsetzbar, das ist interferometrischen Systemen vorbehalten.

Bei Laserstrahl-Profilen von >>100 µm ist die Fokussierung auf den Spektrometerspalt kein Problem. Kleinflächige Laserprofile müssen zur Fokussierung zuerst aufgeweitet werden. Dazu gibt es mehrere Möglichkeiten. Eine ist, den Strahl an einer sphärischen oder

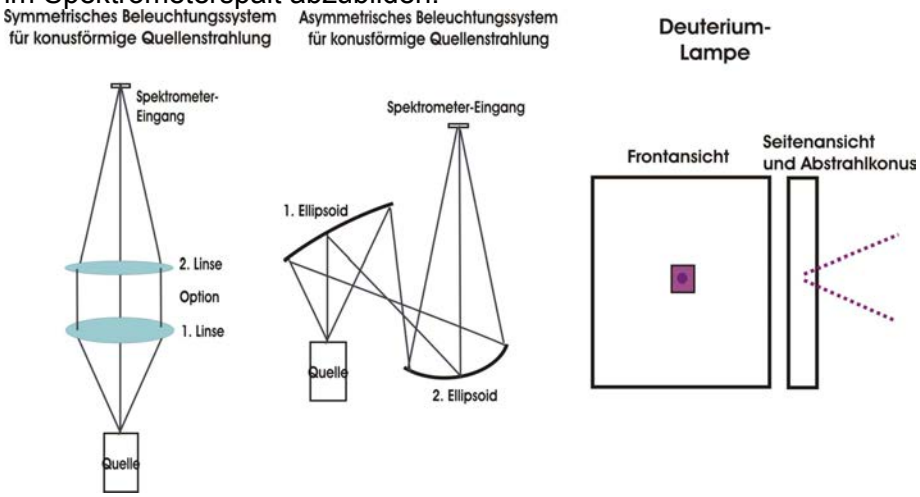
elliptischen Oberfläche zu reflektieren und damit gezielt aufzuweiten. Dabei können die Achsen auch unterschiedlich gedehnt werden. Danach lässt sich der Strahl dann per Spiegel oder Linsen weiter transportieren und im Spektrometerspalt fokussieren.



Grafik 112: eine der Möglichkeiten, einen Laserstrahl aufzuweiten, ist ein konvex gekrümmter Spiegel oder ein Kugelsegment. Von diesem wird ein konusförmiges Strahlbüschel bekannten Winkels ausgehen. Dieses wird über einen oder auch zwei weitere Spiegel refokussiert und kann ein Spektrometer optimal beleuchten. Wenn der Querschnitt des Laserstrahls groß genug ist (> 1 mm), kann die Aufweitung mit einer Linse vorgenommen werden.

5.1.2 Konusförmige Strahlung

LED, Lampen mit interner Strahlführung und teilweise auch Festkörperlaser strahlen konusförmigen in den Raum. In dieser Situation ist es einfach, die Lichtquelle zu leiten und im Spektrometerspalt abzubilden.



Grafik 113 zeigt zwei Möglichkeiten zum Transfer konusförmiger Quellenstrahlung mit Linsen resp. Spiegeln, dazu einen typischen, konischen Breitbandstrahler, die Deuteriumlampe.

Wenn es sich um kleine Quellen mit weniger als 1 mm Ø handelt und solange der Konuswinkel innerhalb von 120° bleibt, ist es möglich, die gesamte Strahlung zu sammeln und in ein Spektrometer zu leiten. Es wäre möglich, mit nur einem elliptischen Spiegel das Spektrometer zu beleuchten, allerdings wäre dann die Intensitätsverteilung nicht zentriert. Die Grafik zeigt, dass beide Spiegel elliptisch sein müssen und sich die kreuzenden Strahlen nicht in einem Punkt treffen, um eine gleichmäßige Intensitätsverteilung zu erreichen. Wenn man mit Linsen oder Objektiven arbeiten kann, ist die gleichförmige und unverzerrte Spektrometerbeleuchtung einfacher zu erreichen, weil die Strahlen symmetrisch um die Achse spielen können.
Ein Spektrometer eignet sich sowohl für die Eingrenzung der von der Quelle abgestrahlten

Wellenlängen, als auch zu deren Analyse. Da man es hier mit relativ breitbandiger Strahlung von > 1 nm Bandbreite zu tun hat, sind in beiden Fällen an die Monochromatoren und Spektrographen keine außergewöhnlichen Forderungen zu stellen.

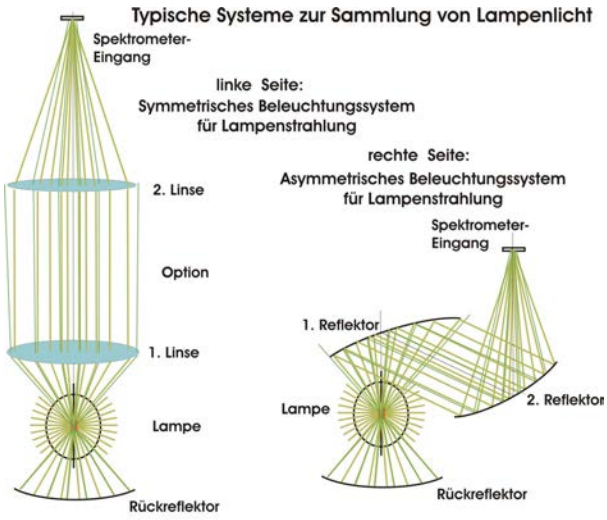
5.1.2.1 Die Deuteriumlampe strahlt konisch ab und ist eine Punktquelle mit etwa 1 mm Ø, deren Ursprung im Entladungsgehäuse liegt. Die Austrittsöffnung ist etwa 2 x 3 mm groß. Die Größe der Öffnungen und die Abstände bestimmen Form und Winkel der Abstrahlung. Die D_2-Lampe ist eine breitbandige Lichtquelle für den Bereich von 120 bis 400 nm, der generelle spektrale Verlauf ist in Grafik 116 gezeigt.

5.1.2.2 Hohlkathoden-Lampen (HKL) können betrachtet werden wie Deuteriumlampen, geben jedoch kein Kontinuum ab, sondern ein Linienspektrum, das die Elementlinien des Füllmaterials darstellt. Deshalb wird bei Anwendungen mit einer einzelnen Linie ein Monochromator benutzt, um diese aus dem Angebot herauszutrennen.

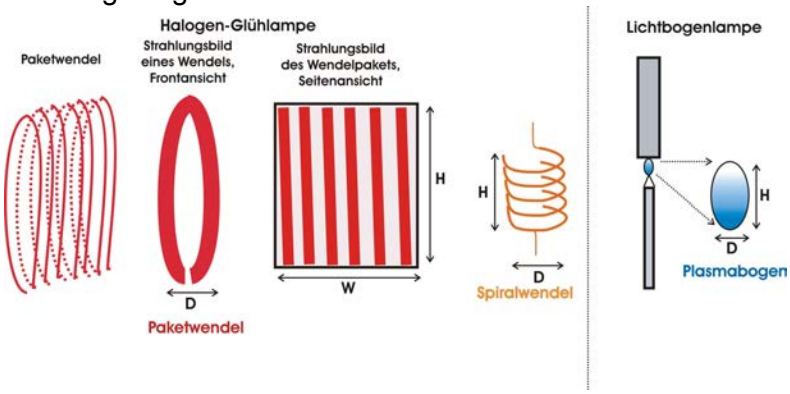
5.1.2.3 Beispiel zur Sammlung. Die LED, HKL oder D_2-Lampe soll einen Lichtursprung von 1mm Durchmesser haben und mit einem Raumwinkel von 60° abstrahlen. Der Tangens von 60° ist 1,73. Das Spektrometer soll eine Apertur von f/5 haben, das entspricht einem Raumwinkel von rund 11°. Stellt man, entsprechend der linken Seite in Grafik 113, die erste Linse 30 mm vom Strahlursprung auf, so hat diese einen Durchmesser von 52 mm und f=30 mm. Die zweite Linse hat den gleichen Querschnitt, bei f=260 mm, um die beiden Raumwinkel anzupassen. Allerdings ist damit eine Vergrößerung der Reproduktion des Ursprungs mit Faktor 260/30 = 8,7 verbunden. Die Quelle wird statt auf 1 mm Durchmesser auf 8,7 mm Durchmesser abgebildet. Mit einem Spalt, der bis 5 mm geöffnet werden kann, ist nicht das gesamte Licht in das Spektrometer zu bringen. Man wird Licht verlieren, entweder auf der Sammelseite oder auf der Refokussierungsseite.
Gegenrechnung: Wenn eine 1:1-Abbildung erforderlich ist, wird nur ein Raumwinkel von 11° der Quellenstrahlung erfasst. Auf den ersten Blick sind das rund 18% der abgestrahlten optischen Leistung. Das stimmt aber nur, wenn die Intensität über die Fläche gleichförmig ist. In vielen Fällen ist die Intensität aber in der Mitte konzentriert und nimmt nach außen, oft cosinusförmig, ab. Wenn man einen solchen Fall hat, ist die Intensität bei einem Winkel von +/- 5,5° von der Mitte auf 99,5% des Maximums gesunken und bei +/- 30° auf 87%. Der relative Anteil der gesammelten Strahlung ist dann größer als das Flächenverhältnis. In einem solchen Fall und bei Abbildungen, die nicht den Eingangsspalt in seiner ganzen Breite beleuchten, muss auch berücksichtigt werden, dass kein linearer Zusammenhang zwischen Strahlungsfluss und Spaltbreite besteht.

5.1.2.4 Die **Strahlstärke** ist in den Datenblättern oft als Wert $\mathbf{M_{e(\delta\lambda)} = \Phi_{e(\delta\lambda)} / (m^2 * nm)}$ in gewissem Abstand angegeben, manchmal auch die Ursprungsfläche und der der Raumwinkel. Jedenfalls lassen sich die erforderlichen Parameter errechnen und F32/F33 sind zutreffend.

5.1.3 Kugelförmige Strahlung mit praktisch punktförmiger Quelle – Lampen
Thermische Strahler und viele Entladungsquellen geben ihr Licht (angenähert) kugelförmig ab. Dann hat man Schwierigkeiten, das Licht effizient zu sammeln und konzentriert ins Spektrometer zu leiten. Für alle Lampen treffen die unter 5.0.3 gemachten Definitionen inclusive der Gleichungen F32 und F33 zu.



Grafik 114: Möglichkeiten zur Sammlung und Spaltabbildung kugelförmiger Strahlung. Von dem mehr oder weniger kugelförmig abgestrahlten Licht kann man entweder nur den kleineren Teil auffangen (wie hier gezeigt) oder man verliert auf andere Weise, wie unter 5.1.3.4 gezeigt wird. Sehen wir uns die drei meist benutzen Lampenarten näher an.



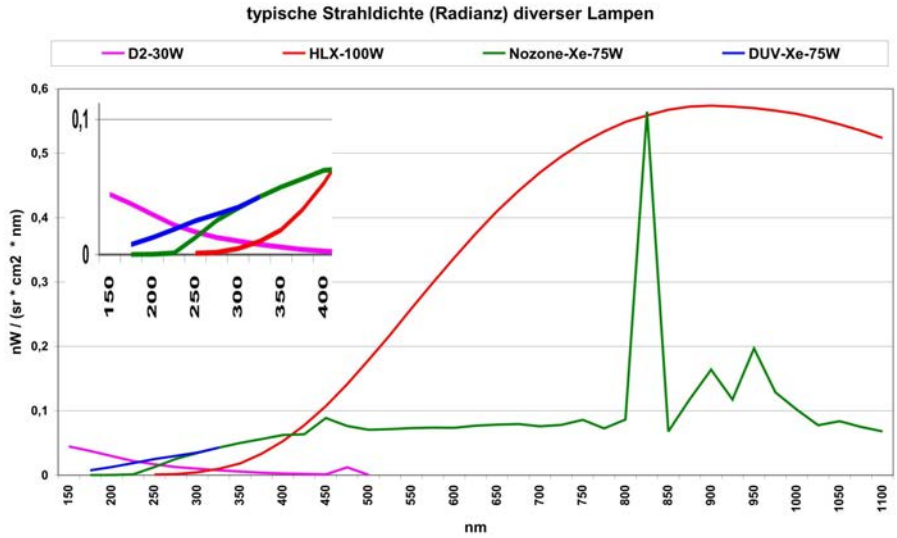
Grafik 115: die in der Spektroskopie häufigsten Breitbandstrahler: links die Glühlampe, rechts die Bogenlampe, die Deuteriumlampe strahlt konisch ab und ist unter 5.1.2.1 gezeigt.

5.1.3.1 Glühwendel-Lampen sind die am meisten genutzten Breitbandstrahler in der optischen Spektroskopie, man kann sie im Bereich <300…>3000 nm verwenden. Grafik 115 zeigt die typische Wendelstruktur, der Glaskolben ist nicht gezeigt, er spielt auch erst bei der IR-Betrachtung eine Rolle. Die Wendel-Dimensionen sind D: die Breite des Wendels, H: seine Höhe und W: die Länge des Wendelpakets. Die Geometrie der Wendel kann diverse Formen haben, am häufigsten sind die Paket- wie gezeigt und Spiralwendel. Die Wendel-Dimensionen reichen von W = 1,5 mm / H = 0,5 mm bei einer 10-W-Halogenlampe bis W = 7 mm / H = 3,5 mm bei einer 250-W-Halogenlampe mit Paketwendel. Bei Spiralwendeln findet man H = 4 mm / D = 1,5 mm bis zu bei 50 W bis zu H = 18 mm / D = 5 mm bei 1000 W-Modellen. Der Unterschied zwischen einer reinen Glühwendellampe und einer Halogenlampe liegt in der Gasfüllung. Bei der evakuierten Version wird durch die große Hitze am Wendel Material freigesetzt, das sich dann an der kühleren Glas- oder Quarzwand niederschlägt und diese so beschichtet, wodurch über die Zeit deren Transmission nachlässt. Die Halogenlampe ist mit einem Gasgemisch gefüllt, welches das freigesetzte Material bindet und es in einem thermischen Kreislauf wieder am Wendel anlagert. Da der Wendel dadurch chemisch und thermisch bei gleicher elektrischer Leistung ein leicht modifiziertes Spektrum abstrahlt sind Strahler im Vakuum und Halogenstrahler nicht völlig identisch, aber immer noch nahe beieinander.

5.1.3.2 Lichtbogenlampen sind eine Alternative bei Anwendungen die hohe Strahldichte und weite Spektralbereiche erfordern. Xenonlampen reichen, je nach Glaskolben von ca. 160

nm bis ca. 3000 nm. Der Plasmabogen bildet sich zwischen der Anode, im Bild der obere Zylinder und der bleistiftförmigen Kathode. Der Bogen hat etwa Eiform, die höchste Lichtdichte entsteht bei der Kathode, sie nimmt zur Anode hin recht gleichförmig ab.
Der Plasmabogen misst H = 1,5 mm / D = 1 mm bei einer 75 W Standard-Xenonlampe bzw H = 0,5 mm / D = 0,25 mm bei einer 75 W High-Density-Xenonlampe (auf Kosten der Lebenszeit) über H = 2,4 mm / D = 0,7 mm bei einer 300 W Standard-Xenonlampe und H = 2,7 mm / D = 0,9 mm bei einer 450 W Standard-Xenonlampe bis zu H = 3 mm / D = 1 mm bei einer 1 und 1,6 kW Xenonlampe. Für Quecksilber-Lampen gelten ähnlich Zahlen.

5.1.3.3 Das Spektrum der Lampentypen ist von mehreren Faktoren abhängig, hat generell jedoch den folgenden Verlauf:



Grafik 116: Typische, vereinfachte, Spektren von Deuterium (violette Kurve, D_2), Wolfram-Halogen (rote Kurve, HLX) und Xenon-Hochdruck in zwei Versionen (grüne Kurve, Xe in „ozonfreier“ und, blauer Teil, in Tief-UV-Version). Die Leistung der Beispiele ist 30 W für D_2, 100 W für Halogen und 75 W für Xe. Die kugelförmige Radianz ist in nW / (sr * cm^2 * nm) angegeben. Die starke Strukturierung der Xenonquellen ist in Grafik 125 realistisch wiedergegeben.
Bei D_2-Strahlern findet man oft Kurven, die entweder bei 200 nm enden oder im VUV abnehmen. Dies liegt jedoch nicht am strahlenden Molekül sondern am Fenstermaterial. In Wirklichkeit steigt die Intensität etwa linear bis 125 nm an. Wird ein MgF_2- oder BaF_2-Fenster eingesetzt, ist das spektrale Verhalten auch nutzbar. Wolfram-Halogen-Strahler sind thermische Strahler mit Planck´schem Verhalten, also verändert sich die Kurve mit der Wendeltemperatur. Wiedergegeben ist die bei Halogenlampen oft benutzte Temperatur von rund 3000 K. Bei etwa 325 nm sind die Strahldichten von D_2- und WH-Lampe etwa gleich. Unterhalb 280 nm sind auch starke und heiße WH-Lampen kaum noch nutzbar. Deuterium-Lampen gibt es mit bis zu 200 W Leistung, die nutzbaren Wellenlängen reichen bis etwa 380 nm. Bei 473,4 nm hat D_2 eine starke Linie, die einerseits stört, andererseits zur λ-Kalibrierung genutzt werden kann. Lichtbogenlampen sind in vielen Versionen auf dem Markt. Xenon hat den Vorteil, über weite Bereiche kontinuierliches Licht abzugeben. Der nutzbare Beginn variiert von 155 nm (Spezial-UV-Quarz) über 180 nm (Standard-Quarz) bis 240 nm (ozonfreie Version), die beiden letzten sind in der Grafik gezeigt. Unangenehm sind die Plasmalinien, die bei zwischen 450 und 500, bzw. zwischen 800 und 1200 nm auftreten. In der Grafik sind sie nur grob angedeutet, in Wahrheit sind es Konglomerate scharfer, schmalbandiger Linien, welche die Kurven-Normierung sehr behindern, Grafik 125 zeigt das genauer. Wenn man Anregungsspektroskopie betreibt, und die Variation der Wellenlänge nicht erforderlich ist, können die Überhöhungen von Vorteil sein, weil auf den Linien bis zu 100-fache Intensität gegenüber dem Kontinuum zur Verfügung steht. Um höhere UV-Intensität zu erreichen, kann man u.a. Hg-Xe-Plasmastrahler verwenden. Dann hat man allerdings an keiner spektralen Stelle mehr kontinuierliches Verhalten, weil ja alle Hg-Linien

dazu kommen. Im Prinzip sind alle Misch-Plasmastrahler Linienstrahler, deren Linien nur durch die Druckverbreiterung zu einem Kontinuum zusammenwachsen. Wellenlängenvariation ist bei Hg-Strahlern nicht ohne weiteres sinnvoll. Deshalb und weil dafür eine fein aufgelöste Kurve nötig wäre, wurde auf die Darstellung verzichtet. Mit Lichtquellen > 1000 nm beschäftigen wir uns unter 5.1.5 und 5.1.6.

Die optische Ausgangsleistung einer Lichtquelle ist in der optischen Spektroskopie nicht unbedingt der entscheidende Faktor. Um ordentlich Leistung in den kleinen Eingangsspalt eines Spektrometers zu leiten, ist die Strahldichte (Radianz) mindestens gleichwertig. Sie ist massgeblich abhängig von dem Verhältnis Leistung/Größe der Urquelle (Wendel, Lichtbogen, Entladung) und wird als Strahlungsemission M bezeichnet (5.0.3). Die folgende Tabelle stellt einige oft genutzte Quellentypen gegenüber.

Typ	Leucht-mittel	P (W)	Quellenfläche x * y (mm)	Emission M W/(mm^2 * nm)	Wellenlänge nm
D-30	D2	30	1 mm	3	200
D-200	D2	200	1 mm	20	200
XBO-75	Xe	75	0,25 * 0,5	100	555
HBO-100	Hg-Xe	100	0,25 * 0,25	425	555
QTZ-300	Xe	300	0,75 * 1,5	100	555
XBO-450-OFR	Xe	450	0,9 * 2,7	88	555
QTZ-500	Xe	500	0,3 * 0,3	850	555
XBO-1000-W	Xe	1000	1,1 * 2,8	150	555
JQ-50	WH	50	1,5 * 3,2	2	555
JQ-250	WH	250	3,5 * 7	2	555
FEL-1000	WH	1000	7 * 20	2	555
Cesiwid-150	Globar	150	4 x 25	0,5	1000
SiC-50	Globar	50	3,8 * 5	0,1	1000

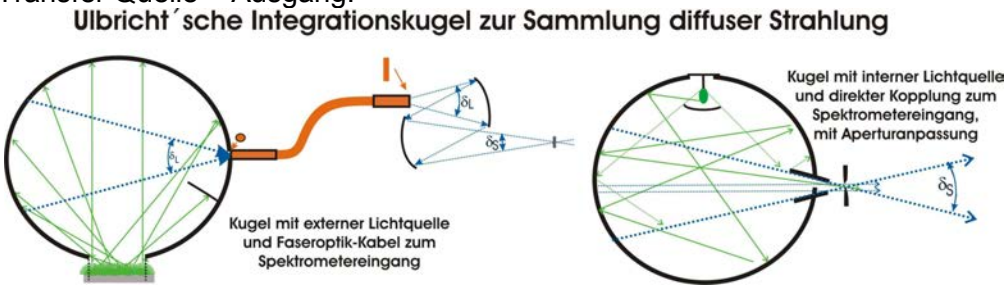
5.1.3.4 Zur Licht-Sammlung und Einleitung in Spektrometer.
Die Intensitätsachse der Grafiken in diesem Kapitel sind überwiegend als Radianz-Daten [mW/(sr * cm^2 * nm)] ausgewiesen.

Die in Grafik 114 gezeigten Möglichkeiten erfassen, wie man sieht, nur einen Teil des von der Lampe erzeugten Lichts. Die in industriellen Lampensystemen benutzten Sammeloptiken bieten meist eine Apertur von f/1. Hat die 1. Linse f=50 mm, dann hat sie auch 50 mm Ø und eine aktive Fläche von rund 20 cm^2. Die Lichtkugel der Lampe hat aber in 5 cm Entfernung eine Fläche von rund 80 cm^2, davon werden nur 25% oder 3,14 sr erfasst. Der oben ebenfalls gezeigt Rückspiegel erfasst weitere 25%. Diese werden allerdings nicht voll genutzt, denn die reflektierten Strahlen, die durch die Mitte zurücklaufen, werden in der Lampe absorbiert. Ebenfalls kontraproduktiv ist, dass die reflektierten Strahlen durch den Lampenkolben laufen und dort abgelenkt werden, folglich nicht unter dem optimalen Winkel die 1. Linse erreichen. In den meisten Fällen werden insgesamt rund 40% (rund 5 sr) der theoretisch möglichen Strahlen genutzt. Der Arcus-Tangens von f/1 ist 45°. Ein Beispiel-Spektrometer soll eine Apertur von f/5 haben, das entspricht einem Raumwinkel von rund 11°. Deshalb stellt man, entsprechend der linken Seite in Grafik 114, die 2. Linse mit ebenfalls 50 mm Querschnitt und f=250 mm auf, um die beiden Raumwinkel anzupassen. Hier ist dann eine Vergrößerung der Reproduktion des Ursprungs mit Faktor 250/50 = 5 verbunden. Nur wenn die Reproduktion der Quelle einen Durchmesser hat, der maximal der Spaltbreite entspricht, kann man das gesammelte Licht auch in das Spektrometer bringen, natürlich auf Kosten von Bandbreite und Auflösung. Folglich wird man in den meisten Fällen

weiteres Licht verlieren, entweder auf der Sammelseite oder auf der Refokussierungsseite. Die Art der hier betrachteten Lichtquellen strahlt recht homogen in alle Richtungen ab; nur interne Abschattungen mindern die Homogenität. Die erfasste Intensität entspricht deshalb dem beobachteten Flächenanteil der Quelle. Der in das Spektrometer eintretende Strahlungsfluss wird linear mit der Spaltbreite steigen.

5.1.4 Ungerichtete, diffuse Strahlung – Integrationskugeln

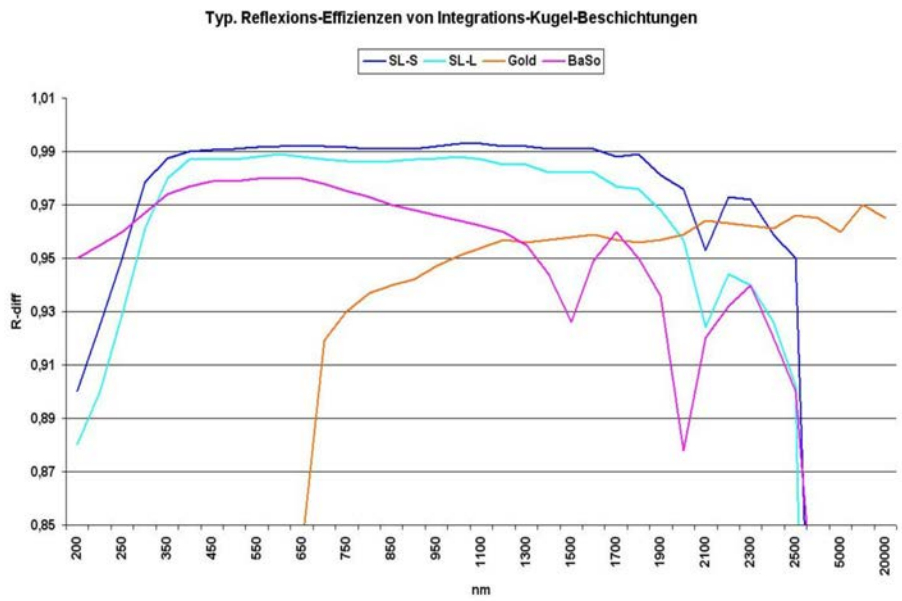
Diffuse Strahler sind z.B. Fluoreszenzleuchten (oft röhrenförmig), streuend leuchtende Flächen und ähnliche Quellen. Zum Sammeln und Transfer diffusen Lichts kann man auf viel Licht verzichten und die beobachtete Fläche eingrenzen, dann wird die Erfassung behandelt wie bei LED oder Lampen. Man kann aber auch versuchen, möglichst viel Licht zu sammeln und dieses später in die vom Spektrometer benötigte Strahlform zu bringen. Dazu bieten sich Ulbricht´sche Integrationskugeln an. Diese sind innen mit hochreflektivem aber streuendem Material versehen, die Öffnungen sind möglichst klein und Blenden verhindern den direkten Transfer Quelle – Ausgang.



Grafik 117: Zwei typische Anwendungen für Integrationskugeln in der optischen Spektroskopie.

Die linke Version zeigt eine Kugel, die das Licht von einem großflächigen, diffusen, Strahler erfasst. Es wird versucht, von der Quelle das Optimum an Strahlung (grüne Strahlen) aufzusammeln. Ein Lichtleiter (orange) bildet den Kugelausgang und bestimmt den Beobachtungskegel, der Strahlung aus der Kugel aufnimmt (blauer Konus, δ_L). Die Blende (Baffle) zwischen Ein- und Ausgang verhindert den direkten Übertritt von Strahlen. Diese müssen mindestens zweimal reflektiert werden, bevor sie austreten können. Das Faserbündel kann zugleich ein Querschnittswandler sein und beispielsweise Scheibenform an der Kugel zu Spaltform am Spektrometer transformieren, wie die beiden orangenen Muster in der Skizze zeigen. Am Austritt des Faserbündels sollte sich eine Aperturanpassung befinden, die die Arbeitswinkel (Ω) von Lichtleitfaserkabel (δ_L) und Spektrometer (δ_S) anpasst.

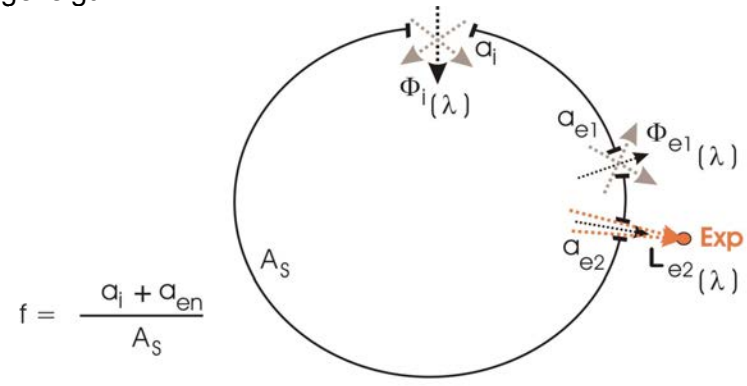
Der rechte Teil der Skizze demonstriert die Anwendung mit der Quelle in der Kugel. Bei Kugeln, deren Durchmesser < 0,5 m ist, wird meist die Quelle von oben eingeführt, der direkte Lichttransfer wird durch eine gekrümmte Blende unter der Probe verhindert. Bei großen Kugeln wird die Probe bevorzugt in das Zentrum der Kugel gehängt, wie Grafik 132 zeigt. Metallische Kugelkonstruktionen können auch die von starken Strahlern ausgehende Hitze klaglos verkraften. Probenhalter und Blende sind mit dem gleichen Material beschichtet wie die Kugel-Innenseite selbst. Wenn die Kugel direkt an den Spektrometer-Eingang angeschlossen wird, sollte man beachten, dass das austretende Licht diffusen Charakter hat. Es kann jedoch in eine bevorzugt konusförmige Richtung gebracht werden, indem in der Kugel trichterförmige Blenden den Austrittswinkel reduzieren. Zusammen mit dem Abstand Öffnung – Eingangsspalt ergibt sich so der Beleuchtungswinkel (δ_S) am Spektrometer. Dabei kann die Öffnung der Spaltgeometrie angepasst werden, also rechteckig sein. Allerdings gibt es in dem, das Spektrometer erreichenden Lichtkegel, einen kleinen Anteil paralleler Strahlen (im Bild durch dünne blaue Punktlinien markiert), die die spektrometrische Leistung etwas verringern. Da ihr Anteil gering ist, wird der Einfluss gering sein und wird bei Verwendung von mehrstufigen Spektrometern ganz negiert.



Grafik 118: Effizienzkurven von Kugelbeschichtungen.
Die Grafik zeigt oft verwendete Schichtmaterialien. Im UV und Sichtbaren sind spezielle PTFE-Versionen beliebt. Der Name „Spectralon“ ist zwar der geschützte Produktname eines der Anbieter von Kugeln und Schichtmaterial, er wird aber sehr oft für alle PTFE-Produkte verwandt. Das Material der blauen Kurve „SL-S“ bietet die höchste Effizienz im Bereich 200 – 2100 nm, ist aber stärker hygroskopisch und winkelabhängig als die Version „SL-L“, türkisfarbene Kurve. Am weitesten ins UV reicht Barium-Sulfat ($BaSO_4$), violette Kurve, das allerdings auch hygroskopisch ist. Im NIR und IR ist Gold unschlagbar und es ist absolut inert. Alle Kurven gelten für Bestrahlungswinkel innerhalb 15°, mit zunehmendem Winkel nimmt die Reflexionseffizienz ab.

5.1.4.1 Die Effizienz einer Ulbricht-Kugel wird neben den Materialkonstanten und dem Beleuchtungswinkel maßgeblich vom Durchmesser der Kugel und der Größe der Summe der Öffnungen bestimmt. Je kleiner die relative Fläche der Öffnungen und je größer der Kugeldurchmesser, desto homogener wird die Ausgangsöffnung beleuchtet und desto geringer wird die Beleuchtungsstärke in den Ausgängen. Es ist erstrebenswert, das Verhältnis Öffnungsflächen / Kugelinnenfläche < 3% zu halten.

Die nötigen Algorithmen bei der Berechnung des Verhaltens einer Kugel sind in Grafik 119 gezeigt.



F34: $E_{e(\lambda)} = \Phi_{i(\lambda)} \frac{R}{\pi * A_S * \{1-[R * (1-f)]\}}$ [W / nm * cm²]

F35: $L_{e(\lambda)} = E_{E(\lambda)} * \Omega$ [W / (sr * cm² * nm)]

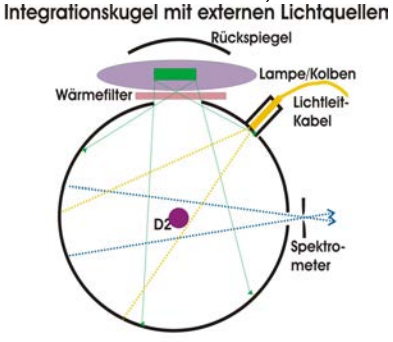
Grafik 119 enthält die Gleichungen mit grafischer Erläuterung zur Berechnung der

Beleuchtungsstärke $E_{e(\lambda)}$ und der Strahldichte / Radianz $L_{e(\lambda)}$.
F34: $E_{e(\lambda)} = \Phi_{e(\lambda)} * \{ R / [\pi * A_s * \{ 1- [R *(1 – f)]\}]$ in W / (cm^2 * nm);
F35: $L_{e(\lambda)} = E_{e(\lambda)} * \Omega$ in W / (sr * cm^2 * nm)
Diese beiden Ausgangsparameter einer Ulbrichtkugel resultieren aus der in der Kugel vorhandenen, oder in sie eintretenden Strahlstärke $\Phi_{i(\lambda)}$.
dabei sind
a_i der Kugeleingang und seine Fläche
a_{en} der/die Kugelausgänge und ihre Flächen
A_s ist die Kugelinnenfläche
f das Verhältnis aller (aktuellen) Öffnungen zur Kugelinnenfläche
R ist die Reflexionseffizienz der Kugel bei der betrachteten Wellenlänge
Φ ist die Strahlstärke, die in die Kugel gelangt oder in ihr entsteht
E ist die Beleuchtungsstärke in einem betrachteten Ausgang
L beschreibt die Radianz hinter dem Ausgang, definiert durch die Divergenzwinkel nach dem das Licht die Kugel verlassen hat, bzw. durch die Akzeptanzwinkel des Experiments Exp.
Ω ist der normierte Lichtleitfaktor
Alle Werte können sowohl integral als auch spektral definiert werden.

Wie die Grafik zeigt, resultiert die in einem Ausgang vorhandene Beleuchtungsstärke von der gegenüber liegenden Kugelwand. Weil der Lichtfluss mit dem Winkel abnimmt, kann man das Ω des in der Kugelöffnung vorhandenen Lichts mit $\Omega = 1$ annehmen. Im realen Fall kann das tatsächliche Ω durch Messungen korrigiert werden..

Beispiel: Eine Kugel mit 15 cm Innendurchmesser (707 cm^2) und zwei Öffnungen (Eingang und Ausgang) zu je 5 cm Durchmesser (2 *20 cm^2 oder 5,544% der Innen-Fläche) beleuchtet ein Spektrometer. Die Effizienz R sei 0,975, die Eingangsstrahlung $\Phi = 1$ W. Zuerst berechnen wir f = 20 cm^2 / 707 cm^2 = 0,0554. Nun können wir E_e mit F34 berechnen:
E_e = 1 W * 0,975 / (3,14 * 707 * {1- 0,975*[0,975 * (1-0,0554)]}):
E_e = 2,54 mW / cm^2
Wenn diese Strahlstärke in ein Spektrometer mit Ω = 0,04 (f/5) geleitet wird
folgt durch F35 L_e:
$L_e = E_e * \Omega$ = 2,54 mW / cm^2 * 0,04 = 101,6 µW / cm^2,
hat das Spektrometer einen Eingangsspalt von 10 mm Höhe und 1 mm Breite gelangt die Strahlstärke Φ von 10,16 µW ins Spektrometer. Die Strahlstärke hinter dem Spalt ist linear zur Spaltfläche.

5.1.4.2 Die Sammlung von Lampenlicht
Kleine Lampen können in die Kugel eingeführt werden, wie in Grafik 117 rechts gezeigt. Dabei ist sicherzustellen, dass die Kugel und ihre Beschichtung thermisch nicht überlastet werden. Die Sammel-Effizienz ist dann 100%. Wieviel Licht die Kugel verlässt wurde gerade diskutiert. Die Verluste bei der Kopplung Kugel-Spektrometer sind berechenbar. Es ist durchaus realistisch, dass mehr Licht ins Spektrometer gelangt als unter 5.1.3.4 gezeigt.



Grafik 120 zeigt eine Lösungsmöglichkeit zur effizienten Erfassung mit großen, eventuell heißen Lampen.

Hier könnte an einer relativ kleinen Kugel eine 100-W-Halogenlampe (oben, grün), eine 30-W-Deuteriumlampe (violett, strahlt seitlich unter 90° ein. Die Kugel ist direkt an das Spektrometer angeschlossen und zusätzlich erfasst ein Lichtleiter (gelb) das integrierte Licht.

5.1.4.3 Vorgehen beim Kugelentwurf

Die Zahl der durchschnittlichen Zahl von Reflexionen steigt mit dem Kugeldurchmesser, folglich sinkt die Kugel-Effizienz mit zunehmendem Durchmesser. Da die Öffnungen mit Kappen verschlossen werden können, die mit dem gleichen Material beschichtet sind wie die Kugel selbst, muss man sich bei der Kugel-Auswahl nicht unbedingt auf das Minimum an Öffnungen beschränken, einfach viele Öffnungen sollte man aber auch nicht realisieren.

Vorgehensweise bei der Kugelauswahl für optische Spektroskopie: Man entscheidet die nötigen Anzahl Öffnungen, eine Reserve-Öffnung ist sinnvoll. Die Öffnungen werden nicht größer gemacht als nötig. Gelingt es beispielsweise, das Optimum einer Lichtquelle mit 20 mm Durchmesser in die Kugel zu leiten, legt man diese Dimension fest. Bei der Spektrometerkopplung braucht die Öffnung auch nicht größer zu sein als der Spektrometerspalt hoch ist, also z.B. 10 mm. Dabei sollte auch gleich der Abstand Kugelöffnung-Spalt den Beobachtungswinkel festlegen. Bei Lichtleiter-Anwendung kann oft mit noch kleineren Öffnungen und mit speziellen Anschluss-Gewinden gearbeitet werden, nehmen wir als Beispiel 5 mm Durchmesser. Im gezeigten Fall nehmen wir noch eine 10-mm-Reserveöffnung für die Deuteriumlampe dazu. Dann ergäbe das insgesamt eine Anschlussfläche von (3,14 + 2*0,79 + 0,2) cm^2 = 4,92 cm^2. Wenn diese Fläche maximal 2% der Kugel-Innenfläche ausmachen darf, muss diese 245 cm^2 haben. Das wird bereits mit 8,85 cm Durchmesser erreicht. Deshalb wählt man den Durchmesser 10 cm und rechnet weiter. Die innere Kugelfläche hat 314 cm^2. Nun wenden wir uns, in Verbindung mit den Lichtquellen, der Beschichtung zu. Wenn die Kugel im Bereich 200….1100 nm arbeiten soll und eine Deuterium- und eine Halogenlampe zur Verfügung stehen, bietet sich BaSO als erste Wahl an. D_2-Lampen haben typisch einen 60°- Abstrahlkegel, der 5-mm-Anschluss passt. Die 20 mm-Öffnung wird für die Halogenlampe verwendet, das Spektrometer hat seinen Anschluss sowieso. Ein solches System kann für vielfältige Anwendungen genutzt werden.

Beispiel zur Effizienzrechnung

Nun können wir die Strahlstärken berechnen, die in die Kugel gelangen. Das geht über die Herstellerangaben und die Steradiantenrechnung mittels F32/F33. Welche Strahlstärke bzw. Beleuchtungsstärke an den Ausgängen ankommt wird wieder mit F34/F35 berechnet. Die Kugel soll 10 cm Durchmesser haben, mit BaSo beschichtet sein. Sie hat 4 Öffnungen mit insgesamt 3,15 cm^2 Fläche. Die Angaben zur Beleuchtungsstärke im Ausgang bezieht sich jeweils auf 1 cm^2 und 1 nm Bandbreite.

Von der Deuteriumlampe, die mit 60° abstrahlt, gelangen im Mittel 2 mW/nm in die Kugel, während von einer Halogen-Lampe ein Kegel von 60° in die Kugel geleitet werden kann. Das bringt von der 100-W-Lampe im Mittel 5 mW/nm in die Kugel.

Zu erwarten ist

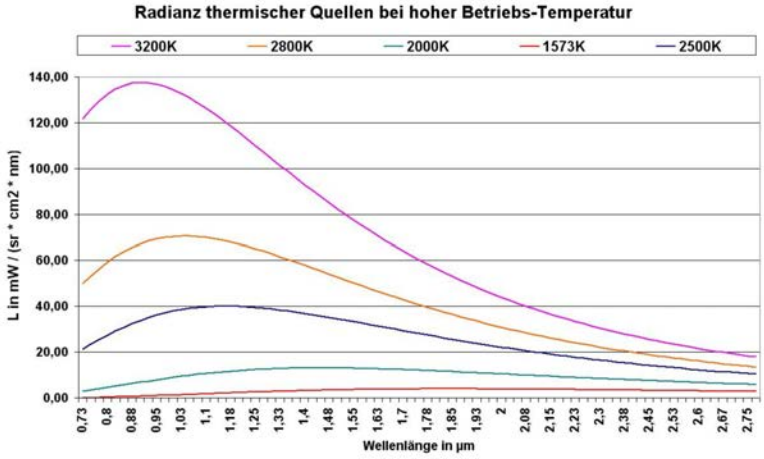
Quelle	Wellenlänge	Eingangs-Φ	Effizienz	Ausgangs-Φ	Ausgangs-Φ-Summe
	nm	µW/nm	R	µW/nm	µW/nm
30-W-D_2	200	4000	0,95	200	200
	250	2000	0,96	110	110
	300	1500	0,971	80	83
	350	1000	0,975	60	73
	400	500	0,978	30	80
100-W-Halogen	300	50	0,971	3	
	350	200	0,975	13	
	400	750	0,978	50	

500	2000	0,98	140	140
600	4000	0,982	290	290
700	5000	0,974	340	340
800	6000	0,972	380	380
900	7000	0,967	430	430
1000	6500	0,965	410	410
1100	6000	0,963	330	330

Wenn beide Lichtquellen zugleich eingeschaltet sind, addieren sich die Strahlstärken im Überlappungsbereich („Ausgangs – Φ –Summe“). Um die Strahlstärke Φ_e auf das Experiment, den Lichtleiter oder den Eingangsspalt eines Spektrometers zu berechnen (L_e) müssen die gefundenen Φ_e –Werte mit dem Ω der externen Einheit multipliziert werden. Der L_e-Wert wird dann mit der aktiven externen Fläche multipliziert, um wieder Φ_e zu erhalten.

5.1.5 NIR-Strahler

Im Bereich 800 … 2600 nm kommen bei breitbandigen Anwendungen praktisch nur Glüh- und Halogenlampen in Frage. Die Radianz zwischen den beiden unterscheidet sich hauptsächlich dadurch, dass reine Glühwendelstrahler heißer betrieben werden können, die Halogenversionen dafür kleinere Wendel und die längere Lebensdauer haben.
Da die Hochtemperaturversionen ihre maximale Strahlstärke in der Nähe von 1 µm haben, bieten sie die höchste Intensität im NIR:



Grafik 121: Radianz thermischer Quellen im NIR bei Temperaturen zwischen 1300°C und 2927°C.

Je heißer die Quelle (Lampenwendel) desto höher die Ausbeute, mit einer deutlichen Überhöhung um 1000 nm. Die Vorgabe der Temperatur über die elektrische Leistung erlaubt eine Anpassung von Kurve und Anwendung, Detektor-Effizienz und weitere Parameter. Da die Effizienz der Halbleiter-Detektoren für den NIR-Bereich durchgehend zu längeren Wellenlängen hin ansteigen, um dann ziemlich abrupt zu enden, kann über die Lampen-Temperatur eine recht effektive Homogenisierung der Gesamtkurve des Systems erreicht werden.

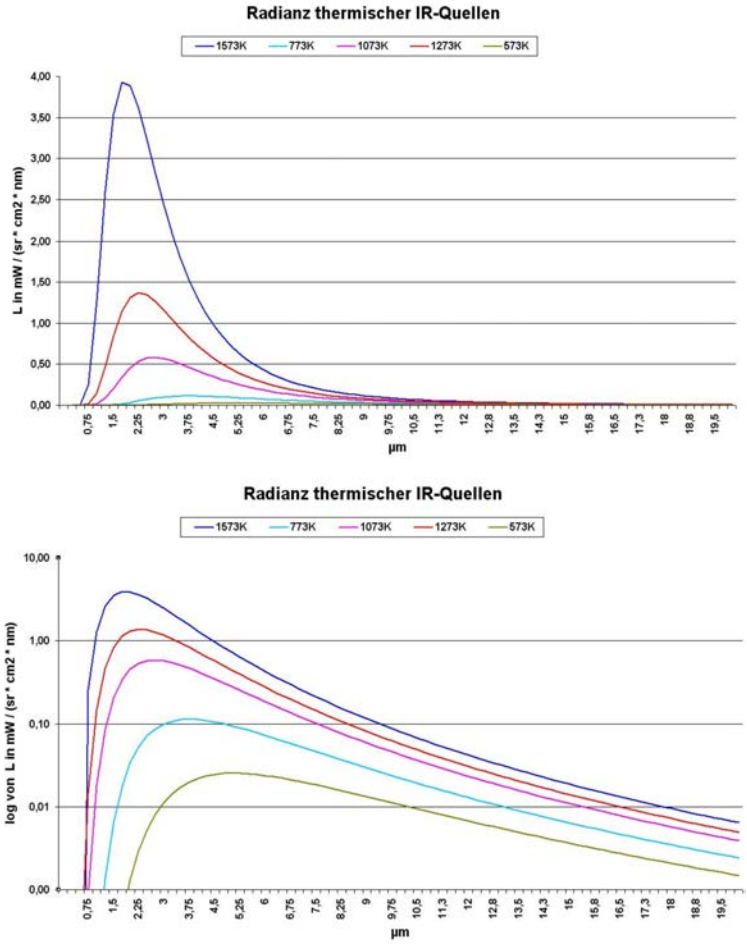
5.1.6 IR-Strahler

Die thermischen Strahler mit z.B. Wolfram-Wendel erscheinen auf den ersten Blick auch als Lichtquelle im IR-Breich geeignet. Es gibt dabei jedoch ein Problem: Die primäre Strahlungsquelle, der Glühfaden, befindet sich im Vakuum oder Schutzgas (Halogen), das von einem Glas- oder Quarzkolben umschlossen ist. Quarz hat maximal einen Transmissionsbereich von 150 nm…2800 nm, Glas von etwa 280 nm….3500 nm, oberhalb der jeweiligen Obergrenze kommt die Strahlung nicht mehr von innen, sie geht dann vom Kolben selbst aus, und der ist meist wesentlich kühler als der Faden, je nach Fläche und Kühlung vielleicht 500 bis 800 K. Man spricht dann von der sekundären Quelle. Es gibt

jedoch Keramik-Materialien, wie Zirkonium-Oxid (ZrO_2) und Yttrrium-Oxid (Y_2O_3), die hohe Temperaturen an Luft vertragen und deshalb als Strahlungsquelle im IR geeignet sind.

Entwickelt wurde die IR-Lichtquelle aus einer Mischung von ZrO_2 und Y_2O_3 in den 1890er Jahren von Prof. Walter Nernst in Göttingen, nach dem sie auch benannt werden. Nernst-Elemente erreichen Temperaturen von ca. 2000 K. Eine alternative Lichtquelle im IR sind aus Silizium-Karbid (SiC) gefertigte Elemente, deren Maximum bei etwa 1300 K liegt. Die Elemente sind in verschiedenen Formen und Leistungsaufnahmen verfügbar, von 0,1 mm * 7 mm bis 7 mm * 20 mm; wobei ersteres besonders gut für die Spektrometer-Abbildung geeignet ist. Die Spektroskopie-geeigneten, meist in Stabform vorliegenden Glühstäbe, werden auch als GLOBAR (von glow bar) bezeichnet.
Die Abstrahlung erfolgt weitgehend kugelförmig. Die primäre Signalsammlung kann analog Grafik 114 oder 117 erfolgen. Die zu verwendenden transmittierenden oder reflektierenden Materialen werden durch den erwünschten Spektralbereich bestimmt. In Frage kommen CaF_2 (0,12…10 µm, hohe Transmission, weich), ZnSe (0,6…15 µm, mittlere Transmission, temperaturbeständig), Saphir (0,15…5 µm, hohe Transmission, hart, temperaturbeständig), Ge (2…20 µm, geringe Transmission, temperaturbeständig, relativ billig) und weitere. Als Reflektor haben Aluminium (< 0,2…20 µm) und Gold (0,6…>30 µm) den weitesten Arbeitsbereich.

Die beiden folgenden Kurven zeigen den Verlauf der Radianz L von IR-Strahlern bei typischen Temperaturen.

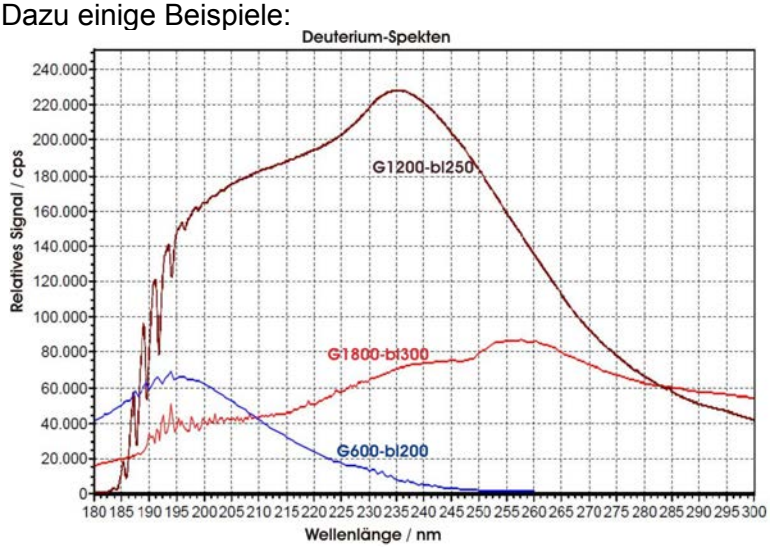


Grafik 122: Typische Leistungsdaten von thermischen IR-Strahlern. Die Grafik zeigt zwei Mal die gleichen Kurven, oben mit linearer unten mit logarithmischer Ordinate.
Es bringt viel, die Quellen-Temperatur mit den anderen Komponenten des Spektroskopiesystems, in erster Linie dem Detektor und den Gittern aber auch den Optiken und der Anwendung, auszusuchen und zu betreiben, wenn hauptsächlich im ferneren IR

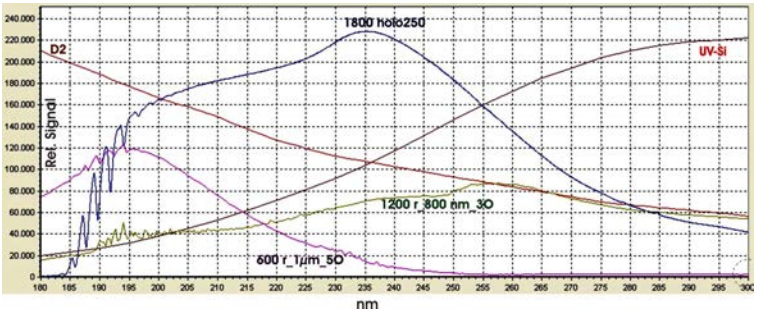
gearbeitet wird. Bei der Betrachtung der Effizienzkurven der in Frage kommenden Detektoren (4.6, Grafik 87) wird offensichtlich, dass der Emissionsverlauf thermischer Strahler und die Effizienz der Detektoren praktisch optimal gegenläufig sind. Das erlaubt gute und im Produkt sehr homogene Gesamtkurven über weite Spektralbereiche.

5.2 Beispiele zur Optimierung von Spektrometer-Systemen

Ein Beleuchtungs-System mit Spektrometer erhält seine spektrale Charakteristik aus einer großen Anzahl von Einzelfunktionen: die Lichtquelle selbst, die Sammeloptik, die Transferoptik, die Spektrometerkomponenten Spaltbreite und Spiegel, das Beugungsgitter, eventuell eine weitere Transfer-Optik, das Experiment (wenn nicht eine der genannten Komponenten das Experiment ist) und der Detektor. Die Charakteristik von Lichtquelle, Sammeloptik und Detektor ist von deren Hersteller zu erfahren. Das Experiment hat man selbst in der Hand. Kommen wir zum Spektrometer. Dessen entscheidende Komponente ist das Gitter. Wie bereits in 1-Gittergrundlagen gezeigt, gibt es da eine große Zahl von Auswahlkriterien.
Soll zum Beispiel ein System zur Transmissions- oder Reflexionsmessung von 200 bis 900 nm erstellt werden, erkennt man alleine beim Betrachten von Grafik 116 (Lampenkurven) schon, dass es Schwierigkeiten geben wird. Kombiniert man D_2- und Halogenlampe, gibt es zwischen 300 und 350 nm eine deutliche Intensitätssenke. Verwendet man eine Xenonlampe, wird man mit den überlagerten, starken Linien konfrontiert, die die Verrechnung zweier Spektren beeinträchtigen, besonders >750 nm. Den Intensitätsverlust <250 nm wird man durch geschickte Gitterwahl ausgleichen können.
Dazu einige Beispiele:

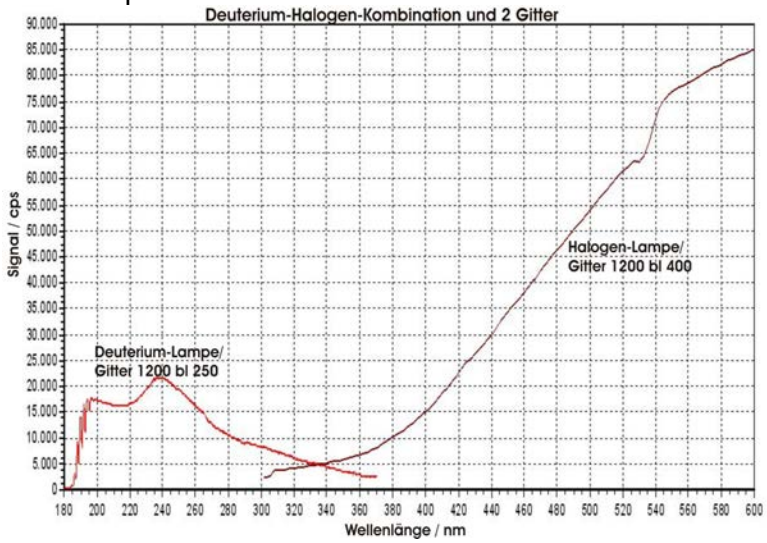


Grafik 123A zeigt einen Messaufbau mit Deuterium-Lichtquelle, einem 0,5-m-Monochromator mit 3 Gittern auf dem Drehtisch und einem PMT als Detektor. Zwischen den Messungen wurde nur das Gitter gewechselt. Die tatsächliche Intensitätskurve des Deuterium steigt vom Blauen zum UV hin kontinuierlich an. Das Gitter „G 600 bl 200 nm“ reicht am weitesten der drei ins UV, hat jedoch eine relativ geringe Effizienz. Der Grund: es ist holografisch und bei dem flachen Winkel von 3,5° geblazed. Das geritzte Gitter „G 1200 bl 250“ ist das effizienteste, sein Blazewinkel ist 8°, unterhalb von 200 nm (80% der Blazewellenlänge) bricht es schnell zusammen. Das Gitter „G 1800 bl 300“ schließlich bringt die homogenste Verteilung aller Gitter, es ist wiederum holografisch und hat den Blazewinkel 16°. Es würde sich für Relativmessungen am besten eignen. Die Peaks bei 185 – 200 nm sind die Absorptionslinien des Sauerstoff, das System wurde nicht gespült, die Spiegelvergütungen waren auf weite Wellelängenbereiche (Al + MgF_2) ausgelegt.
Alternative Gitteroptimierung:
Um gute Effizienzverläufe und akzeptable Signal-Amplitudenverläufe zu erzielen, dürfen ruhig auch einmal die oberen Ordnungen (zumindest bei geritzten Gittern) genutzt werden, die folgende Grafik dokumentiert das.



Grafik 123B: die reale Messung des Transfers eines Spektrometers mit Deuterium-Lampe, deren Emissionsverlauf (D2) eingetragen ist und mit einem UV-Silizium-Detektor, dessen Effizienz ebenfalls gezeigt ist (UV-Si). Unter identischen Bedingungen und mit den nötigen Filtern wurden drei Gitter verglichen. Ein holografisches Gitter mit 1800 mm^{-1}, das auf 13° (250 nm in 1. Ordnung) geblazed war, blaue Kurve. Weiterhin ein geritztes Replika mit 1200 mm^{-1}, das auf 28° (800 nm in 1. Ordnung) geblazed war, in dritter Ordnung gemessen, grüne Kurve. Als drittes ein weiteres Ritzgitter mit 600 mm^{-1}, das auf 17,5° (1000 nm in 1. Ordnung) geblazed, gemessen in 5. Ordnung, violette Kurve. Man sieht, dass alle drei Gitter sehr gute Ergebnisse bringen, zumal die beiden Ritzgitter eine deutlich höhere Dispersion erbringen als das „Standardgitter“ mit 1800 mm^{-1}.

Umschaltpunkte von Gittern und Detektoren



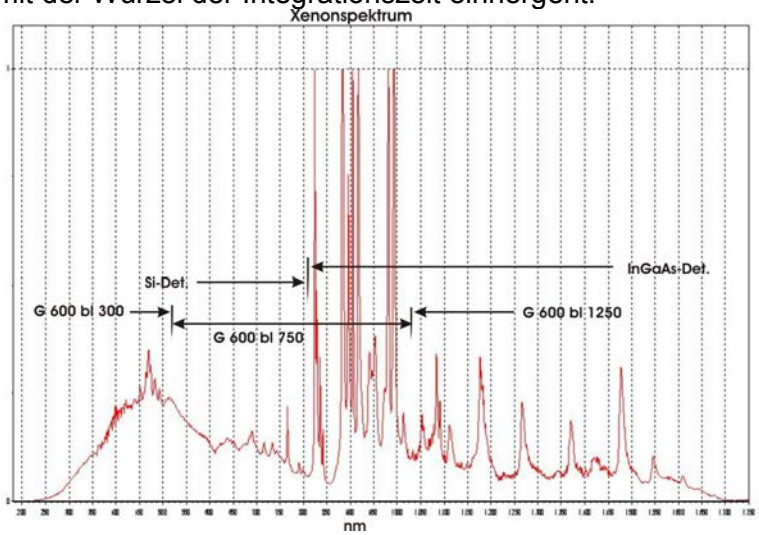
Grafik 124 demonstriert die Optimierung eines Aufbaus, ebenfalls für Relativ-Messungen.

Eine 30-W-D_2-Lampe und eine 150-W-Halogenlampe sind in einem Lampengehäuse kombiniert. Die D_2-Lampe wird mit dem Gitter 1200 bl 250 nm vermessen – rote Kurve, die Halogenlampe mit einem Gitter 1200 blaze 400 nm (14°), der Detektor ist ein PMT. Der Aufbau erlaubt gute Messungen bis 900 nm ohne weiteres Gitter. Der optimale Umschaltpunkt für Lampe und Gitter ist 335 nm. Die Variationen im D_2-Spektrum sind bereits erläutert, die Variation im Halogenspektrum bei 520-540 nm ist eine Wood´sche Anomalie. Das SIGNAL (nicht die optische Leistung) bleibt überall innerhalb eines Hubs von 1:20, womit ein SNR mit Variation <Faktor 5 im gesamten Spektralbereich erzielt wird.

Weitere Optimierungsmöglichkeiten sind:

- Die optischen Leistungen der Lichtquellen zu variieren oder die Temperatur der Wolframlampe.
- Bei Verwendung eines PMT kann dessen Hochspannung (HV) reproduzierbar zur Signal-Variation angewandt werden, dabei hat in weiten Bereichen sogar das SNR nur eine geringe Variation, Festkörper-Detektoren bieten diese Möglichkeit nicht.
- Falls die Anwendung variierende Bandbreiten (und damit Auflösungen) erlaubt, kann dieses Werkzeug sehr effizient angewandt werden, denn eine Verdoppelung der Spaltbreite hat nur eine doppelte Bandbreite aber ein vierfaches Signal (bei doppeltem SNR) zur Folge.
- Wenn es in erster Linie um ähnliches SNR über den ganzen Bereich geht, kommt noch die

Variation der Integrationszeit pro Datenpunkt dazu, wobei allerdings die Verbesserung nur mit der Wurzel der Integrationszeit einhergeht.



Grafik 125 stellt ein gemessenes Xenonspektrum im Bereich 200 – 1700 nm dar.

Die Quelle war eine „ozonfreie“ 75-W-Xenonlampe, weshalb <230 nm kein Signal erzeugt wird. Die Abbildung erfolgte über eine f/1(Sammelseite)…f/4(Monochromatorseite)-Quarzoptik in einen 0,3-m-Monochromator mit drei Gittern und je einem UV-Si- und einem InGaAs-1700-Detektor an den beiden Ausgängen, mit programmierter Detektor-Umschaltung bei 820 nm. Alle drei Gitter hatten 600 $^{-1}$, die 1.-Ordnung-Blazewellelängen sind in der Grafik genannt. Die erste Gitter-Umschaltung erfolgte bei 520 nm, die zweite bei 1030 nm, weil dort jeweils „flache“ Intensitäten vorhanden sind. Die Bandbreite der Messung war durchgehend 1 nm, +/- 0,3 nm, die Umschaltung der Ordnungsfilter erfolgte automatisch. Man erkennt klar die starken Xenonlinien, die das Kontinuum überragen und eine Verhältnisrechnung erschweren. In der Darstellung sind die größten Peaks des Xenonspektrums zwischen 850 und 1000 nm oben gekappt, um das Kontinuum hervorzuheben.

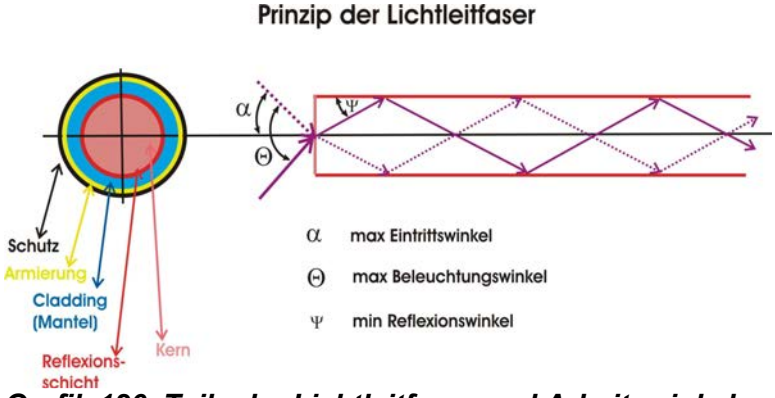
5.2.1 was kommt am Ende wirklich aus einem Beleuchtungs-Monochromator ?

Die Strahlstärke Φ der üblichen Lichtquellen liegt im Bereich von reicht von <1 µW/nm bis etwa 1 W/nm. Entscheidend für die Gesamteffizienz eines Lampe-Monochromator-Systems, die „variable Lichtquelle“, ist, ob die Urquelle – der Wendel, der Plasmabogen oder die Entladung – komplett im Eingang des Spektrometers abgebildet werden kann und welchen Lichtleitfaktor Ω das Transfersystem und das Spektrometer haben. Ist nur ein Teil der Urquelle abgebildet, so sinkt die erfasste Leistung linear. Es jedoch nicht so, dass Strahlung nur von der Urquelle ausgeht. In der Praxis hat diese einen „Hof“ mit geringerer Lichtdichte. Ist der Monochromatorspalt größer als für die Urquelle erforderlich, hat man es mit einem Abflachen der Signalkurve und evtl. auch Sättigungseffekten zu tun, die jedoch prinzipiell nicht schaden. Also kann man gerne in Kauf nehmen, dass der Spalt größer ist als die Abbildung der Quelle. Im Kapitel 5.5-Radiometrie werden wir das Thema weiter beleuchten. Bei vielen Messungen wird nach dem alten Standard mit 5 nm Bandbreite, häufiger mit dem neuen mit 1 nm Bandbreite, gearbeitet. Es ist offensichtlich, dass ein Beleuchtuingsmonochromator so berechnet sein sollte, dass bei der 1-nm oder 5-nm Bandbreite eine möglichst große Spaltgeometrie verwendet werden kann. Für die Ausgangsleistung ist es fast egal, ob man einen ein- oder zweistufigen Monochromator nimmt. Ein Doppelspektrometer hat zwar nur die halbe Effizienz (Transmission) eines einstufigen, aber, bei gleichen Bauteilen werden die Spalte für die gleiche Bandbreite doppelt so weit geöffnet, was einen Gewinn von Faktor 2 bringt. Damit kommt bei gleicher Bandbreite etwa gleiche Leistung aus dem Doppelspektrometer, von dem um Größenordnungen besseren Kontrast ganz zu schweigen.
Einige realistische Werte für Doppelspektrometer mit 1…3 mm Spaltbreite, 300 mm Fokuslänge, Ω = 0,04 (f/5) und Bandbreiten zwischen 1 und 5 nm: Gemessene Ausgangsleistungen liegen mit einer 30-W-D_2-Lampe unter 1 µW, mit 200-W-D_2-Lampe

zwischen 1 und 10 µW, mit einer 75-W-Xenonlampe im zwei- bis dreistelligen µW-Bereich, für 450-W-Xe reicht die Ausgangsleistung bis in den unteren mW-Bereich. Mit Halogenlampen von 150 W wird man im zweistelligen µW-Bereich liegen und mit einer 500-Wolfram-Halogenlampe wiederum im dreistelligen µW-Bereich.

5.3 Lichttransfer und –Kopplung per Lichtleiter und Optik

5.3.1 Lichtleiter – Lichtwellenleiter - Lichtleitfaser- Faseroptik



Grafik 126, Teile der Lichtleitfaser und Arbeitswinkel.

Der Kern (Core, hellrot markiert) eines Lichtleiters ist die Transmissionsschiene. Das eintretende Licht wird an der Reflexions-Grenzschicht (rot) reflektiert und bleibt größtenteils im Kern, bis es wieder Austritt. Um eine effiziente Grenzschicht zu erzeugen, wird ein dünner Mantel (cladding, blau markiert) um den Kern gezogen. Eine Armierung (Drahtgeflecht, Folie oder verschränktes Material, gelb markiert) schützt die Konstruktion und limitiert bei Bedarf den Biegeradius. Das Ganze wird von einer äußeren Hülle geschützt (z.B. PVC-Hülle, schwarz markiert).
Eine wesentliche Rolle spielen die Winkel am Lichtleiter, die aus den gewählten Materialien resultieren. Angenommen, der Kern besteht aus Glas mit einer mittleren Brechzahl von 1,5, so wird das eintretende Licht sofort nach dem allgemeinen Brechungsgesetz abgelenkt und läuft unter einem abgeflachten Winkel im Kern weiter. Sobald es auf die Grenzschicht trifft, tritt Reflexion ein. Der Reflexionswinkel wird aus dem Verhältnis der beiden beteiligten Material-Brechzahlen definiert. Beide Effekte gemeinsamen definieren den Akzeptanzwinkel des von außen ankommenden Lichts und zugleich auch den identischen Austrittswinkel.

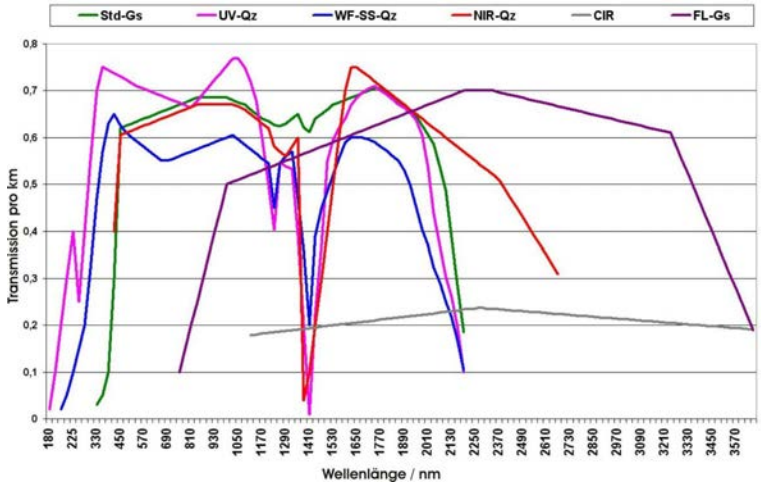
Die Berechnung erfolgt über die Lichtleiterformel F36:

F36: $n_0 * \sin\alpha = (n^2_2 - n^2_1)^{1/2}$

dabei sind
n_0 die Brechzahl des externen Mediums (meist Luft = 1)
α der maximale Eintrittswinkel, bezogen auf die Mittelachse des Kerns
n^2_1 die Brechzahl des Kernmaterials (core) und
n^2_2 die Brechzahl des Mantelmaterials (cladding).

Natürlich sind die Brechzahlen wellenlängenabhängig, womit sich eine Variation der Winkel über das Spektrum ergibt. Hat man z.B. $n_1 = 1,5$ und $n_2 = 1,6$, stellt sich $n_0*\sin\alpha$ zu 0,4743 ein, der Winkel α ist 28,3° und damit der Akzeptanzwinkel $\Theta = 56,6°$. Die Strahlen verlaufen innerhalb des Lichtleiters flacher als sie von außen auftreffen, der interne minimale Reflexionswinkel ψ im Beispiel ergibt sich aus arcsin 0,316 oder $\psi = 18,4°$.
Es gibt eine sehr große Zahl an Materialien, die für Kern und Mantel verwendet werden. Dazu gehören Gläser, Quarze und Kunststoffe. Mit der Auswahl wird daher nicht nur das Spektralverhalten ausgewählt, sondern auch die Akzeptanz- und Austrittswinkel, beides als Funktion der Wellenlänge. Darüber hinaus können Flüssiglichtleiter und feste Hohlkörper-Systeme (für UV und IR) geliefert werden. Die Liste der aktuell verfügbaren Lösungen ist wirklich groß. Deshalb wenden wir uns denen zu, die im UV-Vis-NIR-Bereich arbeiten und für

die Spektroskopie geeignet sind.



Grafik 127: Einige typische Transmissionskurven von Lichtleitern in der Spektroskopie.

Die grüne Kurve (Std-Gs) stellt Lichtleiter mit Glaskern das, die violette (UV-Qz) einen mit Kernmaterial für das tiefe UV. Durch das gebundene Wasser tritt im Bereich 1100 - 1500 nm starke Absorption auf. Die blaue Kurve (WF-SS-Qz) hat einen stark reduzierten Wassergehalt und ist Solarisations-stabilisiert. Die rote Kurve (NIR-Qz) ist Quarz für den NIR-Bereich, während die die braune Kurve (FL-Gs) ein Glas mit Flouridanreicherung ist und weit ins IR reicht, jedoch mit Lumineszenz behaftet ist. Die graue (CIR) Kurve ist ein Kohlenstoff-dotiertes, spezielles NIR-Material. Die genannten Werkstoffe sind dabei das Kernmaterial, das den Wellenlängenbereich festlegt. Die Kurven dienen nur der groben Orientierung. Die Transmissionswerte gelten für die Länge von 1km, die Ein- und Auskopplungsverluste (jeweils etwa 5%) sind nicht enthalten. Bei Faserbündeln gibt es weiterhin Flächenverluste, die nicht berücksichtigt sind. Neben dem gezeigten Bereich gibt es noch Lichtleiter, die weiter ins UV reichen, aber kürzer ins Rote. Andere arbeiten im tiefer im IR-Bereich oder nur in bestimmten Wellenlängenbändern.

5.3.2 Lichtleiter-Parameter

5.3.2.1 Absorptionen

Die grüne Kurve „Glas“ stellt einen Glasleiter dar, die violette „UV-Quarz“ einen mit Standard-UV-Quarz. In ihr fallen zwei Einbrüche in der Transmission, zwischen 1100 und 1200 nm und 1300 und 1400 nm, auf. Diese kommen vom Wasser, das in normalem Quarz gebunden ist. Bei allen Lichtleitern können je nach Materialwahl weitere Absorptionen auftreten. Im Glas ist Wassser viel geringer konzentriert vertreten als im normalen Quarz.

5.3.2.2 Solarisation

Ein unangenehmer Effekt von UV-transmittierenden Lichtleitern ist die Solarisation. Die UV-Strahlung modifiziert die kristalline und molekulare Struktur des Systems. Dadurch verändert sich das Brechzahlverhältnis in der Grenzschicht und damit wiederum die Transmission. Die Modifikation reicht örtlich bis in eine gewisse Tiefe (Länge) des Systems und erfährt eine zeitliche Sättigung (Alterung). Wann beide Parameter ihren Endpunkt erreicht haben, ist von der Energie und Leistung der Strahlung abhängig. Die blaue Kurve „WF-SS-Quarz“ zeigt einen sogenannten Solarisations-stabilisierten Lichtleiter. Hier werden Materialien verwendet, die weniger empfindlich auf UV-Strahlung reagieren und die Lichtleiter werden vor der Konfektionierung vorgealtert. Das gezeigte Beispiel hat außerdem einen reduzierten Wassergehalt.

5.3.2.3 Biegeradius

Aus mechanischen und optischen Gründen dürfen Lichtleiter nicht zu stark gekrümmt werden, sie könnten entweder brechen oder ihre Transmission würde sich wesentlich ändern. Der Biegeradius ergibt sich aus dem Kern- und dem gesamten Querschnitt und dem Material, in den Datenblättern der Faserkabel ist er angegeben. Daraus ergibt sich auch, dass eine Lage- und Biegeänderung die Transmission auf jeden Fall (etwas) ändert. Bei

quantitativen Messungen ist deshalb auf Reproduzierbarkeit, eventuell Fixierung, zu achten.

5.3.2.4 Kopplungsverluste

Wie bei jedem optischen System gibt es bei Lichtleitern Verluste durch Teilreflexion und Brechung bei der Ein- und der Auskopplung. Dazu können noch Verluste durch unsachgemäße Beleuchtung kommen. Auch bei Lichtleitern kann man Antireflex-Vergütungen mit den bekannten Vor- und Nachteilen anbringen. Bei hohen Intensitäten oder thermischen Belastungen können noch zusätzliche thermische Verluste oder Parameter-Variationen auftreten.

5.3.2.5 Moden und Polarisation

Die Grafik 127 zeigt das Verhalten von breitbandigen Multi-Mode-Fasern (MMF), die ja auch für die allgemeine Spektroskopie die weitaus interessantesten sind. Das bedeutet, dass alle Strahlen, die innerhalb des erlaubten Konus eintreffen, gleich und effizient transmittiert werden. Wichtig ist dabei, dass MMF auch als Depolarisatoren wirken. Je länger die Faser, desto weniger polarisiert, und dazu noch optisch homogenisiert, tritt das Licht wieder aus. Das kann von Vor- und Nachteil sein. Es gibt auch Monomodefasern, die meist sehr dünn sind und nur über kleine Wellenlängenintervalle arbeiten, diese sind dann oft auch polarisationserhaltend, transmittieren aber auch nur eine Ebene. Weiterhin gibt es Fasern, die auf einen sehr engen Spektralbereich ausgelegt sind und als Filter wirken. Eine weitere Version sind sog. „Gradientenfasern“, bei denen die Reflexionsschicht nicht eine harte Brechzahlstufe, sondern ein n-Gradient ist. Damit, kombiniert mit Materialwahl und Querschnitt lassen sich spezielle Funktionen erreichen. Wir beschäftigen uns in dieser Arbeit jedoch nur mit breitbandigen Multimodefasern und Kabeln.

5.3.2.6 Akzeptanzwinkel

Glas-Lichtleiter haben meist Akzeptanzwinkel um 60° (f/1), Quarz-Versionen zwischen 20° (f/3) und 30° (f/2). Es sei wiederholt, dass es jeweils große Spannen bei den verfügbaren Materialien gibt. Für spezielle Winkel können Material-Kombinationen optimiert werden. Während in der allgemeinen Optik der weite Akzeptanz- (und auch Beleuchtungs-)winkel meist wünschenswert ist, ist er es in der Spektroskopie nur sehr selten. Die flexiblen, modularen Spektrometer, die unser Thema sind, haben Akzeptanzwinkel <20° (f/3). Meist findet man 15° (ca. f/4) bis 8°(ca. f/7). Auf Winkeltransfer sollte nur verzichtet werden, wenn die beiden Winkel innerhalb von 5° zueinander liegen. Alle anderen Kombinationen sollten optisch angepasst werden, was entweder zu Lichtverlusten führt oder zur Abbildungsvergrößerung. Die gute Nachricht ist, dass es neuerdings Fasersysteme gibt, die gute Transmission über weite Bereiche (220….1100 nm) bieten und Winkel zwischen 10° und 20°.

5.3.2.7 Fluoreszenz-, Raman- und Brillouin-Überlagerung in Lichtleitern

Entsprechend den Materialeigenschaften in Kern und Cladding können Lumineszenzeffekte auftreten, z.B. in Fluorid-dotierten Fasern. Es kommt auf den genutzten Wellenlängenbereich an, ob die Lumineszenz die Messung stören kann oder nicht. Alle Gläser und Quarze zeigen Raman- und Brillouin-Spektren. Diese werden, besonders bei starken Signalen auf diskreten Linien, dem Nutzsignal überlagert und gelangen zum Spektrometer. Wie stark sie sind und ob sie stören, hängt von der Anwendung ab. Alle drei Effekte werden gerne vergessen, sollten aber besser berücksichtigt werden.

5.3.3 Die "flexible optische Bank" und eine vorsorgliche Warnung

Zusammenfassend sehen wir, dass Lichtleiter zwar eine erhöhte Flexibilität bei der Konfiguration des Strahlengangs darstellen, dennoch aber als optische Bank zu betrachten sind. Daraus folgt, dass während einer Serie von Messungen der Aufbau des Systems, und damit auch die Lage der Lichtleiter, nicht mehr verändert werden dürfen. Denn jede Änderung der unter 5.3.2 aufgeführten Parameter hat eine Änderung des Transfers zur Folge. Probe/Referenz-Messungen und radiometrische Anwendungen werden bei Veränderungen an den Lichtleitern fehlerhaft.

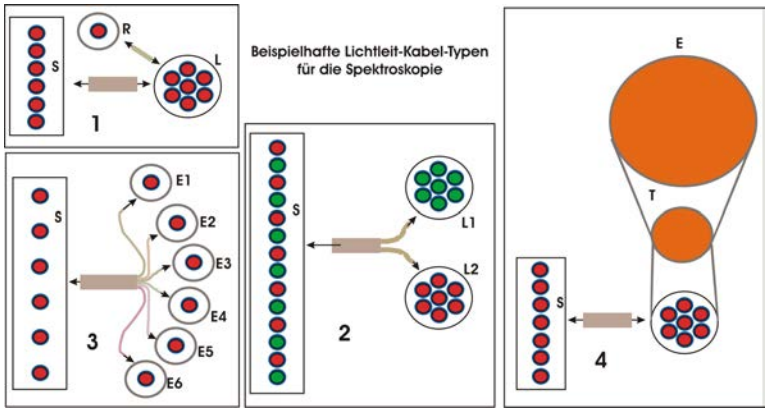
5.3.4 Formen und Ausführungen von Einzelfasern und Lichtleitkabeln

In der Spektroskopie sind Faserkern-Querschnitte ab ca. 20 µm interessant. Die Obergrenze kann im mm-Bereich liegen, sogar für Vollmaterial bis zu 100 mm Ø gibt es sinnvolle

Anwendungen. Lichtleitfasern mit rund 200 µm Kerndurchmesser bieten eine gute Kombination aus Effizienz, Biegeradius und Arbeitsbereich. Der Mantel (cladding) ist meist 10 µm dick, bei Gradientenfasern – die hier nicht diskutiert werden – auch dicker. Damit ergibt sich innerhalb eines Faserkabels ein Abstand Faser – Faser von 220 µm. Alles Licht fließt durch den Kern. Photonen, die auf den Mantel und die Füllmasse zwischen den Fasern treffen, sind verloren. Verringert man den Kernquerschnitt, verschlechtert sich das Flächenverhältnis; macht man ihn zu dick, wird er Biegeradius schnell zu groß und es besteht Bruchgefahr. Also nehmen wir für die folgenden Erläuterungen 200 µm.

Die Grundformen

Um kleine, sehr kompakte Spektrographen mit Festwellenlänge, Array oder CCD zu beleuchten, wird meist eine Einzelfaser eingesetzt, die einen Kernquerschnitt von 100 – 300 µm hat. Meist sind die Enden in SMA-Schraubanschlüsse gefasst. Diese Lichtleiter können für flexible, modulare Spektrometer ebenfalls verwendet werden. Meist wird jedoch die von ihnen beleuchtete Fläche oder ihre geringe Flächeneffizienz dazu führen, dass mehrere Fasern ein Kabel bilden. Die Spektrometer-Einkopplung wird unter 5.4 beleuchtet. In der folgenden Grafik 128 werden einige gern verwendete Lösungen vorgestellt. Das bei weitem häufigste Basismodell ist in “1“ gezeigt, wenn man den Zweig „R“ weglässt. Angenommen, es ist ein Spektrometer samt Detektor vorhanden, dessen Spalt auf 4 mm Höhe ausgeleuchtet wird und der Detektor wird optimal genutzt. Da der Eingangsspalt eventuell schmal sein wird, werden die Lichtleiter in einer vertikalen Linie angeordnet (linker Teil der Grafik 1, „S“). Bei dem Faserabstand von 220 µm werden 18 Fasern benötigt, um 4 mm Höhe zu erzielen. Bei der gezeigten Rosettenform kann man symmetrisch 7 oder 13 oder 19 Fasern anordnen, nehmen wir 19. Wäre die L-Seite rechteckig, hätte man die Wahl zwischen 4 x 4 oder 4 x 5. Mit letzterem berechnen wir nun die Flächeneffizienz des Kabels. 4 x 5 Fasern belegen 0,88 * 1,1 mm oder 0,968 mm^2. Die 20 Faserkerne bilden eine Fläche von 0,628 mm^2, das sind rund 65%. Eine Vergleichsrechnung mit anderen Anordnungen führt zu gleichen Ergebnissen. Das ist einer der Nachteile von Lichtleitkabeln: der Flächenverlust. Auf der Spektrometerseite S ist kein weiterer Verlust zu erwarten, wenn der Spalt mindestens so breit ist wie der Faserkern.



Grafik 128: Häufig benutzte Lichtleitkabel-Versionen. Erläuterungen:

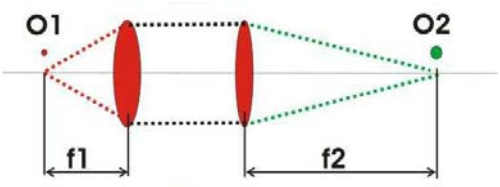
1) Lichtleitkabel mit Querschnittswandler und Referenzzweig. Wenn z.B. ein Teil des Lichts zu einem Referenzdetektor (oder zweiten Spektrometer) abgezweigt werden soll, können eine oder mehrere der Fasern unterwegs in einen zweiten Zweig umgeleitet werden; im skizzierten Fall wird es meist die zentrale Faser sein, was aber wahlfrei ist. Wird das Kabel am Monochromator-Ausgang zur Proben-Beleuchtung verwandt, kann über den „R“-Zweig eine zweite Quelle, evtl. ein Laser, zugemischt werden.

2) Der klassische Fall mit paritätischen Mischung zweier Lichtquellen zur Spektrometerbeleuchtung. Die Fasern der beiden Zweige werden abwechselnd im Spektrometeranschluss platziert, wodurch im Spektrometer eine weitgehende Integration erfolgt. Nehmen wir den Fall, dass die Quellen eine Glüh- und eine Deuterium-Lampe mit Fokusoptik sind. Dann wäre die D_2-Einkopplung in Rosettenform optimal, während die andere Einkopplung in Rechteckform besser auf das Filament der Lampe angepasst wäre. Die beiden Zweige können aus unterschiedlichem, spektral optimiertem, Material bestehen. Wird das Kabel zur Probenbeleuchtung genutzt, kommt eine recht gleichförmige Verteilung

zustande.
3) Unabhängige Experimente (hier 6) beleuchten einen abbildenden Spektrographen mit 2-D-Detektor. Die Signale sollen in getrennten Spuren den Detektor erreichen. Das Lichtleitkabel wird unterwegs in separate Kabel, die unterschiedlich lang und aus separatem Material sein können, aufgeteilt. Auf der Spektrometerseite sollten die einzelnen Positionen so weit auseinander sein, dass zwischen den vertikalen Signalen jeweils eine Lücke entsteht. Dann kann das Auslesen des Detektor optimal programmiert werden und das Übersprechen, z.B. durch Streuung, bleibt gering. Es müssen nicht Einzelfasern verwendet werden, auch kleine Gruppen sind sinnvoll. Hat man z.B. eine Kamera mit 12,5 mm Höhe am Spektrographenausgang, stehen 1,8 mm pro Spur zur Verfügung. Nimmt einen „Sicherheitsabstand“ von 0,5 mm zwischen den Spuren, bleiben immer noch 1,3 mm pro Spur oder 6 Fasern pro Position. Für den Ausgang eines Monochromators ist eine Konfiguration nach 3 nicht sinnvoll.
4) Faserkabel plus Taper. Wenn die Lichtquelle nicht so klein abgebildet werden kann, wie es das Experimentende eines Faserkabels erfordert, kann eine Querschnittsreduktion angewandt werden. Diese kann in zwei Versionen realisiert werden. Gezeigt ist die Version mit externem Taper: ein massiver Block des Faser-Kernmaterials mit benötigtem Querschnitt (zylindrisch oder rechteckig) wird durch erhitzen und ziehen über seine Länge verjüngt, dann mit dem gewünschten Mantelmaterial überzogen und konfektioniert. Später wird er mit dem Faserkabel verbunden und fixiert. Ein Beispiel dazu. Wenn eine Ulbrichtkugel einen 10-mm-Ø-Ausgang hat, das Faserkabel aber nur einen Ø von 4 mm, kann ein Taper eingesetzt werden. Dabei kann die Ausgangslänge etwa so berechnet werden: Verhältnis Eingang/Ausgang * 3, in unserem Fall ergibt das eine Taperlänge von 7,5 mm. Nach dem Ziehen und Verjüngen, bei dem sich die Materialeigenschaften wie n und T nicht verändern dürfen, wird die Länge auf 15,3 mm angewachsen sein. Die Kopplung mit dem Faserkabel kann nun dauerhaft oder abnehmbar erfolgen, ein Öl mit gleicher Brechzahl wie die beiden zu verbindenden Kernmaterialien, kann die optische Anpassung praktisch verlustfrei halten. Ein Problem wird dadurch allerding nicht gelöst: der Flächen-Einkopplungsverlust von 35% tritt an der Kopplungsstelle auf.
Alternativ können die Fasern selbst als Taper ausgeführt werden. Das ist bei kurzen Faserkabeln (< 3m) durchaus machbar. Im Beispiel werden zuerst die Faserkerne auf 500 µm Ø (Faktor 2,5 des Endprodukts) gezogen. Dann wird vom einen Ende zum anderen auf 200 µm verjüngt, anschließend wird die Produktion normal fortgeführt. Wenn nun die Fasern am großen Ende auf Kontakt zusammengeführt werden, ergibt sich dort ein Abstand von 520 µm. Mit dem verbesserten Nutz-Verhältnis wird nun eine Flächeneffizienz von rund 73% erreicht, das ist immerhin eine Verbesserung von 11%. Das Faserkabel wird eine deutlich geringere Flexibilität haben als ein Standardkabel. Um bei dem Beispiele Ulbrichtkugel zu bleiben: die Faserauskopplung hat hier den Vorteil, dass alle aus der Kugel austretenden Strahlen, die innerhalb des Akzeptanzwinkels des Fasermaterials liegen, auch tatsächlich weitergeleitet werden. Eine Sammlung und Weiterleitung mit Linsen und Spiegeln wäre wesentlich weniger effizient.

5.4 Transfersysteme

5.4. Transfer-Systeme allgemein



Grafik 125A: die generelle Abbildungs-Regel zum Lichttransfer
Die Relation zwischen Fokus-Distanz und Größe des reproduzierten Objekts ist gegeben durch die Gleichung **F23C**:

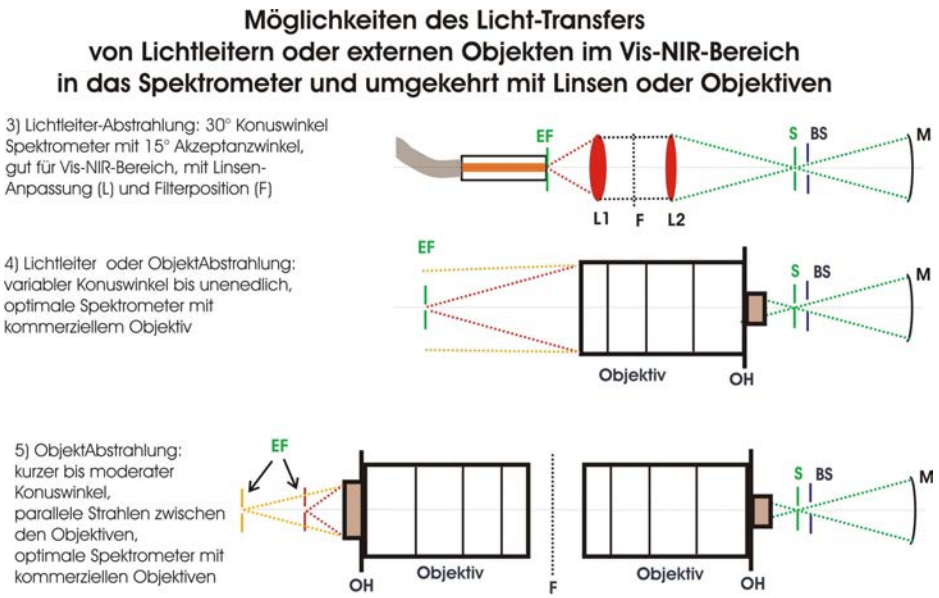
f1/O1 = f2/O2
Wenn z. B. die Größe Objekts 1 (O1) 1 mm bei einem Fokusabstand (f1) von 20 mm ist, ergibt sich eine Relation von 20 mm / 1 mm. Nach dem Transfer des Lichts auf Objekt 2 (OS2) mittels einer Fokusdistanz (f2) von 50 mm, wird die Reproduktion eine Größe von 2.5 mm haben. Es spielt keine Rolle, ob der Transfer nur einen Spiegel oder eine Linse nutzt oder ob ein Arrangement von Spiegeln und/oder Linsen eingesetzt ist. Nur, wenn unterwegs auch die aktive Fläche der Elemente modifiziert wird, wird die Regel gebrochen.

5.4.1 Ein- und Auskopplung ausschließlich über Lichtleiter

Grafik 129 zeigt die Spektrometer - Lichtleiter – Kopplung ohne Zusatzoptik.
Die Skizzen sind nicht maßstäblich, die Winkel der Übersicht wegen etwa doppelt so weit wie angegeben. Die Kurzzeichen bedeuten: S – Spalt, BS – Strahlstopp, M – Kollimatorspiegel des Spektrometers. Die grünen Flächen sind genutzte Strahlanteile, die roten ungenutzte. Der Strahlstopp BS ist in guten Spektrometern zu finden. Er kann als feste rechteckige Blende hinter dem Eingangsspalt realisiert sein. Die Blende ist dann so groß, dass sie bei der maximal möglichen horizontalen und vertikalen Spaltöffnung Strahlen, die noch in den Akzeptanzwinkeln laufen, gerade noch durchlässt. Damit können Strahlen, die mit Sicherheit Falschlicht verursachen, blockiert werden. Bei einigen Geräten sind die Blenden in x und y sogar einstellbar. Wird ein Lichtleiter am Spektrometer-Ausgang montiert, ist die Sache wesentlich einfacher. Solange der Spektrometer-Austrittswinkel geringer ist, als der Akzeptanzwinkel der Fasern, wird das Licht transportiert. Parallele Strahlen sind dabei allerdings auch zu vermeiden, damit es in der Faser nahe des Eingangs zur Reflexion kommt.

Beschreibung der Skizzen
1) Hier beleuchtet ein f/2-Lichleiter ein f/4-Spektrometer. Die mit bis zu 30° austretenden Strahlen gehen größtenteils verloren, wie auch die farbigen Flächen zeigen. Die Strahlen, die den Eingangsspalt S passieren, werden teilweise durch den Strahlstopp BS behindert, andere werden Falschlicht verursachen. Hier gehen 75% des Lichts verloren. Wenn viel Licht vorhanden ist, muss das keine Rolle spielen, gestörte Spektren sind wegen Falschlichts allerdings möglich. Ein weitere Nachteil: das Faserende kann nicht genau in der Fokusebene liegen, sondern hat einen typischen Abstand von 1…3 mm, die Defokussierung macht sich in der Fokussierung des Spektrometer-Ausgangs-Signals und damit der Auflösung bemerkbar.
2) Wenn das Fasermaterial so modifiziert wird, dass die Faser mit f/3 (20°) strahlt, gehen nur noch 20% der Strahlen verloren. Selbst wenn sie den Strahlstopp BS passieren, wird keine große Störung entstehen, weil sie kaum einen unerwünschten Spiegel treffen. f-Zahl-Kombinationen im Verhältnis zwischen 0,75 und 1,25 eröffnen die Möglichkeit, das Spektrometer – wie gezeigt – ohne Eingangsspalt zu betreiben, weil das Faser- oder das Kabelende den Spalt simuliert. Das Ende muss dann genau in der Spaltebene positioniert werden und die Strahlen müssen das Faserende in der perfekten Richtung verlassen. Der Vorteil ist die hohe Ausbeute und Fokussierung, der Nachteil ist der Verlust der Spaltbreitenvariation.

5.4.2 Ein- und Auskopplung mit Linsensystemen

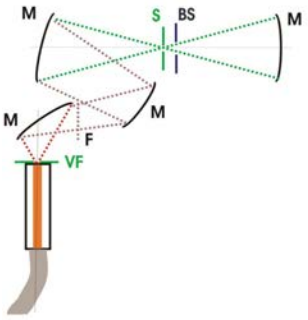


Grafik 130 zeigt die Spektrometer – Lichtleiter – Kopplung mit Linsenoptik.
Es gelten die zu Grafik 129 gemachten Erläuterungen, plus M – Kollimatorspiegel des Spektrometers, EF – externe Fokusposition, F – optionale Position, L – Linse und OH Objektivhalter. Die ideale Abbildung arbeitet mit externer Optik, hier Linsenoptik.
3) Mit einer oder mehr Linsen lässt sich zufriedenstellend arbeiten, solange die durch den Brechzahlverlauf verursachte Defokussierung im Eingangsspalt akzeptabel ist. Wenn zum Beispiel zwischen 400 und 800 nm gemessen werden soll und mit unkorrigierten Quarzlinsen gearbeitet wird, ist bei f = 50 mm der 1. Linse die Parallelität der Strahlen nach der Linse um 0,27° gestört, was man vernachlässigen kann. Bei f = 100 mm der 2. Linse ist mit einer Fokuswanderung von +/- 2 mm zu rechnen. Das führt zu einer maximalen Fokusvergrößerung von 20 µm. Nun kommt es darauf an, wie groß die Faser selbst und wie groß die beabsichtigte Spaltbreite ist, ob das akzeptabel ist. Auf jeden Fall wird der Fokus nicht schlechter wiedergegeben als in Fall 1). Weiterhin darf man nicht vergessen, dass durch die beiden Brennweiten in Ein- (z.B. 50 mm) und Ausgang (z.B. 100 mm) des Linsensystems eine Vergrößerung der Abbildung erfolgt, im Beispiel um Faktor 2; bei der Arbeit mit 100 µm-Fasern werden diese im Spektrometerspalt mit 200 µm abgebildet, die zusätzlichen bis zu 20 µm spielen dann in der Praxis keine Rolle. Auch bei dieser Lösung gibt es einen Bereich mit parallelen Strahlen für optionale Optiken (Filter). Die Verluste an den beiden Linsen werden im Bereich 15% liegen und sind damit geringer als bei Lösungen 1) und 2). Die grüne Markierung EF markiert die externe Fokusebene, in der der Lichtleiter endet. Sie kann durch einen Anschlag markiert werden, damit die Lichtleiter nach einem Tausch leicht in die richtige Position kommen. Außerdem kann an dieser Stelle jedes beliebige andere Objekt (mit dem passenden Abstrahlwinkel) abgebildet und so in den Strahlengang „eingefädelt“ werden. Lösung 3 ist auch als Ausgangsoptik für Beleuchtungsmonochromatoren geeignet.
4) Wenn nur im Bereich 380….1300 nm gearbeitet wird, sind kommerzielle Foto-Objektive sehr geeignet. Eine auf das Objektiv abgestimmte Halteplatte (OH) stellt sicher, dass der Objektivausgang korrekt zentrisch und im richtigen Abstand (28….42 mm, je nach Hersteller) zur Spaltmitte montiert ist. Mit dem Objektiv lässt sich dann sowohl eine Stelle in definierter Entfernung oder auch die parallel ankommende Strahlung (unendlich) im Spalt abbilden. Auch mit Lichtleitern funktioniert das, wenn das Objektiv die richtige Fokuslänge hat. Wie nahe man an das Objekt herankommt, hängt von der „Makrofähigkeit“ des Objektivs ab. Die f-Zahl des Objektivs sollte mit jener des Spektrometers möglichst identisch sein. Sie beschreibt das Verhältnis Abstand (zum Spalt)/ Durchmesser der Objektiv-Ausgangslinse. Bis um das Jahr 2000 gab es von einem renommierten japanischen Kamerahersteller UV-Objektive, die bis ca. 270 nm arbeiteten. Sie wurden leider eingestellt. Es gibt jedoch in Berlin eine Spezialfirma, die Optiken auf Kundenanforderungen definiert, baut und so helfen kann. Auch Lösung 4 ist als Ausgangsoptik für Beleuchtungsmonochromatoren geeignet.

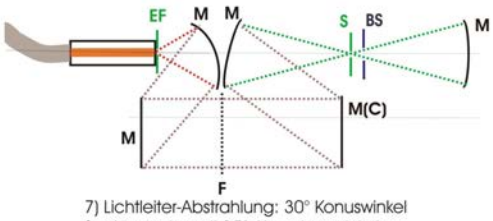
5) Wenn eine sehr kleine, punktförmige Lichtquelle mit großem Ausbreitungswinkel effizient erfasst werden soll (Laserangeregte Experimente wie Raman, Fluoreszenz, eine einzelne Glaslichtfaser), kann der Trick mit zwei invertierten Objektiven helfen. Das erste Objektiv wird so montiert, dass seine „Ausgangslinse“ optimal zur Probe steht. Seine Entfernungseinstellung wird so eingestellt, dass die Lichtstrahlen parallel austreten. Wenn sich das Objekt in der Brennebene befindet ist das die unendlich-Stellung. Ist das Objekt weiter entfernt, wird eine endliche Entfernung eingestellt. Ein zweites Objektiv, es kann identisch sein, kann aber auch eine längere Brennweite haben, ist montiert wie in Punkt 4) beschrieben. Es ist auf unendlich gestellt und der Durchmesser seiner Eingangslinse soll mit der des Gegenübers identisch sein. Zwischen den beiden Objektiven hat man Parallelstrahlen und damit die Option weitere Komponenten (Filter) zu montieren. Die Ausgangsöffnung des Spektrometer-Objektivs lässt sich über die Blende an die Apertur des Spektrometers anpassen. Ist die Brennweite des Experiment-Objektivs kürzer als die des Spektrometer-Objektivs kommt es zur Abbildungsvergößerung im Eingangsspalt, ist es umgekehrt, hat man eine verkleinerte Abbildung des Objekts im Spektrometer-Eingang. Auch diese Lösung 5 ist auch als Ausgangsoptik für Beleuchtungsmonochromatoren geeignet, macht aber nur Sinn, wenn das zu beleuchtende Objekt mit weitem Winkel beleuchtet werden muss.

5.4.3 Ein- und Auskopplung mit Spiegelsystemen

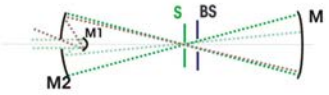
Möglichkeiten des Licht-Transfers
von Lichtleitfaser, Faserkabel oder externem Objekt
in das Spektrometer und umgekehrt mit Spiegeln



6) Lichtleiter-Abstrahlung: 30° Konuswinkel Spektrometer mit 15° Akzeptanzwinkel, mit Spiegelanpassung. Auch Objekte in der externen Fokusposition und mit dem passenden Abstrahlwinkel werden korrekt erfasst



7) Lichtleiter-Abstrahlung: 30° Konuswinkel Spektrometer mit 15° Akzeptanzwinkel, mit symmetrischer Spiegelanpassung, Filterposition (F) und optionaler und Bildfeldkorrektur (MC), erfasst auch externe Lichtquellen.



8) Teleskop-Spiegel-System für parallele und konvergierende Eingangsstrahlung. M1 bestimmt den Konvergenzwinkel, M2 den Beleuchtungswinke des Spektrometer (hier 15°).

Grafik 131 zeigt die Spektrometer – Lichtleiter – Kopplung mit Spiegeloptik.
Es gelten die zu Grafik 128/129 gemachten Erläuterungen, plus M(C) – Abbildungskorrigierter Spiegel für abbildende Spektroskopie. Spiegeloptiken arbeiten ohne spektrale Fokusverschiebung. Mit Spiegeln muss auf jeden Fall „off-axis“ abgebildet werden, Ausnahme ist Fall 8, wodurch sich Lösungen mit nur einem bis zu 4 Spiegeln ergeben.
6) Wir sehen in der Grafik eine Lösung mit 3 externen Spiegeln. Der Lichtleiter oder das Objekt wird im Spalt abgebildet. Wegen der relativ großen Winkel wird das Objekt aber verzerrt. Für die „normale“ Spektroskopie spielt das keine große Rolle, für abbildende Spektroskopie ist es jedoch schlecht. Die Verluste liegen in der Größenordnung 20% und sind damit auch geringer als bei Lösung 1) und 2). Die grüne Markierung VF markiert die virtuelle Fokusebene, in der der Lichtleiter endet. Sie kann durch einen Anschlag markiert werden, damit die Lichtleiter nach einem Tausch leicht in die richtige Position kommen. Außerdem kann an dieser Stelle jedes beliebige andere Objekt (mit dem passenden Abstrahlwinkel) abgebildet und so in den Strahlengang „eingefädelt“ werden. Da die Strahlen zwischen den Spiegeln 1 und 2 fast parallel laufen, kann dort ein Filter platziert werden.
7) Gute Abbildungsqualität und Wiedergabe bei abbildenden Messungen bietet Lösung 7

eine symmetrische Lösung mit 4 externen Spiegeln und relativ engen Winkeln. Der Lichtleiter oder das Objekt wird im Spalt abgebildet. Zwischen den beiden Planspiegeln kann Zusatzoptik (Filter) positioniert werden. Falls abbildende Spektroskopie betrieben wird und das Spektrometer selbst nicht korrigiert ist, kann eine externe Bildfeldkorrektur vorgenommen werden. Dann kann der letzte Spiegel (M) ein Toroid sein oder der Planspiegel M(C) wird in der Vertikalen so gekrümmt, dass der vertikale Fokus etwas verkürzt wird. Damit kann die vertikale Achse so korrigiert werden, dass Im Ausgang des Spektrometers eine flächige Abbildung (für CCD) entsteht, die auch mehrere vertikale Lichtsignale sauber trennt (imaging spectroscopy). Diese Maßnahme hat gegenüber der Spektrometer-internen Bildfeldkorrektur den klaren Vorteil, dass sich die abbildenden Spiegel im Spektrometer nur um die x-Achse – das Spektrum – kümmern, während die y-Achse – die Vertikale – extern korrigiert wird. Allerdings muss der Korrekturspiegel speziell auf die Verhältnisse des Spektrometers, an das die Vorsatzoptik angeschlossen wird, berechnet werden. Die Verluste liegen in der Größenordnung 30%. Die grüne Markierung EF markiert die virtuelle, externe Fokusebene, in der der Lichtleiter endet oder das Objekt abgebildet wird. Die externe Korrekturtechnik wird von einem US-Hersteller alternativ zur internen Korrektur angeboten. Neben der besseren Korrektur hat die externe Version den Vorteil, dass die Vorschaltoptik einfach weggenommen und wieder montiert werden kann. So kann zwischen abbildendem Spektrographen und optimalem Monochromator schnell gewechselt werden.
8) Telekop-Spiegelsysteme sind in einer Achse montiert aber für Lichtleiter ungeeignet. Das zu messende Licht tritt entweder parallel (unendlich) oder unter moderaten Winkeln (bis ca. 15°) durch eine Öffnung im Zentrum von Spiegel M2. Es trifft auf M1, der die Strahlen innerhalb der vorgesehenen Winkel auf M1 reflektiert. Dieser die passende Brennweite und den passenden Durchmesser (f-Zahl) um das Spektrometer optimal zu beleuchten. Die Effizienz liegt >80%S, Spezialvergütung nicht berücksichtigt. Da nur Licht erfasst wird, das nicht von einem Fokus ausgeht, ist diese Lösung für kleine, nahe Lichtquellen und Lichtleiter ungeeignet.

5.5. Radiometrie

Die spektroskopische Radiometrie umfasst zwei Teilgebiete:
1) das spektrale und quantitative Vermessen einer Lichtquelle, das wiederum unterteilt werden kann in
1a) die Erfassung aller Abstrahlrichtungen und Winkel
1b) die Erfassung definierter Richtungen und Winkel
2) das Beleuchten einer Probe mit bekannter Wellenlänge oder mit bekanntem Wellenlängen-Intervall und bekannter optischer Strahlstärke Ω oder Beleuchtungssstärke E.
Die Radiometrie ist prinzipiell den Anwendungen zuzuordnen und nicht den Grundlagen. Weil sie jedoch einen Großteil der Zusammenhänge der Grundlagenseiten 1 bis 5 und viel mit der Beleuchtung zu tun hat, wird sie dennoch hier aufgenommen.

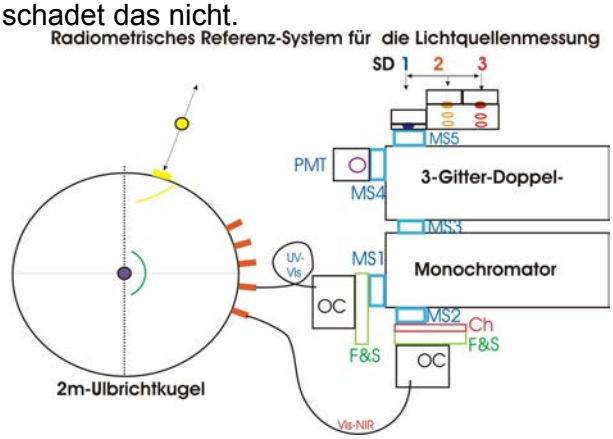
5.5.0 die SI-Einheit Lichtstärke

Als Bezugsgröße optischer Messungen dient als Mitglied der sieben SI-Grundeinheiten die „Lichtstärke“,
ihr Größensymbol ist j_V, das Dimensionssymbol ist J, die Einheit ist das Candela mit dem Kurzzeichen Cd.
Die Lichtstärke in einer bestimmten Richtung einer Strahlungsquelle, die monochromatische Strahlung der Frequenz 540×10^{12} Hz (das sind fast genau 555 nm) aussendet und deren Strahlstärke in dieser Richtung 1 / 683 Watt (1,464 mW) pro Steradiant beträgt. Leider ist das die einzige Dimensionierung, die wir für die reine Spektroskopie übernehmen können, denn alle weiteren Definitionen sind photometrische Werte und damit mit Wichtungsfaktoren versehen.
Es ist ersichtlich, dass die von einem Spektroskopie-System, mit all seinen Variablen und Parametern, aufgenommenen Daten erkleckliche Rechenarbeit verlangen, um in vergleichbare und veröffentlichungswerte spektral-radiometrische Daten konvertiert zu

werden. Für die Anwender bedeutet das die Forderung nach einem Maximum an Reproduzierbarkeit, Zuverlässigkeit, Vergleichsmessungen, häufige Kalibrierroutinen und Genauigkeit, damit am Ende die Richtigkeit steht. Wenn man mit einer Lichtquelle deren Radianz bei 555 nm dokumentiert bekommt, so hat man einen einzigen Datenpunkt als Bezug. Eine dokumentierte Lichtquelle muss jedoch viele Stützpunkte dokumentieren, damit man die Ergebnisse an diesen Stellen überprüfen und so die eigene Messung, oder die selbst erzeugte Radianz, absichern kann. Die spektralen Daten werden mit einer Bandbreite von 5 nm (alte Version) oder besser 1 nm wiedergegeben. Die Genauigkeit der Daten soll mit angegeben werden, sie lässt sich aus dem SNR an den kritischen Stellen oder durch wiederholte Messungen und Auswertung der Streubreite berechnen.

5.5.1 Messung der spektralen Strahlstärke

Der Begriff bezeichnet die die gesamte Leistung oder Arbeit, die ein Lichtquelle abgibt. Die Arbeit, spektrale Strahlungs-Arbeit oder -Energie [„Radiant Energy“] hat das Symbol ist $Q_{(\lambda)}$ oder $Q_{e(\lambda)}$, die Einheit: J/nm = Ws/nm. Die spektrale Strahlstärke, auch spektrale Strahlungs-Leistung bzw. –Fluss [„Radiant Power, Radiant Flux“] genannt, wird mit dem Symbol $\Phi_{(\lambda)}$ oder $\Phi_{e(\lambda)}$ und der Einheit: W/nm gekennzeichnet.
Um die gesamte Strahlung zu erfassen ist es bei Kugelstrahlern nötig, die Strahlung in einem Raum zu integrieren. Damit alle Strahlungswinkel gleich bewertet werden, muss der Raum eine Kugel sein. Die Größe der Kugel richtet nach den unter 5.5.1.4 gezeigten Zusammenhängen und der maximal zu erwartenden Strahlungs- und Temperaturbelastung. Um Strahler bis zu 2 kW zu vermessen, sollte die Kugel >1 m Ø haben. Eine 2-m-Kugel, die man als Referenz bezeichnen kann, verarbeitet typischerweise Lampen mit 0,1….2 kW Lichtleistung. Wenn die Kugel optional noch die Radianz (Strahldichte) erfassen kann, schadet das nicht.



Grafik 132: Referenz-System für die Messung der spektralen Strahlstärke mit der Option für Messung der Bestrahlungsstärke und der Strahldichte/Radianz. Verwendete Abkürzungen: SD: Festkörperdetektor; MS: Motorisierter Spalt; PMT: Photomultiplier; OC: optische Kopplung; F&S: Filter & Shutter; Ch: Chopper.

Beschreibung

5.5.1.1 Die Kugel von 2 m Ø hat eine Innenfläche von 12,567 m^2. Das Strahlstärke-Messobjekt (violett) befindet sich im Kugelzentrum. Die Kugel wird am besten aufgehängt, an der Decke oder einer Tragekonstruktion. Sie kann mittig in der vertikalen Achse geöffnet werden. Das Testobjekt ist an einem Rohr aufgehängt, durch das auch die Versorgungsleitungen laufen, daneben ist eine Abschirmung (grün) aufgehängt, die eine direkte Beleuchtung der Sensorpositionen (orange) verhindert. Alle Mechaniken sind demontierbar. Wenn die spektrale Beleuchtungsstärke E oder die Radianz L ebenfalls mit der Kugel gemessen werden soll, wird eine spezielle Öffnung (gelb) dafür vorgesehen. Alle Öffnungen befinden sich auf Höhe des Äquators. Weil zur kompletten Überwachung und Vermessung eines Objekts mehrere Sensoren gehören, rechnen wir einmal mit 10 Anschlüssen plus einem für die externe Beleuchtung. Die typische Größe für die Sensoranschlüsse ist 25 mm Ø. Es bietet sich an, die Öffnungen mit einem 28-mm-Gewinde zu realisieren. Nicht benötigte Öffnungen können so lichtdicht und mit dem

Reflexionsmaterial beschichtet verschlossen werden. Jede Öffnung hat 8,8 cm^2 Fläche. Alle 10 summieren sich zu 88 cm^2. Wenn für die Öffnung zur externen Beleuchtung 50 cm Ø genommen werden, kommen 1963 cm^2 dazu. Damit ist die gesamte mögliche Verlustfläche 2050 cm^2 oder 1,63 * 10^{-2} Flächenanteile (1,63%). Die Prallplatte (gelb) für die externe Beleuchtung wird bei Messung mit interner Quelle entfernt und die 50-cm-Öffnung mit einem angepassten, beschichteten Verschluss abgedichtet . Dann sind die Verlustflächen nur noch 7 * 10^{-4}. Für die Abfuhr warmer Luft und evtl. Ozon sollte man eine laminare Zwangslüftung in der Nähe von Nord- und Südpol vorsehen. Die Öffnungen können mit leicht abgesetzten, beschichteten Kappen versehen werden und tragen so praktisch nicht zum Verlust bei, bei geschickter Formgebung werden sie die perfekte Kugelgeometrie weniger stören als die notwendige zentrale Quellen-Abschirmung. Mit einer solchen Kugel lassen sich alle vorkommenden Lichtquellen definieren, auch schwarze Strahler. Die Kugel ist mit einem der in Grafik 118 gezeigten Materialien beschichtet. Sollen Laser vermessen werden, so eine weitere Prallplatte mit einer spezifischen Fläche zu verwenden, die das Licht sehr stark streut und die Leistung aushält.

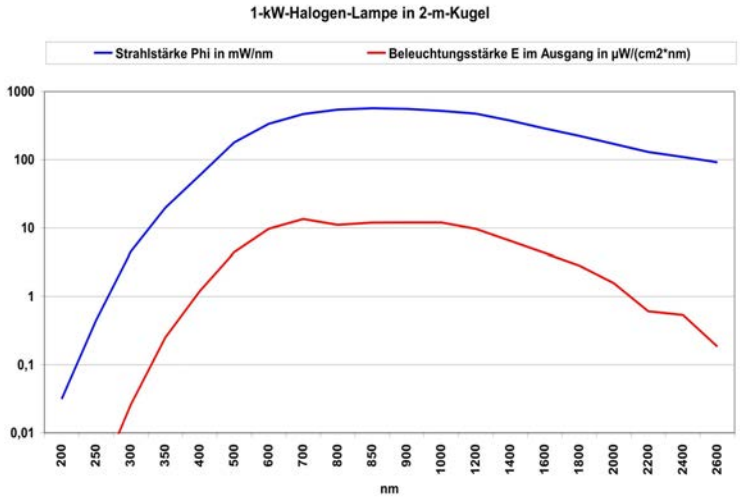
5.5.1.2 Als Spektrometer empfiehlt sich ein Doppelmonochromator mit 500 mm Fokuslänge, einer Apertur um f/6…8 und drei Gittern auf dem Tisch. Wir rechnen jetzt mit 70^2 mm^2-Gittern, das führt zu ω = 0,0196, gerundet 0,2. Alle Spalte sollten motorisch per Programm bedienbar sein, eine Genauigkeit besser 1µm haben und sich bis 5 mm öffnen lassen. Zwei Eingänge sind nötig um die beiden Lichtleiter zu nutzen, zwei Ausgänge für die Detektoren. Die Dispersion soll einerseits so sein, dass 5 nm Bandbreite messbar sind und andererseits 1 nm Bandbreite noch eine ordentliche Spaltbreite benötigt. Ein additiv arbeitender 500er Doppelmonochromator mit Gitter 600^{-1} bringt bei 200 nm eine Dispersion von 1,6 nm/mm, bei 600 nm 1,55 nm/mm, bei 1200 nm 1,5 nm/mm, bei 2000 nm 1,25 nm/mm und bei 2600 nm 0,95 nm/mm. Die Auflösung – zur Messung von spektralen Feinstrukturen – wird zwischen 30 und 40 pm liegen. Damit ergibt sich für die Bandbreite von 1 nm eine Spaltbreite von 625 µm im UV bis 1,05 mm, womit eine Reproduzierbarkeit und Genauigkeit besser als 1% erreicht wird. Es muss in Kauf genommen werden, dass oberhalb von 2500 nm, wo die Dispersion genau 1 nm/mm sein wird, die Bandbreite von 5 nm nicht mehr ganz erreicht wird. Der PMT wird eine deutlich größere Fläche haben, als vom Ausgangsspalt benötigt. Der Si-Detektor wird 10 mm Ø haben, die InGaAs-Elemtente jedoch werden kaum größer als 5 mm Ø verfügbar sein, also wird die Spalthöhe auf 10 mm festgelegt. Da das Spektrometer eine vertikale Verzerrung von 2 mm haben wird, wird der Si-Detektor leicht überstrahlt, für die beiden InGaAs wird eine Abbildung vorgesehen . Die Lichtleiter erhalten somit die wirksame Fläche 5 mm * 10 mm am Spektrometer. Aus der großen Gitterauswahl kommen, in Abstimmung mit den Detektoren, das UV-Gitter mit 1.-Ordnungsblaze bei 250 nm, für den Vis-Bereich mit Blaze bei 600 nm und für den NIR-Bereich der Blaze 1600 nm in Betracht. Die Umschaltpunkte werden bei 450 und 1200 nm sein. Die Wahl mag auf den ersten Blick nicht optimal erscheinen, aber laut Gitterkurven wird an keiner Stelle die Gittereffizienz unter 40% sinken. Im Beispiel rechnen wir mit einer Spaltgröße von 10 mm * 0,7 mm weiter.

5.5.1.3 Die Detektoren und damit die Zahl der Ausgänge ist vom benötigten Messbereich abhängig. Da ab 190 nm gemessen wird, ist ein PMT (an MS4) sinnvoll. Um von 750 nm…1650 nm zu messen, ist ein InGaAs-1700 erste Wahl. Bis 2600 nm, empfiehlt sich ein zweiter InGaAs. Der Grund: InGaAs-1700 gibt es mit 5 mm Ø, InGaAs-2600 nur mit 3 mm Ø, das ist ein Flächenfaktor von 2,7; und in weiten Bereichen hat der InGaAs-2600 nur rund 30% der InGaAs-1700-Detektivität, ergibt Faktor 5..10. Dazu kommt noch der Unterschied im D* (siehe 4.6 „Festkörperdetektoren“). Um bei starken Signalen im UV-Vis den PMT nicht zu beschädigen, sollte noch ein UV-Si-Detektor dazu kommen. Da es keinen Monochromator mit 3 oder 4 Ausgängen gibt, werden die Festkörperdetektoren an einem lichtdichten Gehäuse montiert und per Motor (an MS5) positioniert. Alle drei werden per Peltier auf -70°C gekühlt, der PMT wird per Peltier auf -25°C gekühlt. Bei allen Detektoren wird damit der Hintergrund und das Rauschen verringert, in erster Linie jedoch die optimale Reproduzierbarkeit gesichert.

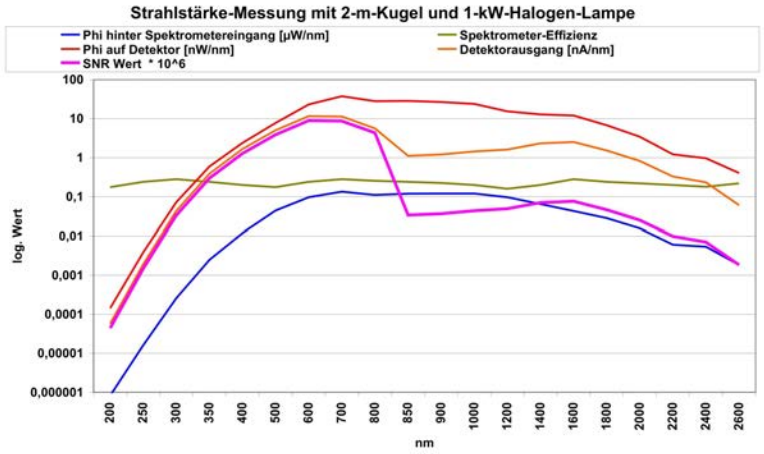
5.5.1.4 Der zulässige Falschlichtanteil ergibt sich aus den zu vermessenden Strahlern und muss bei einem für viele unterschiedliche Quellen nutzbares System sehr gering sein. Ein

Beispiele verdeutlicht das. Eine Halogenlampe im Normalbetrieb hat in der Nähe von 1000 nm die 10^3 bis 10^3 fache Strahlstärke wie im Bereich 200 – 250 nm. Für gute Messungen im UV muss deshalb der Streulichtpegel kleiner als 10^{-6} sein. Auch mit mehreren Gittern und mehreren Detektoren ist das die typische Anwendung für additive Doppelmonochromatoren mit Fokuslängen von 500 mm oder mehr und Ω = 0,03 oder weniger.
5.5.1.5 Die Kopplung zum Spektrometer erfolgt über Lichtleitkabel, weil sonst das gesamte Spektrometersystem jede Bewegung der Kugel mitmachen müsste und der Zugang zu den Kugelanschlüssen sehr behindert wäre. Es stehen zwei Lichtleitermaterialien zur Verfügung, die von 190 bis 1100 nm resp. von 400 bis 2600 nm reichen. Die Lichtleiter werden so geführt und fixiert, dass sie nicht wesentlich bewegt werden. Sie sollen am Spektrometer die optisch wirksame Fläche 5 mm * 10 mm haben. Wegen der Vergrößerung der Transferoptik, genügt die Fläche 3 mm * 6 mm am Spektrometereingang, das sind 4,8 mm Ø am Kugelende. Beide Lichtleiter werden mit einem Akzeptanzkegel von 30° angenommen. Der projizierte Kegel auf der gegenüberliegenden Kugelwand hat dann 1,07 m Ø oder 0,9m^2, des ergibt ω = 0,225 an der Kugel. Der UV-Lichtleiter reicht von 190 – 1100 nm und deckt damit PMT und Si-Detektor ab. Er wird zu einer Spiegelkopplung (OC) geführt, die durch ein Filterrad mit 2 Ordnungsfilter (F&S, Fi1 = 320 nm, Fi2 = 570 nm) plus Dunkelposition auf den Eingang abbildet. Der NIR-Lichtleiter reicht von 400 bis 2600 nm, die goldvergütete Abbildungsoptik (OC) begrenzt auf >600 nm. Das Filterrad (F&S) ist mit 3 Filtern (Fi3 = 620 nm, Fi4 = 1100 nm, Fi5 = 1800 nm) und Shutter ausgestattet. Hier befindet sich ein Chopper vor dem Spalt, um die Wärmesignale von Kugel und Spektrometer zu entkoppeln und die Signaldynamik und Stabilität im NIR zu erhöhen. Der Chopper kann in einer „Offenposition“ festgestellt werden, damit auch ohne Modulation gemessen werden kann. Alle Festköperdetektoren können direkt oder über Lock-In-Verstärker ausgelesen werden. Der Photostrom des PMT wird nur direkt vermessen, denn im Arbeitsbereich des PMT ist kein thermischer Hintergrund oder Drift zu erwarten. Die gesamte Transmission der Lichtleiter und Kopplung wird mit 60% angenommen.

Hier die Illustration der Beispielrechnung eines Strahlstärke-Messaufbaus nach Grafik 132:



Grafik 133A und Erläuterungen: die erste Teilgrafik zeigt, logarithmisch aufgetragen, oben blau die **Strahlstärke** Φ einer 1-kW-QTH-Lampe (Quarz-Wolfram-Halogen), in mW/nm. Die Lampe befindet sich in einer 2-m-Kugel mit der Beschichtung SL-S (aus Grafik 118). Die Kugel hat 4 Öffnungen mit je 25 mm Durchmesser. Die rote Kurve ist die **Beleuchtungsstärke E** in den Ausgängen, in µW/(cm^2*nm).



Grafik 133B: Signale eines Strahlstärke-Meßsystems.

Die zweite Teilgrafik zeigt, logarithmisch aufgetragen, ist die Strahlstärke hinter dem Spektrometer-Eingangsspalt, wieder blau gezeichnet, in µW/nm. Die Effizienz des Transfers von Kugel bis Spektrometereingang ist vereinfacht mit 0,6 angenommen, zusammen mit der Spektrometereffizienz liegt die Gesamteffizienz zwischen 0,1 und 0,35 – grüne Kurve. Alle Gitter haben 600 mm^{-1} und bringen eine Dispersion von rund 1,4 nm/mm, deshalb die Spaltbreite 0,7 mm für 1 nm Bandbreite. Die Gitterwechsel sind bei 500 und 1200 nm. Als Detektoren sind nur zwei Modelle einbezogen: ein PMT bis 800 nm und eine InGaAs-2.6 ab 850 nm. Der Detektorstrom ist die orangene Kurve, sie berücksichtigt, dass der IR-Detektor nur 3 mm hoch ist, während der PMT die vollen 10 mm Höhe erfasst. Die starke violette Kurve zeigt das Signal-Rausch-Verhältnis, die realen Werte sind das 10^6-fache der Kurve. Weitere Interpretationen zu den Kurven im folgenden Text.

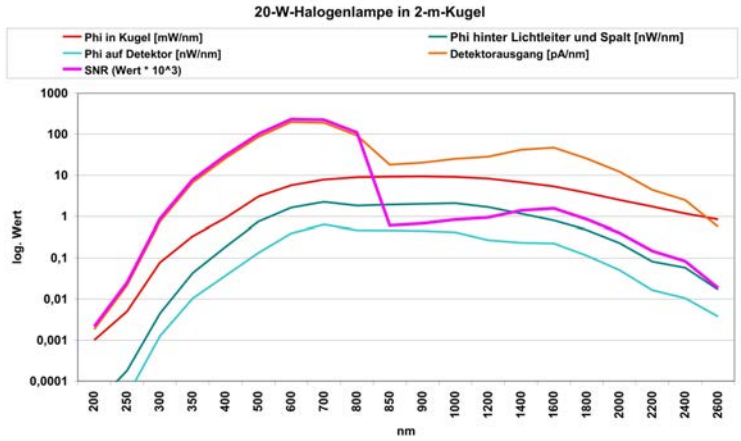
5.5.1.5 Daten-Erfassung,-Interpretation und –Verarbeitung, am Beispiel der Strahlstärkemessung

Alle Funktionen des Spektrometersystems, der Filter und der Detektion sollten per Software einstellbar sein, automatische Ablaufprogramme bestmögliche Reproduzierbarkeit bieten. Die gemessenen Daten sollen offen (ASCII) sein, die zeitgleiche Aufnahme mit weiteren Betriebs- und Messdaten (z.B. über active-x) sollte man vorsehen.

Wenn sich die Probe in der Kugel befindet, wird die spektrale Strahlstärke Φ, auch spektrale Strahlungs-Leistung bzw. -Fluss [„Radiant Power“, „Radiant Flux“] genannt, gemessen. Sie ist im gezeigten Beispiel 468 mW/nm bei 700 nm. Die erfassten und gespeicherten Messwerte sind die SYSTEMREAKTION – SR – auf den gemessenen Strahler. Der Messwert setzt sich aus mehreren Parametern zusammen, von denen die Strahlstärke selbst nur einer ist. Bei der Beispiel-Kalkulation hat die Kugel 2 m Ø, der Eingang des Lichtleiters an der Kugel 3 mm Ø (7 mm^2). Die Fläche enthält bereits die Übersetzungsfaktoren der Kopplungsoptik und die aktuelle Spaltgröße. Mit F34 - F36 ergibt sich, dass die Beleuchtungsstärke am Fasereingang Φ * 2,06 *10^{-6} / mm^2 ist, ergibt im Beispiel 0,96 µW/(mm^2 * nm). Über den Lichtleitfaktor der Faser ω = 0,225 und die Lichtleiterfläche 7 mm^2 gelangen Φ * 2,06 *10^{-6} * 7 * 0,225 = 1,518 µW pro nm in den Lichtleiter. Die Transfereffizienz von der Kugel zum Spektrometer vereinfachen wir auf 0,6. Der Lichtleitfaktor des Spektrometers ist ω = 0,0266. So finden wir hinter dem Spektrometereingang, der ebenfalls 7 mm^2 hat, 1,518 µW/nm * 0,0266 / 0,225 oder 0,179 µW/nm. Die gesamte Effizienz von Kugel bis Spektrometer ist somit in der Größenordnung (nW * nm)/(W * nm). Über die Spektrometer- und die Detektoreffizienz entsteht ein Messwert von 11,33 nA/nm. Wenn 5 nm Bandbreite gemessen würden, stiege das Signal um Faktor 25. Da Hintergrund und Rauschen im fW-Bereich liegen, ist das alles in Ordnung, das SNR wird bei 700 nm etwa 8,7 * 10^6 sein. Nur wirklich schwache Quellen wie 10-W-Lampen oder kleine LED-Strahler werden nicht genug Photonen/Bandbreite produzieren, wie Eingangs schon vermutet.

Die zu erwartenden Intensitäten bei externer Probenpositionierung, die ja deutlich geringere

Strahlstärken in der Kugel verursachen, betrachten wir unter 5.5.2.
Zurück zur Datenerfassung. Es ist die unübersehbare Priorität, alle Einstellwerte entweder von Messung zu Messung reproduzierbar abzurufen und/oder Algorithmen zu haben, die eine weitere Berechnung sicher gewährleisten. Wie bekannt, verändert sich die Bandbreite des Spektrometers bei gegebener Spaltbreite mit der Wellenlänge. Um zu einheitlichen Bandbreiten zu kommen, kann man per Programm die Spaltbreiten nachführen. Man sollte das dann nicht einer on-line-Rechnung während der Datenerfassung überlassen, sondern die Spaltbreiten in einer Tabelle verankern, damit der Ablauf wirklich reproduzierbar und überprüfbar ist. Der einfachste und ausreichende Weg ist jedoch meist, mit fester Spaltbreite zu arbeiten. Damit kann man den Fluss ins Spektrometer ausrechnen und fixieren und anschließend rechnerisch die Bandbreite zu normieren. Auch, dass weitere Parameter wie Integrationszeit und PMT-HV während des Messverlaufs variiert werden können, ist bei großen Dynamikunterschieden hilfreich und kann in einer Arbeitstabelle vorgesehen werden.
Was ist nun zu tun, um zu den „richtigen“ Daten zu kommen? Mit jeder kalibrierten Lampe wird eine Tabelle geliefert, die in 1-nm-Schritten die spektrale Strahlstärke $\Phi_{e(\delta\lambda)}$ in W/nm auflistet. Nennen wir sie Originaldaten - OD. Aus den Originaldaten erstellt man ein Spektrum, das mit den Messwerten verrechnet werden kann. Das Produkt Originaldaten/Systemreaktion ergibt die Kalibrierdaten – KD:
KD ($\Phi_{e(\delta\lambda)}$ in W/nm) = OD ($\Phi_{e(\delta\lambda)}$ in W/nm)/ SR . Alle folgenden Messdaten - MD, die mit genau den gleichen Messparametern aufgenommen werden, können in Lichtquellendaten – LQD – umgerechnet werden durch die Multiplikation Messdaten * Kalibrierfunktion:
LQD ($\Phi_{e(\delta\lambda)}$ in W/nm) = MD * KD($\Phi_{e(\delta\lambda)}$ in W/nm).
Im Ergebnis wird man auch gleich eine Abschätzung des SNR, damit der Zuverlässigkeit der LQD und die zu erwartenden Streuungen vornehmen können. Um sinnvolle Statistik zu erlauben, empfiehlt sich unbedingt, alle Messungen mehrfach durchzuführen und von jedem Mittelwert die Streuung zu berechnen.
System-Grenzwerte: Die violette Kurve zeigt, dass die Detektion mit PMT durchweg ein etwa 100fach besseres SNR bietet als die mit InGaAs-2.6, alle mit 1s Integrationszeit kalkuliert, wobei der PMT direkt, der InGaAs über Lock-In ausgewertet wird. Um eine Standardabweichung von unterhalb 1% zu erreichen, sollte das SNR den Wert 1000 nicht unterschreiten. Mit der 1-kW-Lampe ist das oberhalb 250 nm der Fall, fast durchgehend ist das SNR > 10^6. Das SNR des InGaAs lässt sich durch Variation der Lock-In-Parameter verbessern (siehe Kapitel 4-Detektion, 4.6.5/4.5.6). Werden die Signale schwächer, kann man beim PMT die Verstärkung anpassen und im NIR die Integrationszeit des Lock-In variieren. Natürlich kann man bei Strahlern ohne starke Variation über die Wellenlänge mit größerer Bandbreite messen und zurückrechnen. Die sinnvollen Grenzwerte des beschriebenen Systems liegen im UV-Vis bei einer Strahlstärke Φ um 0,1mW/Messbandbreite und im NIR (mit 1 s Integration) bei Φ um 50 mW/Messbandbreite. Das soll am Beispiel einer 20-W-Halogenlampe simuliert werden:

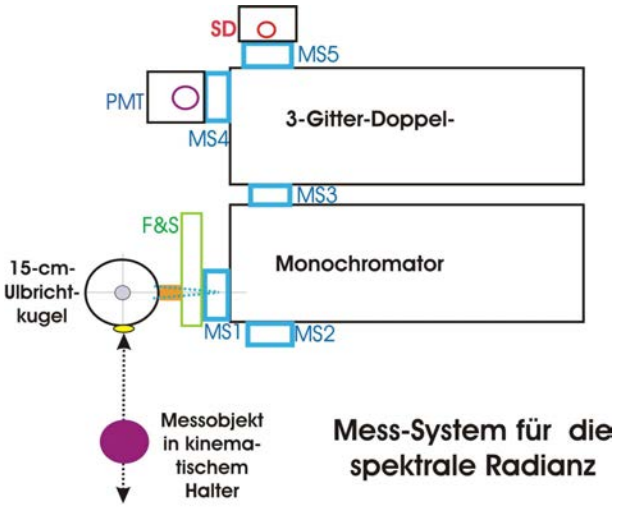


Grafik 134: die wichtigsten Funktionen des Referenz-Systems (Grafik 132) mit einer 20-W-Halogenlampe in der Kugel, das SNR ist mit der Skala * 10^3 aufgetragen.
Der Verlauf der Kurve einer 20-W-Lampe bei gleicher Wendeltemperatur ist 1/50 der

Strahlstärke der 1-kW-Lampe (rote Kurve, max. <10 mW/nm), folglich kommt auch nur 1/50 auf den Detektor (türkisfarbene Kurve, hier in nW/nm aufgetragen). Damit liegt der Detektorstrom im pA-Bereich. Das Signal/Rausch-Verhältnis (starke violette Kurve) erreicht nun bei 1 nm Bandbreite nur noch zwischen 300 und 800 nm (PMT-Messbereich) Werte $>10^3$, was als Anwendungs-Grenze betrachtet wird. Damit definiert der wirklich zu nutzende Wellenlängenbereich und die Bandbreite den vernünftigen Anwendungsbereich. Im UV < 350 nm werden rund 200 µW pro Bandbreite in der Kugel benötigt, um das angestrebte SNR = 1000 zu erzielen, im sichtbaren sind es etwa 100 µW, in der Gegend um 1200 nm sind es rund 10 mW und oberhalb 2000 nm mindestens 50 mW/Bandbreite. Da alle Messwerte mit 1 s Integration dargestellt sind, kann man durch Variation der Lock-In-Parametern und der PMT-Hochspannung und -Integrationszeit den Spektralbereich 300…2600 nm auf SNR >1000 verbessern.

5.5.2 Messung der spektralen Beleuchtungsstärke E und Strahldichte / Radianz L

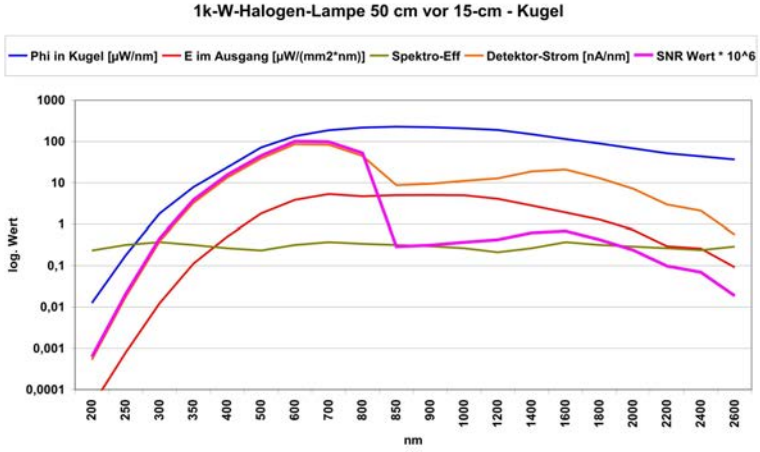
Die gesamte Strahlstärke einer kugelförmig strahlenden Quelle ist in der Spektroskopie nur in Verbindung mit Integrationskugeln interessant. Sonst wird jeweils nur ein Kugelsektor der Strahlung aufgefangen und verwendet. Deshalb sind die beiden Parameter $E_{(\lambda)}$ und $L_{(\lambda)}$ sehr wichtig. Hier wird nicht die gesamte abgestrahlte optische Arbeit oder Leistung gemessen, sondern entweder die Beleuchtungsstärke E [W/(m^2 * nm)] in definierter Entfernung und auf definierter Fläche oder die Strahldichte / Radianz L [W/(sr * nm)] gemessen. Über ihre Parameter und den Lichtleitfaktor ω sind die beiden Parameter verbunden.
In den Datenblättern der Strahler findet man leider keine einheitliche Norm. Neben der Definition von L findet man oft auch die Angabe E mit der Definition von Fläche a und Abstand r, also Ω, und damit die Umrechnungsmöglichkeit in sr. Die Flächen variieren dabei von 1 mm^2 über 1 cm^2 bis 1 m^2, der Abstand wird mit 10, 50, 70 oder 100 cm angegeben. Wird eine Kugel speziell für diese Messung konzipiert, so bestimmt die größte geplante Messfläche a die Kugelgröße. Beginnen wir mit der Betrachtung der größten Dimensionen: 1 m^2 in 1 m Abstand gleich ω = 1. Das erfordert entweder eine Kugelöffnung von 1 * 1 m oder 1,128 m Ø und damit eine sehr große Kugel mit mindestens 30 m^2 Innenfläche und mindestens 3,5 m Ø. In den großen Standardisierungslabors (PTB, NIST und weitere) findet man sogar Kugeln mit 5 m Ø. Die in Grafik 132 benutzte Kugel ist über die 50-cm-Öffnung für Messungen mit a < 0,2 m^2 vorbereitet. Um z.B. bei dem Öffnungsdurchmesser 0,5 m (a = 0,1963 m^2) das ω = 1 zu realisieren, müsste der Abstand 20 cm sein, was keine übliche Spezifikation ist. Versuchen wir es mit a = 0,2 m^2 und r = 0,5 m, Ω = 0,8. Die 1-kW-Lampe von oben leistet in der Nähe des Maximums rund 550 mW/nm in 12,567 sr. Über F32: L = (Φ * Ω) /(a * $\delta\lambda$) in [mW/(sr * m^2 * nm)] finden wir, dass maximal 35 mW/nm in die Kugel gelangen, ausreichend für ordentliche Messungen. Jetzt betrachten wir jedoch die oft zu findende und für unsere Aufgaben interessantere Dimension a = 1 cm^2 / r = 50 cm oder $\omega = 4 * 10^{-4}$. Die Kugel-Eingangsöffnung dafür hat dann 1,128 cm Ø. Die 1-kW-Lampe bringt nun nur noch bis zu 227 µW/nm (bei 850 nm) in die Kugel. Das ist knapp für gute Ergebnisse mit 1 nm Bandbreite. Deshalb wird eine Kugel für E/L-Messungen mit Eintrittsöffnungen bis zu 50 mm Ø konzipiert. Der Rest die Messanlage kann identisch zur bisherigen sein. Die Kugel sollte jedoch direkt an den Eingangsspalt gekoppelt werden, um die Transferverluste zu reduzieren.
Die Definition der Beleuchtungsstärke E mit den Dimensionen a = 1 cm^2 und r = 50 cm hat einen weiteren Vorteil. Die Parameter Fläche und Winkel sind neben der Kugel auch mit anderen Empfängern und Transmitter verwendbar. Dazu gehören Lichtleitersysteme, Filter und Detektor-Kombinationen, Abbildungsoptiken usw. Allerdings muss bei derart fixierten Systemen immer mit den gleichen geometrischen Einstellungen gearbeitet werden, um die nötige Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Bei Verwendung der Ulbrichtkugel entsteht optimal homogen-diffuses Licht in den Ausgängen, wodurch Flächenumrechnungen nicht zu Fehlern führen. Um die radiometrischen Beschreibungen nicht noch komplexer zu gestalten, wird auf hier auf solche Anordnungen verzichtet.



Grafik 135: Spektrometer mit direkt angeschlossener Kugel.

5.5.2.1 Die Spektrometer-Konfiguration kann identisch sein zur Grafik 132. Verwendete Abkürzungen: SD: Festkörperdetektor; MS: Motorisierter Spalt; PMT: Photomultiplier; F&S: Filter & Shutter. Der Abstand Kugel – Spalt wird so eingestellt, dass das Ω des Spektrometers getroffen wird, anstelle des (gelben) Abstandhalters kann ein Chopper montiert werden. Die Probenposition ist violett markiert. Die zu vermessende Quelle sollte in alle Richtungen verschiebbar und drehbar sein, damit alle Abstrahlmuster untersucht werden können. Der Eingang der Kugel (gelb) sollte mit einem Gewinde versehen sein, in das beliebige Blenden eingeschraubt werden können. Bei Bedarf können zwischen Kugel und Probe weitere Blenden, Filter etc. montiert werden. Am Kugel-Nordpol befindet sich eine Öffnung für den Anschluss eines Detektors zur Messung des integralen Signals (grau markiert).

5.5.2.2 Definition einer Kugel für die Messung mit definiertem Ω / Steradianten
Die Kugel zur Beleuchtungsstärke- und Radianzmessung hat neben der variablen 50-mm- Ø -Öffnung noch mindestens zwei mit jeweils 10 mm Ø. Eine, die am Spektrometereingang anschließt und eine weitere, die z.B. einen Referenz-Detektor für das integrale Signal beleuchtet. Die maximale Summe der Öffnungsflächen ist 21,2 cm^2. Nach der 3%-Regel muss die Kugelinnenfläche 700 cm^2 sein, ergibt gerundet 15 cm Ø. Das passt mechanisch gut zum Spektrometer. Die Eingangsöffnung der Kugel wird mit einem Schraubgewinde versehen, in das man alle möglichen Präzisionsaperturen einschrauben kann, die man sich wünscht. Die Einsätze sind innen mit Kugelschicht-Material versehen. Für die geplante Messung wird ein Einsatz mit 1,128 mm Ø oder 1 cm^2 verwendet. Die Summe der Öffnungsflächen ist jetzt nur noch 2,57 cm^2, <1% der Innenfläche. Wenn im Beispiel der 1-kW-Lampe max. 227 µW/nm in die Kugel eintreten, ergeben sich folgende Daten.



Grafik 136 zeigt eine 1-kW-QTH-Lampe in Verbindung mit dem in Grafik 135 gezeigten

System, mit 15-cm-Kugel für die Messung von E und L, gezeigt für Ω = 0,0004-Beleuchtung.

2.5.2.3 Die Daten: In die Kugel gelangen (blaue Kurve) maximal 227 µW/nm. In den Ausgangsöffnungen stellt sich die Beleuchtungsstärke E (rote Kurve, max. 5 µW/(mm^2*nm)) ein. Durch 7 mm^2 Spaltfläche und die Spektrometer-Effizienz (grün) zwischen 0,2 und 0,35, erzeugen die beiden Detektoren bis zu 85 nA/nm, orangefarbene Kurve. Das SNR (starke violette Kurve) liegt im gesamten Arbeitsbereich >250 nm deutlich über 1000.

5.5.2.4 Parallel detektierende Spektrometer

Systeme mit Parallel-Detektion (CCD, Array) können gut in der Qualitätskontrolle verwendet werden, wenn es nicht so sehr auf das „physikalisch wahre" Verhalten eines Strahlers ankommt, sondern Soll- und Ist-Kurven verglichen und damit über gut / schlecht entschieden werden kann. Auch Messungen über begrenzte Spektralbereiche sind mit Parallel-Detektion gut lösbar, solange innerhalb einer spektralen Ordnung gemessen wird und das Streulicht in den benötigten Grenzen bleibt. Das Verhalten parallel detektierender Systeme sollte für die jeweilige Aufgabe speziell angepasst und mit einem Referenz-System verifiziert werden.

5.5.3 Radiometrische Probenbeleuchtung

5.5.3.1 Grundlagen:

Die Reaktion eines Materials oder Detektors auf Licht definierter Wellenlänge und definierter Beleuchtungsstärke wird als spektrale Reaktion (spectral response) oder spektrale Effizienz bezeichnet. Die Notwendigkeit der Messung ist bei allen Materialien gegeben, die für optische Detektion genutzt werden; bei biologischem und chemischem Material (Erwärmung, Anregung, Lumineszenz); bei wärme- oder strom- bzw spannungserzeugenden Materialien (Solarenergie und Photovoltaik) und weiterer Materialforschung und Analytik.
Dabei ist es nötig eine vorgegebene Fläche gleichmäßig mit bekannter Intensität zu bestrahlen. Es ist praktisch die Inversion der radiometrischen Analyse (5.5.1, 5.5.2).
Das Schüsselelement dazu ist ein kalibrierter Detektor, dessen elektrische Reaktion über die interessierenden Wellenlängen und Strahlstärken bzw. Beleuchtungsstärken sehr genau bekannt ist. Da die Temperatur Einfluss auf Signal und Rauschen hat, sollte das Element gekühlt sein. Der eingebaute Vorverstärker soll mehrere Verstärkerstufen und Frequenzfilter besitzen, damit der Detektor auf maximales Signal oder auf optimale Nachweisgrenze eingestellt werden kann. Mehrstufige und unabhängige Schalter für die diversen Funktionen sind sinnvoll. Analoge Einsteller, mit Ausnahme der Nullpunkt-Unterdrückung, sind aus Gründen der Reproduzierbarkeit nicht erwünscht. Für Photomultiplier-Detektoren ist eine auf 10^{-5} stabilisierte und reproduzierbar einstellbare Hochspannung erforderlich, um die ganze Dynamik dieser Detektorart optimal nutzen zu können. Von Photonenzählern wird abgeraten; wenn weniger als 10^5 Photonen/s ankommen ist kein vernünftiges radiometrisches Signal zu erwarten und darüber arbeitet ein gekühlter analoger PMT gleich gut oder besser. Bei allen Detektoren ist darauf zu achten, dass die Fläche groß genug ist, um das gesamte (das Spektrometer verlassende) Signal zu erfassen. Falls das nicht möglich ist, was bei IR-Detektoren leicht vorkommen kann, gibt es zwei Möglichkeiten. Es wird eine Abbildungsverkleinerung oder eine Flächenkorrektur vorgenommen. Beides wird noch betrachtet werden. Kalibrierte Detektoren können entweder direkt vom Hersteller bezogen werden oder man gibt sie zu einer Stelle, die berechtigt ist, Kalibrierungen vorzunehmen, siehe dazu Kalibrierstellen und –Gültigkeit (5.5.3.4).

5.5.3.2 Anforderungen, abhängig von der Aufgabenstellung

werden unterschiedlich an das spektrale Beleuchtungssystem gestellt. Die wichtigsten Parameter betrachten wir jetzt. Ergänzend sind (blau) die Verweise auf das Kapitel, in dem der betreffende Parameter bearbeitet wurde. In 5.5.3.3 werden Lösungsmöglichkeiten für die diversen Anforderungen in gleicher Reihenfolge angeboten.

5.5.3.2.1 Bandbreite: die spektrale Bandbreite

Die Bandbreite (2.8.1, 2.9.1, F18 – F21) ergibt sich aus Dispersion und mechanischer

Spaltbreite. Die experimentell wünschenswerte Bandbreite wird durch die spektrale Reaktion der Probe bestimmt (atomare Übergänge erfordern oft Bandbreiten < 1 nm, Lumineszenzanregungen liegen im 1 nm-Bereich, Detektor-Reaktionskurven begnügen sich meist mit 10-nm-Schritten und –Bandbreiten).
Lösungsmöglichkeiten: die spektrale Bandbreite ergibt sich aus Fokuslänge des Spektrometers, der Strichdichte des Gitters, der spektralen Ordnung und der Spaltbreite. Bei stark unterschiedlichen Bandbreiten ist die Nutzung mehrerer Gitter eine praktikable Lösung. Man sollte immer versuchen, mit möglichst großer Spaltbreite zu arbeiten um möglichst viel Licht zu transportieren; abschwächen kann man immer.

5.5.3.2.2 Bandbreite: die Homogenität der Wellenlänge über die Bandbreite

Ein Spektrometer hat immer einen Wellenlängenverlauf über die Breite des Spaltes (2.9.1, 3.1.2, 3.1.5), verursacht von der Dispersion. Nur subtraktive Doppelmonochromatoren haben im Ausgang keine Dispersion (3.2.1.2). Falls die Probe kritisch auf Wellenlängenänderungen über die horizontale Ausdehung der Bestrahlung reagiert, muss entweder ein subtraktiver Beleuchtungsmonochromator (3.2.1, 3.2.3) oder ein nachgeschalteter Homogenisator (5.5.3.3) eingesetzt werden.
Lösungsmöglichkeiten: die Homogenität der Wellenlänge im Ausgang wird durch einen subtraktiven Doppelmonochromator automatisch erzeugt. Wenn dieser nicht zur Verfügung steht, kann eine externe Homogenisierung über Lichtleiter oder Ulbrichtkugel (5.5.3.3) angewandt werden.

5.5.3.2.3 Wellenlänge (bzw. Wellenzahl, Photonenenergie, Frequenz): Genauigkeit der Wellenlänge

Die Wellenlängenkalibrierung eines Monochromators muss von Zeit zu Zeit überprüft werden und ist abhängig von der Gerätestabilität/Reproduzierbarkeit und der Umgebungstemperatur des Spektrometers (2.15.1, F26, F27). Für ein System in thermisch stabiler Umgebung (dauerhaft innerhalb 2°C) wird die Wellenlänge mit Gitter 2400 mm^{-1} innerhalb 0,05 nm, mit Gitter 1200 mm^{-1} innerhalb 0,1 nm, mit Gitter 600 mm^{-1} innerhalb 0,25 nm, mit Gitter 300 mm^{-1} innerhalb 0,5 nm, mit Gitter 150 mm^{-1} innerhalb 1 nm reproduziert. Diese Faustregeln setzten natürlich stabile Mechaniken und reproduzierbare Antriebe voraus. In Verbindung mit starken Lampen direkt vor dem Eingang ist die thermische Stabilisierung allerdings schwierig zu realisieren.
Lösungsmöglichkeiten: bei thermisch instabiler Umgebung bei gleichzeitig geforderter hoher Wellenlängengenauigkeit sollte ein Stabilisierungs-Gehäuse das Spektrometer schützen. Sollte die Wärme der Lichtquelle zu Drifterscheinungen des Spektrometers führen, ist es sinnvoll, eine Kalibrierquelle jederzeit in den Strahlengang zu bringen und regelmäßig zu vergleichen zu können.

5.5.3.2.4 Wellenlängenbereich: der nutzbare Wellenlängenbereich

Der nutzbare Wellenlängenbereich ist bestimmt von der Lichtquelle und den Transfer- und Spektrometerkomponenten. Man kann ganz grob vier Bereiche benennen: Deuteriumlampen von 120 – 400 nm, Xenon 150 – 2600 nm (Achtung, das Kontinuum wird durch starke Banden überlagert, 5.1.3.3), Wolfram-Halogen von 300 bis 3200 nm, IR-Strahler > 1500 nm. Unterhalb 190 nm ist Stickstoffspülung des gesamten Systems und unterhalb 150 nm Vakuum erforderlich, oberhalb 5 µm ist ebenfalls Stickstoffspülung vorteilhaft. Falls die Sauerstoff und Wasserbanden der Luft stören ist auch > 1100 nm Spülung sinnvoll.

5.5.3.2.5 Beleuchtete Fläche – Größe und Form

Die typische Höhe des Monochromatorspalts wird zwischen 5 und 20 mm liegen. Je nach Quellentyp und Beleuchtung kann die maximale Intensität auf eine sehr geringe Höhe begrenzt sein (5.1.3.3). Die Spaltbreite muss in Verbindung mit der Bandbreite gesehen werden. Mehr als 5 mm werden nur selten realisiert werden und selbst bei dieser Breite ist nicht immer homogene Ausleuchtung gesichert. Eine oft genutzte und auch homogen ausleuchtbare Fläche ist 5 mm Höhe und 1 mm Breite. Um runde oder quadratische Flächen zu beleuchten, sind folglich Wandlung der Abbildung oder die Ulbrichtkugel angebracht.

Lösungsmöglichkeiten: die Anpassung von Spaltausgang und Experimentfläche kann durch klassische Optiken (Spiegel, Linsen, evtl mit zylindrischer Funktion) erreicht werden. Sehr gut geeignet sind auch Lichtleiterlösungen, die neben der Querschnittswandlung auch Homogenisierung bieten können, Streuschieben und natürlich die Ulbrichtkugel.

5.5.3.2.6 Beleuchtungsstärke E auf der beleuchteten Fläche

Ein Beleuchtungsmonochromator ist ein (mehr oder weniger gut) abbildendes System. Die Beleuchtungsstärke auf dem Eingangsspalt wird in der Höhenverteilung ungefähr im Ausgang wiedergegeben, während in der horizontalen der spektrale Leistungsverlauf auf dem betreffenden Wellenlängenintervall reproduziert wird. Die Ausgangs-Beleuchtungsstärke ist deshalb im besten Fall die des Eingangs pro nm im Ausgang, reduziert durch die Verluste im System. Die Rechnungen sind identisch mit denen zur Beleuchtungsstärkemessung (5.5.2). Ist die Spaltfläche größer als das Experiment, kann durch Abbildungsverkleinerung oder mit Wandler-Lichtleitern eine Erhöhung der Beleuchtungsstärke erreicht werden. Der limitierende Faktor ist letztendlich immer die Emissions-Strahldichte M der Quelle.

5.5.3.2.7 Homogenität der Beleuchtungsstärke E über die beleuchtete Fläche

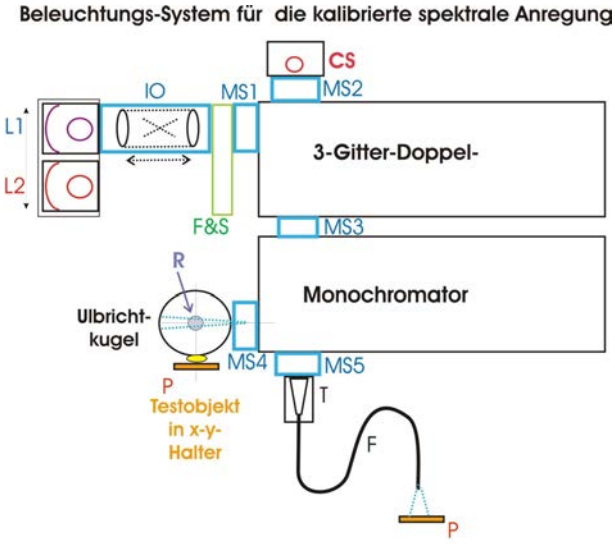
Bei Flächen im Ausgangsspalt die etwa 1 * 1 mm überschreiten, ist nicht mehr mit homogener Beleuchtungsstärke über die Fläche zu rechnen, weil die Lichtquellen nicht homogen abstrahlen (5.1.3, Grafik 115). Meist gilt: je größer die Fläche, desto größer die Variation. Angenommen, der Eingangsspalt wäre homogen beleuchtet, so würde dennoch in der vertikalen Spaltausdehnung eine Cosinus-Verteilung entstehen. An den Rändern ist die Beleuchtungsstärke um ca. 20% geringer als in der Mitte. In der Horizontalen ist die Beleuchtungsstärke eine Faltung aus der spektralen Intensität der Lichtquelle, der Effizienz des Systems (z.B. Gitterverlauf) und der Dreiecks- oder Cosinusverteilung des Transfers (2.7, 2.14.2).
Lösungsmöglichkeiten: Wenn das Experiment eine sehr geringe Variation über die Fläche verlangt, muss homogenisiert werden. Geeignet sind clevere Lichtleitersysteme, Streuscheiben und vor allem die Ulbrichtkugel

5.5.3.2.8 Toleranz des Experiments gegen Streulicht – max. zulässiges Falschlicht

Bei Response- und Effizienzmessungen, die mit Beleuchtungsstärken/Wellenlängen über weite Bereiche zu messen sind, ist das Falschlicht ein entscheidender Faktor (2.12.1). Nehmen wir ein Beispiel: ein Detektormaterial hat bei 200 nm eine Effizienz um 1%, bei 800 nm eine Effizienz um 80%, der genaue Verlauf soll definiert werden. Wenn der Beleuchtungsmonochromator nur 1% Streulicht erzeugt, und dieses Streulicht wie üblich aus dem Sichtbaren kommt, kann es sein, dass bei 200 nm eben 1% aus dem Bereich um 800 nm stammt. Dann wird das Detektorsignal die Summe des „echten“ (0,08) und des „falschen“ (0,0099) Lichts sein, die Summe ist 0,179. Das bedeutet, dass 44% des Detektorsignals von der falschen Wellenlänge erzeugt werden. Für eine solche Anwendung sollte der Falschlichtabstand >Faktor 10^3 sein und damit muss das max. Falschlicht < 10^{-5} sein.
Lösungsmöglichkeiten: Immer wenn große Dynamik in der Probenreaktion verlangt wird, ist ein Doppelspektrometer angezeigt (3.2). Ist dies nicht zur Hand, sind mehrere Kurzpass-Kantenfilter zur Streulichtreduktion nötig, aber das ist eine Krücke, weil keine Messung in einem Zug möglich ist und solche ein Filtersatz nicht auch nicht billig.

5.5.3.2.9 Polarisation

Jedes Gitterspektrometer modifiziert den Polarisationszustand des eingehenden Lichts (1.4, 1.5). Es gibt zwei Ausnahmen: speziell konstruierte, polarisationserhaltende Gitter für Laser und Standardbetrieb bei linear polarisiert eingehendem Licht. Wird eine spezielle Polarisation verlangt, schaltet man am besten einen Polarisator entweder direkt vor die Probe oder, falls vorhanden, in den kollimierten Strahl zwischen Spektrometerausgang und Probe. Wird unpolarisiertes Licht, ohne eine bevorzugte Ebene, benötigt, ist statt dessen ein Depolarisator („Scambler“) einzusetzen. Wenn eine Ulbrichtkugel als Homogenisator verwandt wird, ist die Depolarisation gewährleistet.



Grafik 137: Weitbereichs-Beleuchtungssystem mit Wellenlängen. und Strahlstärke-Referenzbildung und zwei unterschiedlichen Homogenisatoren.

Kurzbeschreibung: Ein Mehrfach-Gitter-Doppelmonochromator, ist am seitlichen Eingang mit einer Kalibrierlampe –z.B. Hg-Linienstrahler- für die schnelle Wellenlängen versehen, CS. Die Leistungsbestrahlung erfolgt durch eine Deuterium- (alternativ Xenon-), L1 und eine Halogenlampe, L2. Die Lichtsammlung und -abbildung erfolgt durch die Linsenoptik IO. Es folgt die Filter-Shutter-Einheit F&S. Alle Spalte des Monochromators werden per Schrittmotor gesteuert. Der Ausgang des Monochromators strahlt entweder in eine Ulbrichtkugel mit kalibriertem Detektor (an der grauen Position der Ulbrichtkugel montiert) oder in ein homogenisierendes Lichtleitsystem, die alternativ die Probe beleuchten

5.5.3.3 Spektrale Beleuchtung mit Referenzbildung zur Strahlstärkekalibrierung, detaillierte Beschreibung der Grafik 137

Ein Mehrfach-Gitter-Doppelmonochromator, er arbeitet im gezeigten Fall additiv, ist am seitlichen Eingang mit einer Kalibrierlampe –z.B. Hg-Linienstrahler- für die schnelle Wellenlängenkalibrierung versehen, CS. Die Leistungsbestrahlung erfolgt durch eine Deuterium- (alternativ Xenon-), L1 und eine Halogenlampe, L2. Die Lichtsammlung und -abbildung erfolgt effizient durch einen Rückspiegel und die Linsenoptik IO, deren Eingang möglichst viel Licht sammelt und deren Ausgang das Ω des Spektrometers wiedergibt. Die beiden Linsen werden getrennt zur Wellenlängenkorrektur per Schrittmotor und Programm bewegt. Mit Quarzoptik kann das System von ca. 180 – 2600 nm arbeiten. Die gekreuzten Linien in der Optik IO markieren einen mechanischen Lamellenabschwächer. Er ist schrittmotorgesteuert und lässt 0 bis > 90% des möglichen Lichts passieren, um die Strahlstärke in den Monochromator zu kontrollieren. Es folgt die Ordnungsfilter-Shutter-Einheit F&S. Alle Spalte und Umlenkspiegel des Monochromators werden per Schrittmotor gesteuert. Die Kalibrierlampe CS hat kein Filter, damit über mehrere Ordnungen gearbeitet werden kann. Der Ausgang des Monochromators strahlt entweder in eine Ulbrichtkugel mit kalibriertem Detektor (R, am Nordpol der Kugel montiert) oder in ein homogenisierendes Lichtleitsystem, die alternativ die Probe beleuchten.

Bei Beleuchtungsanwendungen muss selten auf spektrale Auflösung optimiert werden, 0,1 nm Bandbreite bieten meist genügend Reserve. Folglich kann man die Brennweite und Gitter auf Luminosität und Streulicht optimieren. Ein Kontrastverhältnis von 10^5 oder besser wird bereits durch einen Doppelmonochromator mit 250…300 mm Fokuslänge und f/4 oder Ω = 0,0625 erreicht. Das ist ein deutlich höherer Lichtleitfaktor als bei dem oben (5.5.2.1) benutzten Analysensystem. Wenn die Lichtquelle eine XBO-75-Xenonlampe ist, siehe 5.1.3.3, hat man im Mittel 100 W/(sr * cm^2 * nm). Folglich bringt das Beleuchtungssystem im Mittel 3 mW/(mm^2 * nm) in den Monochromator. Wenn dieser die realistische, mittlere Effizienz von 0,33 hat, und der Eingangsspalt auf 5 * 0,2 mm^2 eingestellt ist, so kommen im Mittel 1 mW (mm^2 * nm) aus dem Ausgangsspalt in die angeschlossene

Experimentbeleuchtung, wir rechnen mit 1 mW/nm weiter. Nun kommt es darauf an, ob das Experiment direkt am Spalt angeschlossen ist, über eine Kopplungsoptik ohne Homogenisierung und damit auch ohne nennenswerte Verluste beleuchtet werden kann. Jedenfalls sind vor dem endgültigen Zusammenbau des Systems an beiden Ausgängen Messungen mit dem Referenzdetektor mit beiden Lampen und mindestens zwei Spaltgrößen zu machen und abzuspeichern. Dadurch wird zumindest das Verhältnis der beiden Ausgänge (Umlenkspiegel) und die max. mögliche Ausgangs-Strahlstärke festgestellt. Nun wenden wir uns den beiden Homogenisatoren zu.
Das Lichtleitersystem besteht aus einem festen Taper-Teil (T), der das aus dem bis zu 5 * 5 mm großen Spalt kommende Licht erfasst und in einen 3 mm durchmessenden Lichtleiter (F, kein Kabel) transportiert. Der Lichtleiter ist fest und bruchsicher fixiert. Er bildet ein „S“, das in der Vertikalen und Horizontalen gekrümmt ist und so für alle möglichen Strahlen und Winkel Reflexionen erzwingt. An seinem Ausgang, nach ca. 1 m Länge, ist die Leuchtfläche sowohl spektral als auch in der Bestrahlungsstärke homogen und das austretende Licht kann weiter zur Probe geleitet werden. Die Effizienz liegt im Bereich 20 - 50%, je nach Wellenlänge kann man im Mittel 0,35 mW/(mm^2 * nm) erwarten. Allerdings kann der Lichtleiter nur entweder von 210 - 1100 nm (Quarz) oder von 400 – 2100 nm (Glas) arbeiten. Weiterhin ist die Ausgangsgröße des Lichtleiters zu berücksichtigen. Unabhängig von der im Eingang des Lichtleiter-Tapers beleuchteten Fläche verteilt sich das Licht im Ausgang über die ganze Fläche von 7 mm^2. Wird 1 mW/(mm^2 * nm) auf 1 mm^2 im Taper-Eingang geschickt und die Effizienz ist 0,5, so kommen am Lichtleiter-Ende nur noch 71,4 µW/(mm^2 * nm) heraus. Je größer der Ausgangsspalt am Spektrometer, desto größer ist bei gleicher Strahlstärke die relative Leuchtdichte am Ausgang des Lichtleiters. Die Probe P kann vom Lichtleiter entweder direkt oder über weitere Optiken beleuchtet werden.
Die Ulbrichtkugel ist flexibler nutzbar, bringt aber geringere Bestrahlungsstärke auf die Probe P. Die Kugel soll in unserem Beispiel Probenflächen von bis zu 20 mm Ø beleuchten können, den Spaltausgang bis 5 * 5 mm^2 (7 mm Kugelöffnung) erfassen und einen kalibrierten Referenzdetektor mit 3 mm Ø versorgen.
Betrachtung zur Kugel: Die Summe aller Öffnungen ist 3,6 cm^2. Damit muss die Innenfläche, nach der 3%-Regel, mindestens 120 cm^2 haben, das ist wäre Kugel mit 6,2 cm Ø, wir nehmen 8 cm Ø, das ergibt eine Innenfläche von 201 cm^2. Im Gegensatz zum Lichtleiter ist die Leuchtdichte in den Kugelausgängen nicht abhängig von der Fläche (Spaltgröße) über die die Kugelbeleuchtung erfolgt, nur die Strahlstärke die in die Kugel gelangt, interessiert. Über F34 können wir die mittlere Beleuchtungsstärke in den beiden Ausgängen berechnen. Auf eine Probenfläche von 1 mm^2 und bei Φ = 1 mW/nm in der Kugel sind je nach Wellenlänge und Kugelbeschichtung Werte von E = 0,1…0,6 µW/(mm^2 * nm) zu erwarten. Die „Effizienz“ ist damit deutlich geringer als mit dem Lichtleiter-Homogenisator, aber man braucht den Homogenisator über den Arbeitsbereich nicht zu wechseln. Nicht zu vergessen ist der Fakt, dass die Referenzmessung absolut zeitgleich mit der Antwort der Probe aufgezeichnet werden kann und alles automatisiert ist.

5.5.3.4 Kalibrierstellen und Gültigkeit von Kalibrierungen.

Die hier folgenden Hinweise gelten nur für Deutschland.
Um kalibriert zu messen oder zu bestrahlen, ist es nötig entweder einen zertifizierten Strahler (mit ordentlichem Signal) im interessierenden Wellenlängenbereich zu besitzen oder das Gegenstück, den Detektor. Man kann beides von den Strahler-/Detektor-Anbietern, die sich mit Radiometrie befassen, erhalten. Praktisch alle führenden Lampen- und Detektorfirmen bieten bestimmte Produkte mit Kalibrierzertifikat an. Andererseits kann man eine über die Signalamplitude und die Zeit stabile Einheit zu einer Kalibrierfirma des Deutschen Kalibrierdienstes DKD geben. Die Kalibrierfirmen für optische Radiometrie findet man im Internet unter http://www.dkd.eu/laboratorien/de/k08.htm. Mit der Quelle oder dem Detektor erhält man dann ein Zertifikat zurück, das neben den Kalibrierwerten auch deren Fehlerbreite und die Dauer der Kalibrierung in Betriebsstunden und Gültigkeitsdauer enthält. Die Kalibrierfirmen nehmen zum Teil auch komplette Spektral-Radiometrie-Systeme zur Kalibrierung an.
Federführend in Deutschland für die Radiometrie ist die Physikalisch-Technische

Bundesanstalt in Braunschweig http://www.ptb.de/de/org/4/_index.htm. Im Bessy (Berliner Elektronen-Synchrotron) unterhält die PTB eine Kalibrierlaboratorium für die Ausganggrößen, denn dort können gezielt gewünschte Strahlstärken und Bestrahlungsstärken auf allen in Frage kommen Photonenenergien erzeugt werden.

5.5.3.5 Zwei Beispiele (kopiert von der Seite "Beispiele aus Radiometrie und Beleuchtung).

A) Radiometrische Messung

Lampen-Teststation zur radiometrischen Kalibrierung und Vergleich von Lampen.

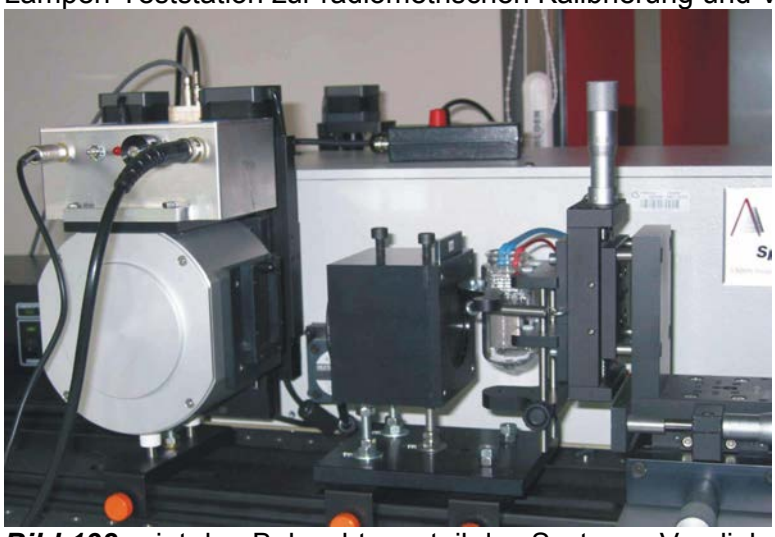


Bild 138 zeigt den Beleuchtungsteil des Systems. Von links: eine 10 cm Ulbrichtkugel mit Referenzdetektor obenauf. Die Lampe sitzt in einem justierbaren Halter, rechts im Bild. Die schwarze Box dazwischen definiert die Apertur und den Akzeptanzwinkel des von der Testlampe abgestrahlten Lichts.

Spezielle Aufgabenstellung: Die Charakterisierung von Lampen beinhaltet die Messung des spektralen “output” und das winkelabhängige Abstrahlverhalten, siehe 5.5.2. Das System beinhaltet einen x-y-z-Justierhalter für unterschiedliche Lampentypen. Die Halterung kann relativ zu der Aperturbox positioniert werden. In der Box befinden sich austauschbare Aperturblenden, um den Akzeptanzwinkel zu wählen. Der so entstehende Lichtkegel gelangt in die Ulbrichtkugel. In deren Eingang ist eine weitere Aperturblende um den Akzeptanzwinkel nochmals abzusichern und Streulicht zurückzuhalten. Der Referenzdetektor auf der Ulbrichtkugel kann den totalen Lichtfluss messen oder, durch Filter, eine Referenzwellenlänge. Die Kugel ist durch ein Ordnungsfilterrad an den Eingangsspalt eines 500-mm-Spektrometers angekoppelt. Es stehen mehrere Detektoren für die interessierenden Spektralbereiche zur Verfügung.

Die Anwendungsschrift Nr. 6 beschreibt das System detailliert.

B) Radiometrische Beleuchtung

Variable Lichtquelle für die homogene spektrale Beleuchtung mit Referenzkanal, für 190…2800 nm, basierend auf einem subtraktiven Doppelmonochromator.

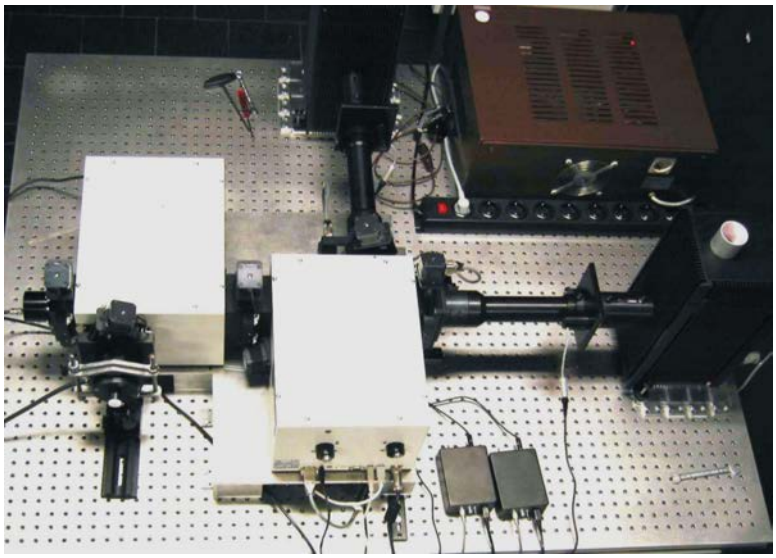


Bild 139 zeigt die beiden unabhängigen Lichtquellen (450 W Xenon für 180 bis 1200 nm und 500 W Halogen für 320 bis 2800 nm) im je einem schwarzen Gehäuse rechts und hinten, dazwischen eins der Netzteile. Durch je einen Shutter und ein Filterrad beleuchten sie zwei Eingänge des 300-mm-Doppel-Monochromators. Dieser hat auch zwei Ausgänge: Der Seitenausgang beleuchtet einen kalibrierten Referenzdetektor, der Frontausgang beleuchtet die Probe.

Spezielle Aufgabenstellung: Ein weiter Spektralbereich (190….2800 nm), kombiniert mit hoher Ausgangsleistung und geringem Streulicht war gefordert, um Proben bis zu 10 x 10 mm Größe homogen und monochromatisch zu beleuchten. Alle Funktionen sind PC-gesteuert, die spektrale Bandbreite ist wählbar zwischen 1 und 30 nm, das Streulicht ist deutlich < 0,1%.

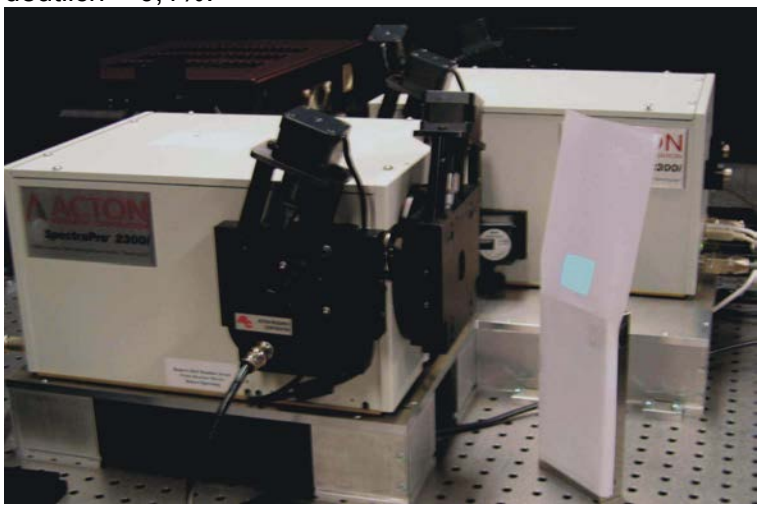


Bild 140 zeigt im Detail die 10 x 10 mm große homogen beleuchtete Fläche am Frontausgang, die motorisierten Spaltsysteme und den Referenzdetektor.
Die Anwendungsschrift Nr. 7 beschreibt das System im Detail.

5.6 Ende der Grundlagen-Seite 5 "Beleuchtung"

Dateiname: GL5_Beleuchtung_V1203 , 43

Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern
Grundlagen - Bausteine - Systeme - Anwendungen

Grundlagen 6: Anwendungen und Messtechniken mit Monochromatoren und Spektrographen

spectra-magic.de bietet Ihnen Informationen über die Grenzparameter und technisch sinnvollen Forderungen und Lösungen einer Auswahl von Anwendungen dispersiver, optischer Spektroskopie, wieder mit Blick auf flexibel einsetzbare Modul-Systeme.

A1d Absorption - Extinktion - Transmission - Reflexion - statische Methode
A2d Absorption - Extinktion - Transmission - Reflexion - dynamisch / kinetisch
A3d spezielle Absorptions-Spektroskopie: AAS, CD/ORD, gestreute Transmission ST, PAS / OAS
C1d Kalibrierung
E1d Ellipsometrie und polarisierte Fotometrie
E2d div Emissions-, Laser-Anregungs-, Plasma-, LIBS-, Materialbearbeitung-Methoden und mehr
L1d Lumineszenz - Fluoreszenz - Phosphoreszenz/statisch
L2d Lumineszenz - Fluoreszenz & Lifetime - Phosphoreszenz /dynamisch
R1d Radiometrische Messung, spektral / Radiometrische Beleuchtung, spektral
R2d Raman and Brillouin Spektroskopie
S1d Störlicht/Falschlicht/Streulicht-Definition und -Messung

Die Grundlagen bestehen aus den Kapiteln
1- Gitter- und Prisma-Grundlagen
2- Spektrometer-Grundlagen
3- Spektrometer (Monochromatoren-, Spektrographen-)-Grundlagen
4- Detektoren für die optische Spektroskopie
5- Beleuchtung mit Lichtquellen, Kopplungsmethoden, Lichtleitern und Spektral-Radiometrie
6- Anwendungen, einige typische Anwendungen, deren Anforderungen und mögliche Lösungen
7- Sammlung der verwendeten Kurzzeichen und Symbole, der Gleichungen und Formeln, der Energie-Umrechnungen.

Ende der Anwendungs-Übersicht.

Dateiname: GL6_Anwendungs-Übersicht_D_V1203, 1 Seite

Wilfried Neumann, Freiberuflich beratender Ingenieur für optische
Spektroskopie und Radiometrie
Alte Salzstrasse 106,
D-88171 Weiler-Simmerberg
Tel 08387-390780, Fax 08387-390465
mail: h.w.neumann@t-online.de
Internetseite: http://www.spectra-magic.de/
Alle Texte, Grafiken, Fotos und Gestaltung der Homepage/PDF von Wilfried Neumann.
(c) 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 Wilfried Neumann, Weiler-Simmerberg.
Sämtliche Inhalte, Grafiken, Bilder etc dieser Veröffentlichung sind urheberrechtlich geschützt. Nutzer, die sich Kopien der Homepage oder PDF-Kopien aus dem Internet laden bzw. diese zugesandt bekommen, erklären automatisch, diese Kopien nur für sich selbst zu nutzen, nicht weiter zu geben und nicht in eigenen Arbeiten zu verwenden (Zitate mit Quellenangabe sind jedoch ausdrücklich erlaubt).

Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern
Grundlagen - Bausteine - Systeme - Anwendungen

Grundlagen 6: Anwendungen – A1
Transmission - Absorption – Reflexion, statisch
und
Anwendungen – A2
Transmission - Absorption – Reflexion, dynamisch/kinetisch

A1.0 Einleitung

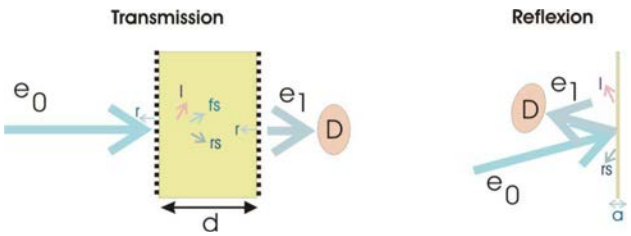
Die Interaktion zwischen Licht und Materie kann folgende Effekte zur Folge haben:
1) Transmission ohne Interaktion, Reflexion ohne Absorptionseffekte
2) Transmission/Reflexion bei der Licht als Energiequelle genutzt wird, um den energetischen Zustand der Probe zu verändert
3) Transmission/Reflexion mit Streuung des Lichts an der Probe
Das Energie-Erhaltungsgesetz besagt, dass das durch eine Probe transmittierte Licht plus die Summe der Reflexionen den Faktor 1, also den Ausgangswert ergeben muss:

T + R = 1

Dieses Gesetz nimmt keine Rücksicht darauf, dass transmittiertes Licht von der Probe gebeugt, abgelenkt oder gestreut werden kann. Es nimmt keine Rücksicht darauf, dass absorbierte Anteile in Form von Lumineszenz wieder in den Strahlengang gelangen können. Gleiches gilt für die reflektierten Teile des Lichtstrahls. Wenn man an einer Probe sowohl die Transmission als auch die Reflexion misst, kann es ohne weiteres vorkommen, dass das Ergebnis < 1 ist, ohne dass ein Messfehler vorliegt. Sollte das Ergebnis jedoch > 1 sein, hätte man ein Perpetuum Mobile……

A1.0.1 Prinzipien

Misst man das Licht integral oder auch wellenlängen-abhängig vor und nach der Probe, so wird theoretisch im Fall 1) kein Unterschied entstehen. In der Praxis stimmt das nicht immer, wie die folgende Skizze zeigt.



Grafik A1-1

Die linke Seite der Grafik zeigt die bei der Lichttransmission durch eine Probe möglichen Effekte. Der Strahl parallelen Lichts e_0 trifft im rechten Winkel auf die Probe oder deren Behältnis. An der Vorderfläche können Reflexionen (r) auftreten, ebenso an der Rückseite. Neben dem Lichtverlust durch Absorption in der Probe kann die Probe das Licht zerstrahlen, was kann ohne Änderung der Photonen-Energie (fs) geschehen kann oder auch eine Wellenlängenänderung (rs) zur Folge haben kann. Das auf dem Detektor auftreffende Signal e_1 ist fast immer nicht nur durch die Absorption in der Probe vermindert. Die absorbierte Energie hebt das Probenmaterial auf ein höheres Nivea, welches meist zu Erwärmung führt. Es ist aber auch möglich, dass die aufgenommene Energie wieder als Lumineszenzlicht (l, z.B. Fluoreszenz) abgeben wird. Der Teil der Lumineszenz, der in Richtung Detektor abgestrahlt wird, kann das Signal in e_1 erhöhen.
Bei Reflexionmessungen kommen die gleichen Effekte zum Tragen. Je tiefer das Licht während der Reflexion in die Probenoberfläche (a) eindringt, desto stärker können sich Absorptionsverluste merkbar machen, die nur sehr schwer von Reflexionsverlusten zu Unterscheiden sind.
Die zur sauberen Analyse benötigten Bandbreiten können sehr unterschiedlich sein. Wenn die Absorption von atomaren Proben-Bestandteilen qualitativ und quantitativ vorgenommen werden soll, so ist die Probe in den atomaren – gasförmigen - Zustand zu überführen. Die Messung erfolgt dann auf bekannten Atomlinien, als Lichtquelle dienen meist Hohlkatoden-Lampen (HKL, HCL), die nur die erforderlichen, extrem schmalbandigen Spektrallinien haben. Die eingesetzten Monochromatoren arbeiten dann eher als Filter denn Disperser. Alle speziellen Anforderungen werden von speziellen Geräten geleistet: Atom-Absoptions-Spektrometern (AA, AAS). Es würde zu weit führen, diese hier zu diskutieren, zumal diese Gerätefamilie von den Herstellern besser geliefert wird als es ein Anwender selbst könnte. Wenn Proben in der molekularen Umgebung oder als fertiges Produkt vermessen werden sollen, sind modulare Aufbauten, wie sie in spectra-magic.de betrachtet werden, eher zutreffend. Die geforderten Wellenlängen überdecken weite Bereiche und die Bandbreiten liegen im Bereich >0,01 nm. Deshalb wird im Folgenden nur diese Anwendungsklasse betrachtet.

A1.0.2 Absorptionsmessungen
werden fast ausschließlich an Flüssigkeiten und Gasen vorgenommen,
Reflexionsmessungen an Festkörpern und Kolloiden.
Die Transmittanz (die normierte Transmission) ist

$$\mathbf{T = [(e_1 - BG) / (e_0 - BG)]}$$

Mit
e_0 ist das optische Eingangssignal vor der Probe
e_1 das Ausgangssignal nach der Probe
BG ist der sog. Hintergrund, darin sind alle Umgebungssignale enthalten, die im Detektions- und Elektronik-Kanal entstehen.
Das pure Absorptions-Signal entsteht durch den Absorptionskoeffizienten des Probenmaterials auf der aktuellen Wellenlänge und die Schichtdicke der Probe. Lambert und Beer haben nachgewiesen, dass der Absorptionswert logarithmisch zur Dicke der Schicht zunimmt: Sie nannten das Ergebnis Extinktion (Auslöschung). Im amerikanischen wurde leider das gleiche Wort inzwischen durch den Begriff Absorbance ersetzt, der nicht mit Absorption zu verwechseln ist. Letztere ist der Effekt, ersterer der Messwert. Im deutschen sind Absorption (Effekt) und Extinktion (Messwert) leichter zu trennen.

Die Extinktions-Gleichung F37:

$$\mathbf{A = \log_{10} [(e_0 - BG) / (e_1 - BG)]}$$

Mit
e_0 ist das optische Eingangssignal vor der Probe
e_1 das Ausgangssignal nach der Probe
BG ist der sog. Hintergrund, darin sind alle Umgebungssignale enthalten, die im Detektions- und Elektronik-Kanal entstehen.
Offensichtlich kann man mit einer einzigen Messung den Extinktionswert A nicht erfassen. Es sind zwei Messungen nötig und der Logarithmus muss gebildet werden. Ein primitiver Aufbau erfordert zumindest zwei Messungen mit Probenwechsel. Das erste Spektrum repräsentiert das Verhalten des Messaufbaus, dabei befindet sich in der Messküvette eine Lösung ohne das zu analysierende Probenmaterial. Die Messung wird Nullstandard oder Referenz genannt. Bei der zweiten Messung wird die komplette Probe in einer identischen Küvette gemessen. Durch Quotienten- und Logarithmusbildung entsteht der Extinktionswert A.
Elegant läuft die Messung ab, wenn das Gerät zwei Probenposition hat und bei jeder Wellenlänge beide alternativ erfasst und dazu noch den Hintergrund BG „live“ abzieht.

A1.0.3 Der Reflexions-Messwert
geht von dem theoretischen Fall aus, dass das Licht nicht in die Probe eindringt, womit die Absorption a entfällt. Deshalb ist der Wert ein lineares Resultat, das auf 1 normiert Reflektanz genannt wird.

Die Reflexionsgleichung F38:

$$\mathbf{R = [(e_1 - BG) / (e_0 - BG)]}$$

Mit
e_0 ist das optische Eingangssignal vor der Probe
e_1 das Ausgangssignal nach der Probe
BG ist der sog. Hintergrund, darin sind alle Umgebungssignale enthalten, die im Detektions- und Elektronik-Kanal entstehen.
R wird häufig als Prozentwert ausgegeben.
Die Vorgehensweise ist die gleiche wie bei der Absorptionsmessung, mit dem Unterschied, dass die Referenz keine nicht reflektierende Leerprobe sein darf, sondern ein Referenzmaterial bekannten Reflexionsverhaltens. Erschwert wird die Messung durch zwei Parameter. Es ist kaum möglich den Bestrahlungs- und Reflexionswinkel an der Oberfläche auf Null Grad zu bringen, wodurch die Strahlführung verkompliziert wird; Reflexionen ändern zwangsläufig die Polarisation des Lichts, was zu Messfehlern führen kann.

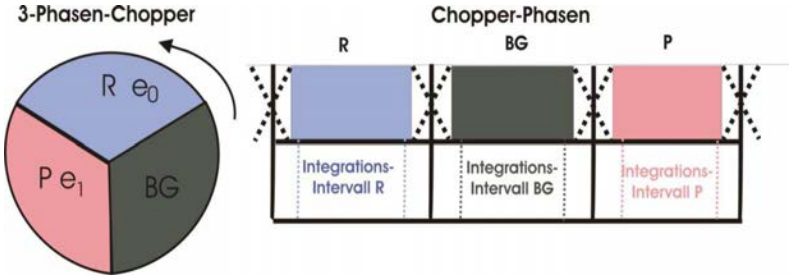
A1.0.4 Der technische Arbeitsbereich eines idealen Absorptions- und Reflexions-Spektralfotometers.
Wie in Grafik A1-1 gezeigt wird der Extinktionswert durch viele, zum Teil gegenläufige Parameter gebildet. Daneben wünschen sich Experimentatoren einen sehr großen dynamischen Bereich des Aufbaus. Es soll einen weiten Wellenlägenbereich abdecken und sehr schwache Absorptionsignale in Anwesenheit von sehr großen richtig wiedergeben können.
Die technisch machbaren Wellenlängenbereiche sind in den vorherigen Kapiteln GL1-5 ausführlich behandelt. Mit einem einzigen Aufbau könnte man theoretisch etwa den Bereich von 150 – 3200 nm vermessen. Um IR-Messungen brauchen wir uns hier nicht weiter zu kümmern, das ist die Domäne von Fourier-Transform (FT-IR)-Geräten. Da unterhalb von 190 nm wegen der Luftabsorption entweder der gesamte Strahlengang evakuiert oder intensiv mit trockenem Stickstoff gespült werden muss, ist der Extrem-UV-Bereich Spezialgeräten vorbehalten, für die aber ansonsten gilt was folgt. Dabei betrachten wir keine Einstrahl-Systeme, sondern nur direkt vergleichende, verhältnisbildende Spektralfotometer - auf englisch Direct Ratio Recording – DRR.

A1.0.4.1 Der Detektionsbereich in der Wellenlängen- und der Signalachse

Die Nachweisgrenze eines Absorptionsspektralfotometers wird durch den kleinsten Messwert-Unterschied definiert, den das Gerät in der Nähe von Null Extinktions-Einheiten (0 AE, entspricht 100% Transmission) sicher erfassen kann. Die technischen Grenzen werden dabei durch die Photonen-Statistik und Kurzzeitstabilität der Lichtquelle und Rauschen und Stabilität von Detektor und Messelektronik vorgegeben. Werte von 10^{-6} AE sind bei der Reproduzierbarkeit erreichbar. Siehe auch 5.1 (Lichtquellen) und 4.1 (Detektoren). Also wird man, um Daten mit Messfehlern innerhalb 1% zu veröffentlichen, die Grenze um 10^{-4} AE festlegen, das entspricht Transmissionsänderungen zwischen +/- 0,00023. Hohe Extinktionswerte bedeuten, dass nur noch sehr wenig Licht im Probenstrahl auf den Detektor kommt. Der Grenzwert wird durch zwei Einflüsse gebildet: die Hintergrundsignal-Schwankung aus Detektion und Elektronik, die Signale vorgaukeln kann wo keine sind und das im Spektrometer erzeugte Streulicht. Dieses kann Licht von Wellenlängen durch die Probe schicken, bei denen jene nur wenig oder nicht absorbiert, während das Gerät auf eine andere Wellenlänge mit sehr starker Absorption eingestellt ist. Dadurch wird mehr Licht am Detektor vorgetäuscht, als die Probe bei der Messwellenlänge durchlässt, was zu reduzierten AE-Werten führt. Wenn das Gerät 3 AE mit einem Fehler < 1% messen soll, sollte das Streulicht nicht größer sein als 10^{-5}, was mit Einfachmonochromatoren nicht zu schaffen ist. Gute Geräte haben deshalb Doppelmonochromatoren mit einem Streulichtanteil $<10^{-8}$, man kann ohne Probleme zwischen 5 und 6 AE messen. Siehe auch 3.1 (Spektrometer-Konfigurationen). Wenn Vollausschlag nach der Messelektronik 1 V entspricht, dann erzeugen 6 Extinktionseinheiten noch 1 µV. Das bedeutet, dass das gesamte Systemrauschen kleiner als 10 nV RMS sein muss, ein realistischer Grenzwert bei den besten Systemen.

A1.0.4.2 Die Datenerfassung

Dass ein mit Wechselsignalen und Lock-In-Technik arbeitendes System um Größenordnungen stabiler arbeitet als ein System mit Gleichlicht, ist bereits im Detektorkapitel-4.6.6 bewiesen. Um zwei Proben (Probe und Referenz) simultan zu erfassen, ist ein Wechsellichtsystem automatisch gefordert. Im Fall des Spektralfotometers wird das Licht über mechanische, synchronisierte Spiegelsysteme durch die beiden Kanäle geleitet. Die besseren Geräte schalten noch eine oder zwei Dunkelphasen (BG) dazwischen. Dadurch ergibt sich die Sequenz „Dunkel = BG“, „Referenz = e_0 “, „Probe = e_1“. Die drei Signale werden separat integriert und gespeichert, der Prozessor macht daraus für jeden Messpunkt bzw. jede Wellenlänge das komplette Ergebnis $A = \log_{10} [(e_0 – BG) / (e_1 – BG)]$. Wenn Transmissionsdaten erwünscht sind oder Reflexion gemessen wird, wird $R = [(e_1 – BG) / (e_0 – BG)]$ ausgegeben. Viele Geräte erlauben weiterhin den sog. Einstrahlbetrieb, dessen Signal nur aus der Differenz $S = (e_1 – BG)$ besteht. Wenn AE-Werte in der Nähe von 0 (100% T) zu messen sind, kann das Ergebnis über die Zeit (Integrationzeit, bez. Zahl der Integrationen und Mittelwertbildung) oder durch mehr Licht (verbesserte Statistik) optimiert werden. Jeder Messzyklus, der aus drei oder vier Intervallen (e_0, BG, e_1) oder (e_0, BG, e_1, BG) besteht, wird mit für den Zyklus fixierten Parametern aufgenommen. Moderne Systeme legen den oder die Zyklen in die Pause zwischen den Wellenlängenschritten und arbeiten mit digitalisierten Werten. Alte Geräte arbeiten mit analogen Sample & Hold-Schaltungen und während des (im Vergleich zur Zykluszeit) vernachlässigbaren Wellenlägenvorschubs. Die Messdaten alter Geräte müssen deshalb noch lange nicht schlechter sein, als die moderner digitalisierter Geräte. Die wesentliche Komponente im System ist das rotierende Spiegelsystem (Chopper). Es leitet das Licht durch die beiden Kanäle und blockt es dazwischen für die Hintergrundmessung (BG). Von der Rotation wird, durch optische Signalgeber, das Detektorsignal separat gewandelt und gespeichert. Hochwertige, symmetrisch konstruierte Geräte haben zwei synchronisierte Chopper, um bestmögliche Strahlteilung zu bieten. Ob der Chopper pro Rotation ein Dunkelintervall oder je eine nach jeder Strahlöffnung hat, ist nachrangig zu bewerten. Wie läuft ein Zyklus in einem Spektralfotometer mit direkter Verhältnisbildung (DRR) ab?



Grafik A1-2

Gezeigt ist ein Dreiphasen-Chopper, gegen den Urzeigersinn rotierend. Daraus ergeben sich die Beleuchtungsintervalle „R“ für die Beleuchtung der Referenz, „BG“ für die Dunkelzeit und „P“ für die Probenbeleuchtung. Wegen der Größe des Lichtstrahls am Chopper gibt es zwischen den Phasen jeweils eine Überlappungszone. Die aktive Zeit des Signalintegrators ist so eingestellt, dass mit Sicherheit nur gemessen wird, wenn das volle Licht einer Phase verfügbar ist. Im Bespiel gehen 25% der theoretischen Zeit durch Überlappung und Sicherheitsabstand verloren. Ein 3-Phasen-Chopper ist asymmetrisch und deshalb schwierig auszuwuchten. Vierphasen-Chopper sind symmetrisch und besser auszuwuchten. Allerdings ist der relative Verlust an Integrationszeit höher, im Beispiel wären es 33%.

Das Detektionssystem integriert während der Belichtung des Referenzkanals (e_0) dessen Intensitätswert auf. Liegt dieser zwischen 30 und 100% des linearen Ausgangswerts des Detektors, wird anschließend im selben Zyklus der Dunkelwert (BG) gespeichert und dann der Wert des Probenkanals (e_1). Falls der Detektor über- oder unterbelichtet wird, erfolgt die schnelle Berechnung der Signaländerung. Diese kann auf drei Wegen erreicht werden. Bei PMT (4.2) kann die Hochspannung oder der Vorverstärker variiert werden, bei Halbleiterdetektoren (4.6) nur die Verstärkung. Hochwertige Geräte bieten weiterhin die Wahl, die Spaltbreite zu variieren, was den Vorteil des konstanten SNR mit sich bringt, allerdings viel Zeit kostet und innerhalb eines Zyklus nicht machbar ist. Sobald das Detektor-Referenzsignal im gewünschten Bereich liegt, werden die Einstellungen festgehalten und alle drei oder vier integrierten Signale erfasst und abgespeichert. Wieviele Zyklen dazu verwendet werden, liegt wieder an den Vorgaben, die eine Optimierung auf Zeit oder Präzision oder SNR oder Bandbreite fordern können. Darauf wird der Extinktions- oder Transmissions-/Reflexionswert ausgegeben und gespeichert. Dann folgt die nächste Messung. Wir sehen, dass alle Parameter, die ein Spektrometer- und Detektorsystem kennt, das Signal beeinflussen und damit auf das S/N-R einwirken. Der Anwender hat auf drei der Parameter direkten Einfluss: Die Spaltbreite definiert für eine gegebene Wellenlänge die zur Verfügung stehende Lichtmenge. Die Messzeit pro Datenpunkt bestimmt direkt das Signal/Rausch-Verhältnis (SNR, 4.1.3) und damit die Zuverlässigkeit der Messwerte. Die Referenzprobe erzeugt für jede Wellenlänge die momentane Absorption im Referenzkanal und damit die Momentaneinstellungen. In der Kombination hat man ein Hilfsmittel, um bei Spektrometern mit vernachlässigbarem Streulichtpegel hohe Extinktionswerte über kleine Wellenlängebereiche zu messen: die Kompensationstechnik. Wenn bei hohen Extinktionswerten der Messwert rauscht oder unreproduzierbar wird, kann neben der Variation von Bandbreite/Spaltbreite und Integrationszeit, die Referenz mit einer hohen Basisabsorption versehen. Damit wird automatisch dafür gesorgt, dass sich das Regelsystem auf geringen Lichtfluss am Detektor einpegelt und die Differenz zwischen e_0 und e_1 geringer wird. Der gemessene Wert muss später um die Basisabsorption bzw. Basisextinktion durch einfache Addition korrigiert werden.

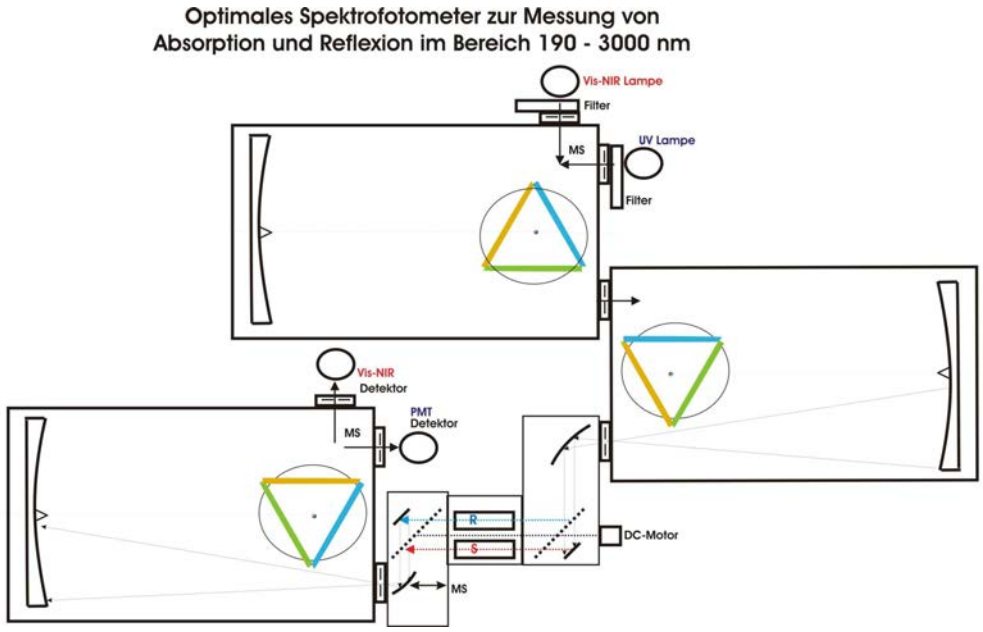
A1.0.4.3 Der Strahlengang und spektrale Störmöglichkeiten

Der Strahlengang beinhaltet viele optische Komponenten, die mit dem Licht interagieren: Fenster, Linsen, Spiegel, Küvetten, evtl. Lichtleiter und weitere. Wenn nicht die richtigen Materialien oder Vergütungen gewählt werden kann es zu spektralen Störungen kommen. Beispiele sind Fluoreszenzüberlagerungen, die in Gläsern angeregt werden können, in Komponenten von Lichtleitkabeln oder in Vergütungen von Spiegeln. Beim Aufbau von Systemen ist es deshalb sinnvoll, diese Störmöglichkeiten mit den Lieferanten zusammen

auszuschließen. Später, im Betrieb, ist Verschmutzung der gleichen Komponenten zu verhindern, denn neben dem Effizienzverlust, führt sie auch zu Fluoreszenzstörungen. Viele der Materialien erzeugen (von Natur aus) Raman- und/oder Brillouin-Signale. Diese kann man nicht total verhindern. Man kann sich aber über ihre relative Lage zur Messwellenlänge klar sein und eventuelle Störungen in Betracht ziehen. Geschickte Materialauswahl hilft auch hier die Störungen zu minimieren. Zu diesem Thema dient auch die Lektüre der Anwendungen L1-Lumineszenz, R2-Raman und S1-Streulicht.

A1.1.1 Das optimale Spektralfotometer

Wenn man alle Kenntnisse zusammenfasst und mit einschließt, was in der Probe mit dem Licht geschehen kann, ist ein hochgradig modulares, flexibles System erforderlich. Das sind Hochleistungs-Spektralfotometer auch. Unter dem homogenen Gehäuse verbergen sich die nötigen, separaten Module. Je flexibler das Gerät eissetzbar ist – je besser man auf den Probenraum und dessen Peripherie zugreifen kann - desto modularer ist es.
Dass die Lichtquellen zusammen mit den Gittern und den Detektoren so ausgewählt werden, dass ein über den geplanten Wellelängenbereich ein möglichst gleichförmiges Grundsignal entsteht, ergibt sich genauso von selbst, wie die Forderung nach einem Doppelmonochromator. Nur, wo soll der sitzen? Ist er vor dem Probenraum angeordnet, werden Probe und Referenz nur mit sehr geringen Lichtleistungen aus der aktuell eingestellten Wellenlänge belastet. Weiterhin ist es nicht schwierig den Strahl über einen Weg von bis zu ca. 12 cm Länge parallel zu gestalten, was der Theorie der Messung entgegenkommt. Wenn die Probe (auf der Messwellenlänge) nicht völlig klar ist, tritt Streuung auf. Es kommt auf das Messziel an, ob nur der kollimierte Teil des Strahl erfasst werden soll oder auch ein gewisser Streuwinkel. Auf jeden Fall sind Signale, die von Lumineszenzeffekten herrühren, unerwünscht. Die Antwort auf alle diese Forderungen ist ein Gerät, wie es in Grafik A1-3 gezeigt ist:



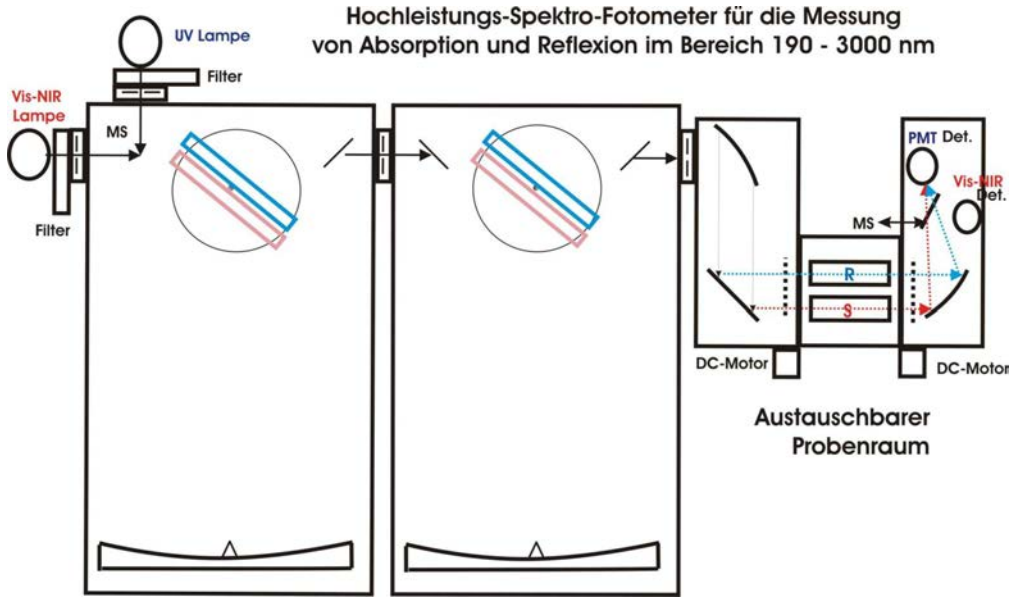
Grafik A1-3

Das optimale Spektralfotometer, mit zwei Lichtquellen, Doppel-Beleuchtungsmonochromator, herausnehmbarem Modul mit Probenraum und Strahlführung, einstufigem Emissionsmonochromator und mindesten zwei Detektoren.
Ein System wie dieses ist kommerziell von den Analytik-Geräte-Herstellern nicht erhältlich, clevere Labors haben es dennoch. Die Komponenten: Je eine D2- und Halogenlampe mit wahlfreier Umschaltung und jeweiliger Ordnungsfilterung beleuchten einen Doppelmonochromator (3.2.1 ff) mit drei Gittern. Dieser ist so aufgebaut, dass möglichst wenige Reflexionen erforderlich sind. Ob das Spektrometer additiv oder subtraktiv arbeitet ist nachrangig, evtl. kann es umgeschaltet werden. Das Modul Probenraum/Strahlführung ist

auf einem Einschub montiert und kann mit geringem Aufwand reproduzierbar ein- und ausgebaut werden. Damit können Techniken wie Standardabsorption mit Küvetten bis zu 10 cm Länge, Streumessungen mit Ulbrichtkugel, Reflexionsmessungen mit diversen Konfigurationen realisiert werden. Die rot markierte Probe kann von außen („seitlich“) beleuchtet werden, damit kann Lumineszenz realisiert werden oder die Probe während der Absorptionsmessung mit externem Stress (z.B. Laserpulse) beaufschlagt werden. Thermostatisierung von Probe und Referenz, Probenwechsler, Rührer usw. können eingebaut werden.

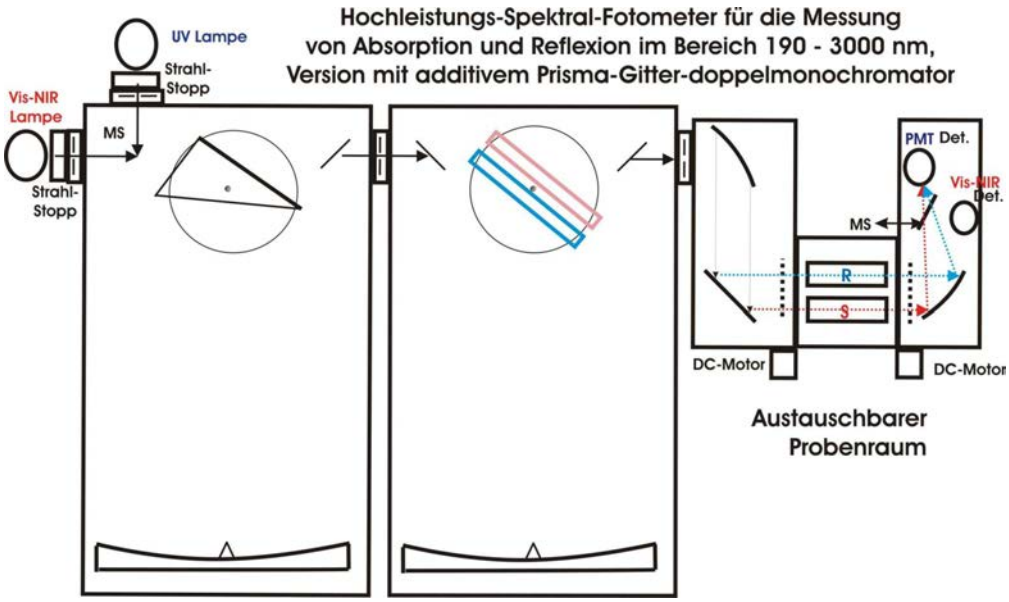
A 1.1.2 Standard-Hochleistung-Spektralfotometer

Wenn man Lumineszenzstörungen und andere Einflüsse/Signale, die auf anderen Wellenlängen auftauchen als der aktuell eingestellten negiert und damit als nicht vorhanden, bzw. nicht verfälschend betrachtet, kann der Monochromator nach der Probe entfallen. Weiterhin kann das ganze System etwas stromlinienförmiger aufgebaut werden. Typische Version Gitter-Doppelmonochromator:



Grafik A1-4-A

Der Verzicht auf den Emissionmonochromator bringt höhere Flexibilität des Probenraums und ein besseres SNR. Deshalb werden evtl. zwei Gitter für den Spektralbereich 190-3000 nm ausreichen. Lichtquellen und Detektoren bleiben gleich. Falls Probe und/oder Referenz etwas streuen kann mit dem größeren Beobachtungswinkel nach dem Probenraum teilweise kompensiert werden. Mit Ausnahme der Lumineszenzmessung sind alle unter A1-3 genannten Anwendungen gleich möglich.
Der die Probe verlassende Strahl kann einen relativ großen Raumwinkel des die Probe und Referenz verlassenden Lichts erfassen und so Winkeleinflüsse teilweise kompensieren. Auch die Konstruktion des Probenraums ist flexibel. Andererseits kann dieser Aufbau Signale anderer Wellenlängen als der gewünschten am Detektor nicht trennen, sprich Lumineszenzen können den Messwert verfälschen. Eine alternative Lösung ist die Version mit Prisma und Gitter als Dispersionselemente:

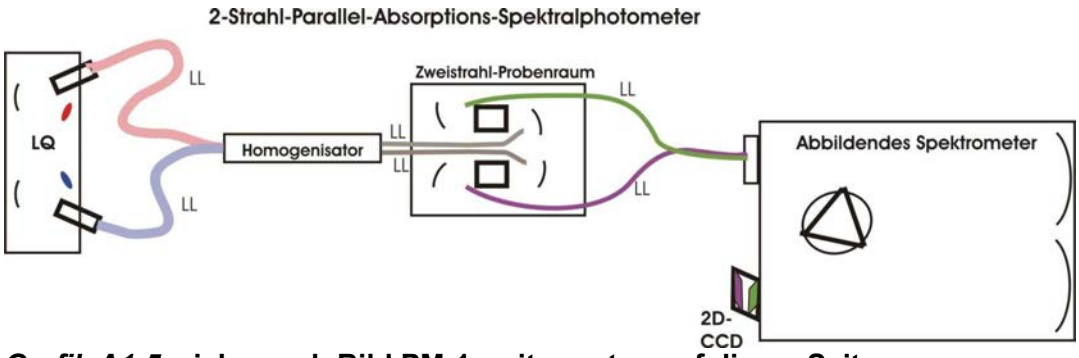


Grafik A1-4-B

Der Einsatz des Prismas in einer der beiden Stufen, meist wird die erste mit Prisma versehen, bringt – wie so vieles in der Gerätetechnik – Vor- und Nachteile.
Die Vorteile: das Prisma kennt keine spektralen Ordnungen, das Filterrad entfällt.
Die Effizienz ist sehr hoch (80-90%) und recht gleichförmig über den ganzen Bereich.
Mit einem Prisma kann der Bereich mehrerer Gitter abgedeckt werden.
Die Dispersion und damit die Auflösung ist im UV viel höher als im NIR, das ist gut, denn die meisten Experimente erfordern höhere Auflösung im UV. Bei einem Gitter ist es umgekehrt.
Die Nachteile: das Prisma dispergiert immer, man kann kein „weißes“ Licht durch den Monochromator schicken.
Die Dispersion (besser: die RLD) nimmt von NIR zum UV hin stark zu. Um mit etwa gleicher Dispersion/Auflösung zu arbeiten, muss die Spaltbreite bei der Messung variiert werden.
Es ist nicht möglich einen subtraktiven Prisma-Gitter-Monochromator aufzubauen.
Gitter und Prisma brauchen eigene Antriebe, was aber mit modernen Schrittmotorantrieben keine Herausforderung mehr ist.

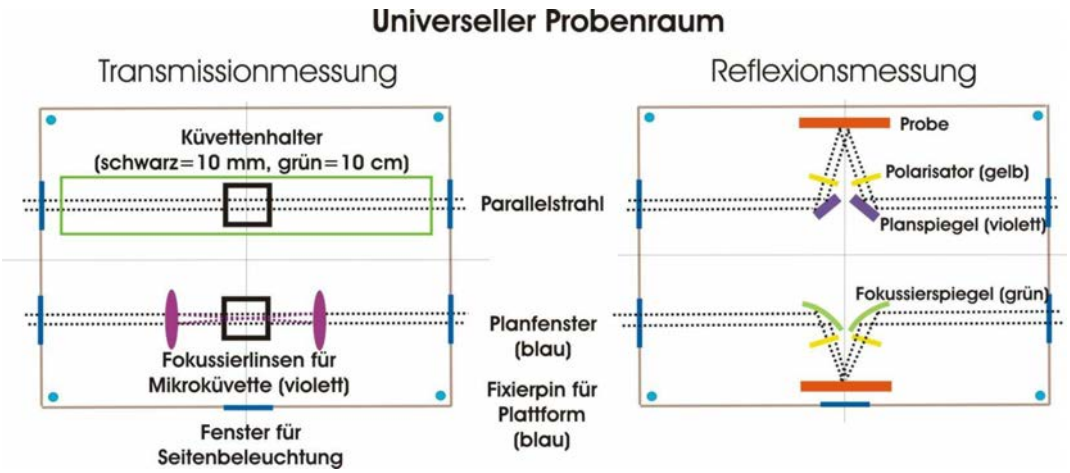
A 1.1.3 Parallel detektierende Spektralfotometer

Um den Zeitvorteil der parallelen Wellenlängen-Detektion zu nutzen, muss man etliche kontraproduktive Einflüsse in Kauf nehmen. Die Lichtzerlegung kann erst hinter der Probe erfolgen, folglich wird diese mit vollem Licht bestrahlt. Probe und Referenz wirken wie Linsen und modifizieren den Strahlengang in jedem Fall. Der Streulichtanteil eines solchen Systems ist um mehrere Größenordnungen höher als der eines Doppelmonochromator-Fotometers. Wellenlängenbereich und spektrale Auflösung sind gekoppelt und nicht wahlfrei. Wenn das Spektrum innerhalb einer Oktave liegt, ist auch die Ordnungsfilterung gut möglich, überdeckt es zwei Oktaven wird es schwierig und bei einer Messung über drei oder mehr Oktaven ist nur noch Filterung am Detektor selbst möglich, wodurch dann allerdings jegliche Flexibilität verloren geht. Die Signaloptimierung (SNR) kann nicht für jede Wellenlänge neu erfolgen, sondern muss auf die Wellenlänge mit dem maximalen Signal (der Referenz) optimiert werden. Für Routinemessungen im Bereich 0,01 – 0,7 EA sind Parallelgeräte gut geeignet, ihre besondere Stärke liegt jedoch in der vergleichenden Spektroskopie. Wenn nicht das „wahre“ Ergebnis eine Rolle spielt, sondern ein Ergebnis mit definierter Abweichungs-Bandbreite erwartet wird, wie es in der Qualitätskontrolle der Fall ist, sind die schnellen Systeme von Vorteil. Dann ist fast immer auch der Referenzstrahl überflüssig. Vielmehr ist schnelle Messfolge, Probenpositionierung und Datenauswertung erforderlich.



***Grafik A1-5*, siehe auch Bild PM-1 weiter unten auf dieser Seite.**
Die Komponenten eines komplexen Zweistrahl-Parallel-Spektrofotometer-Modells:
In der Lichtquelle befinden sich eine D_2- und Halogenlampe, die getrennt betrieben werden, Filter sind optional. Ihr Licht wird durch getrennte Lichtleiter erfasst und in einem Lichtleitstab homogenisiert. An seinem Ausgang ist Licht aller Eingangs-Wellenlängen gleichförmig verfügbar. 1 oder 2 Lichtleiter transportieren das homogenisierte Licht in die Probenkammer, wo via Spiegel ein kollimierter Strahl durch die, im Fall von Reflexionsmessung auf die, Probe erzeugt wird. Das durch die Probe transmittierte (oder reflektierte) Licht wird wieder in zwei Lichtleiter fokussiert. Am Spektrometer kommen die beiden Lichtleiter vertikal getrennt an. Sie beleuchten optisch angepasst das abbildende Spektrometer. So kommen die beiden Lichtsignale vertikal separiert auf den 2-D-CCD an, nach dem Auslesen und Wandeln werden die beiden Spektren in getrennte Speicher gesandt und weiter verarbeitet.
Je nach Wellenlängenbereich und Auflösungswünschen kann das Spektrometer mit mehreren Gittern versehen sein. Das CCD wird nach Auflösung, Dynamik und Auslesezeit selektiert. Falls es die Lichtmenge am Detektor erlaubt, sind mit aktuellen Geräten Repetitionen im ms-Bereich erreichbar. Noch schneller geht es mit MCP-CCD-Systemen.

A1.1.4 Ein universeller Proberaum für Zweistrahlspektrokopie



Grafik A1-6
Lösungsvorschlag für einen universell einsetzbaren Zweistrahl-Probenraum. Die Außenmaße sind etwa 15 x 15 x 10 cm. Das ein- und ausgehende Licht ist kollimiert. Der Boden des Raums hat vier Fixierpins, um diverse Messplattformen aufzunehmen. Die beiden gezeigten repräsentieren vier Plattformen: links für Absorptionsmessung mit parallelem Strahl, der 3-5 mm Querschnitt hat. Für Standardmessungen, oben gezeigt, kann eine Plattform für 10- bis 100-mm-Küvetten, optional mit Rührer und Thermostatisierung, eingesetzt werden. Alternativ kann die Plattform mit justierbaren Fokussierlinsen für die Messung in Mikroküvetten versehen sein. Rechts sind zwei Plattformen für Reflexionsmessung gezeigt. Ein- und Ausgangswinkel an der Probe ist jeweils knapp 15°, um in den Regeln der spiegelnden Reflexion zu sein. Oben wird wieder mit parallelem Licht gearbeitet, unten mit Fokussierung, in beiden Versionen sind einstellbare, herausnehmbare Polarisatoren vorgesehen. Damit das Probenhaus mit Schutzgas gespült werden kann, ist es

mit Planfenstern versehen. Weiterhin kann die Transmissions-Probe mit Seitenlicht beaufschlagt werden.

A 1.1.5 Kalibrierung und Streulichtmessung

Die Wellenlängenkalibrierung eines Spektralphotometers ist identisch zu der anderer Spektrometersysteme und in der Anwendung C-1 beschrieben. Für die Linearität der Absorption gibt es Testsätze zu kaufen, diese werden als Festkörper (Filter) oder als Lösung angeboten.
Das Streulicht ist wahrscheinlich am unteren Wellenlängenende des Arbeitsbereichs am größten und sollte deshalb dort gemessen werden. Geräte die unterhalb von 210 nm arbeiten können mit eine Kalium-Chlorid-Lösung (KCl) getestet werden. Eine wässrigen, gesättigte KCl-Lösung beginnt unterhalb von 220 nm stark zu absorbieren, ist darüber jedoch durchgehend transparent. Wenn man eine solche Lösung in einer 10-mm-Küvette misst, hat diese bei 210 nm den theoretischen Messwert 10 AE. Das schafft kein Spektralfotometer, der Wert, den man mist, ist Streulicht. Wird z.B. 3 AE angezeigt, hat das System 0,1 % Streulicht, wird 5 AE angezeigt, ist das Streulicht 10^{-5} usw. Sollte das System nicht bis 210 nm reichen, kann man alternative Lösungen finden. Wichtig ist, dass diese möglichst nur am unteren Ende des Wellenlängenbereichs absorbieren und sonst möglichst komplett transparent sind. Filter sind zur Streulichtdefinition mit Vorsicht zu betrachten, denn meist ist die Blockung außerhalb des definierten Absorptionsbereichs schlechter als 10^{5}, was wiederum leicht im linearen Bereich eines guten Doppelspektrometers liegt. Es gibt jedoch spezielle Filter, die geeignet sind.

Ende der Anwendungs-Seite „Absorption/Transmission/Reflexion –statisch“.

Referenzen innerhalb „spectra-magic.de“:
Gitter und Prisma, Grundlagen: 1.1 und 1.4
Falschlicht/Streulicht: 2.12.1
Monochromatoren und Spektrographen: 3.1
Doppel-Spektrometer: 3.2
Lichtquellen, breitband: 5.1.3
Ulbrichtkugel: 5.1.4
Systemoptimierung: 5.2
Lichtleiter: 5.3
Kopplungssysteme: 5.4
Detektor-Parameter: 4.1
Einzelpunkt-Detektoren: 4.2
Synchronisierte Detektion: 4.6.6
Zeitkonstante: 4.10
Array und CCD: 4.8
CCD-Auslesemethoden und Zeitsteuerung: 4.8.7, 4.8.8
Wellenlängenkalibrierung: W-1

Anwendungen – A2
Transmission - Absorption – Reflexion, dynamisch/kinetisch

A2.0 Einleitung

Neben der statischen Messung interessiert oft, wie sich eine Probe verhält, wenn sie entweder einem externen Ereignis ausgesetzt wird oder was spektral geschieht, wenn zwei Probanten miteinander gemischt werden. Die spektralen Änderungen zwischen dem Ereignis bis zum Ende der Änderungen nennt man Kinetik.

A2.1 Typische Experimente

In willkürlicher Reihenfolge und ohne den Anspruch der Vollständigkeit

A2.1.1 Stopped Flow

Bei Stopped Flow-Experimenten werden zwei Eluate im Durchfluss in der Messküvette miteinander gemischt. Wenn die die Mischung möglichst vollständig ist, wird der Mischprozess angehalten, daher der Name Stopped Flow. Genau in diesem Moment beginnt die Messung der spektralen Absorptionsdaten auf mehreren Wellenlängen in schneller Folge. Mindesten zwei Wellenlängen sind nötig: die Absorptionsmaxima der beiden Ausgangslösungen. Eventuell hat das Produkt ein drittes, abweichendes Maximum und/oder es gibt eine isosbestische Wellenlänge. Darunter versteht man eine Wellenlänge, deren Absoptionswert während des ganzen Prozesses konstant bleibt. Falls eine Isosbestik existiert, ist diese sehr gut als Referenz-Wellenlänge geeignet und beweist, dass Chemismus und die Messungen gut verlaufen sind. Die Experimente verlangen Zeitauflösungen im Mikro-/ Millisekundenbereich. Die Aufbauten sind durchweg Einstrahl-Spektralfotometer mit für Mikroküvetten optimierten Optiken. Als Detektoren kommen schnell auslesbare Arrays und CCD zum Einsatz. Die spektrometrischen Limitierungen (Streulicht, Daten-Präzision, spektrale Ordnungen) werden in Kauf genommen.

A2.1.2 Sprungfunktionen

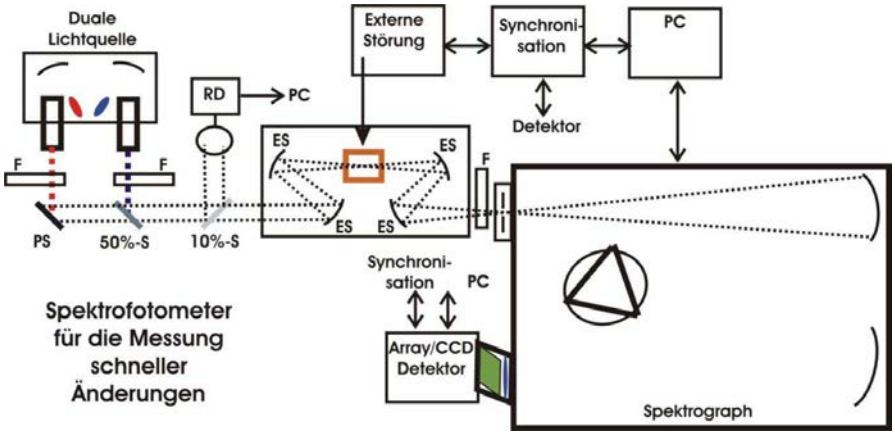
bei denen einer der folgenden Parameter extern verändert wird und die spektrale Konsequenz zu messen ist: Thermischer Zustand, externes Magnetfeld oder elektrisches Feld, pH-Wert, und ähnlich.
Der optische Aufbau kann mit dem in A2.1.1 beschriebenen identisch sein. Oft werden auch hier Mikroküvetten verwendet. Wenn der Probenraum geschickt konstruiert ist, kann sogar das gleiche Grundgerät verwendet werden. Die Kinetik von Sprungfunktionen liegt meist im oberen Mikrosekunden bis zum Sekunden-Bereich.

A2.1.3 Optisch induzierte Effekte , Pulse-Probe-Messungen

wenn die Probe durch eine starke Lichtquelle beeinflusst/verändert wird und die spektrale Veränderung zu messen ist, stellen sich besondere Anforderungen an das spektroskopische System. Optisch induzierte Effekte verlaufen typisch deutlich schneller als die unter A2.1.2 gelisteten und reichen bis in den Nanosekundenbereich. Deshalb ist die Messkonfiguration oft mit ns-Gate-Funktionen versehen. Die Störung wird in den meisten Fällen durch einen kurzen, intensiven Laser- oder Xenonpuls realisiert. Damit das gemessene Spektrum möglichst wenig Lichtsignale des Störimpulses enthält, sind optisch-mechanische und zeitliche Maßnahmen zu ergreifen.

A2.2 Technische Anforderungen und Konfigurationen

Während bei der statischen Messung im Forschungsbereich die Präzision und Richtigkeit der Messung wesentlich sind, ist es bei dynamischen Messungen wichtig, die Daten schnell genug und mit der erreichbaren Präzision zu erhalten. Deshalb ist die Konfiguration oft vom statischen System abweichend.
In der Vergangenheit gab es unterschiedliche Konstruktionen, die schnelle Messungen mit Einwellenlängentechnik und PMT realisierten. Eine Version war das “Rapid Scan” - Spektrometer. Es basierte auf einem Gittermonochromator mit zwei identischen Gittern, die mit dem Rücken zueinander montiert waren. Schnelle Rotation des Gittertischs erzeugte Spektren “im Flug”. Innerhalb einiger ms “flog” ein komplettes Spektrum über den Detektor. Ein synchronisiertes Auslesesystem stellte sicher, dass die richtige Wellenlänge in einen elektronischen Multi-Kanal-Analysator zur späteren Verarbeitung gelangte. Eine andere Technik war das Zweiwellenlängen-Spektralfotometer. Es hatte einen Monochromator mit zwei Gittern nebeneinander. Der Strahl war in zwei Teile aufgeteilt, jeder lief über eines der Gitter. Der Chopper, der mit bis zu 1000/s rotierte, sandte die beiden Wellenlängen alternierend durch die Probe. Beide Varianten sind nicht mehr in Produktion, heute können wir nur noch Geräte mit Paralleldetektion betrachten.



Grafik A2-1
Typisches schnelles Einstrahl-Spektrometer für kinetische Messungen. Die Lichtquelle kann eine Xenonlampe sein. Hier ist eine Quelle aus Halogen und D_2 gezeigt, die durch einen 50%-Spiegel kombiniert werden. Es folgt ein 10%-Spiegel, der zu einem Referenzdetektor führt um die Lichtquelle zu überwachen. Dann kommt der Probenraum, in ihm wird ein sehr kleiner Strahlquerschnitt für Mikroküvetten realisiert. Es folgt das Spektrometer samt Flächendetektor. Der Detektor kann eine Zeile sein, ein 2D-Array (grün) und bei Bedarf mit einem MCP-Bildverstärker (blau) versehen sein. Die Zeitsteuerung erfolgt durch die Zusammenarbeit von PC, Kamerakontroller und Generator für die Störung.
Beschreibung:

A2.4.2 Messungen mit Zeitauflösungen und Belichtungszeiten > 1 ms
Ein eindimensionales Si-Dioden-Array mit 512 Kanälen kann mit 1 MHz ADC-Wandelrate und 16 bit linearem Bereich ausgelesen werden, das ergibt rund 520 µs Repetitionsrate (RepRate). In Verbindung mit dem geforderten Wellenlängenbereich und der Spaltbreite kann die nötige Leistung der Lichtquelle(n) geschätzt werden. Im gezeigten Fall wird eine 300-W-Halogenlampe, kombiniert mit einer 200-W-$D_2$2-Lampe angenommen und ein genutzter Wellenlängenbereich von 250 – 850 nm. Die reale spektrale Auflösung wäre dann 6 nm, was für schnelle Messungen oft reicht. Das Auslesen kann nun auf die gewünschte RepRate eingestellt werden. Nachdem das Ausgangsspektrum ohne Störung gespeichert ist, wird die Kinetik gestartet und die Störung vom Array-Kontroller ausgelöst. Es können so viele Messungen gemacht werden, wie der Speicher des PC erlaubt. Wichtig ist, dass Belichtung und Auslesen nicht entkoppelt sind. Während Pixel n ausgelesen wird, wird Pixel n-1 schon wieder belichtet. Sollte das nicht erwünscht sein, ist ein MCP-Bildverstärker vorzusehen. Siehe auch 4.8.6

A2.4.3 Messungen mit Zeitauflösungen und Belichtungszeiten < 1 ms
Bei Belichtungszeiten im ns-µs-Bereich wird meist der zur Verfügung stehende Lichtfluss der Quelle nicht ausreichen, um ein Array oder ein CCD auszuleuchten. Dazu kommt, dass die gewünschte RepRate die Auslesezeit von Flächendetektoren unterschreitet. Je nach Experiment helfen CCD mit On-Chip-Verstärkung (EMCCD – 4.8.9.1), meist wird jedoch die Kombination gatebare MCP mit 2-D-CCD die beste Lösung sein, um ns-Belichtungszeiten mit µs-RepRaten und vielen Spektren in der Messkette zu realisieren.

Realisiertes Beispiel eines Millisekunden-Zweistrahl-Spektral-Photometers:
Zweistrahl-Absorptions- Spektrophotometer für 220…1000 nm und dynamische Datenerfassung. Es erlaubt kinetische Messungen mit Millisekunden Zeitauflösung, kompensiert Streuverluste in trüben Lösungen und kann mit einer Laser-Seitenbeleuchtung der Probe arbeiten.

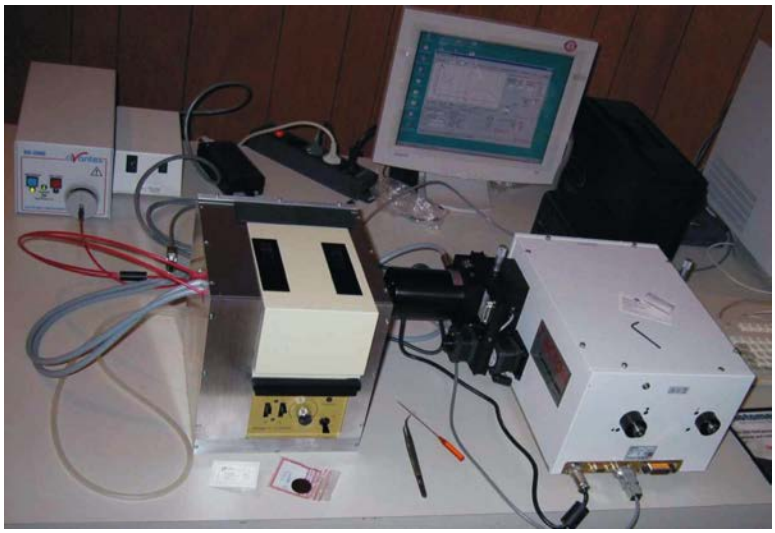


Bild A1-7 zeigt den modularen Aufbau. Von links nach rechts: eine kombinierte UV-Vis-NIR-Lichtquelle mit Lichtleiterkopplung, in der Mitte, cremefarben, die ebenfalls fasergekoppelte Probenstation, rechts das 300-mm-Spektrometer, daran angeschlossen die CCD-Kamera (schwer zu sehen weil schwarz – sie ragt nach hinten), hinten der CCD-Controller (schwarz) und der PC-Monitor.

Die spezielle Aufgabenstellung: Es wurde ein Spektralphotometer benötigt, das die folgenden Merkmale kombiniert:

- Folgezeit zwischen zwei Spektren < 10 ms, für kinetische Absorptionsspektroskopie
- Das System muss lineare Absorptionsdaten liefern, auch wenn trübe Proben das Messlicht streuen
- Die Probenstation muss mit einer Rühreinrichtung für Standard-Proben- und Referenzküvette versehen sein und beide mit einem Laborthermostaten mit Wasserbad thermostatisieren
- Ein extra Lichteinlass für die “Seitenbeleuchtung” der Probenküvette und Synchronisieren der Datenaufnahme mit gepulsten Lichtquellen ist nötig.

Alle genannten Aufgabenstellungen wurden gelöst. Der Detektor hat 1340 Pixel in der Wellenlängenebene und 400 in der Höhe. Er kann im Zweistrahlbetrieb in 6,02 ms ausgelesen/repetiert werden. Die Streukompensation wurde dadurch erreicht, dass zwei große Faseroptik-Taper direkt an die 10-mm-Küvetten anschließen und Raumwinkel bis 80° erfassen. Der Probenraum selbst wurde von einem kommerziellen, modularen Spektralfotometer übernommen.

Die Zusammenhänge sind in Kapitel 4 „Detektor-Grundlagen“ unter 4.4 und 4.86 bis 4.8.10 beschrieben.

Die Referenzen sind die gleichen, die auch auf A1 zutreffen, siehe oben.

Ende der Applikations-Beschreibung „A1 statische und A2 dynamische Absorptions- und Transmissions-Messungen“.

Dateiname: GL6_A1_A2_Transmission_Reflexion_V1203, 13 Seiten

Wilfried Neumann, Freiberuflich beratender Ingenieur für optische
Spektroskopie und Radiometrie
Alte Salzstrasse 106,
D-88171 Weiler-Simmerberg
Tel 08387-390780, Fax 08387-390465
mail: h.w.neumann@t-online.de
Internetseite: http://www.spectra-magic.de/
Alle Texte, Grafiken, Fotos und Gestaltung der Homepage/PDF von Wilfried Neumann.
(c) 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 Wilfried Neumann, Weiler-Simmerberg.
Sämtliche Inhalte, Grafiken, Bilder etc dieser Veröffentlichung sind urheberrechtlich geschützt. Nutzer, die sich Kopien der Homepage oder PDF-Kopien aus dem Internet laden bzw. diese zugesandt bekommen, erklären automatisch, diese Kopien nur für sich selbst zu nutzen, nicht weiter zu geben und nicht in eigenen Arbeiten zu verwenden (Zitate mit Quellenangabe sind jedoch ausdrücklich erlaubt).

Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern
Grundlagen - Bausteine - Systeme - Anwendungen

Grundlagen 6: Anwendungen – A3
Spezielle Absorptionsanwendungen
AAS - CD - ORD - ST - PAS

A3.0 Einleitung

Diese Seite schließt an die Seite A1/A2 (Transmission - Absorption – Reflexion) an und setzt deren Inhalt als bekannt voraus.
Hier werden einige spezielle Absorptions-Messtechniken betrachtet.
Neben der Messung der molekularen Absorption gibt es auch die Möglichkeit
A3.1) die atomare Absorption zu messen, die Methode heißt Atom-Absorptions-Spektroskopie, **AAS**
A3.2.1) die Messung der dynamischen, polarisierten, zirkularen Absorptions-Vektoren, des zirkularen Dichroismus, **CD**
A3.2.2) die Messung der statischen, polarisierten, Rotations-Absorptions-Vektoren, der optischen Rotations-Dispersion, **ORD**
A3.3) die Absorptionsmessung an streuenden Proben, **ST**
A3.4) die Messung der Absorption über nicht-optische Parameter per photo(opto)-akustischer Spektroskopie, **PAS (OAS).**

A3.1. Atom-Absorptions-Spektroskopie - AAS

A3.1.1 Das Prinzip

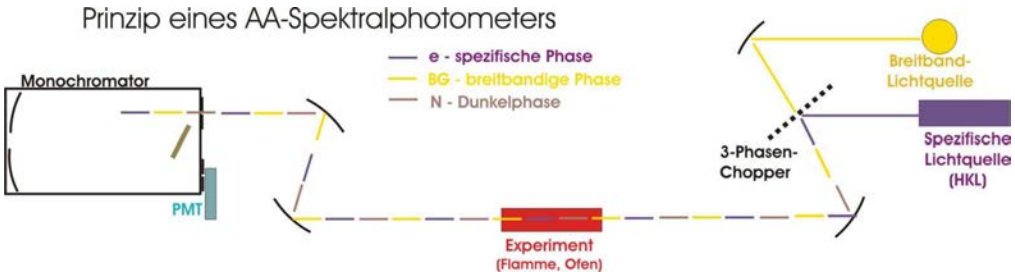
Atome absorbieren Licht extrem spezifisch. Sie absorbieren auf sehr schmalen spektralen Linien, mit Bandbreiten im pm-Bereich. Die Lage der Linien ist unabhängig von Druck, Temperatur, elektrischer und magnetischer Umgebung. Voraussetzung ist, dass die Atome aus allen molekularen Verbänden gelöst sind, was in der Gasphase der Fall ist. Werden Atome energetisch angeregt, so emittieren sie ihrerseits Licht auf genau den Linien, auf denen sie auch absorbieren. Die Linien, die den stärksten Absorptions-Koeffizenten haben, müssen nicht auch die am stärksten emittierenden sein. Den Zusammenhang Emissionslinie = Absorptionslinie macht man sich bei Anwendung der AAS-Technik zunutze. Als Lichtquelle werden Strahler eingesetzt, die nur das Linienspektrum einer oder weniger Elemente anbieten. Typisch sind Hohlkatoden-Lampen (HKL, HCL), Resonanzstrahler oder Glimmentladungslampen, die mit dem betreffenden Element gefüllt sind und idealerweise nur dessen Linien abstrahlen. Die zu messende Probe muss vergast werden, was z. B. in in einer Azetylen- (ca. 2000 K) oder Lachgasflamme (ca. 2500 K) der Fall sein kann. Noch höhere Temperaturen werden in elektrisch kontrolliert aufgeheizten Graphit-Öfchen (bis 2700 K) erreicht.
Theoretisch sollten die im Gas vorhandenen Atome nicht miteinander korrespondieren und

es sollte kein Absorptionshintergrund vorhanden sein, außer der Grundabsorption der Flamme, die je nach Wellenlänge bis zu 90% (1 AE) sein kann. In der Praxis trifft dies leider nicht immer zu. Deshalb werden AAS-Geräte mit Hintergrundkompensation angeboten. Die Inversion der AAS ist die Atom-Emissions-Spektroskopie, AES, die in der Anwendung E-2 Emissionsmethoden behandelt ist.

A3.1.2 Nomenklatur

Leider unterscheidet sich die in der AAS übliche Benamung von der bei der Standard-Absorptions-Messung üblichen. Dort spricht man von Hintergrund, wenn man die Dunkelsignale des Systems meint, bei der AAS sagt man Hintergrund, wenn man den unspezifischen Absorptionshintergrund meint. In dieser Schrift werden folgende Namen verwandt:
Nullsignal (Zero Level, Dunkelsignal) **N**, für das Signal, das vom Gerät selbst erzeugt wird, wenn der Chopper kein Licht transmittiert;
Hintergrund (Background) **BG**, für das Absorptionssignal das die Atomlinie umgibt und das unspezifisch ist;
Mess-Signal (Measured Signal) **e**, die Messung mit der elementspezifischen Quelle, mit und ohne Probe im Strahl: $\mathbf{e_1}$ und $\mathbf{e_o}$:

A3.1.3 Der prinzipielle Aufbau eines Atom-Absorptions-Spektrometers



Grafik A3.1-1, der prinzipielle Aufbau eines AA-Spektalphotometers.

Eigentlich käme ein AAS-Gerät mit nur der spezifischen Lichtquelle aus, die die gewünschte Atomlinie emittiert. Um Drift zu minimieren, wird das Lampenlicht gechoppt und die Differenz Linie - Dunkelsignal ($e_0 - N$) wird erfasst. In der Grafik sind das die violetten und grauen Strahlbündel. Eine Messung dauert nur wenige Sekunden. Ist das Experiment eine Flamme, so wird vor und nach der Proben-Messung das Lösemittel alleine angesaugt und in der Flamme atomisiert. Das so entstehende Differenzsignal ($e_0 - N$) wird als NULL Extinktion (0 AE) gespeichert, es entspricht 100% Transmission (T). Dann wird die eigentliche Probe, bestehend aus Lösemittel mit Probenmaterial in der Flamme versprüht. Das entstehende, reduzierte Differenzsignal ($e_1 - N$) wird mehrfach integriert, der Mittelwert gebildet und als Probe (S) abgespeichert. Dann wird wieder der NULLwert gemessen, der mit dem vorherigen identisch sein soll. Die Transmission ergibt sich aus der bekannten Gleichung $T = [(e_1 - BG) / (e_0 - BG)]$, die hier auf die geltende Nomenklatur modifiziert wird:

$$\mathbf{T = [(e_1 - N) / (e_0 - N)]}$$

Wie bei der "normalen" Absorptionsmessung gilt auch hier
die Extinktions-Gleichung F37: $\mathbf{A = \log_{10} [(e_0 - N) / (e_1 - N)]}$.
Man kann sich leicht vorstellen, dass im Experiment auch unspezifische Absorptionen auftreten, die z.B. aus der Flamme selbst herrühren oder von Streuungen an mikroskopischen Teilchen und weiteres. Die Messung auf der Atomlinie alleine kann das nicht von der spezifischen Absorption trennen. Deshalb wird eine zweite, unspezifische Lichtquelle eingeführt, die die ebenfalls unspezifischen Absorptionen, in der AAS "Hintergrund" (Background) genannten, unspezifischen Verluste ebenfalls misst. Nun kommt der Monochromator ins Spiel. Atomlinien eines oder auch mehrerer Elemente liegen hunderte Picometer, oft viele Nanometer auseinander. Der interessante Wellenlängenbereich ist 190 - 800 nm. Der Monochromator hat somit die Aufgabe eines variablen Bandfilters mit steilen Kanten, um das Streulicht vernachlässigbar zu halten. Typisch sind Monochromatoren mit 0,3 - 0,7 m Fokuslänge mit Gittern der Strichdichte 1200/mm. Ein 0,5-m-Gerät wird dann eine Dispersion um 1,5 nm/mm haben, kann somit bei

1 mm Spaltbreite etwa 1 nm auflösen. Das passt gut zu der Forderung, den Fokus der Lichtquellen (1-3 mm) möglichst komplett in den Monochromator zu transportieren, um hohe SNR zu erreichen. Ein synchronisiertes Detektions-System sortiert und integriert die Signale in separate Speicher, bildet die Differenzen und Ergebnisse, welche sich in einem System mit drei Signalen modifizieren.

Bei kompensierter AAS gilt F37-AA: $A = \log_{10} ([(e_0 – N)-(BG – N)] / [(e_1 – N)-(BG – N)])$.

Der Trick mit der Hintergrundmessung (mit breitbandiger Lichtquelle) liegt in dem Fakt begründet, dass die Atomlinie nur ein sehr kleines Integral der Bandbreite besetzt, die der Monochromator transportiert und die von der breitbandigen "Hintergrund"-Quelle komplett genutzt wird. Angenommen, die Atomlinie hat 0,5 pm Bandbreite und das Gerät ist auf 1 nm Bandbreite eingestellt, so kann der Kompensationsfehler im ungünstigsten Fall $0,5 * 10^{-3}$ ausmachen. Das wäre der Fall, wenn es gar keine Hintergrundabsorption gibt und gleichzeitig die Elementabsorption total wäre. Deshalb ist es aus zwei Gründen sinnvoll, die Bandbreite so groß wie möglich (ohne spektrale Interferenzen) zu wählen: um die Linie in Relation so klein wie möglich zu halten und zugleich soviel Licht wie sinnvoll zu transportieren. Als Breitband-Lichtquellen eignen sich die Deuteriumlampe (bis etwa 600 nm) und die Wolfram-Halogen (WH)-Lampe (> 400 nm). Alle nötigen Lichtquellen sind in den meisten Geräten auf Revolvern oder Schlitten montiert und können schnell gewechselt werden. Besonders schnell ist die Methode nicht, denn die AAS kann immer nur 1 Element pro Analyse verarbeiten. Dafür ist sie besonders Element-spezifisch.

A3.1.4 Die Atomisierung

Bei der Anwendung von Flammen werden spezielle Brenner mit 5 - 10 cm langen Brennschlitzen verwendet. Der Lichtstrahl verläuft parallel einige cm oberhalb des Brennschlitzes, die Höhe richtet sich nach Temperatur, Brenngeschwindigkeit und Element, sie kann jeweils optimiert werden. Das Probenmaterial muss (bis auf wenige vernachlässigbare Ausnahmen) in gelöster Form vorliegen. "Kochbücher" helfen bei der Vorbereitung. Die Lösungen werden durch den bei der Verbrennung entstehenden Vakuumeffekt über einen dünnen, kurzen Schlauch aus dem Vorratsgefäß gesogen und im Brenner unterhalb des Schlitzes turbulent mit den Brenngasen vermischt. Dadurch entsteht eine homogene Verteilung in der Flamme. Für das Mess-System ist diese Methode eine quasi-statische, die Messung kann solange dauern, bis entweder das SNR befriedigend ist oder der Probenvorrat zur Neige geht. Die benötigte Probenmenge liegt im ml-Bereich pro Analyse.

Die alternative Atomisierung in einem Graphitofen dagegen ist ein dynamischer Vorgang und komplizierter. Der Ofen besteht aus einem kleinen Graphitrohr, in das einige µl Probenvolumen eingespritzt werden. Der Mess-Strahl läuft durch das Rohr. Um Schaden zu vermeiden, ist die ganze Anordnung in einem eigenen Gehäuse mit Quarzfenstern montiert, die komplett mit inertem Schutzgas gespült wird. Eine Analyse beginnt mit dem Trocknen der Probe. Dazu wird der Ofen auf die passende Temperatur unterhalb der Verdampfung gebracht und einige Sekunden gehalten. Dann erfolgt die thermische Präparation des Systems, es wird relativ langsam, wieder in Sekunden auf mehrere hundert Grad C gebracht. Danach erfolgt die schnelle Atomisierung durch Aufheizen auf die für das Element günstige Temperatur, die nur kurz (etwa 3 s) gehalten wird. Parallel dazu erfolgt die opto-elektrische Messung. Das Absorptionssignal verläuft nun dynamisch, entsprechend dem Verlauf der Atomwolke im Strahl. Das heißt, es wird ein Peak erscheinen, der eventuell eine abgeflachte Spitze hat, je nach Programm, Element, thermischem Verlauf und Chemie. Die Auswertung der Absorption geschieht entweder nach dem Spitzenwert-Prinzip oder über Peak-Flächen-Integration. Die System-Software ist in dieser Hinsicht flexibel. Nach der eigentlichen Messung wird der Graphitofen ausgeheizt, indem die Temperatur für einige Sekunden auf die für das System maximal zulässige gebracht wird. Auch hier sind die Messung des Dunkel- und Hintergrundsignals essentiell, denn der Ofen hat eine hohe optische Strahlungsleistung. Ein Graphitröhrchen kann normalerweise für viele Analysen verwendet werden und ist leicht zu wechseln.

A3.1.5 Die mit AAS messbaren Elemente

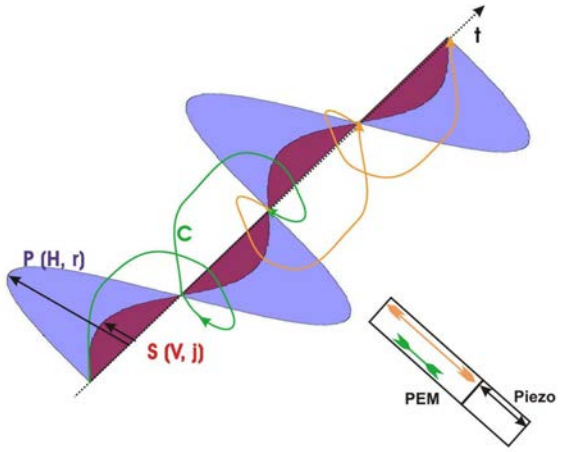
70 Elemente können per AAS bestimmt werden. Nicht zu bestimmen sind alle Edelgase, Wasserstoff und die Halogene. Die Nichtmetalle können teilweise und trickreich gemessen

werden. Die Probenvorbereitung, die Flammenparameter bzw. das Ablaufprogramm des Graphitofens haben starken Einfluss auf den Messerfolg. Deshalb werden von den Geräteanbietern auch ausführliche Kochbücher angeboten, manche Geräte haben die Parameter sogar im Speicher und können automatisch einstellen und optimieren.

A3.2 Polarisierte Transmission - CD und ORD

In Lösung befindliche Moleküle sind meist statistisch angeordnet. Sie zeigen deshalb keine Abhängigkeit von der Polarisation des Messlichts und modifizieren dieses auch nicht. Bei Festkörpern ist die Wahrscheinlichkeit der Polarisationsabhängigkeit oder -modifkation schon höher, besonders wenn es sich um kristalline Strukturen handelt, was u.a. in der Ellipsometrie (Anwendung 6E1) genutzt wird. Aber, neben dem Effekt der Polarisationsmodifikation des Lichts bei Reflexionsmessungen gibt es auch Materialen, die die Polarisation in Transmission variieren. Diese werden als "optisch aktiv" bezeichnet und können nach statischen und dynamischen Vorgängen unterschieden werden. Zu den statisch aktiven gehören Substanzen, die C-, S-, P- und weitere Atome enthalten. Sie verursachen eine konstante Winkeldrehung, die teilweise abhängig von der Eingangspolarisation ist und die mit Absorption verbunden sein kann. Geräte, die den statischen Winkel der optischen Rotation messen, nennt man Polarimeter oder ORD-Spektrometer. Eine weitere Probenklasse sind jene Moleküle, deren Absorption sich dynamisch mit der Drehrichtung des polarisierten Lichts verändert. Dabei gehen Absorption und optische Aktivität einher. Der Effekt wird zirkularer Dichroismus (circular dichroism), CD, genannt. Beide Effekte, ORD und CD haben eine zum UV hin zunehmende Wahrscheinlichkeit und normalerweise auch zum UV hin zunehmende Absorptionskonstanten. Dies gilt besonders für CD, dessen Hauptanwendung in der Biochemie/Biophysik an Proben mit chiralen Strukturen liegt. Folglich sind CD-Spektrometer auf das tiefe UV optimiert. Clever konstruierte CD-Spektrometer können neben CD auch ORD und, begrenzt, klassische Absorption messen.

A3.2.1 Die Entstehung zirkular polarisierten Lichts mit wechselnder Drehrichtung

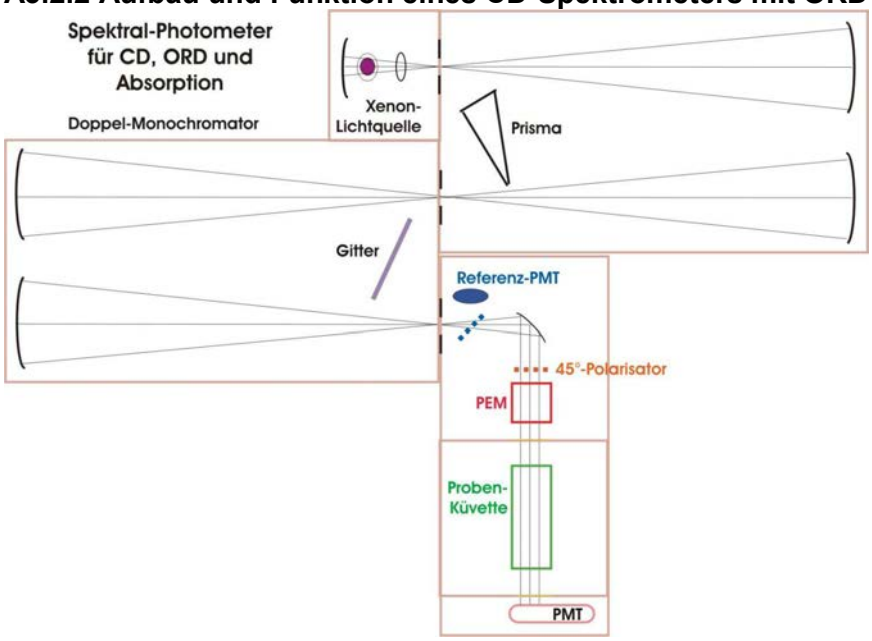


Grafik A3.2-1 demonstriert das Verhalten polarisierten Lichts hinter einem photo-elastischen Modulator, PEM.

Die blaue Kurve markiert den parallelen Vektor P, der sich in der Ebene der Darstellung bewegt. Er wird auch die horizontale Ebene H oder Realteil r genannt. Die rote Kurve, die aus der Bildebene herausragt, ist die senkrechte Ebene, S, vertikal, V oder Imaginärteil j genannt. Falls das Licht vor dem Polarisator keine Polarisation oder + bzw. - 45° hat, wird dem PEM ein ideales Signal angeboten; denn dann sind sind P und S phasengleich und haben die gleiche Amplitude. Daraus erzeugt ein rotierender Polarisator ein perfekt in der Zeitachse (t) rotierendes Polarisationsverhalten, das zirkulare Polarisation (C) genannt und

u.a. in der Ellipsometrie genutzt wird. Die Grafik A3.2-1 zeigt die Verhältnisse an einem photo-elastischen Modulator (PEM), einer Schlüsselkomponente des CD-Spektrometers. Sein Herzstück ist ein doppelbrechender Kristall, der unter Resonanz schwingt. Die Resonanz wird von einem Piezoelement unterstützt und hat in CD-Geräten die typische Frequenz 50 kHz. Der Kristall funktioniert als zeitlich variierendes Verzögerungsglied. Das eingehende Licht ist kollimiert und mit 45° polarisiert, beinhaltet also beide Ebenen mit gleicher Amplitude und Phase. Der PEM lässt die P-Ebene unmodifiziert passieren und moduliert die S-Ebene mit seiner Eigenschwingung. Dadurch kommt eine Rotation C mit wechselnder Rotationsrichtung zustande. Ein kompletter Sinusdurchgang des PEM beinhaltet eine Kristallkompression und eine gleich große -dehnung. Die Kompression (grüner Pfeil) hat die Verzögerung der S-Ebene als Funktion der Kompressionamplitude zur Folge. Beides läuft sinusförmig ab und ergibt einen (ebenfalls grün markierten) vollen rechtsdrehenden Polarisationsvektor. Nach dem Nulldurchgang der Sinusanregung wird der Kristall gedehnt (gelber Pfeil), wodurch der S-Anteil beschleunigt wird und dem P-Anteil voraus eilt. Die aus der Anregungshalbwelle resultierende volle Rotation ist nun linksdrehend (gelb markiert), mit der Wende im Nullpunkt - also lückenlos. Somit hat man innerhalb von 20 µs jeweils eine volle rechtsdrehende und eine volle linksdrehende Polarisationsrotation. Dieses Licht wird durch die Probe geschickt und von einem PMT erfasst, der mittel phasenkritischer Detektion (Lock-In-Prinzip) demoduliert wird. Da ein Lock-In automatisch die Differenz zwischen den beiden Halbwellen (seines Steuersignals) als Messwert ausgibt, ist die Transmissionsdifferenz zwischen den rechts- und den linksdrehenden Messintervallen das Ergebnis - der zirkulare Dichroismus CD. Zum Vergleich: bei Chopperbetrieb ergibt sich die Differenz aus [Messwert bei offenem Chopper] minus [Messwert bei blockiertem Strahlengang]. Aus dem Transmissionswert die Absorptions- oder auch Extinktionswerte zu berechnen, erfordert lediglich die Aufnahme eines Leerscans (100%-T) und in allen relevanten Messungen die Absicherung der Reproduzierbarkeit über den Referenzdetektor. Hinweis: zu dem Thema zirkulare Polarisation gibt es eine empfehlenswerte, animierte Lehrseite von András Szilágyi: http://www.enzim.hu/~szia/emanim/emanim.htm. Sie ist in in ungarisch, deutsch und englisch wählbar und kam heruntergeladen werden.

A3.2.2 Aufbau und Funktion eines CD-Spektrometers mit ORD-Funktion .



Grafik A3.2-2 CD-Aufbau

CD-Spektren sind bei biologischen Anwendungen besonders interessant im Bereich 160-400 nm. Eine weitere Probenklasse sind Halbleitermaterialien in kristalliner Form, deren Hauptmessbereich etwa 300 - 900 nm ist. Meist sind die Absorptions-Differenzen (CD-Messwert) sehr gering; sie liegen typisch im Bereich 10^{-4} bis 10^{-1} Extinktionseinheiten. Um

die nötige Standardabweichung und Nachweisgrenze zu erreichen wird viel Licht gebraucht. Je weiter die Spektren ins UV reichen, desto näher liegen die Polarisationsinformationen in der nm-Darstellung beieinander, also ist zum UV hin zunehmende Dispersion gefordert. Als Lichtquelle dient meist eine Xenon-Hochdrucklampe (violett gezeigt) mit effizienter Einkopplung. Von dem monochromatischen Licht werden ca. 10% abgezweigt und auf einen Referenz-PMT (blau markiert) geleitet. Bei jeder Messung nimmt er die monochromatische Intensität auf und dient der Überwachung und Normierung. Der Hauptteil des Lichts wird von einem Ellipsoidspiegel kollimiert, durch einen stationären 45°-Polarisator (gelb) und den photo-elastischen Modulator PEM (rot) geschickt, bevor es die Probe (grün) durchläuft. Das Ausgangssignal des PMT wird phasenkritisch in Lock-In-Technik (siehe 4.6.6 im Kapitel Detektion) demoduliert und integriert. Falls der Messwert am Ende nicht der zirkulare Dichroismus in der Transmissionsdarstellung sein soll, wird diese mit dem Referenzsignal und vorher gespeicherter Leermessung in Extinktion umgerechnet. Weil es nicht möglich ist, zwei identische PEM zu verwenden, hat Zweistrahltechnik keinen Sinn. CD-Geräte sind immer Einstrahlspektrophotometer.
ORD: Das CD-Signal trägt verdeckt die Winkelinformation, also das ORD-Signal. Mit einem Algorithmus nach Kramers und Kronig lässt sich aus einem CD-Spektrum mit genügend Stützstellen das ORD-Spektrum reduzieren. Falls ORD direkt gemessen werden soll, ist zwischen Probe und PMT ein Analysator nötig, der unter 90° zum Polarisator steht. Ist keine optische Aktivität vorhanden, erscheint dann die dunkelste Stelle im Zeitsignal bei den Nulldurchgängen des PEM. Andernfalls gibt die Phaseninformation des Lock-In den von der Probe erzeugten Drehwinkel aus.
"Unpolarisierte Absorption": Die Aufnahme "normaler" Absorptionsspektren ist nur näherungsweise möglich, weil der Aufbau präzise Messungen nicht leistet, es sei denn der PEM kann durch eine Pockelszelle, Chopper oder ähnliche Komponenten ersetzt werden.
MCD: Materialien mit chiralen Strukturen oder optisch aktiven Kristallanordnungen reagieren oft nicht nur auf polarisiertes Licht, sondern auch auf magnetische Beeinflussung. Diese kann das CD-Signal verstärken oder erst zutage bringen, kann es verändern oder auch unterdrücken. Deshalb ist die Kombination aus zirkular polarisiertem Licht und gesteuertem Magnetfeld an der Probe eine interessante Option. Es gibt spezielle Elektromagnete, die in die Probenräume passen und die Probe lateral umschließen ohne den Strahlengang zu stören. Die Programme von Spektrometer und Magnet arbeiten dann zusammen und erzeugen entweder Daten mit Magnetfeld/Wellenlänge oder viele Spektren mit jeweils geändertem Magnetfeld.
Thermische Variation: Es ist, besonders bei biologischen Proben, offensichtlich, dass die CD-Effekte temperaturabhängig sind. Thermostatisierte Probenhalter oder Probenwechsler gehören deshalb zum Standardzubehör. Ebenso Rührer, die Sedimentbildung verhindern.

Gerätetechnische Erwägungen: CD-Spektren sind bei biologischen Anwendungen besonders interessant im Bereich 160-400 nm. CD-Systeme sind deshalb so aufgebaut, dass der gesamte Strahlengang mit Inertgas gespült werden kann. Meist wird sehr reiner Stickstoff genutzt. Um die nötige Standardabweichung und Nachweisgrenze zu erreichen wird viel Licht gebraucht. Als Lichtquelle dienen deshalb die Xenon-Lampentypen mit 75 W, besser 150 W und noch besser 450/500 W, jeweils mit dem "W"-Kolben, der Licht bis ca. 150 nm transmittiert (siehe 5.1.3.3 im Kapitel Beleuchtung). Rückspiegel und Sammellinse bringen ein Optimum an Intensität in den folgenden Monochromator. Je höher die Lampenleistung, desto wichtiger die Kühlung. Stickstoff ist zu teuer, um die Kühlung durch Konvektion zu leisten, deshalb wird bei den 150...500-W-Typen gerne auf Wasserkühlung zurückgegriffen. Die Lampen gibt es mit integriertem Kühlmantel und dazu durchfließt das Wasser auch noch die Wände des Lampenhauses, extern wird dann die Wärme in einem Thermostaten reduziert, damit ein geschlossener Kreislauf entsteht. Programm-Verriegelungen überwachen Fluss und Temperatur des Kühlwassers, damit keine Schäden entstehen. Die gesamte Optik ist mit Komponenten aus MgF_2 und oder CaF_2 aufgebaut, damit ist theoretisch der Wellenlängenbereich 130...2000 nm messbar. Als Spektrometer dient immer ein Doppelmonochromator, denn um 0,001 oder geringere CD-Werte zu messen, darf das Streulicht 10^{-6} nicht übersteigen. Je weiter die Spektren ins UV reichen,

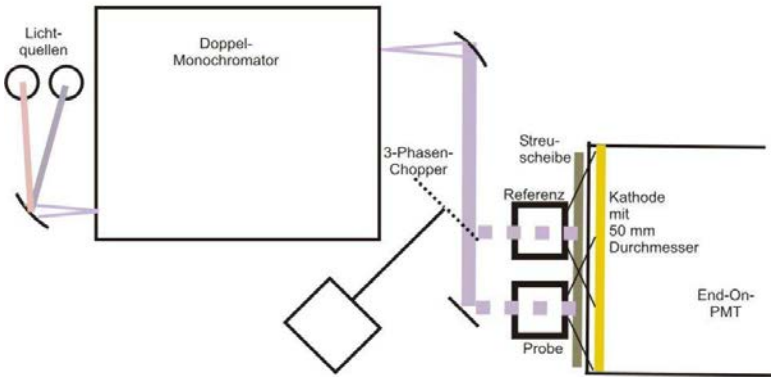
desto näher liegen die Polarisationsinformationen beieinander, also ist zum UV hin zunehmende Dispersion gefordert; normale Gitterspektrometer leisten das nicht. Deshalb sind entweder Doppel-Prisma-Monochromatoren oder Prisma-Echellettegitter-Geräte vorzuziehen. MgF_2-Prismen arbeiten ab 122 nm bis ins IR, Echelettegitter mit MgF_2-Vergütung haben den Vorteil, in mehreren Ordnungen effizient zu dispergieren. Setzt man ein Gitter mit 600/mm (blaze 8,5°) ein, so kann dies das Licht sehr gleichförmig von 150-900 nm transportieren. Im Bereich 155-250 nm ist es dann in der dritten Ordnung und verhält sich wie ein Gitter mit 1800/mm, blaze 166 nm. Im Bereich 200-600 ist es äquivalent zu einem 1200/mm-Gitter mit blaze 250 nm und im Bereich 400-900 nm wie eins mit 600/mm, blaze 500 nm. Angenommen der Monochromator hat 300 mm Brennweite, so arbeitet er in dritter Ordnung bei 1 nm Bandbreite mit 0,6 mm Spaltbreite und kann sehr viel Licht transportieren. Ein kleiner Teil des monochromatischen Lichts wird zu einem Referenz-PMT geführt, der nicht der gleiche Typ wie der Proben-PMT sein muss. Der Großteil des Lichts wird kollimiert und durch Polarisator und PEM-Modulator geschickt. Der Probenraum ist vorbereitet, um kleine Magnete für 10-mm-Küvetten aufzunehmen. Er kann aber auch mit Mehrfach-Küvettenwechslern versehen werden. Die Probenhalter müssen thermostatisierbar und mit Rührern versehen sein. Wenn auch Langküvetten bis 5 oder 10 cm in den Strahlengang passen und thermostatisierbar sind, ist das von Vorteil. Ein motorisch einlegbarer Analysator, der genau wie der Polarisator nur eine Position braucht, ist nötig, falls ORD gemessen und nicht rechnerisch reduziert werden soll. Der PMT am Ende der Kette soll eine große Kathode haben, damit auch leicht streuende Proben richtig gemessen werden, also wird ein End-On-Typ genommen. Sein Gehäuse muss magnetisch isoliert sein, falls MCD betrieben wird. Es soll auf jeden Fall eine thermische Isolation zum Probenhalter hin bieten. Die PMT-Kathode, oft kann die Röhre relativ leicht gewechselt werden, soll den aktuellen Wellenlängenbereich effizient erfassen, aber auch nicht zu weit ins Rote reichen (siehe 4.2), um nicht mehr Rauschen zu erzeugen als nötig. Auch gekühlte PMT werden verwendet. Die Elektronik und Software sind heute problemlos anzupassen, weshalb sie im Prinzipbild nicht erscheinen.

A3.3 Spektrometer für streuende, transmittierende Proben - ST

Prinzipiell transmittierende Materialien, meist in flüssiger Form, werden zu licht-streuenden Proben, wenn sie (auch bei nicht sichtbaren Wellenlängen) nicht klar sind. Das Messlicht mag dadurch zwar nicht absorbiert werden, es wird aber gestreut und verlässt damit den Strahlengang. Nach den Rayleigh´schen Gesetzen steigt die Streuung an Körpern (z.B. Schwebeteilchen wie nicht gelöste Kolloide) mit der 4. Potenz der Photonenenergie. Sie nimmt daher zum UV hin zu. Das Absorptionsspektrometer kann nicht unterscheiden, ob das "verlorene" Licht von echter Absorption herrührt oder von Streuung. Es gibt im Fall von Streueffekten nur einen Weg, Messfehler zu vermeiden: das gestreute Licht muss gesammelt werden. Dafür gibt es mehrere Methoden, von denen wir nun zwei populäre und spektroskopisch sinnvolle betrachten.

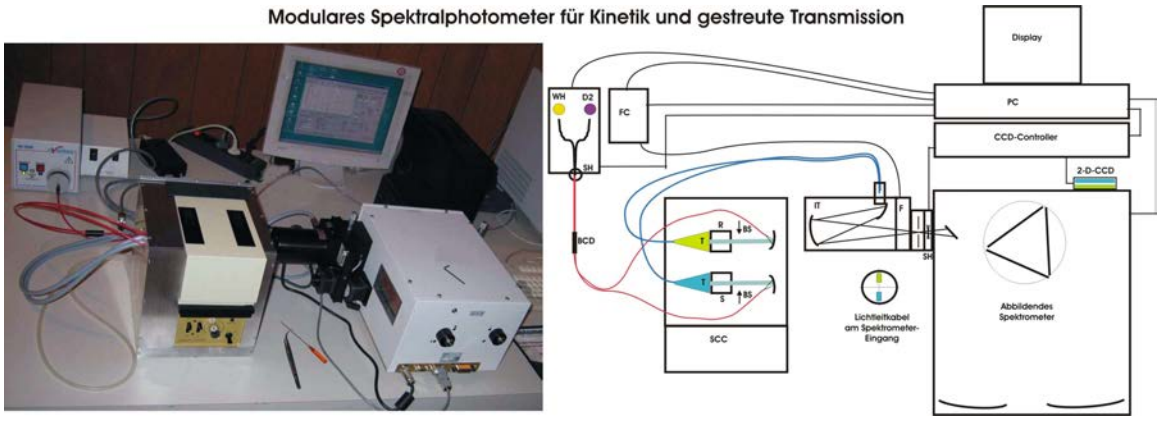
A3.3.1 Absorptions-Spektralphotometer mit überdimensioniertem Empfänger.

Transmissions-Spektralphotometer für streuende Proben



Grafik A3.3-1 Prinzip eines speziellen Spektralphotometers für streuende Proben.
Die Lichterzeugung und -zerlegung ist vergleichbar zu anderen klassischen Absorptionsgeräten. Der Detektor, hier ein PMT, hat jedoch eine relativ große Kathode. Deren Durchmesser ist typisch 50 mm. Die Proben- und Referenzküvette sind sehr nahe beieinander angeordnet, 20 mm Mittenabstand sind üblich. Das reicht, um die Halter mit Temperierung zu versehen. Die Küvettenhalter sind weiterhin mit Magnetrührern ausgestattet, um Sedimentbildung in den Proben zu verhindern. Die Küvettenlänge ist auf 10 mm limitiert. Das die Küvetten verlassende Licht kann bis zu einem Streuwinkel von 130 Grad detektiert werden. Allerdings wird der Beobachtungswinkel zum Küvettenanfang hin geringer. Nicht selten werden deshalb Küvetten mit geringerem Messweg verwandt. Dann kann es allerdings Probleme mit dem Rühren geben. Der Abstand Küvettenhalter - PMT ist nur wenige Millimeter, dazwischen ist eine Streuscheibe montiert. Sie hat zwei Aufgaben. Sie verteilt das Messlicht in jedem Fall über eine große Fläche und verhindert so, dass lokale Empfindlichkeitsvariationen einen Einfluss haben können. Weiterhin verhindert die Streuscheibe bei klaren Proben und parallel auftreffendem Licht lokale Überlastungen, die besonders bei PMT dauerhafte Schäden zur Folge haben können.
Ein System mit PMT-Detektor arbeitet von < 200 bis > 800 nm mit sehr hoher Dynamik. Nach gleichem Prinzip werden auch UV-Silizium-Detektoren mit bis zu 100 mm Durchmesser eingesetzt. Allerdings ist deren Nachweisgrenze und Dynamik, besonders im wichtigen UV, deutlich geringer. Zugleich hat es aber den Vorteil, bis 1100 nm zu arbeiten. Damit ist das Wellenlängenlimit dieser Methode beschrieben, weil es bei höheren Wellenlängen keine vernünftig-erschwinglichen, große Detektoren gibt.

A3.3.2 Absorptions Spektral-Photometer mit Faseroptische Lichtsammlung
Einige Entwicklungen nutzen Lichtleitkabel, die über große Sammellinsen den Lichtstrahl "beobachten" und damit das gestreuchte Licht sammeln, was aber sehr winkelabhängig ist. Erfolgreich ist der Entwurf, faser-optische Taper zur Lichtsammlung mit Lichtleitern zu verbinden. So können fast 180° Streuwinkel erfasst werden. Am anderen Ende des Faserkabels ist dann ein relativ kleiner Detektor platziert. Eine weiterentwickelte Version dieser Idee kombiniert diese Art der Lichtsammlung mit einem CCD-Spektrometer und schneller Messung. Am Ende der Anwendungsschrift "A1-A2-Transmission-Reflexion" ist diese Version eines Faseroptik-gestützten Spektralphotometers (Grafik A1-7) bereits gezeigt. Hier gehen wir näher darauf ein.



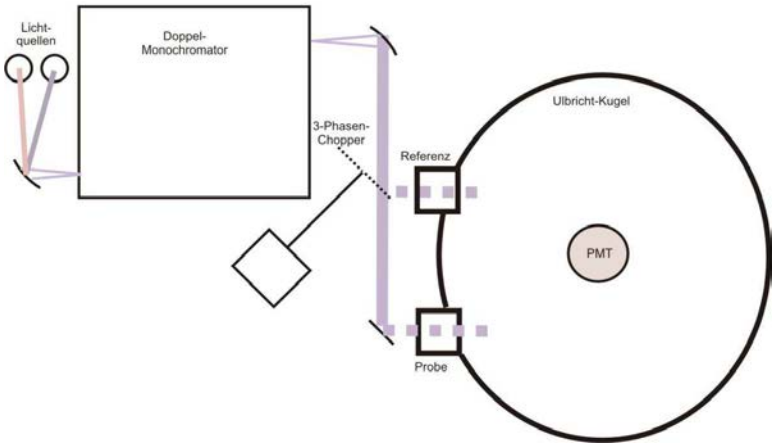
Grafik A3.3-2 Aufbau für kinetische und gestreute Transmission.
Das Foto auf der linken Bildhälfte zeigt die tatsächliche Ausführung des Aufbaus. Rechts ist das zugehörige Blockbild.
Die Beschreibung von links nach rechts: Es beginnt mit einer dualen Lichtquelle, die das Licht je einer D_2- und einer Wolfram-Halogenlampe (WH) zusammenfasst. Alle Komponenten dazu sind eingebaut. Bevor das Licht in ein faser-optisches Kabel eingekoppelt wird, durchläuft es einen Shutter, der direkt vom System-PC gesteuert wird. Das rote Faserkabel teilt das kombinierte Licht in zwei gleiche Teile auf und bringt sie zum Probenraum. Einer

davon führt zu einem Spiegel, der das Licht auf etwa 3 mm Durchmesser kollimiert und durch die Probenzelle (S) leitet. Gleiches gilt für die Referenzzweig (R). In beiden ist ein manueller Strahlstopp (BS) montiert. Die Küvettten sind 10 mm-Standardzellen. Die Wände der Probenhalter können mit thermostatisierter Flüssigkeit gespült werden, die extern gesteuert wird. Oft muss die Probe gerührt werden, damit Sedimentbildung verhindert wird. Wenn ein Magnet in der Küvette ist, wird er von einem rotierenden Magneten unterhalb der Küvette bewegt. Aktivierung und Drehzahl werden manuell an der Frontplatte des Probenraums (SCC) eingestellt. Dort sind auch zwei Hebel, mit denen man die Küvetten getrennt vertikal justieren kann. Damit kann die vertikale Position der Küvette relativ zum Strahl eingestellt werden, um das Probenvolumen gering zu halten; das Rühren funktioniert weiterhin. Direkt hinter dem Probenhalter sind zwei faseroptische Taper montiert. Sie haben einen aktiven Durchmesser von 10 mm, um möglichst viel gestreutes Licht fangen zu können. Falls in der Küvette keine Streuung stattfindet, ist das kein Problem, der Transfer funktioniert dennoch. Jeder Taper ist mit einem Lichtleitkabel verschmolzen, das eine aktive Fläche von 2,2 mm^2 hat. Beide Kabeläste münden in einen gemeinsamen Teil, der das Spektrometer beleuchtet. Die Anordnung an dieser Stelle ist vergrößert gezeigt. Sie besteht aus zwei aktiven Flächen von jeweils 1 mm Breite und 2,2 mm Höhe, die um ebenfalls 2,2 mm getrennt sind. Damit ist die genutzte Spalthöhe des Spektrometers 6,6 mm. Zwischen Lichtleiter und Spektrometer ist eine Transferbox, die sowohl eine 1:1-Abbildung hat als auch die Winkel von Lichtleiter und Spektrometer anpasst. Das Spektroemter ist mit einem Ordnungsfilterrad (F) und 3 Gittern ausgerüstet, alles PC-gesteuert. Der Detektor ist ein 2-dimensionales CCD-System. Es beinhaltet einen Chip mit 1024 * 256 Pixeln auf 26,6 * 6,7 mm, thermoelektrische Kühlung eine eigene Kontrollbox. Die Ausleserate (ADC) ist 10 oder 1 µs pro Wandlung. Wenn kein horizontales Binning programmiert ist und beide Flächen (Zweistrahlprinzip) ausgelesen werden, wird eine Zeit von etwa 5 ms (1 µs ADC) oder 25 ms (10 µs ADC) benötigt. Während des Auslesens darf kein Licht auf den Detektor kommen, sonst wird die Information der beiden Detektorflächen überlagert. Der CCD-Controller steuert den Shutter (SH) im Spektrometereingang entsprechend. So wird Verschmieren verhindert und zugleich die Belichtungszeit gesteuert. Der Shutter leistet aber nur etwa 4 Zyklen pro Sekunde. Für kinetische Experimente ist das zu langsam. Nutzt man jedoch nur einen Strahl, und blockiert den anderen mittels Strahlstopp (BS). Jetzt gibt es auf dem CCD nur noch eine beleuchtete Fläche, wodurch das Auslesen viel schneller wird und - wichtig - der Shutter wird nicht mehr benötigt. Die Belichtungszeit ist nun die Auslesezeit. Die Kinetik-Zeitauflösung ist nur etwa 1 ms bei voller Auflösung, oder mit horizontalem Pixelbinning bis herunter zu 100 µs. Im Kapitel "Detektion", Punkt 4.8, ist alles dazu beschrieben. Die spektrale Dispersion des Systems liegt beim Gitter. Das CCD empfängt folgende Wellenlängen-Intervalle: 200 - 1030 nm mit Gitter 100/mm, ein Intervall von 280 nm mit 300/mm und eins von 140 nm mit 600/mm. Die Auflösung mit allen 1024 Datenkanälen liegt bei 2,43 nm, bzw. 0,8 nm, bis zu 0,4 nm mit den genannten Gittern. Falls hohe Auflösung mit weiten Spektralbereichen kombiniert werden muss, kann eine spezielle "step and combine-Technik" benutzt werden, die einen automatischen Filterwechsel enthält, das Spektrometer steuert, die Daten speichert und die Intervalle zusammenfügt. Das funktioniert auch bei Zweistrahl-Messungen.

A3.3.2 Absorptions-Spektralphotometer mit Ulbricht´scher Integrationskugel

Nun haben Standard-Spektralphotometer (siehe Anwendung A1) einen größeren Abstand zwischen den Probenhaltern und deren Ende einen großen Abstand zum Detektor, wie in den Grafiken A1-3 und -4 dargestellt. Große Abstände zwischen den Probenhaltern und Längen bis zu 10 cm erlauben, z.B. große, röhrenförmige Küvetten zu platzieren und zu temperieren und andere Anordnungen. Um dennoch streuende Proben in Transmission messen zu können, wird für manche Geräte ein Ulbrichtkugel-Zubehör angeboten, dessen Prinzip jetzt gezeigt wird:

Standard-Transmissions-Spektralphotometer mit Ulbrichtkugel-Zusatz



Grafik A3.3-2 stellt das Prinzip eines "normalen" Zweistrahl-Spektralphotometers mit Ulbrichtkugel-Zusatz vor. Die beiden Probenpositionen befinden sich am Äquator, der Detektor am Nordpol der Kugel. Falls das Gerät clever konzipiert ist und sich der Probenraum samt Detektorteil entfernen lässt, kann eine komplette Baugruppe montiert werden. Manche Zubehöre beinhalten sogar eine Strahlumlenkung, die dafür sorgt, dass die Probenhalter samt Küvetten rechtwinklig an den Kugelradius angepasst werden. Falls sich der Probenraum im Inneren des Aufbaus befindet, wird er ausgeräumt und durch ein Zubehör ersetzt, die Leitungen zum Detektor werden umgesteckt. Diese Lösung hat meist den Nachteil, dass der Kugeldurchmesser limitiert ist. In jedem Fall reichen die Küvettenhalter bis direkt an die Kugelöffnung heran, Thermostatisierung und Rührer sind weiterhin aktiv. Je nach Ausführung können die Lichtstrahlen, die vom Küvettenende ausgehen, bis zu einem Raumwinkel von knapp 180° erfasst werden. Das wäre theoretisch sogar besser als oben beschrieben. Andererseits geht in der Kugel durch die vielen Reflexionen viel Licht verloren, was die nutzbare Dynamik einschränkt. Als Detektor kommt hier einer mit "normal-großer" Fläche zum Einsatz. Damit ist diese Lösung auch für den NIR-IR-Bereich geeignet.

A3.4 Photo-akustische Spektroskopie - PAS, auch opto-akustische Spektroskopie - OAS genannt

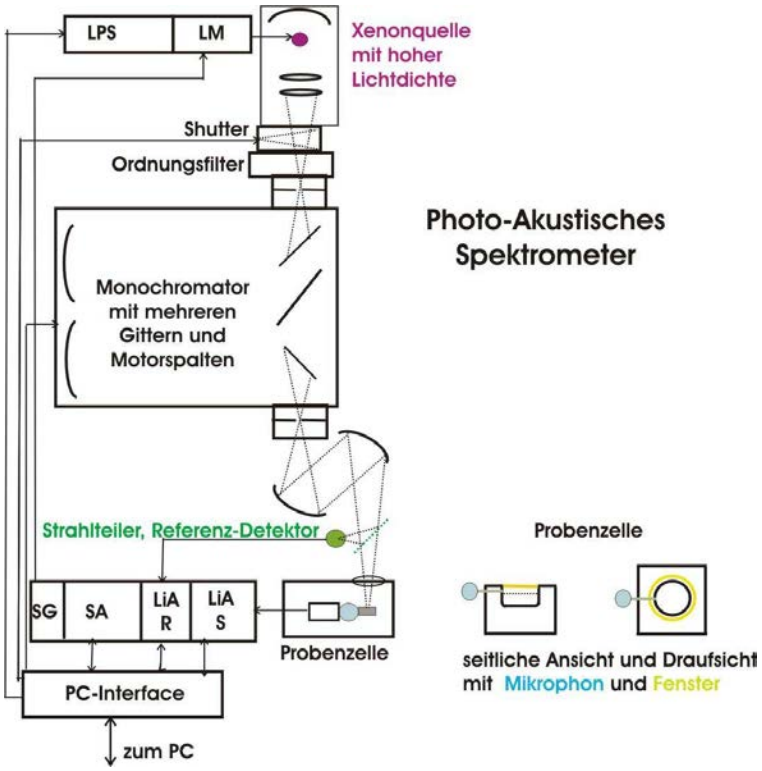
A3.4.1 Das Prinzip

Der photo-akustische Effekt wurde bereits von A.G. Bell im Zuge seiner Telefonentwicklung entdeckt. Das von einer Probe absorbierte Licht kann auf zwei Arten verarbeitet werden. Es kann als Lumineszenzstrahlung (siehe Anwendungen L1 und L2) wieder abgegeben werden oder es erhöht die Temperatur der Probe zeitweise. Dieser Effekt wird bei der PAS genutzt. Die von der Probe absorbierte (nicht in Lumineszenz transformierte) und in Temperaturänderung verwandelte Lichtenergie führt in einem geschlossenen Behälter zur Druckänderung. Von besonderem Vorteil ist dabei, dass das Licht nach der Absorption nicht mehr gebraucht wird. Ob ein Teil reflektiert oder gestreut wird, hat keinen Einfluss, die Lumineszenz nur, wenn sie ihrerseits die Probe intern erwärmt (NIR-Lumineszenz). Falls die Probe für das Anregungslicht opak ist, spielt auch keine prinzipielle Rolle, da die Transmission nicht gemessen wird. Theoretisch gilt es, neben der Absorptionswellenlänge, die mit der bei der Transmissions-Messung identisch ist, die Eindringtiefe des optischen Signals und die Austrittszeit der Temperaturänderung aus der Probe zu optimieren, um gute Spektren zu erzielen. Ist die Probe dicker als die Eindringtiefe, tritt ein exponentieller Sättigungseffekt auf, während die Austrittszeit über die Anregungsfrequenz angepasst werden kann. Damit erscheint PAS auf den ersten Blick als optimale Messmethode für optisch dichte Materialien und solche die stark streuen. Das sind sehr viele Festkörper, Kolloide, Pulver und auch Flüssigkeiten, die sonst nur mit sehr viel Probenvorbereitung erfordern, wie dünne Schliffe, Pressen, Aufschließen etc. Gute Beispiele sind biologische Proben (z.B. Blätter), Ruß, Blut, gelöste und auf Papier fixierte Materialien usw.

A3.4.2 Parameter, die das PAS-Signal beeinflussen

Es ist klar, dass das gemessene Signal (die Druckschwankung) nur mir modulierten oder gepulstem Licht erzeugt werden kann. Da die Temperatur- und damit díe Druckänderung direkt mit der Anregungsleistung zusammenhängt, ist hohe Strahldichte essentiell. Ebenfalls klar ist, dass der Absorptionskoeffizient k maßgeblich ist, ebenso das Volumen der Druckzelle, in der sich die Probe befindet. Besser gesagt: das Volumenverhältnis reagierende Probe/Zellraum. Die Dichte der Probe beeinflusst die Austrittsrate der internen Temperaturänderung zusammen mit dem Temperaturkoeffizienten und der thermischen Leitfähigkeit/der thermischen Diffusionskonstanten s. Die Parameter k und s sind e-funktionell. Als Eindringtiefe ist der Weg definiert, auf dem die Lichtintensität auf 1/e (1/2,7183 oder 0,368) seines Ursprungswerts gefallen ist. Analog dazu ist die Diffussionskonstante s definiert. Sie ist die Entfernung vom Ursprung, bei der die Wärme auf 1/e abgefallen ist. Nimmt man z.B. zwei identisch absorbierende Pulver, die aber unterschiedliche Korngrößen haben, wird man unterschiedliche PAS-Signalamplituden erhalten. Wird eine Probe mit zu niedriger Modulationsfrequenz gemessen, kann es sein, dass die Druckänderung bereits beendet ist, bevor ein Messdurchgang vollendet ist. Bei zu hohen Frequenzen kann es dagegen zur Drucküberlagerung kommen. Dabei spielt auch die Kurvenform der Anregung eine Rolle, sinus-moduliertes Licht wird eine andere Reaktion hervorrufen als "gechopptes".
Die das PAS-Signal beeinflussenden Parameter zusammengefasst: Leuchtdichte, Lichtleistung, Modulationsfrequenz- und -form, Wellenlänge, Absorptionskoeffizient, Eindringtiefe, Probendicke, thermische Kopplung, Diffusionskonstante, Austrittstiefe, die Probenkonsistenz, die relative Füllung der Probenzelle.
Daraus lässt sich ableiten, dass die Methode PAS gut geeignet ist, um qualitative Spektren an Proben zu erzeugen, die sich mit Transmissions- oder Reflexionsmessung nicht oder nur fehlerhaft messen lassen, dass aber eine quantitative Auswertung fast ausgeschlossen ist. Dafür hat man aber den Vorteil über die Modulationsfrequenz die Eindring- und Austrittstiefe zu variieren und so, mit Hilfe von Differenzbildung, Tiefenprofile zu erstellen.

A3.4.3 Aufbau und Funktion eines PAS-Systems



Grafik A3.4-1 Photo-akustisches Spektrometer.

Als Lichtquelle ist eine breitbandige Lampe mit hoher Strahldichte erforderlich. Gut geeignet

ist die 500-W-Xenonlampe mit kleinem Plasma. Ihr Licht wird effizient gefangen und in den Monochromator eingespeist (siehe 5.1). Die günstigste Modulationsmethode ist die Frequenzmodulation der Lampe selbst. Das ist zwischen 1 Hz und 1 kHz stabil möglich und hat den Vorteil, dass die Amplitude fast doppelt so hoch sein kann wie bei der Version mit Chopper. Typische Messfrequenzen liegen zwischen 10 und 300 Hz. Der Modulator (LM) ist mit dem Netzteil (LPS) gekoppelt und wird von der Zentraleinheit (SG für Sinusgenerator) gesteuert. Bei Systemen mit Chopper befindet sich dieser an gleicher Stelle wie der Shutter. Dieser wiederum ist nötig, um das akustische und elektrische Hintergrundsignal zu erfassen und abziehen zu können. Der weitere Strahlengang ist gleich dem eines Einstrahl-Spektral-Photometers. Der Monochromator soll effizient sein und guten Kontrast (besser als 1000) bieten, damit nur die Wellenlängen zur Anregung beitragen, die eingestellt sind. Für optimale Effizienz von 190 bis > 2000 nm sorgen drei Gitter. Motorisch kontrollierte Spalte dienen der Einstellung von Bandbreite und Intensität. Das austretende Licht wird vertikal auf das Probenvolumen fokussiert, unterwegs leitet ein Strahlteiler etwa 10% auf den Referenzdetektor, der hier nur die Aufgabe der Intensitätskontrolle und Stabilisierung hat. Normierung darauf ist möglich und erlaubt spektrale Vergleiche, bringt aber nicht den analytischen Vorteil, den sie bei T- oder R-Messung hat. Die Einheit "Probenzelle" beinhaltet den Probenhalter selbst, das Halte- und Abdichtsystem, den Druckkanal und das Messmikrofon. Dieses muss empfindlich und linear auf Druckänderungen reagieren, Elektret- oder Kondensatormikrofone sind bestens geeignet. Das elektrische Signal von Referenz-Detektor und Mikrofon gelangt zu getrennten 2-Phasen-Lock-In-Systemen (LiA-R und LiA-S, siehe 4.6.6 bis 4.6.8). Diese liefern ihr Signal an eine weitere intelligente Elektronik-Programm-Kombination (SA), die auch im externen PC sitzen kann, die die Signale weiter analysiert, aufbereitet, speichert und darstellt.
Der zentrale Teil der Probenzelle ist vergrößert gezeigt. Das eigentliche Probenbehältnis ist immer horizontal angeordnet, um die Aufnahme aller möglichen Proben zu gewährleisten. Die Mulde, in der sich die Probe befindet, muss mindestens so groß sein, wie die beleuchtete Fläche bei voll geöffnetem Spalt. In der Grafik nicht gezeigte Strahlblenden außerhalb der Zelle sorgen dafür, dass der Fleck des Anregungslichts nicht größer ist, als die tatsächliche Probenoberfläche, sonst misst man den Hintergrund der Zelle mit. Die Zellen sind aus mechanisch, thermisch und optisch widerstandfähigem Material wie Edelstahl. Der Probenhalter wird nach oben durch ein abdichtendes Fenster (meist eine Quarzscheibe) abgeschlossen. Es kommen recht dicke Scheiben zum Einsatz, denn das Fenster darf auf Druckänderung im mb-Bereich nicht reagieren, um den Messwert nicht zu verfälschen oder Resonanzen auszulösen. Knapp unterhalb des Fenster verläuft ein dünner Kanal zu einer Seite - zum Mikrofon. Es können mehrere, auch unterschiedlich gestaltete Probenhalter vorhanden sein. Nachdem der Halter in die Zelle eingesetzt ist, wird er durch einen Hebel (nicht gezeigt) gegen das Mikrofon samt Dichtung gedrückt und fixiert. Die Füllhöhe des Probenraums ist optimal, wenn die Mulde in der Fläche komplett gefüllt und die Höhe bis knapp unterhalb des Druckkanals reicht, abgedeckt werden darf dieser allerdings auf keinen Fall. Typische Probenvolumen sind 3 x 3 x 3 mm, es wird weniger als 30 µl Probenvolumen genötigt. Meist sind die kompletten Probenhalter-Systeme herausnehmbar. Sie können dann extern komplett befüllt werden, das kann auch unter Schutzgas geschehen, dass dann auch nach dem Verschließen in der Probenwanne bleibt. Mit mehreren Probensystemen kann man auch Zeit sparen.

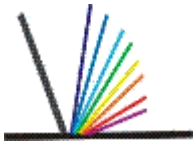
A3.4.4 Bevorzugte Anwendungen der PAS/OAS und Referenzbildung

Die Limitierungen bei der Normierung und Referenzierung photo-akustischer Spektren sind offensichtlich. Durch die Vielzahl der Einflussparameter ist es eine halbquantitative Methode. Ihre Stärken hat sie dort, wo Absorptions- und Reflexions-Spektroskopie entweder ganz versagen oder eine komplizierte und fehlerträchtige Probenvorbereitung erfordern. Immer dann, wenn eine Probe opak erscheint oder das Licht so stark streut, dass kein vernünftiger Messwert entsteht, kommt mittels PAS immer noch ein Spektrum zustande. Typische Beispiele sind Festkörper mit Belag; biologische Proben wie Blätter, Holz usw.; Kolloide; Cremes; Plastiken; und alles was sich zwischen flüssig und fest befindet.
Um das maximal mögliche PAS-Signal bei gegebenen instrumentellen Parametern (Spaltbreite, Wellenlänge, Frequenz, Probenzelle und -wanne) zu erzeugen, wird Material

benötigt, das total absorbiert. Ein technischer, reproduzierbar erhältlicher Ruß ist bestens geeignet: carbon black.
Da die Methode extrem empfindlich und zuverlässig Temperatur- und damit Druck-Änderungen im µK bzw. µbar-Bereich detektiert, kann sie auch Absorptionen in kleinen Volumina messen, z. B. an Gasen und Flüssigkeiten, die in Durchstrahlung kein messbares Ergebnis erlauben. Die Unabhängigkeit von Ursprungssignal (Licht) und Messwert (Druckänderung) ermöglicht die Konstruktion spezieller Probenhalter für viele unterschiedliche Anwendungen.

Ende der Applikations-Beschreibung „A3 spezielle Absorptions-Anwendungen“.

Dateiname: GL6_A3-spezielle Absorption_D_V1203, 13 Seiten



Wilfried Neumann, Freiberuflich beratender Ingenieur für optische
Spektroskopie und Radiometrie
Alte Salzstrasse 106,
D-88171 Weiler-Simmerberg
Tel 08387-390780, Fax 08387-390465
mail: h.w.neumann@t-online.de
Internetseite: http://www.spectra-magic.de/
Alle Texte, Grafiken, Fotos und Gestaltung der Homepage/PDF von Wilfried Neumann.
(c) 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 Wilfried Neumann, Weiler-Simmerberg.
Sämtliche Inhalte, Grafiken, Bilder etc dieser Veröffentlichung sind urheberrechtlich geschützt. Nutzer, die sich Kopien der Homepage oder PDF-Kopien aus dem Internet laden bzw. diese zugesandt bekommen, erklären automatisch, diese Kopien nur für sich selbst zu nutzen, nicht weiter zu geben und nicht in eigenen Arbeiten zu verwenden (Zitate mit Quellenangabe sind jedoch ausdrücklich erlaubt).

Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern
Grundlagen - Bausteine - Systeme - Anwendungen

GRUNDLAGEN-Kapitel 6:
Anwendung – C1
Kalibrierung von Spektrometern

In der optischen Spektroskopie gibt es zwei Arten der Kalibrierung:
C1-A - kalibrieren der horizontalen Achse: Dispersion / Wellenlänge / Photonen-Energie
C1-B - kalibrieren der vertikalen Achse: Intensität / Signal / Beleuchtung.

Teil C1-B ist auch im Kapitel 5 "Beleuchtung / Radiometrie" beschrieben.

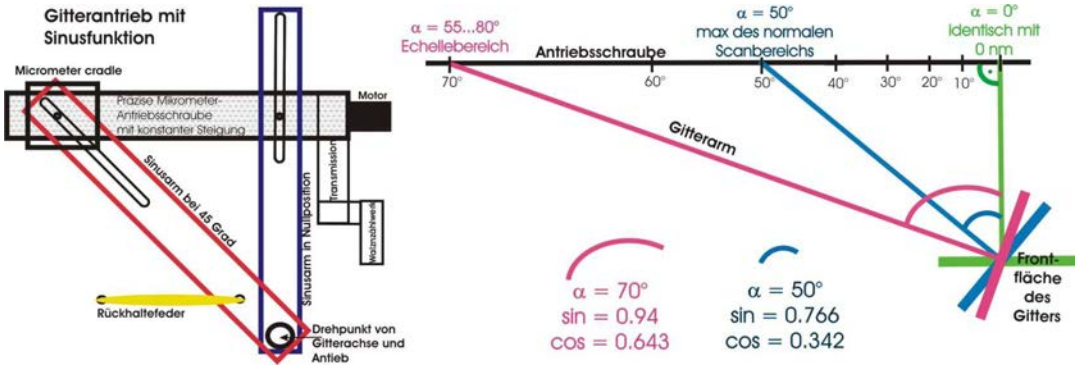
C1-A - Das Kalibrieren der Parameter-Achse
Dispersion / Wellenlänge / Photonen-Energie

C1.1 Parameter zur Definition der Winkelposition eines Dispersionselements

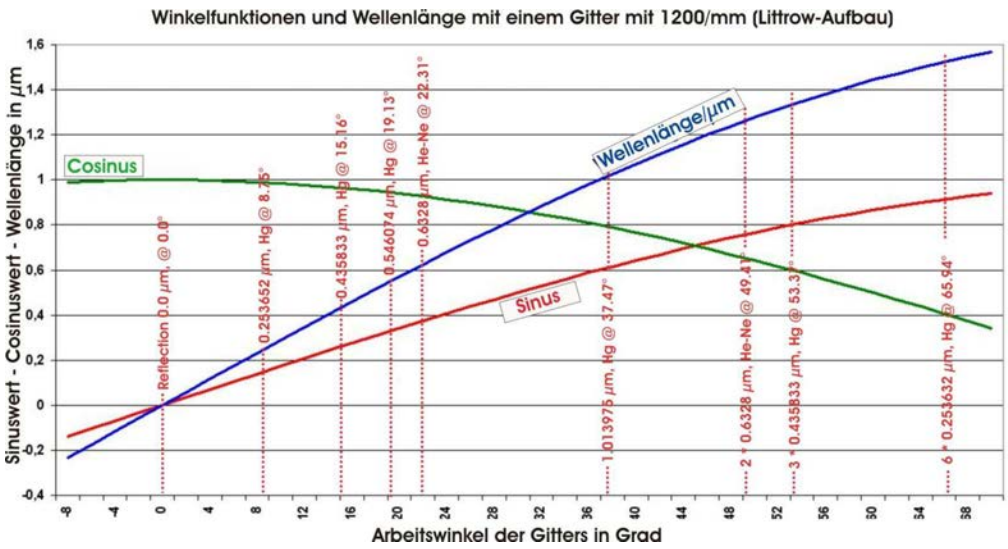
Die Position der Wellenlänge im Ausgang eines Gitterspektrometers wird abhängen von:
der Liniendichte des eingesetzten Gitters und
dem aktuellen Arbeitswinkel des Gitters;
die über die Gleichungen F1(1.1.0), F11 (2.2.1), and F12 (2.3.1) berechnet werden können.
Ein Prismenspektrometer wird eine Wellenlänge präsentieren, die abhängt von der Dispersion des Prismas, die wiederum Funktion ist von der Brechzahl bei der fraglichen Wellenlänge, dem Arbeits- und Beleuchtungwinkel. Die Berechnung kann über F6 (1.4.6), F7 (2.16.6) und F9 (2.16.6) erfolgen.
Allerdings gibt es noch weitere Parameter, die die ausgegebene Wellenlänge aller Arten von Spektrometern mit bestimmen:
der interne Öffnungswinkel, der in F1 und F12 berücksichtigt wird,
und die aktuelle Temperatur, wie unter F26 (2.15.1) dargestellt.
Weiterhin kann sich die Ausgangswellenlänge verändern, wenn Art und Winkel der Eingangsbeleuchtung variiert werden und nach einem Schock oder wenn Vibrationen das Gerät stören. Es sollte auch im Auge behalten werden, dass Modifikationen des Strahlengangs innerhalb des Spektrometers die Kalibrierung verändern können.

Als Konsequenz ergibt sich, dass die Energieachse (Wellenlänge, Wellenzahl, Photonenenergie etc) des öfteren zu überprüfen ist und ggf eine Nachkalibrierung erforderlich ist.

C1.2 Der Antrieb eines Gitter- oder Prismen-Spektrometers
Schauen wir zuerst in die Geschichte. Wir finden recht unterschiedliche Konzepte für den Antrieb, um das Dispersionselement in die gewünschte Position zu bringen:
Die Rotation mit Hilfe von Mikrometern, die eine numerische Anzeige (meist einen Rollenzähler) haben. Diese sind gut geeignet für stationäre Anwendungen aber nicht für den kontrollierten Vorschub (Scan). Kreisförmig arbeitenden Systeme benötigen eine Menge Rechnerleistung und wurden erst mit dem Erscheinen des Mikroprozessors in den 1970ern industriell verfügbar.
Die Positionierung mit Hilfe einer Kurvenscheibe, die das Dispersionsverhalten des benutzten Gitters oder Prismas darstellt wurden bis dahin realisiert, zur Steuerung eines Prismas sind sie noch heute in Gebrauch. Lineare Antriebe sehen wir uns jetzt näher an.
C1.2.1 Gitter-Spektrometer mit Linearantrieb und Sinusfunktion
Weil die Ausgangswellenlänge mit einem bestimmten Gitter den direkten Zusammenhang zwischen dem Sinuswert des Arbeitswinkels und der Wellenlänge darstellt, ist der "Sinusantrieb" eine offensichtlich geeignete Lösung. Theoretisch benötigt sie sogar noch nicht einmal Korrekturen. Die Kohärenz von Sinusfunktion und Wellenlänge hat den "Sinedrive" zum Standardantrieb prädestiniert. Seit den frühen 1930ern wurden Geräte damit ausgestattet und auch heute ist er populär. Der Sinedrive ist der Grund, warum Gitterspektrometer in der Wellenlängendomäne dargestellt werden und nicht in der mehr logischen eV- oder Wellenzahlskala. Das Sinedrive-Prinzip:



Grafik C1-1 ist eine Kombination von Grafik Nr. 17 und dem Verhalten der Sinusfunktion.
Oben links ist das Prinzip des Sinusantriebs, wie unter 2.6.1 gezeigt. Die blaue Armposition markiert die Gitterposition für Reflexion, also Null nm.
Die Grafik oben rechts stellt die Gitter-Arbeitswinkel und relativen, zugehörigen, Distanzen dar. Der Sinusarm ist in noch zwei weiteren Positionen gezeigt, in den Winkeln 50° und 70°. Man kann leicht sehen, dass das Inkrement mit zunehmender Wellenlänger größer wird. Das stimmt perfekt mit dem Verhalten der Sinuskurve überein, die aus den obigen Gleichungen stammt. Die Wellenlänge folgt der Sinuskurve mit einem konstanten Multiplikationsfaktor:



Grafik C1-2 demonstriert das Verhältnis zwischen dem Arbeitswinkel eines Gitters mit 1200/mm, Sinus und Cosinus.

Sinus und Wellenlänge zeigen die feste Relation. Beide treffen sich bei Null Grad, zugleich Null nm. Das ist der Grund, warum in früheren Zeiten fast alle registrierenden Spektrometer mit Sinedrive ausgestattet waren. Eine Ausnahme waren Raman- und einige IR-Systeme, die die Energie in Wellenzahl darstellen, wobei der Gitterantrieb der Cosinusfunktion folgt. Das Problem des Cosinusantriebs (auch Cosescan genannt) war, dass es keinen Schnittpunkt bei Null gibt. Der Nullpunkt des Cosinus (90°) wäre im Armsystem nicht erreichbar, während die 0° (cos 1)-Position eine sehr schlechte Auflösung hätte. Folglich ist der Cosescan aus modernen Geräten verschwunden.
Vor dem Kalibrieren eines Spektrometers müssen alle Abgleiche und Justierungen (Spalte, Spiegel, das Gitter selbst) gemacht sein, denn sie beeinflussen die Position der Wellenlänge im Ausgang. Wenn das Gerät als Spektrograph genutzt wird, sollte die erste Kalibrierung unbedingt mit einem Ausgangsspalt vorgenommen werden, um eine eindeutige Wellenlängenposition zu sichern und den Test der Auflösung zu ermöglichen.

C1.2.2 Wie ein registrierendes System kalibriert wird.

Mit Hilfe eines beliebten Beispiels sehen wir uns die Sequenz der ersten Kalibrierung an: Die Antriebsschraube soll z.B. eine Länge von 200 mm haben, mit einem Nutzbereich von 180 mm. Aus der Konstruktion ergibt sich die Länge des Sinusarms so, dass er den Bereich -8° (sin = -0,1392) bis 70° (sin = 0,9397) abdeckt. Dieser 78-Grad-Bereich ist so vorgesehen, dass das mitlaufende Rollenzählwerk mit dem 1200/mm-Gitter direkt die Wellenlänge zeigt. Hier entspricht sie -230 nm bis 1570 nm. Dieser 1800-nm-Bereich soll mit dem 180 mm Arbeitsweg übereinstimmen und 1800 Umdrehungen der Schraube erfordern. Somit hat die Antriebsschraube ein Präzisionsgewinde mit einer Steigung von 100 µm/Umdrehung. Das System kann manuell bedient werden oder durch ein Schrittmotorsystem. Falls dieses 10 $*10^4$ Schritte/Umdrehung benötigt, sind 18 * 10^6 Schritte für den gesamten Bereich erforderlich. Das wiederum ergibt eine Reproduzierbarkeit von 0,1 pm/Schritt. Wenn andere Gitter eingesetzt werden, ergibt sich ein einfacher Multiplikator zwischen Umdrehung oder Schrittzahl und Wellenlänge, und damit eine einfache Umrechnung.

C1.2.3 Wir starten mit der ersten Kalibrierung eines sinus-getriebenen Systems.

Am Nulldurchgang gibt es zwar keine Wellenlänge, er ist aber dennoch ein markanter und wichtiger Kalibrierpunkt, der auch als "nullte Ordnung" bezeichnet wird. Falls der Antrieb den scan "durch Null" erlaubt, sollte der Punkt unbedingt genutzt werden. An der Null-Grad-Position der Antriebsschraube muss der Winkel Antriebsschraube / Sinusarm einen perfekten rechten Winkel bilden. Auf dem Wellenlängen-Nullpunkt herrscht Reflexion, es werden alle Wellenlängen transportiert und gelangen durch den Ausgangsspalt (oder das Zentrum der Abbildungsebene) zum Detektor. Es macht keinen Unterschied, dass die

Dispersionsgesetzte nicht gelten, das Reflexionsmaximum wird scharf dargestellt. Sobald der rechte Winkel zwischen Schraube und Arm justiert ist, wird das Gitter in seinem Halter entsprechend nachgeführt und Wellenlängenanzeige samt Schrittmotorzähler wird auf Null gestellt. Beim ersten Kalibriervorgang, der normalerweise bei der Herstellung des Spektrometers stattfindet, wird dann die Länge des Sinusarms eingestellt. Dazu wird eine Kalibrierwellenlänge, die nahe am projektierten oberen Ende des Arbeitsbereichs liegt, benutzt. Dann wird die Anzeige des Wellenlängenzählers oder die Zahl der Schritte gegenüber Null festgestellt. Diese Distanz wird verglichen mit dem theoretischen Konstruktionswert. Nun wird die Antriebsschraube parallel in ihrer Führung so verschoben, dass die Distanz zu Null mit dem beabsichtigten Wert übereinstimmt und sofort danach wird die Nullposition überprüft. Wenn die Schraube wirklich parallel bewegt wurde, ist der Nullpunkt unverändert. Eine große Zahl von Quecksilber-Linien kann in Verbindung mit der Nutzung in mehreren Ordnungen, für alle Kalibriervorgänge benutzt werden. Da Laser und andere Kalibrierquellen zusätzlich verfügbar sind, gibt es immer eine Lösung für optimale Kalibrierung. Am Ende wird die Antriebsschraube in ihrer Position gesichert, evtl für immer. Anschließend können weitere Testlinien zur Linearitätsmessung verwandt werden.
Fazit: ein Sinedrive-gesteuertes Spektrometer benötigt nur zwei Kalibrierpunkte.

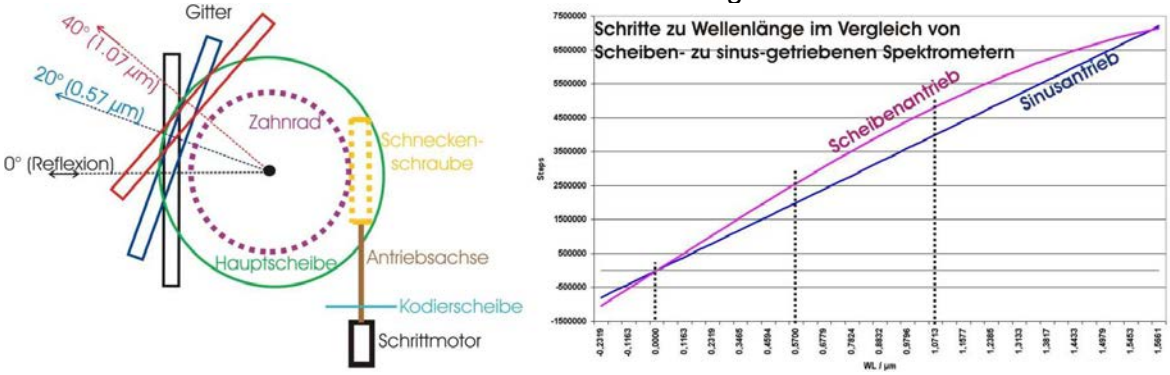
C1.2.4 Welche Parameter können die Linearität stören?
Selbst wenn am Nullpunkt der Winkel zwischen Schraube und Sinusarm nicht perfekt 90° ist, werden beide Kalibrierpunkte die korrekte Wellenlänge anzeigen. Aber dazwischen wird ein Bauch oder eine Delle auftreten, weil der Sinusarm zu lang oder zu kurz ist. Moderne Mikroprozessor-Steuerungen können das mit Hilfe polynomer Kalibrierkurven korrigieren, der mechanische Wellenlängenzähler wird die Abweichung jedoch präsentieren.
Falls die Steigung der Antriebsschraube über den Weg variiert, wird die wahre spektrale Position lokal abweichen und das kann auch durch leistungsfähige Steuerungen und Software nicht überall kompensiert werden.
Falls die Antriebsschraube nicht perfekt rund läuft (wenn sie eiert), wird die wahre Wellenlänge ebenfalls überall um den wahren Wert eiern, wie eine Sinusmodulation und das ist kaum zu korrigieren.

C1.2.5 Wann ist eine Nachkalibrierung oder zumindest eine Überprüfung nötig?
Nach jedem Transport ist das der Fall.
Wenn das System Vibrationen oder Schock ausgesetzt war ebenfalls.
Wenn sich die Umgebungstemperatur um mehr als etwa 5°C ändert, wird sich die Kalibrierung um mehr als 0,1 nm (1200/mm) verändern.
Nach einem Wechsel des Gitters im Halter (auch wenn es ein sog. justierter Halter ist) ist es unbedingt der Fall.
Nur für Schrittmotorsysteme: falls das Gerät außer Programmkontrolle geriet, ist eine Prüfung nötig.
Die Lösung in den meisten Fällen: der Nullpunkt wird sich verändert haben und ein neuer Nullpunktagbleich behebt das Problem, der Anstieg ändert sich selten.
Bei Schrittmotorsystemen können Abweichungen innerhalb von 10 Umdrehungen (typ. 1 nm mit 1200/mm) per Programm korrigiert werden. Das betrifft dann die Nullposition und den Anstieg.

C1.2.6 Was wird zur Nachkalibrierung benötigt?
Eine passende Lichtquelle, die "spektrale Linien" im interessierenden Bereich produziert. Populär sind He-Ne-Laser und die Hg-Linienquelle. Ein Einpunktdetektor am Ausgangsspalt ist sinnvoll, selbst wenn das System für die Messung per 2 D-Detektor vorgesehen ist.
Es ist nicht nötig, Kollimatorspiegel und Gitter voll auszuleuchten, solange der Eingangsstrahl perfekt auf der vorgesehenen Achse verläuft.
Schritt 1, Nullpunkt- oder Offset-Abgleich:
Zuerst wird ein scan durch Null vorgenommen und das Maximum wird registriert. Dann wird, je nach Antrieb, der Sinedrive mechanisch oder per Programm angeglichen bis das Signal auf dem Nullpunkt liegt. Falls, aus welchem Grund auch immer, ein Nullscan ist nicht

möglich, wird eine Spektrallinie benutzt, die so kurzwellig wie möglich ist, bei der Hg-Lampe evtl die 253,65-nm-Linie. Dann wird der Offset auf diese Wellenlänge justiert. Diese Methode birgt allerdings einen Nachteil, denn jeder Punkt außer Null beinhaltet die Funktionen von Anstieg und Offset.
Schritt 2, Steigungs-Abgleich:
Der zweite Schritt beginnt mit der Wahl der Wellenlänge, die so nahe wie möglich dem Maximum des geplanten Messbereiches entsprechen soll. Ein scan über diesen Punkt wird die registrierte Wellenlänge zeigen. Bei einem manuellen Sinedrive-System, muss jetzt die Armlänge justiert werden, was jedoch selten der Fall ist. Schrittmotorsteuerungen werden justiert, indem man die Steigung ("slope" oder "gain" oder "ascent") einstellt. Bei einem Gitter mit 1200/mm und einem Si-Detektor wird die maximale Wellenlänge entweder mit der 1013,95 nm Hg-Linie oder einer der kurzwelligeren in höherer Ordnung repräsentiert, siehe Grafik C1-2.
In jedem Fall müssen die Schritte 1 und 2 alternierend nach jeder Änderung gegengeprüft werden. Falls der Offset nicht bei der nullten Ordnung justiert wurde, ist wahrscheinlich ein iterativer Prozess nötig, das gilt für manuelle und Software-gestütze Systeme.

C1.3 Gitter-Spektrometer mit rotierendem Antrieb
Seit Mikroprozessoren und Schrittmotoren zu günstigen Preisen in den 1970/1980er Jahren verfügbar wurden, ergab sich eine gewaltige Flexibilitätssteigerung bei Spektrometern. Neben der digitalen Steuerung des Sinedrives wurden rotierende Konzepte populär, die es erlauben 2, 3 oder sogar 4 Gitter zugleich zu installieren und diese per Programm zu wechseln.
Damit wurde es nötig, die gewünschte spektrale Position über die Rotationsfunktion des Tisches einzustellen. Wir betrachten die Zusammenhänge wieder mit einem 1200/mm-Gitter:



Grafik C1-3 demonstriert die Beziehung zwischen dem Arbeitswinkel eines Gitters mit 1200/mm, montiert auf einer Scheibe, und der Winkelfunktion im Vergleich mit Sinedrive.
Kurve and Wellenlänge sind nicht durch eine konstante, lineare Beziehung verbunden. Es spielt keine Rolle ob das Gitter um seine Frontfläche oder außerhalb der Achse (off-axis) rotiert. Die linke Grafikseite zeigt, dass beide Versionen den gleichen Winkelverlauf haben. Dass die beleuchtete Fläche und damit die Luminosität von off-axis-Versionen mit dem Arbeitswinkel stärker variieren, ist eine andere Sache. Die rechten Kurven sind an drei Stellen markiert. Bei der nullten Ordnung sind beide, Scheibe und Sinedrive, identisch. Mit ansteigender Wellenlänge wächst die Scheibenposition schneller als der Sinusantrieb. Nahe Null ist die Differenz am größten, bei 7° ist sie rund 30 % (nicht gezeigt), bei 20° oder 570 nm ist die Scheibe rund 28 % weiter vom Nullpunkt entfernt als das Sinussystem mit gleichem Schrittmotor. Nach etwa 2/3 des Arbeitsbereichs, im Beispiel 40°, 1070 nm, ist die Differenz immer noch 20%. Darüber kommen die beiden Kurven schnell zusammen, um sich bei der maximalen Wellenlänge zu treffen.
Deshalb muss der Antrieb einer Polynom-Kurve folgen, Echtzeitrechnungen von Schritten / Wellenlänge sind nötig. Kleine Linearitätsfehler werden zu recht großen Fehlern führen. Deshalb haben die fortschrittlichsten Systeme Vorrichtungen eingebaut, die "Unterwegs"-Überprüfung und -Korrektur erlauben. Oft wird der Schrittmotor ständig durch eine

Encoderscheibe überwacht, die Vorgaben und tatsächliche Schrittzahlen korreliert.
Ein rotierendes System mit zwei Gittern bietet fast 180° pro Gitter, während ein 4-Gitter-System immer noch fast 90° pro Gitter erlaubt und damit wesentlich flexibler als ein System mit 1 oder 2 Gittern ist.

C1.3.1 Die Unterschiede bei der Erstkalibrierung eines Scheibensystems.
Während der Sinedrive unbedingt den rechten Winkel zwischen Schraube und Arm bei null nm braucht, ist das der Bezugspunkt eines rotierenden Systems für null Schritte. Die Zahl der abweichenden Schritte bei der dann realen Nullposition muss sehr klein gehalten werden, weil sonst die folgenden Funktionen nicht mehr "linear" erscheinen werden. Deshalb wird am Anfang die Schrittmotorsteuerung auf Null gesetzt und das Gitter wird manuell im Halter darauf justiert. Das Äquivalent zur Armlänge in einem Sinusantrieb ist die Winkeldistanz in einem rotierenden System. Eine Kalibrierwellenlänge oberhalb der längsten projektierten ist nun gefordert. So wird sicher gestellt, dass die Schrittberechnungen Interpolationen sind, denn Extrapolationen führen bestimmt zu Fehlern. Null und Maximum müssen jeweils doppelt überprüft werden und Kalibrierpunkte dazwischen sind nötig, um die Linearität zu sichern.
Für Gitter oberhalb Nr. 1: Das Schrittmotorsystem beinhaltet virtuelle Nullpositionen, die auf Abfrage gezeigt werden. Bei der jeweiligen realen Schrittzahl wird das zugehörige Gitter manuell auf Null justiert, während der Anstieg bei allen Gittern gleich kalibriert wird.
Fazit: ein rotierendes Antriebssystem benötigt zwei Kalibrierpunkte und dazu zwei weitere zur Linearitätsprüfung. Dabei muss der obere Kalibrierpunkt oberhalb der höchsten zu messenden Wellenlänge liegen.

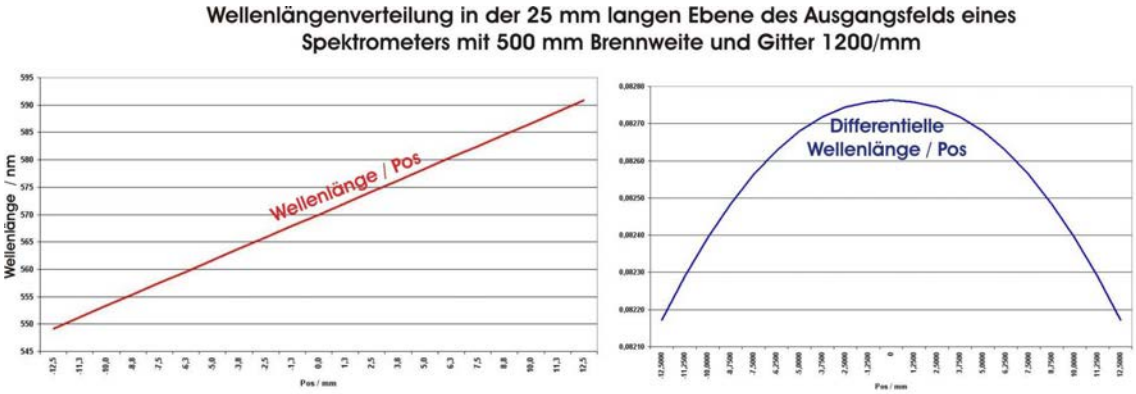
C1.3.2 Welche Parameter können die Linearität beeinträchtigen?
Falls am System-Nullpunkt der tatsächliche Winkel 1° oder mehr ist, kann das bereits Auswirkungen auf Linearität haben. Falls später oberhalb der oberen Kalibrierwellenlänge gearbeitet wird, sind Fehler zu erwarten.
Wenn die Steigung des Gewindes der Achse des Schrittmotors oder die der Zahnscheibe des rotierenden Tisches variiert, werden lokale Abweichungen auftreten. Eine Korrektur ist nur lokal, aber nicht über die gesamte Rotation möglich.
Ein unrundes Laufen der Scheibe oder der Achse führt zu elliptisch modulierten Linearitätsfehlern. Dieses Problem kann nicht behoben werden. Beide Erscheinungen basieren auf Produktionsfehlern.

C1.3.3 Wann ist eine Nachkalibrierung oder zumindest eine Überprüfung nötig?
Nach jedem Transport ist das der Fall.
Wenn das System Vibrationen oder Schock ausgesetzt war ebenfalls.
Wie stark der Einfluss von äußeren Temperaturänderungen ist, hängt sehr von der Größe und Konstruktion des Rotationssystems ab.
Nach dem Hinzufügen eines Gitters ist immer eine Basiskalibrierung erforderlich.
Falls das System außer Kontrolle geriet, ist ein Neustart samt Prüfung der Kalibrierung des ersten Gitters sinnvoll.
Wenn eine Dekalibrierung auftritt, ist meist ein Versatz des Offset der Grund und dessen Korrektur ist die Lösung. Die Überprüfung der oberen Wellenlänge wird selten eine Abweichung zeigen.

C1.3.4 Was wird zur Prüfung und Rekalibrierung erforderlich?
Die Erfordernisse, Werkzeuge und Vorgehensweisen sind gleich zu denen beim Sinedrive.

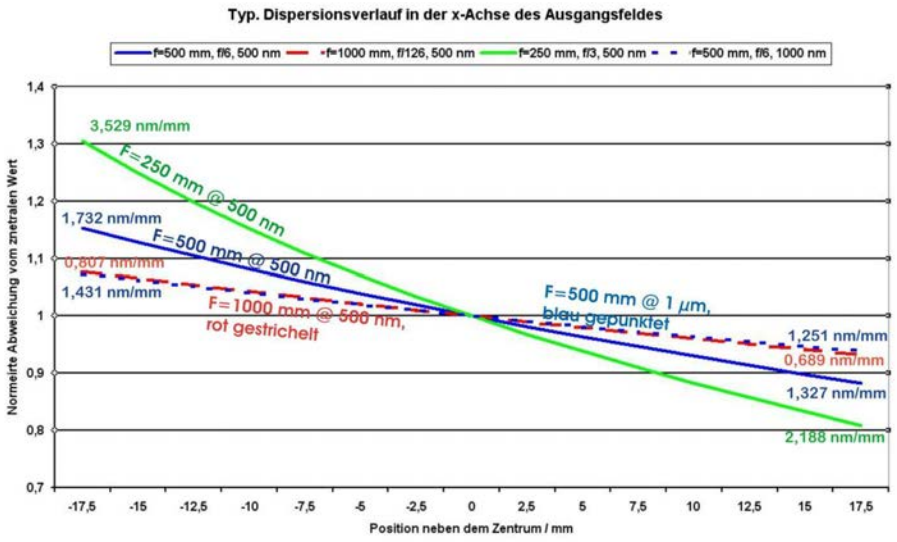
C1.4 Kalibrieren des Ausgangs-Bildfelds bei Spektrographen
Es wird davon ausgegangen, dass das Zentrum des Feldes auch die Mitte des 2-D-Detektors ist und dass dort auch die Mitte eines (virtuellen) Ausgangsspalts liegt. Damit ergeben sich, wenn der zentrale Kanal des Detektors zum Kalibrieren benutzt wird, die gleichen Prozeduren wie oben.
Mithilfe der folgenden Gleichungen wird sichtbar, dass sich die Dispersion über das Bildfeld

leicht ändert. Damit sind die Intervalle pro Distanz von der Mitte nicht äquidistant:
F1: m * λ = k * (sin α ± sin β)
F3: m * δλ = k * cos β * δβ or **δβ / δλ = (m / (k * cos β))**
F18: f* (dβ / dλ) = f * m / (k * cos β)
F19: ϕ = arcsin (λ /(2 * k * cos ε))
F20: RLD = (cos (x + ϕ) * k) /(f * m)



Grafik C1-4 zeigt die Wellenlängenverteilung im Ausgangsfeld eines Spektrographen. Die linke Grafik stellt die Wellenlänge / Ausgangsposition dar, wenn ein symmetrischer 500-mm-Spektrograph, mit ε = 10° und ausgerüstet mit einem Gitter 1200/mm, auf 570 nm eingestellt ist. Die Kurve erscheint recht linear und wird wohl für viele Anwendungen ausreichen. Der rechte Teil zeigt die differentielle Dispersion der gleichen Situation, die Abweichungen in der 4. Dezimale zeigt. Leider ist es sehr aufwändig, alle Parameter, die die Wellenlängenverteilung in der Feldebene beeinflussen, in eine einzige Formel zu pressen. Die beste Näherung bietet die bereits zitierte Veröffentlichung "Wavelength Calibration of Optical Multichannel Detectors....." von Michael Lindrum und Bernhardt Nickel (Applied Spectroscopy, Vol 43, NO. 8, 1989, Page 1427 ff). Zusammenfassend kann man sagen, dass jeder Winkel im Spektrometer einen Einfluss auf die Verteilung hat, wie Gitterdrehung, horizontaler und/oder vertikaler Kippwinkel des 2-D-Detektors zur optimalen Fokussierung über die Bildfeldebene. Das wurde unter 3.1.5 in der Seite "Konfiguration" ebenfalls erwähnt.

Weitere Parameter, wichtig für Flächendetektoren:
C1.4.1 (bitte sehen Sie auch 3.1.5) Die Ausgangsdispersion als Funktion der lateralen Position im Ausgangsfeld



Grafik C1-5 *(=Grafik 58)* ***vergleicht vier typische Dispersionskurven,***

um zu zeigen, wie sich die Dispersion über die laterale Achse im Feldausgang verändert. Die reziproke Dispersion (RLD) hängt im Wesentlichen an der Sinusfunktion des Arbeitswinkels des Gitters und der Fokuslänge. Weil der Tangens des mittleren Winkels ϕ das Ergebnis definiert, ergibt sich eine nicht-lineare Funktion. Winkel β ist zu kürzeren Wellenlängen hin immer kleiner als am langwelligen Ende des Feldes. Das führt im kurzwelligen zu einem größeren RLD-Wert als in der Mitte. Zu höheren Wellenlängen hin wächst der Winkel β. Das führt zu geringeren RLD-Zahlen, die Schritte zwischen zwei Wellenlängen werden größer, sind stärker dispergiert. Die Grafik vergleicht drei Fälle mit gleichen Gittern und Spiegeln aber diversen Fokuslängen. Die Wellenlänge ist 500 nm. Wenn das Gitter 1200 mm^{-1} hat, ergibt sich ein Arbeitswinkel von rund 17°. Die Spiegel haben 80 mm Durchmesser, das Ausgangsfeld ist 35 mm lang. Ein Gerät mit FL=250 mm (grüne Kurve) bietet eine f-Zahl von 3,125 und relativ großen internen Winkeln. Alles zusammen führt zur RLD-Variation zwischen +30 und -20 %. Das Gerät mit FL=500 mm (durchgehende blaue Kurve) hat f/6,25 und damit deutlich engere interne Winkel, damit auch geringerer RDL-Variation. Das Gerät mit FL=1000 mm (rot-gestrichelte Kurve) mit f/12,5 bietet fast parallele Strahlengänge im Ausgang, was zu sehr geringen RLD-Variationen führt. Man erkennt, dass die Variation zu geringeren Arbeitswinkeln hin größer wird (kleinere Strichdichten) und dass sie kleiner wird, wenn die Strichdichte steigt. Wenn weite Wellenlängenintervalle zum Detektor geleitet werden, zeigen sie dort eine merkliche Variation der Dispersion. Das wird mit der vierten Kurve bewiesen, hier wiederum am Gerät mit FL=500 mm, jetzt jedoch bei zentralen 1000 nm (gepunktete blaue Kurve). Weil der Sinus des Gitterwinkels doppelt so groß ist wie bei 500 nm, ist die ralative Variation viel geringer. Es beweist auch, dass ein Gerät mit FL=500 mm in zweiter Ordnung den gleichen Dispersionsverlauf hat, wie ein vergleichbares FL=1000-mm-Gerät in erster Ordnung, wenn alle Bauteile gleich sind. Zu diesen Funktionen kommt, dass die Frontfläche des Detektors nicht senkrecht zum Strahl liegen muss, sondern gekippt sein kann. Das führt weitere differentielle Anteile ein, die die Position der Wellenlänge leicht variieren.
Zusammengefasst erscheint es nicht möglich, eine generelle Gleichung zu erstellen, mit der man die Dispersion in der Ausgangsfläche präzise berechnen kann. Eine globale, relativ grobe Kalibrierung, kombiniert mit empirischen Tests, scheint die praktikable Lösung zu sein.

C1-B - Kalibrieren der Achse der Intensität / Signal / Beleuchtung

C1.5 Einleitung

Anwendungen, die das Kalibrieren der Intensitätsachse erfordern, haben fast immer mit der Übertragbarkeit der Intensitätswerte zu tun, ohne dass dabei das benutzte Instrumentarium vorher festgelegt ist, also Normierung.
Der gebräuchliche Name dafür ist "Radiometrie". Diese ist im Kapitel Beleuchtung, unter 5.5 behandelt. Dabei sind auch die radiometrische Nomenklatur und die nötigen Gleichungen definiert. Dese Seite beschäftigt sich mit den praktischen Aspekten, die zu zuverlässigen, kalibrierten Ergebnissen führen.

C1.5.1 Voraussetzungen für brauchbare Kalibrierdaten und deren Portierbarkeit

Um zuverlässige Daten zu integrieren, muss die Lichtquelle einige Forderungen erfüllen. Sie muss mindestens den gesamten Wellenlängen-Bereich, der für spätere unbekannte Proben vorgesehen ist, abdecken. Die Kalibrierquelle darf keine starken Variationen im Spektrum haben (steile Peaks). Wenn die zu erzeugenden Daten veröffentlich werden sollen, ist es erforderlich sie in offenem ASCII und evtl. portierbarer Grafik zu speichern.

C1.5.2 Lichtquellen für radiometrische Kalibrierung

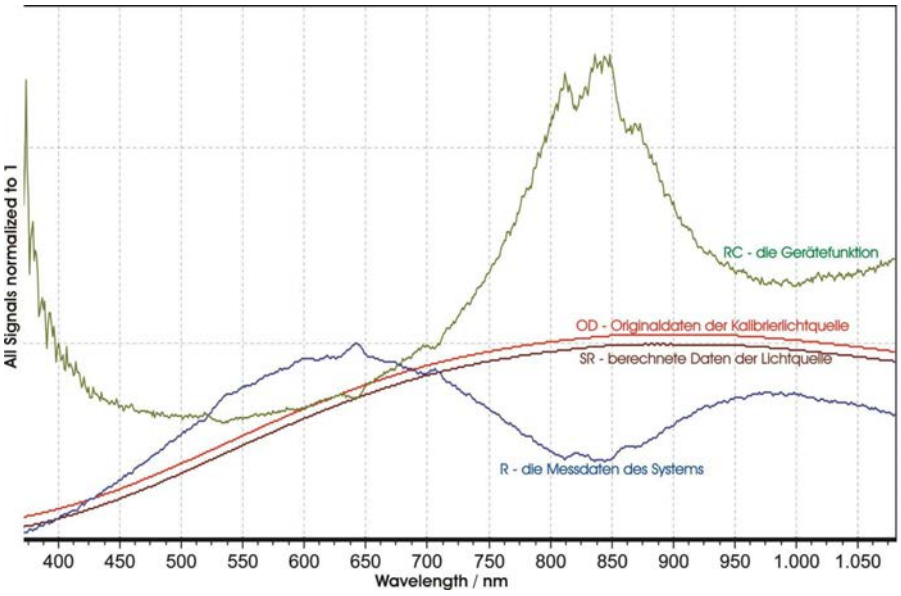
Nicht viele Lichtquellen sind für das kalibrieren von Spektrometer-Systemen geeignet. Erste Wahl sind Glühwendel-Lampen, wie Wolfram- oder Wolfgang-Halogen-Lampen mit Quarzfenster. Nutzbare Daten können damit im Bereich von ca. 280 nm (in speziellen Fällen sogar 240 nm) bis 2800 nm generiert werden. Das untere Ende wird durch die Wendel-

Temperatur bestimmt und die Effizienzkurve des Mess-Systems. Im Bereich oberhalb von 2 µm sind thermische Strahler, wie Schwarzkörperstrahler (black bodies) gut geeignet. Im UV ist die Deuteriumlampe das Mittel der Wahl, einsetzbar von 120 bis 400 nm. Wenn nur über relativ enge Spektralbereiche zu kalibrieren sind , können auch LED mit breitem Intervall benutzt werden. Xenon-Bogenlampen sind nicht brauchbar, weil sich der Lichtbogen über die Zeit verändert, selbst wenn die abgegebene Lichtleistung konstant bleibt.
Wenn die Daten, die mit Hilfe der Kalibrierquelle entstehen, außer Haus gegeben werden sollen, muss die Kalibrierquelle selbst kalibriert und von einer anerkannten Stelle zertifiziert sein. Die Ausnahme ist gegeben, wenn die Kalibrierergebnisse nur dem internen Gebrauch dienen. Die Kalibrierquelle wird mit einem normierten Datensatz geliefert, der Wellenlänge und Lichtleistung als Datenpaare enthält. Die Wellenlänge ist normalerweise in 1-nm-Schritten und mit 1 nm Bandbreite dokumentiert. Die Intensität ist meist als Strahlstärke $\Phi_{(\lambda)}$ [W] angegeben, andere Werte sind aber möglich und können leicht umgerechnet werden. Die meisten Formate sind in die Form wandelbar, die dem Anwender für seine Aufgaben sinnvoll erscheint. Die zertifizierte Dokumentation wir auch die Dauer der Gültigkeit der Kalibrierung und die Zahl der sicheren Betriebsstunden enthalten. Weitere wichtige Angaben sind die einzustellende Spannung und der Strom. Manchmal ist sogar die Umgebungstemperatur beim kalibrieren der Kalibrierquelle notiert. Die Wellenlängen- und Lichtleistungsdaten müssen in das gleiche Format gebracht werden, mit dem spätere Messergebnisse kommen. Wir nennen die so vorliegende Kurve OD für Original-Daten.

C1.5.3 Die Vorgehensweise
Bevor die Kalibrierquelle eingeschaltet wird, muss die gesamte optische Konfiguration fertig gestellt sein . Nach der Aufnahme der Daten von der Kalibrierquelle ist nicht die geringste Änderung im Strahlengang erlaubt. Das bedeutet auch, dass die Kalibrierquelle und das Testobjekt (DUT = unbekannter Strahler) an der gleichen Position sein sollen und ihr Licht die gleichen Komponenten passiert - wie Integrationskugel oder Steuer etc. Falls faseroptische Komponenten im Strahlengang sind, müssen diese vor irgendwelchen Messungen fixiert werden. Sie dürfen während aller Messungen, die in Relation stehen, nicht verändert werden, weil selbst geringe Modifikationen die Transfercharakteristik verändern. Falls das DUT nicht an der gleichen Stelle wie die Kalibrierquelle (KQ) positioniert werden kann, sind lineare Datenkorrekturen nötig. Im idealen Fall beleuchten alle Lichtquellen den Eingangsspalt in x und y homogen und komplett. Sollten DUT oder KQ diese Forderung nicht erfüllen, sind Blenden vor dem Spektrometer so anzuordnen, dass beide die gleiche Spaltfläche beleuchten. Ist die Verteilung nicht homogen, darf die Spaltbreite in der Messreihe nicht verändert werden.
Vor der Kalibrierung müssen alle Komponenten im Spektrometersystem aufgewärmt sein. Bevor die KQ eingeschaltet wird, werden alle Parameter nach den Angaben auf deren Datenblatt eingestellt bzw. die Parameter werden notiert, auch während der Messungen müssen sie überwacht und eventuell registriert werden. Nach dem Einschalten der KQ wir die definierte Aufwärmzeit abgewartet und dann mindestens dreimal gemessen, die Daten werden getrennt gespeichert. Die KQ soll nicht länger leuchten als nötig, um deren Gültigkeitszeit zu sparen. Dann werden die drei oder mehr Messkurven untereinander verglichen. Verspricht die Standardabweichung (STD) vertrauensvolle Daten, wird der Mittelwert gebildet und gespeichert. Das ist dann die Kurve Messkurve R. Werden z.B. für spätere Messdaten STD < 3% gefordert, dürfen die Einzelkurven, die R bilden, nicht mehr als 1% vom Mittelwert abweichen - bei jedem Messpunkt. Alle Messkurven werden aufgehoben. Nun wird aus der Mittelwertkurve R die Gerätefunktion RC gebildet, sie ist der Quotient aus Originaldaten OD geteilt durch Messkurve R. Die Daten der gemessenen unbekannten Proben - DUT, ergeben so das Endergebnis SR. Um die Prozedur zu testen, kann man R mit RC multiplizieren, OD muss (mit den erlaubten Abweichungen) das Ergebnis sein. Ist das auch zufriedenstellend, sollte man alles ausschalten und nach Abkühlung wieder einschalten. Dann ist es eine gute Idee, alle Parameter zu variieren, die auch während oder zwischen den zu kalibrierenden Proben variiert werden und dann die Kalibrierquelle nochmals zu messen.

Die involvierten Messkurven mit Benamungsvorschlag
Die Originaldaten: OD in nW / nm
Die Kalibrier-Messdaten: R in µA (die Ausgangsdaten des Detektors können vom Strom abweichen)
Die Gerätefunktion: RC aus OD/R in nW/(nm*µA)
DUT die unbekannte Probe S in µA
Das Endergebnis: SR aus S * RC in µA*nW/(nm*µA), der Parameter ist (hier) wieder nW/nm.

Die Vorgaben zum Erreichen guter radiometrischer Ergebnisse sind im Kapitel 5.5 (Radiometrie) dargelegt.
Es ist offensichtlich, dass RC von Zeit zu Zeit überprüft werden muss, wie oft hängt von der erforderlichen STD ab, die Erfahrung wird sich einstellen. Um die Arbeitszeit der Kalibrierquelle zu schonen, kann man einen Sekundärstandard herstellen. Das kann beispielsweise eines der DUTs sein, das besonders stabile Eigenschaften hat und aufbewahrt werden kann. Das Resultat SR, das mit dem Referenz-DUT erstellt wurde kann dann für den täglichen Vergleich genutzt werden. So lange im täglichen Vergleich untereinander keine Abweichungen auftreten, ist man auf der sicheren Seite und benötigt keine Rekalibrierung.



Graph C1-6 zeigt typische Kurven, die zur Intensitätskalibrierung beitragen:
Die rote Kurve OD ist die grafische Darstellung der ursprünglichen Daten der Kalibrierquelle, die blaue Kurve R ist die Messung der Kalibrierquelle oder der Mittelwert mehrerer Messungen. Die grüne Kurve RC ist das Resultat der Division OD/R - die Antwort des Mess-Systems. Die braune Kurve SR ist letztendlich das Ergebnis. Weil im Beispiel alle Messungen mit der Kalibrierquelle vorgenommen wurden, erscheinen OD and SR identisch. Deshalb wurde OD um etwa 5% (nur in der Grafik) nach oben verschoben, um die beiden Kurven OD und SR optisch zu trennen. Wenn unbekannte Proben gemessen werden, nimmt S die stelle von R ein.
Ende der Anwendungsschrift C-1 Kalibrierung.
Dateiname: GL6_C1_Calibration_D_V1203 , 10 Seiten

Wilfried Neumann, Freiberuflich beratender Ingenieur für optische
Spektroskopie und Radiometrie
Alte Salzstrasse 106,
D-88171 Weiler-Simmerberg
Tel 08387-390780, Fax 08387-390465
mail: h.w.neumann@t-online.de
Internetseite: http://www.spectra-magic.de/
Alle Texte, Grafiken, Fotos und Gestaltung der Homepage/PDF von Wilfried Neumann.
(c) 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 Wilfried Neumann, Weiler-Simmerberg.
Sämtliche Inhalte, Grafiken, Bilder etc dieser Veröffentlichung sind urheberrechtlich geschützt. Nutzer, die sich Kopien der Homepage oder PDF-Kopien aus dem Internet laden bzw. diese zugesandt bekommen, erklären automatisch, diese Kopien nur für sich selbst zu nutzen, nicht weiter zu geben und nicht in eigenen Arbeiten zu verwenden (Zitate mit Quellenangabe sind jedoch ausdrücklich erlaubt).

Anstelle der Kopie der Homepage wird für die Ellipsometrie die vorhandene, deutsche Anwendungsschrift empfohlen:
Anwendungsschrift Nr. 02.
Spektroskopische Ellipsometrie; Grundlagen, Stand der Technik und Anwendungen (D)
zusammen mit Co-Autor Dr. Jiri Gardavski
erschienen im Jahrbuch für Optik und Feinmechanik 1995, Seite 51 - 86 bei Schiele & Schön, Berlin. Reprint liegt vor.

Hier die Kopie der Homepage:

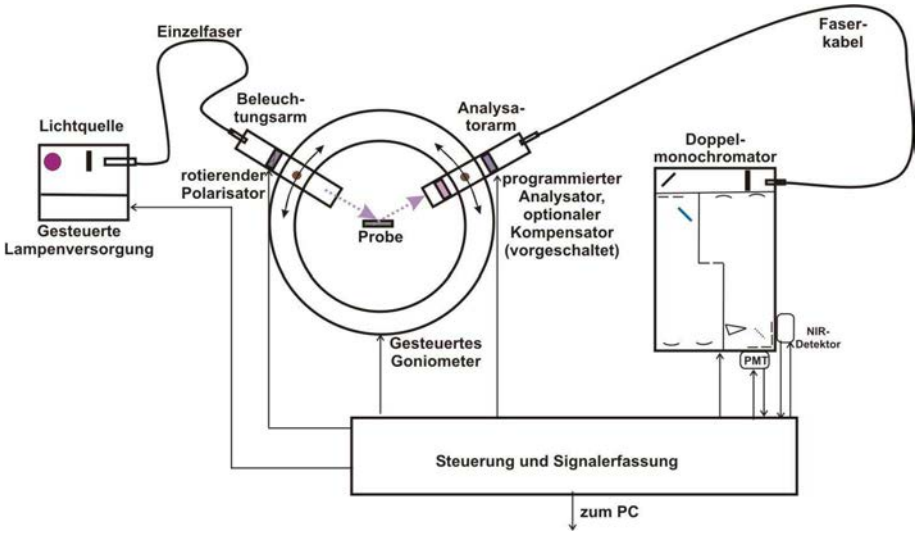
Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern
Grundlagen - Bausteine - Systeme - Anwendungen

GRUNDLAGEN-Kapitel 6-Anwendungen:
Anwendung-E1
Spektroskopische Ellipsometrie und Polarisationsmessung

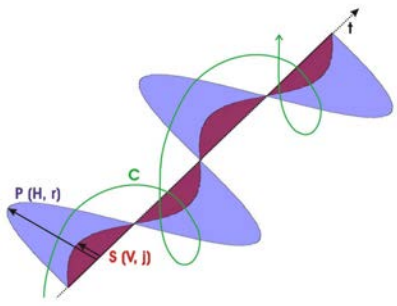
E1.0 Einleitung
Diese Seite unterscheidet sich von allen anderen Spectra-Magic-Grundlagenseiten.
Die Ellipsometrieseite ist die einzige, die nicht speziell für Spectra-Magic geschrieben wurde, sie besteht im Wesentlichen aus der Literaturstelle 02 "Spektroskopische Ellipsometrie; Grundlagen, Stand der Technik und Anwendungen (D)". Ein weiterer Unterschied ist, dass in allen anderen Grundlagenseiten kein Firmenname direkt genannt ist, hier ist das aus ersichtlichen Gründen anders. Um Kompatibilität mit den anderen Grundalgen und Anwendungsseiten zu bieten und die Formelsammlung weiter zu führen, kommt nach jeder Seite der Anwendungsschrift eine kurze Zusammenfassung samt verwendeter Formeln.

E1.0.1 Anwendungen der Spektral-Ellipsometrie (SE)
Wenn die Wellenlänge des Geräts stimmt, Einstrahlwinkel, Polarisation und die Kollimation des Lichts perfekt sind, benötigt ein SE-Gerät keine weiteren Kalibrierungen um die Brechzahl **n** und die Absorptionskonstante **k** einer Probe zu erfassen. Damit können Werkstoffe charakterisiert werden. Wenn bei Messungen an unbekannten Proben deren Struktur annähernd eingegeben wird und die präzisen n & k - Werte der beteiligten Spezies in der Programmbibliothek sind, kann die exakte Struktur mit Schichtdicken rekonstruiert werden. Folglich sind theoretisch keine Kalibrierproben erforderlich. Dass in der Praxis doch Kalibrierproben nötig sind um die o.g. Parameter zu überprüfen, mindert die Anwendbarkeit der Methode nicht.
Bevor die genannte Anwendungsschrift wiedergegeben wird, ein SE-Blockbild mit kurzen Erläuterungen.

E1.0.2 SE-System für Forschungsanwendungen und Produktdefinition



Grafik E1.1A Blockbild eines forschungsorientierten SE-Systems. Als Lichtquelle dient meist eine 75-W-Xenonlampe. D_2 und WH können ebenfalls in das Gehäuse eingebaut werden. Die Kopplung via Einzelfaser hat mehrere Vorteile: geringes Gewicht, mechanische Flexibilität, Homogenisation der Polarisation und der Intensitätsverteilung über die Fläche; einziger Nachteil ist der Lichtverlust. Der Beleuchtungsarm mit rotierendem Polarisator ist über >180° am Goniometer positionierbar, der Analysatorarm ebenso. Damit sind neben Reflexions- auch Transmissionsmessungen möglich. Polarisator und Analysator sind meist Rochon-Modelle, denn sie lassen die gewünschte Polarisationsebene geradeaus passieren und können in die Hohlwelle des jeweiligen Motors eingebaut werden. Um alle vier Stokes-Parameter zu erfassen, kann ein Kompensator (Retarder) im Analysatorarm aktiviert (eingeklappt) werden. Das Goniometer arbeitet lageunabhängig, kann also stehen oder liegen. Im Standbetrieb kann die Probe ohne weitere Unterstützung auf den Tisch gelegt werden. Die Justierung der Probe in x/y/z erfolgt manuell (optional automatisch), ein Justiermikroskop hilft dabei (beides nicht gezeigt). Das Messlicht gelangt über ein weiteres Faserkabel (es kann mehrere Fasern haben) zum Monochromator, wo es im richtigen Winkel eingekoppelt wird. Als Doppelmonochromator wird hier eine Kombination mit Echelettegitter (1.4.3) und Prisma (1.4.6) verwandt. Der Vorteil: es sind keine Ordnungsfilter nötig und das Gitter kann in mehreren Ordnungen betrieben werden, wobei die höhere Dispersion zum UV hin auftritt, wo auch die Daten höhere Auflösung verlangen. Schrittmotoren treiben neben Gitter und Prisma auch die Spaltbreite. Der Monochromator hat je einen Ausgang für PMT (190...850 nm oder 6,526...1,46 eV) und InGaAs (700...1650 nm oder 1,77...0,75 eV). Alle Steuer- und Erfassungsvorgänge erfolgen in einer Zentraleinheit, die wiederum mit einem PC kommuniziert. Die Standardversion ist ab etwa 225 nm (5,51 eV) nutzbar. Die jeweiligen Arbeitsbereiche sind abhängig von Lichtquelle, Faseroptik, Polarisator und Analysator, Spektrometer und Detektor.



Grafik E1.1B demonstriert das Verhalten polarisierten Lichts hinter einem rotieren Polarisator.
Die blaue Kurve markiert den parallelen Vektor P, der sich in der Ebenen der Darstellung bewegt. Sie wird auch die horizontale Ebene H oder Realteil r genannt. Die rote Kurve ist die senkrechte Ebene, S, vertikal oder Imaginärteil j benannt. Falls das Licht vor dem Polarisator perfekt gemischt ist, wird das Signal danach bei jedem Ausgangswinkel die gleiche Amplitude haben. Dazu sind P und S phasengleich, damit kreiert der Polarisator ein perfekt in der Zeitachse (t) rotierendes Polarisationsverhalten, das zirkulare Polarisation (C) genannt wird. Die Grafik zeigt eine volle Rotation des Polarisators, die zu zwei kompletten Polarisationsdurchgängen führt. Wird ein Verzögerungsglied (retarder, Kompensator) hinter den Polarisator gesetzt, gibt es einen Phasenversatz zwischen P and S, der vom nachfolgenden Analysator diskriminiert wird und dazu dient, den ersten vom zweiten Durchgang zu trennen. Wird der Kompensator vor den rotierenden Polarisator platziert, wird ebenfalls die Phase kontrolliert und kann zur Variation der Drehrichtung des zirkularen Signals dienen. Diese Option wird in der Ellipsometrie nicht genutzt.
Hinweis: zu dem Thema zirkulare Polarisation gibt es eine empfehlenswerte, animierte Lehrseite von András Szilágyi: http://www.enzim.hu/~szia/emanim/emanim.htm. Sie ist in in ungarisch, deutsch und englisch wählbar und kann heruntergeladen werden.

E1.1 Einleitung mit Kopfseite zur Anwendungsschrift:

Spektroskopische Ellipsometrie
Grundlagen, Stand der Technik
und Anwendungen

W. Neumann, J. Gardavsky

Sonderdruck aus Jahrbuch für Optik und Feinmechanik 1995, Seite 51

Fachverlag Schiele & Schön GmbH, Markgrafenstr. 11, 10969 Berlir

die im folgenden komplett dargestellt wird.
Die Erweiterung ins tiefe UV und ins IR sind im Anschluss beschrieben.
Die Schrift hat 9 Seiten und ein Referenzverzeichnis:

E1.2 Seite 2:

Spektroskopische Ellipsometrie Grundlagen, Stand der Technik und Anwendungen

W. Neumann[1], J. Gardavsky[2], Büttelborn

1 Einführung, Übersicht

In der vergangenen Dekade haben sich die Ellipsometrie im allgemeinen und die spektroskopische Ellipsometrie im besonderen einen festen Platz in der Reihe der Techniken zur Beurteilung von Materialeigenschaften, Oberflächen und Schichtsystemen geschaffen. Die Gründe dafür liegen in der zunehmenden Verfügbarkeit von Referenzdaten, digitalen Techniken, Rechner-Möglichkeiten und Software sowie in der Gerätetechnik selbst, hier besonders in den Detektionsmöglichkeiten. Es hat sich ein Angebot von kommerziell erhältlichen Spektral-Ellipsometern etabliert; Anwender sind nicht länger auf Eigenbauten angewiesen. Parallel dazu haben sich die Anforderungen von seiten der Anwendungen so verändert, daß zunehmende Meßgenauigkeit, Geschwindigkeit und Flexibilität auf die Probenverhältnisse gefordert werden. Dazu kommen steigende Technologiekosten, die eine berührungslose, frühzeitige und manchmal auch schnelle Charakterisierung erfordern. Der vorliegende Beitrag stellt spektrale und Einwellenlängenellipsometrie gegenüber, erläutert die unterschiedlichen Komponenten und Systeme der Spektral-Ellipsometrie im UV-VIS-NIR-Bereich, die Erfassung der Meßdaten und die Datenreduktion und führt einige typische Anwendungen an.

2 Grundlagen und Meßdatenerfassung

Die Ellipsometrie, ähnlich wie die Reflektometrie, beruht auf den Fresnelschen Gleichungen [1]. Diese Gleichungen definieren den absoluten Betrag der Reflexionskoeffizienten $|r_p|$, $|r_s|$ und ihre Phasenverschiebungen δ_p und δ_s (parallel und senkrecht), bezogen auf die Einfallsebene eines vollständig polarisierten und kollimierten Lichtstrahls, der auf einer Probe mit ebener Oberfläche unter dem Einfallswinkel Φ gespiegelt wird.

Die Meßgröße der herkömmlichen Ellipsometer ist das Verhältnis

$$\frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p| \exp(j\delta_p)}{|r_s| \exp(j\delta_s)} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \exp(j\Delta) = \rho,$$

was konventionell in der Form

$$\rho = \mathrm{tg}\,\Psi \exp(j\Delta)$$

geschrieben wird.

Die komplexe Größe ρ wird in einer ellipsometrischen Anordnung mit Polarisator-Probe-Kompensator-Analysator wie folgt bestimmt [2]:

$$\rho = \mathrm{tg}\,\Psi \exp(j\Delta) = \frac{-\mathrm{tg}\,A\,(\mathrm{tg}\,C - \mathrm{tg}\,(P - C))}{(1 + j\,\mathrm{tg}\,C\,\mathrm{tg}\,(P - C))},$$

wobei A, C, P die Winkel des Analysators, des Kompensators und des Polarisators, bezogen auf die Einfallsebene des Lichtstrahls, sind.

Diese Formel ist die Grundformel eines Ellipsometers. In den Spektralellipsometern, die in einem breitem spektralen Bereich arbeiten (z. B. 250 bis 900 nm), wird auf den Kompensator in der Regel verzichtet. Dann kann nur der reele Teil von ρ bestimmt werden, und die gemessenen Größen sind $\mathrm{tg}\Psi$ und $\cos\Delta$. Dagegen können die Ellipsometer mit eingebautem Kompensator (in der Regel die Einwellenlängen-Ellipsometer) auch $\sin\Delta$ und daraus für einige Anwendungen, wie die Ψ, Δ-Diagramme, das Vorzeichen von Δ bestimmen. Für den Zusammenhang zwischen den ellipsometrischen Parametern $\mathrm{tg}\Psi$, $\cos\Delta$, (Ψ, Δ) und den Stokesparametern S_0, S_1, S_2 und S_3 gibt es ausführliche Abhandlungen, siehe [3, 5].

In der Spektralellipsometrie mit rotierendem Polarisator registriert der Photodetektor einen quasi-harmonischen Verlauf der Lichtintensität [2]:

$$I = I_0\,(\alpha\cos 2P + \beta\sin 2P + 1), \quad |\alpha| \le 1, \quad |\beta| \le 1.$$

Die Koeffizienten α und β können mit dem Algorithmus nach Hadamard ausgewertet werden. Dann bekommt man für die ellipsometrischen Parameter $\mathrm{tg}\Psi$ und $\cos\Delta$

$$\mathrm{tg}\,\Psi = \mathrm{tg}\,A \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}},$$

$$\cos\Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}}.$$

Bei Proben mit homogenen und isotropen Materialeigenschaften bestimmen die spektralen Verläufe von $\mathrm{tg}\Psi$ und $\cos\Delta$ eindeutig den spektralen Verlauf der komplexen dielektrischen Funktion ε bzw. die Dispersion des Brechungsindexes n und den spektralen Verlauf des Extinktionskoeffizienten k.

Die spektralellipsometrischen Eigenschaften von Proben mit allgemeinen Verteilungen der dielektrischen Funktion ε werden meistens mit Hilfe von Superpositionen der Reflexions- und Transmissionskoeffizienten aus den Fresnelschen Gleichungen beschrieben [2]. Das ermöglicht den Schichtenaufbau und die Zwischenschichten sowie die Gradienten und allgemeine Verteilungen oder uni- und biaxiale Anisotropien meßtechnisch zu erfassen und auszuwerten.

Eine zuverlässige Messung der Probeneigenschaften setzt hohe Meßgenauigkeit voraus. Die erforderlichen Meßtoleranzen, die in der Größenordnung von 0,1 nm für die Schichtdicken und 0,0005 für Brechungsindex und Extinktionskoeffizienten liegen, können nur mit hochwertigen Lichtquellen, Kollimatoren, Quarzpolarisatoren und Detektorsystemen erreicht werden [6].

Da die spektralen Verläufe von $\mathrm{tg}\Psi$ und $\cos\Delta$ durch Interferenzen auf den Probenstrukturen im allgemeinen eine oder mehrere Diskontinuitäten aufweisen, ist es zusätzlich erforderlich, hochauflösende Monochromatoren oder Spektrographen mit einer möglichst hohen Streulichtunterdrükkung einzusetzen. Erfahrungsgemäß können einfache Monochromatoren in Spektralellipsometern die systematischen Fehler bei Schichtdickenbestimmungen bis in den nm-Bereich hochtreiben. Außerdem sind die Diskontinuitäten in den spektralen Verläufen von $\mathrm{tg}\Psi$ und $\cos\Delta$ wichtig für die Untersuchung der Zwischenschichten und der Materialhomogenität [7].

3 Wann Einwellenlängen-Ellipsometrie (SWE), wann Spektral-Ellipsometrie (SE)?

Die Ein- oder Diskret-Wellenlängen-Ellipsometrie (SWE) erfaßt Ψ und Δ oder $\mathrm{tg}\Psi$ und $\cos\Delta$ der Probe als Funktion der Zeit und eventuell des Einfallswinkels Φ. Um die Schichtdicke zu erfahren, muß man entweder n und k recht genau eingeben oder bei Regressionsrechnungen mit Startparametern nahe der wahren Schichtdicke beginnen. Mit einem Einwellenlängen-Ellipsometer hat man keine Möglichkeit, eindeutige Informationen über Schichtstrukturen zu erhalten. Variiert man den Winkel, kann man durch Kontinuitätsvergleiche das Ergebnis verifizieren. Bei zwei oder drei Meßwellenlängen kann man vergleichsweise viele

1. Wilfried Neumann ist Geschäftsführer der SOPRA GmbH, D-64572 Büttelborn
2. Dr. Jiri Gardavsky ist Produktspezialist SE bei der SOPRA GmbH

Zusammenfassung von Seite 2: Grundlagen der Messdatenerfassung, basierend auf den Fresnel´schen Gleichungen.

F43: $$\frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p| \exp(j\delta_p)}{|r_s| \exp(j\delta_s)} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \exp(j\Delta) = \rho$$ oder in der Darstellung

$$\rho = \mathrm{tg}\,\Psi \exp(j\Delta)$$

dabei sind
r_p und r_s die absoluten parallelen und senkrechten Polarisationswerte
δ die jeweilige Phasenverschiebung
ρ das komplexe Ergebnis, das wiederum zu
tg Ψ und cos Δ führt.
Der Beleuchtungswinkel der Probe wird mit Φ gekennzeichnet.

Die komplexe Größe ρ wird in einem System mit Polarisator - Probe - Kompensator - Analysator bestimmt durch

F44: $$\rho = \frac{-\mathrm{tg}\,A\,(\mathrm{tg}\,C - \mathrm{tg}\,(P - C))}{(1 + j\,\mathrm{tg}\,C\,\mathrm{tg}\,(P - C))}$$

Dabei sind A, C, P die Winkel von Polarisator, Kompensator und Analysator. Für fast alle SE-Messungen reicht es, nur den reellen Teil zu bestimmen.

In einem SE-Gerät mit rotierendem Polarisator, ohne Kompensator und mit programmierten Analysator entsteht der Messwert aus:

F45: $$I = I_0\,(\alpha\cos 2P + \beta\sin 2P + 1), \quad |\alpha| \le 1, \quad |\beta| \le 1$$

dabei werden nach der Messung die Koeffizienten α und β nach Hadamard ausgewertet und führen zu tg Ψ und cos Δ.

F46: $$\mathrm{tg}\,\Psi = \mathrm{tg}\,A\sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \quad \text{resp.} \quad \cos\Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}}$$

Mit optimal arbeitenden Geräten und guten Proben können Schichten mit einer absoluten Genauigkeiten von 0,1 nm in der Dicke und
0,0005 in n und k bestimmt werden.

E1.3 Seite 3:

Schichten messen, vorausgesetzt, die Vorgabeparameter stimmen. Auch hier ist die Winkelvariation gut für die Verifikation. Grund ist, daß man bei der Auswertung diskreter Meßpunkte keine kontinuierlichen Modelle anwenden kann, denn zwischen den Stützpunkten einzelner Wellenlängen werden keine Beziehungen hergestellt. Welche Werte können sich ändern? Ändern können sich die Schichtdicke, der Winkel und, als Funktion davon, Ψ und Δ.

Nimmt man jedoch ein Spektral-Ellipsometer, erhält man eine Vielzahl von Ψ- und Δ-Werten, die in Kurven verlaufen. So können Modelle angefittet und Diskontinuitäten jedenfalls erkannt werden. Weil sich zumindest n über die Wellenlänge jedes Materials ändert, ist eine Schichtreduktion nicht nur nach Dicke, sondern auch nach Zusammensetzung und Struktur möglich. Je komplexer die Struktur, desto mehr Punkte über große Wellenlängenbereiche kann man aufnehmen. Je feiner der Nachweis erbracht werden muß, desto besser sollte man seine Meßgenauigkeit wählen [6, 10]. Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist, daß in einem spektralen Verlauf der ellipsometrischen Parameter sowohl transparente als auch absorbierende Bereiche erfaßt werden können. Das führt zu einer großen Dynamik im Signalverlauf, was günstig für Fit- und Modellroutinen ist. Dazu kommt, daß die SWE-Lichtquellen bisher nur im VIS und NIR routinemäßig erhältlich sind, während SE bis weit ins UV reichen kann [8]. Die kontrastreichen spektralen Verläufe der dielektrischen Funktion ε (kritische Punkte, Bandgap usw.) bei vielen wichtigen Werkstoffen sind deshalb ein Schlüssel zum erfolgreichen Einsatz der SE-Technik.

Welche Werte können sich bei der Aufnahme von SE-Daten verändern? Ändern können sich die Schichtdicke, die Wellenlänge, n und k. Es gibt folglich eine große Wahrscheinlichkeit für eine meßbare, nachvollziehbare und modellierbare spektrale Struktur. Deshalb ist es in der überwiegenden Zahl der Anwendungen überflüssig, den Winkel zu verändern.

Weiterhin braucht die SE-Methode keine Startparameter, denn durch die Vielzahl der Datenpunkte lassen sich Alias-Ergebnisse ausschließen.

Weil bei SWE-Geräten mit Lasern gearbeitet wird, verfügt man dort über höhere Lichtintensitäten, die eine schnelle Datenerfassung ermöglichen. Die beleuchtete Probenoberfläche kann wesentlich kleiner sein als bei SE-Geräten. Typische Vergleichsgrößen sind 10 µm gegen 100 µm, was bei strukturierten Probenoberflächen entscheidend sein kann. Weiterhin sind SWE-Systeme meist um einiges handlicher als SE-Systeme und weniger kostenintensiv, und der Aufwand in der Trainings- und Installationsphase ist geringer.

Bei der Abschätzung, ob SE oder SWE für eine Aufgabe besser geeignet ist, hilft es, folgende Formel anzuwenden:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{N-P-1}\sum\left|\rho_{exp}-\rho_{cal}\right|^2}.$$

Dabei sind N die Anzahl der gemessenen Wellenlängen und P die Zahl der unbekannten Parameter, $\rho_{exp} - \rho_{cal}$ ist der Kontrast in den Indizes über die gemessenen Wellenlängen. Je mehr Punkte man mißt und je stärker der Gang in den Indizes ist, desto mehr Parameter und desto genauer kann man reduzieren [6].

4 Die Gerätetechnik in der spektroskopischen Ellipsometrie

Diese Arbeit befaßt sich mit dem Spektralbereich 200 bis 2500 nm. VUV- oder IR-SE weichen gerätetechnisch z. T. stark ab. SE-Geräte können nach mehreren unterschiedlichen Prinzipien arbeiten. Als Lichtquelle dient ein Breitbandstrahler, der den erwünschten Wellenlängenbereich abdeckt. In den meisten Fällen wird eine Xenon-Hochdrucklampe verwendet. Bei der Lichtquelle ist auf gute Kollimierfähigkeit zu achten, weiterhin soll der Strahl über die Fläche hinweg homogen sein. Aus einer 75-W-Xe-Quelle läßt sich ein homogener Strahl von etwa 3 mm Durchmesser mit weniger als 1 mrad Divergenz über eine Kollimationslänge von mehr als 500 mm formen. Die Qualität des Lichtstrahles ist von entscheidender Bedeutung für die Messung, da eventuell auftretende Winkelfehler des Meßstrahls nicht kompensiert werden können. Der Meßstrahl durchläuft einen linearen Polarisator. Hochwertige Quarzpolarisatoren (z. B. Glan-Taylor, Rochon) haben eine Extinktion von 10^6. Das hohe Extinktionsverhältnis des Polarisators und des Analysators und die minimierte Strahldivergenz führen dazu, daß das Polarisationsresiduum auf Probenoberflächen typisch bis auf 10^{-4} bis 10^{-3} ausgelöscht werden kann.

Der aus dem Polarisator austretende Lichstrahl wird unter bekanntem Winkel auf die Probe geleitet und dort reflektiert. Dann passiert er einen Analysator, der mit dem Polarisator baugleich sein kann. Bei einem sich drehenden Polarisator wird die Lichtintensität nach dem statischen Analysator quasi-harmonisch moduliert, wobei die Fourierkoeffizienten der Lichtintensität, α und β, vollständig die ellipsometrischen Parameter $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$ beschreiben. Dann wird der analysierte Lichtstrahl spektral zerlegt (es sei denn, man hat dies schon vor dem Polarisator getan) und detektiert. Danach wechselt man die Wellenlänge, und die Messung wiederholt sich. So entsteht eine Meßdatei, die den spektralen Verlauf der ellipsometrischen Parameter wiedergibt. Bei Präzisionsmessungen bzw. bei Untersuchungen komplizierter Materialstrukturen enthalten die Meßdateien bis über 300 Wellenlängen. Es ist naheliegend, daß kein Winkelscan mit einem Einzel- oder Mehrwellenlängen-Ellipsometer die eventuell fehlenden wichtigen, weil kontrastreichen, Wellenlängen ersetzen kann.

Es gibt mehrere mögliche Aufbauten, die in der Praxis auch anzutreffen sind. Wir erstellen hier einen Baukasten der möglichen Module und erläutern die jeweiligen Vor- und Nachteile. Weiterhin begründen wir die Lösungen, die SOPRA anbietet. Bitte sehen Sie dazu auch das Gerätefoto und das Blockschaltbild.

a Die Lichtquelle

Der Ursprung des Lichtes sollte aus einem idealen Punkt kommen. Weil es den nicht gibt, bietet sich die 75-W-Xenonleuchte im UV-VIS-NIR an. Sie hat große Leuchtdichte und ist mit guter Homogenität und Stabilität erhältlich. Weiterhin werden verwendet: Deuteriumquellen für den Bereich 180 bis 600 nm, Halogenlampen für 280 bis 2800 nm. Die Lichtquelle kann direkt im Polarisatorarm sitzen oder durch Lichtleiter eingekoppelt werden (SOPRA-Patent). Die Vorteile der externen Lichtquelle sind: thermische Entkopplung, Homogenisierung des Strahles bezüglich Intensität und Depolarisation durch den Lichtleiter. Netzteil, Lampe und Optik können ein einem Gehäuse (evtl. mit Ozonfilter) außerhalb des Meßplatzes untergebracht werden. Allerdings kommt nur etwa die Hälfte des Lichtes zur Messung, verglichen mit einem Direkteinbau für gleiche Strahlqualität.

b Der Polarisator

Der kollimierte Strahl wird durch einen Polarisator geführt. Quarz hat hier den weitesten Einsatzbereich und die besten Eigenschaften. Man kann den Polarisator z. B. in die Hohlwelle eines Motors einbauen.

c Der Probenhalter

Er hat die Aufgabe, den Winkel, die Position und den Meßort zu bestimmen und für die Messung zu fixieren. Hier gibt es eine sehr reichhaltige Auswahl an Möglichkeiten, vom einfachen, aber stabilen und reproduzierbaren Fest-

Zusammenfassung von Seite 3: Abschätzung, ob eine Messaufgabe mit Ein-Wellenlängen-Ellipsometrie (SWE) oder
besser mit SE gemessen wird. Gerätetechnik in der SE.

E1.4 Seite 4:

winkelhalter bis zum vollautomatischen Roboter mit Mustererkennung und programmierter Winkeleinstellung. Das ist im wesentlichen eine Frage der Kosten und der Anforderungen.

d Der Analysator

Der Analysator hat die gleichen optischen Bedingungen zu erfüllen wie der Polarisator.

e Das Spektrometer

Das Spektrometer (Monochromator, Spektrograph) spielt eine oft unterschätzte Schlüsselrolle in einem SE-Gerät. Wenn die Grenzen der Auflösung im Polarisationswinkel, die von der optischen Einheit ermöglicht werden (unter 10^{-3} dgr), und das hohe Extinktionsverhältnis umgesetzt werden sollen, so darf das Spektrometer höchstens 10^{-6} Streulichtanteil erzeugen. Mit anderen Worten, will man präzise messen, so muß ein Doppelmonochromator eingesetzt werden.

Dieser soll außerdem noch relativ gleichförmig in einem sehr weiten Wellenlängen-Bereich arbeiten, und er soll unter allen Polarisationsverhältnissen das vorhandene Signal detektieren. Nimmt man eine Kombination mit Doppelgitter und Ordnungsfilter, so ist es wahrscheinlich, daß die letzte Forderung nicht erfüllt wird. Nimmt man jedoch eine Gitter/Prisma-Kombination und koppelt diese über Lichtleiter an den Analysatorarm des Gerätes, ist eine effiziente Funktion weitgehend gesichert (SOPRA-Patent). Benutzt man zusätzlich noch ein Gitter, welches mehrere Ordnungen effizient überträgt, und wählt das Prisma so, daß seine Dispersion die Gitterordnungen gut trennt, hat man den geeigneten Monochromator.

f Die Lichtleiterkopplung

Die Lichtleiterkopplung zwischen Analysator und Spektrometer hat mehrere Vorteile: Der Arm des Analysators wird leichter, das Spektrometer kann auf einem eigenen Tisch stehen und wird nicht durch die diversen Antriebe auf dem Meßplatz in Vibration versetzt. Als Wichtigstes jedoch dient der Lichtleiter zur Depolarisation des polarisierten Lichtes nach dem Analysator. Dazu muß man berücksichtigen, daß, überlagernd zu der Polarisation des analysierten Lichts, jeder Gittermonochromator ein Eigenpolarisationsverhalten hat. Dies kann unter ungünstigen Umständen den Signalverlauf entstellen. Ist jedoch ein Depolarisator (Lichtleiter) vor den Monochromator geschaltet, verschwinden diese Fehlerquellen.

Die Selektion der Teile und der Aufbau sollten sicherstellen, daß der Streulichtanteil unter keinen Umständen größer wird als 10^{-6}. Zusätzlich soll die Auflösung eines solchen Spektrometers bei 10^4 liegen, um auch scharfe Strukturen zu erfassen. Bei sehr dünnen oder sehr dicken Schichten oder bei komplizierten Schichtsystemen ist nämlich eine hohe Wellenlängengenauigkeit gefordert, um richtige n,k-Werte und Schichtdicken zu erhalten. Ob das Spektrometer vor dem Polarisator oder hinter dem Analysator sitzt, ist prinzipiell egal. Die Vor- und Nachteile sind:

Sitzt der Monochromator vor dem Polarisator, so kommt nur eine geringe optische Leistung auf die Probe. Das kann bei Messungen mit Photoresists oder anderen lichtempfindlichen Systemen vorteilhaft sein. Nachteilig ist, daß der Detektor das Umgebungslicht, das Plasmaleuchten oder eventuelle Fluoreszenzen und Streusignale sieht. Deshalb ist eine Modulationstechnik wie Chopper/Lock-in-Verstärker zusätzlich zur SE-Kette vorzusehen, die wiederum den Aufwand erhöht und auch noch Photonen kostet.

Sitzt das Spektrometer hinter dem Analysator, wird die Probe mit weißem Licht einschließlich UV bestrahlt. Bei dieser Anordnung hat man allerdings den geringeren technischen Aufwand und minimiertes Streulicht. Wird mit Multikanaldetektoren gearbeitet, so ist nur diese Position des Spektrometers möglich.

g Die Detektoren

Als Detektoren kommen Photomultiplier (PMT), Halbleiterelemente (Silizium, Germanium, InGaAs) und Diodenarrays oder CCDs in Frage. Alle haben ihre speziellen Eigenschaften. Grundsätzlich gilt jedoch genau wie beim Spektrometer: Falls die von der Optik gebotene Genauigkeit des Spektralellipsometers ausgenutzt werden soll, muß die Dynamik (Signalhöhe über dem Rauschen) mindestens 10^6 sein. Weil dies mit analog detektierten Systemen kaum möglich ist oder eine lange Meßzeit kostet, sollten zählende Detektoren genutzt werden. Ein Photonenzähler mit $>10^7$ Dynamik und Eigenrauschen von <10 counts pro Zeiteinheit der Datenerfassung erfüllt diese Bedingungen ideal.

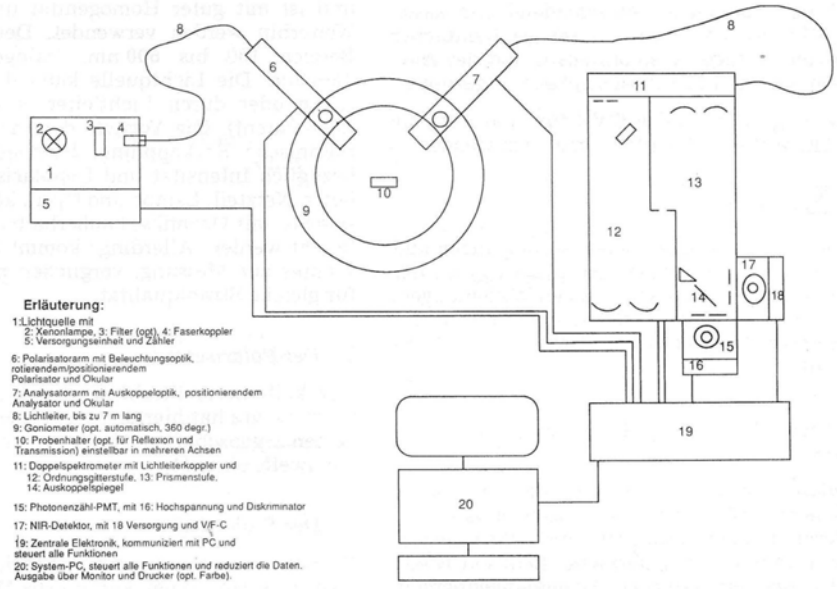


Bild 1. Blockschaltbild eines modernen spektroskopischen Ellipsometers

Zusammenfassung von Seite 4: Gerätetechnik in der SE. Grafik, praktisch identisch zu der oben gezeigten Grafik E1.1 **E1.5 Seite 5:**

Bei Halbleiterdetektoren muß mit Analog/Digital-Wandlern und dynamischer Hintergrundkompensation gearbeitet werden, um diese Anforderungen anähernd zu erfüllen. Durch Kombination von z. B. Zähl-PMT und quasi-zählendem InGaAs-Detektor erreicht man so einen Meßbereich von 200 bis 1700 nm.

Multikanalsysteme (mit OMA-Detektion) haben den großen Vorteil, in sehr kurzer Zeit, typisch 20 ms, ein komplettes Spektrum im Bereich 250 bis 1100 nm zu registrieren, sind aber mit zwei großen Nachteilen behaftet. Erstens ist die Dynamik auf 15000/Messung beschränkt, zweitens beträgt der Streulichtanteil eines Mehrkanalsystems im Normalfall unter besten Bedingungen 10^{-3}. Weiterhin ist die spektrale Auflösung begrenzt, wodurch die Erfassung von Diskontinuitäten in den Meßkurven weniger exakt ist. Es liegt beim Anwender, Genauigkeit, Einsatzbereich und Geschwindigkeit zu wichten und seine Entscheidung entsprechend der Aufgabenstellung zu treffen [9].

Auch der Analysatorwinkel eines Systems mit OMA kann nicht für jede Wellenlänge extra optimiert werden. Das heißt, im Gegensatz zum Einkanalsystem, wo der Analysatorwinkel auf den tgΨ-Wert für jede Wellenlänge abgeglichen wird, nimmt man beim OMA-System nur einen Wert, der den spektralen Verlauf des Signals am besten auf den dynamischen Bereich des OMA-Detektors anpaßt.

Kilohertz-Modulation: Eine weitere Methode, schnell SE-Daten zu generieren, besteht darin, die Polarisation mit hohen Frequenzen zu modulieren. Weil die Drehfrequenz eines Quarzes in Verbindung mit einem Motor und einem Encoder auf wenige hundert Hertz begrenzt ist, werden für schnelle Messungen Photoelastische Modulatoren (PEM) eingesetzt. Diese sitzen hinter einem Quarzpolarisator und modulieren dessen linear polarisiertes Licht um 0 bis 180 dgr. Die Frequenz liegt typischerweise bei 50 kHz. So erreicht man unter optimalen Bedingungen durch Integration einiger Durchläufe Meßzeiten im unteren Millisekundenbereich. Aber was zahlt man dafür? Die Polarisationsauflösung eines PEM ist im besten Falle 10^{-2}, also wird die Auflösung des vorgeschalteten Quarzes deutlich verschlechtert. Der PEM kostet etwa die Hälfte der ankommenden Intensität. Wird die Wellenlänge geändert, so ändert sich die Phase des PEM, was zu recht komplexen Kalibrier- und Korrekturfunktionen führt, falls man über größere Wellenlängenbereiche arbeiten will. Die o. g. Winkelauflösung in der Polarisation ist außerdem erst nach mehreren tausend Perioden (>100 ms) erreicht. Das bedeutet, ein PEM-System kann maximal 1/10 der Genauigkeit eines Spektralellipsometers mit rotierendem Polarisator oder Analysator erreichen und ist dann in der Datenerfassung auch noch langsamer. Auf der anderen Seite gibt es In-situ-Wachstumsprozesse, die selbst mit einem OMA-System und dessen 20 ms nicht schnell genug erfaßt werden. Auch hier muß der Anwender Präzision, Kosten, Zeit und sein Anwendungsspektrum abwägen, um die richtige Entscheidung zu treffen.

5 Meßdatenerfassung, -wandlung, -darstellung und Systemkonfigurationen mit Bezug auf die Anwendung

Das klassische SE-Gerät hat eine Weißlichtquelle, die den Bereich 200 bis 2600 nm abdeckt. Durch Spiegel und Blenden wird ein Strahl von 2 bis 6 mm Durchmesser erzeugt, dessen Divergenz bei Geräten mit einem langen Kollimator einem He-Ne-Laser annähernd entspricht. Dieser Strahl passiert einen Polarisator, trifft unter genau definiertem Einfallswinkel auf die Probe und wird in den Analysator reflektiert. Danach geht das analysierte Licht über Spiegel oder Lichtleiter in das Spektrometer und zum Detektor. Die Elektronik zählt die detektierten Photonen, deren Summen nach dem Hadamard-Algorithmus erstellt werden. Der PC generiert daraus tgΨ und cosΔ, speichert die Daten, stellt sie dar und bietet dem Anwender einschlägige Datenreduktionsroutinen. Welche Bausteine dabei wo zum Einsatz kommen, ist oben bereits beschrieben worden, ihr Zusammenwirken wird hier erläutert und ergänzt.

Die ersten SE-Geräte waren so aufgebaut, daß der Polarisator feststand, meist unter 45 dgr. Der Analysator rotierte und durchlief so 0 bis 180 dgr. (RASE). Die analogen Signale wurden meist durch einen Zweikanal-Lock-in-Verstärker nach Phase und Betrag ermittelt. So war es relativ einfach, die Stokesparameter S_0, S_1, S_2 zu erzeugen. Schwierigkeiten bereitete aber, daß die Lage zweier Phasen nicht eindeutig war, nämlich die des Lock-in und die von Δ. Es war somit möglich, einen Phasensprung bei 90 dgr. und einen bei 180 dgr. zu haben. Um dies zumindest in der Auswertung zu verhindern, wurde zwischen Probe und Analysator für eine zweite Messung ein Phasenverzögerungselement geschaltet. Das Spektrum wurde dann eben zweimal abgefahren und abgespeichert. Das Verzögerungselement, auch Retarder oder Kompensator genannt, schob die Phase über den interessierenden Meßbereich um einen gut auswertbaren Winkel (30 bis 150 dgr). Durch Datenkorrelation erhielt man so den vierten Stokesparameter S_3.

Ein zusätzlich bestehendes Problem des rotierenden Analysators ist jedoch, daß er sowohl das Meßlicht als auch Hintergrund- oder Falschlicht analysiert und über die synchrone Auswertung in die Daten einführt. Dieses ist zu verhindern, indem man den Strahl im Polarisatorarm durch eine Chopperscheibe zusätzlich moduliert und so Meß- und Falschlicht trennt. Allerdings muß der Chopper sinnvollerweise um etwa Faktor 10 die Drehfrequenz des Analysators übersteigen, und es wird ein zweiter Lock-in nötig. Nicht zu vergessen ist, daß dieser Aufbau die Hälfte des Meßlichtes kostet, das System komplizierter macht und recht geräuschvoll werden kann.

Kommerziell hergestellte RASE-Geräte ersetzen den Analysen-Lock-in-Verstärker durch Fourier-Transform-Auswertung (FT). Während eines Analysator-Umlaufes werden die Meßwerte in mehrere Sektorenspeicher gelesen, aus denen dann die Stokesparameter gerechnet werden.

Ein wesentlich einfacheres und damit stabileres und effizienteres Prinzip ist, den Polarisator rotieren zu lassen (RPSE). Um dann jedoch zu vermeiden, daß totale Extinktion des Lichtes auf einer der Meßwellenlängen auftritt, ist es nötig, den Analysator nicht einfach auf eine feste Position zu bringen, sondern ihn entsprechend den Signalverhältnissen nachzuführen.

Nach diesem Prinzip arbeiten alle SOPRA-SE-Geräte im UV-VIS-NIR. Mit einem Minimum an optischen Teilen erreicht man so bestmögliche Stabilität, Intensität und Divergenz. Bei einem RPSE wird beim Abfahren des Spektrums für jede Wellenlänge der Analysator per Schrittmotor so eingestellt, daß in allen Polarisations-Sektoren Signal kommt, dann erst wird die Erfassung der Signale begonnen. Bei einem RASE werden zur Ermittlung der Stokesparameter die Fourier-Transformationen vieler Winkelpositionen benötigt, um auch mit Datenpunkten ohne meßbares Signal arbeiten zu könen. Für RPSE mit nachgeführtem Analysator genügt demgegenüber ein Algorithmus nach Hadamard [2]. Mit nur vier Teilsummen über vier Segmente einer Umdrehung des Polarisators erhält man ausreichende Meßdaten zur Erstellung der tgΨ, cosΔ-Werte, und das bei optimierten Intensitäts- und Zeitbedingungen.

Eine wesentliche Bereicherung der SE-Messung stellt die Kombination mit einem Diodenarray (OMA) dar [9]. Ein solches System ist in der Lage, innerhalb weniger Millisekunden ein komplettes Spektrum von etwa 250 bis 1100 nm aufzunehmen. Allerdings stehen hier etliche Parameter im Wettbewerb miteinander. So bestimmt die gewählte Integrationszeit, die letztlich die Zeitauflösung darstellt, zusammen mit Lampenintensität und Reflexionsvermögen der Probe die generelle Genauigkeit der Messung. Typische Zei-

Zusammenfassung von Seite 5: Gerätetechnik in der SE. Messdatenerfassung, Datenwandlung und -darstellung.
Paralleles Messen mehrerer Wellenlängen.

E1.6 Seite 6:

ten liegen bei 20 ms/Spektrum. Weil eine komplette Messung aus vier Spektren unter verschiedenen Polarisatorwinkeln besteht, ist neben der Vierfach-Auslesung und -Abspeicherung auch eine Polarisatordrehung um 180 dgr. nötig. Man macht das in der Praxis so, daß sich der Polarisator mit dem Auslesen synchronisiert dreht. Ein Auslesezyklus entspricht einer Polarisatordrehung um 45 dgr. Der Nachteil ist offensichtlich: Man kann die Beziehung Polarisator/Analysator nicht bei jeder Wellenlänge optimal wählen, sondern nur als Mittelwert bestimmen. Das kostet sowohl Intensität als auch Genauigkeit. Weiterhin läßt sich eine Multikanaldetektor/Spektrograph-Kombination nur mit großem Aufwand bei geringer Effizienz von Streulichtfehlern in der Größenordnung 10^{-3} befreien. Grund dafür ist, daß der Ausgangsspalt des Spektrometers durch eine relativ große Öffnung ersetzt wird, die ein einstufiges Gerät in seinem Streulichtverhalten um etwa eine Größenordnung verschlechtert. Benutzt man ein Spektrometer mit mehreren Durchgängen, so wird dessen Aufwand entweder sehr groß, oder man kann nicht mehr den gesamten zur Verfügung stehenden Spektralbereich parallel erfassen. Alle diese Gründe führen zu einer deutlich erhöhten Fehlerbreite, verglichen mit einem registrierenden System. Andererseits hat man komplette SE-Spektren in wenigen Millisekunden und kann die Hilfe des Kurvenfits in Anspruch nehmen, um aus den Daten vernünftige Schichtrekonstruktionen zu erreichen. Für viele Anwendungen reicht dies völlig aus.

6 Die Datenreduktion

Die SE-Methode nutzt, im Gegensatz zu der Ein- oder Mehrwellenlängen-Ellipsometrie (SWE), nicht einzelne, unabhängige Stützstellen, sondern arbeitet mit ganzen Kurven und Referenz-Datensätzen. Die Referenzdaten sind in erster Linie die n, k-Verläufe der benutzten Materialien (auch Legierungen oder Gemische einschließlich ihrer Stöchiometrie), welche mindestens den zur Auswertung erforderlichen Spektralbereich abdecken.

Ein großer Vorteil hochklassiger SE-Geräte ist, daß gerade sie diese Referenz-Daten ohne weitere Hilfsmittel sicher erstellen [10]. Weitere Referenzdaten sind die Meßkurven von Referenzproben, die neben den n, k-Werten bei der Rekonstruktion von Schichtstrukturen Sicherheit und Schnelligkeit des Fits erhöhen [11].

Vorausgesetzt, die Messung eines neuen Materials, das in Substratform vorliegt, wird unter optimalen Bedingungen durchgeführt, erreicht man in n und k absolute Genauigkeiten von 10^{-3} bis 10^{-4}. Liegt die Schicht als unbekannte Einzelschicht auf bekanntem Substrat vor, so ist die Limitierung nicht wesentlich schlechter. Liegt eine unbekannte Schicht eines neuen Materials als eingelagerte Schicht innerhalb einer Struktur vor, so erreicht man typisch immer noch Genauigkeiten um 10^{-2} im n- und k-Verlauf.

Es wird jedem Anwender geraten, sich seine Referenzdaten selbst zu erstellen oder zu überprüfen, denn zwischen Annahmen und Realität klaffen bei so manchen Materialien und Kompositionen große Lücken. Dies ist besonders bei der Rekonstruktion von Multischichtstrukturen eine oft schmerzliche Erkenntnis, die anfangs gern als Meßfehler des benutzten SE-Systems bemängelt wird, sich nach kurzer Zeit jedoch als Technologieproblem darstellt. So hat sich in vielen Fällen die Anschaffung eines teuren SE-Gerätes schon nach kürzester Zeit amortisiert.

Als quasi natürliches Hilfsmittel der SE-Software ergibt sich die Möglichkeit, Experimente und Produkte zu simulieren, bevor man Messungen durchführt. Damit erhält man Aufschluß über die zu erwartenden Veränderungen der Meßdaten als Funktion der Struktur, die möglichen Fehlergrenzen, den sinnvollen Meßbereich. Bei In-situ-Anwendungen kann man durch Simulation die optimale Meßwellenlänge für jede Schicht vordefinieren. Bei der Datenreduktion eignet sich die Simulation als Startwert der Anpassung (Fit).

Es existieren mehrere Modelle, die es ermöglichen, aus vorhandenen Einzelmaterial-Kurven die von Mischungen oder Legierungen zu generieren, wie etwa die Algorithmen von Bruggemann oder die Halbleiterlegierungen-Modelle. Die so generierten Referenzdaten werden wiederum als „neues Material" abgelegt und können für weitere Kombinationen herangezogen werden.

Es soll hier darauf hingewiesen werden, daß der Umgang mit Mischmaterialien nicht trivial ist und die Erwartung exzellenter Daten die Vorgabe exakter Parameter (Mischverhalten, Dispersion usw.) voraussetzt.

Nachdem alle Voraussetzungen für gute Messungen und gute Reduktionen vorhanden sind, bietet moderne SE-Software mehrere Methoden, Schichtsysteme zu reduzieren. Dabei kommen zum Ansatz:

- Drude-Lorenz,
- Lorenz-Lorentz,
- Oszillatoren,
- Cauchy,
- Sellmeier,
- Furouhi

und weitere.

Außerdem bietet die Software oft die Möglichkeit, eigene Polynome zur Anpassung der Meßdaten vorzugeben und zu speichern.

Es sollte selbstverständlich sein, Methoden, Strukturen und Modelle zu speichern, um eine leichte Wiederholung zu garantieren. Dazu kommt oft eine Verschlüsselung der Software nach mehreren Ebenen des Zuganges, um einerseits alle Möglichkeiten auszuschöpfen und andererseits auch relativ einfachen, sicheren Betrieb sicherzustellen.

7 Die Grenzen der Methode

Die Nachweisgrenzen der Spektralellipsometrie liegen bei etwa 10^{-3} in $tg\Psi$ und $cos\Delta$. Dies wird im Mittel durch eine Änderung von n und k um 10^{-4} erreicht. Das bedeutet, n und k eines Substrates kann man auf etwa $5 \cdot 10^{-4}$ für jede gemessene Wellenlänge bestimmen. Sobald die Materialeigenschaften die Anwendung einer Dispersionsformel (z. B. nach Cauchy) zulassen, erhöht sich die Präzision der n, k-Bestimmung noch um den Faktor 3 bis 5.

Diese Angaben gelten für ideale, glatte Oberflächen und Zwischenschichten. Rauhigkeit erfordert erstens mehr Meßaufwand und mehr Datenreduktion und führt zu größeren Standardabweichungen. Im Schichtdickenbereich liegen die Nachweisgrenzen typisch bei 0,1 und die Reproduzierbarkeit bei 10^{-2} nm. Das heißt erstens, daß Inselbelegung auf einem Substrat beobachtet werden kann, und zweitens, daß sie sich unter Benutzung geeigneter Modelle auswerten läßt.

Zwischen etwa 100 nm und 2 µm ist mit einer Standardabweichung von 0,1 % der Schichtdicke zu rechnen. Der NIR-Bereich ist in der Regel für Schichtdicken bis über 20 µm gut geeignet.

Der Spektralbereich hängt nur von den benutzten Gerätschaften und dem Typ der Anwendung ab. Sonderversionen von kommerziellen Geräten arbeiten heute von unterhalb 200 nm bis 2700 nm, während Fourier-Transformation-IR-Geräte bei ca. 1600 nm beginnen und den Spektralbereich bis ca. 50 µm erschließen. Der meistgebrauchte Bereich reicht von 250 bis 1700 nm. Hier arbeiten auch Zubehöre wie Mikrospot, Bildblenden usw.

Zusammenfassung von Seite 6: Paralleles Messen mehrerer Wellenlängen. Datenreduktion mit Fokus auf die diversen Anwendungen und Materialien. Grenzen der SE-Methode und Begründung. **E1.7 Seite 7:**

8 Ex-situ-Anwendungen

Substrate, Ausgangsmaterialien und Produkte im Bereich der Halbleitertechnik, der Optik und der Werkstoff-Forschung werden als Referenzproben erfaßt, gewandelt und später zur weiteren Datenverarbeitung genutzt. Naturgemäß wird hier Wert darauf gelegt, die Referenzdaten deutlich genauer zu erhalten, als man dies später von den zu vergleichenden Proben erwartet. Folglich ist größte Präzision gefordert. Oft wird ein sehr weiter Meßbereich mit geringen spektralen Abständen bei hoher Auflösung aufgenommen, um möglichst komplette und präzise Daten zu haben. Multiwinkel-Messung ist meist nicht nötig. Nur bei Schichtmaterialien, die prinzipiell nicht homogen aufwachsen, ist der Gradient mittels Multiwinkel-SE zu erfassen. Weiterhin werden uniaxiale und biaxiale Proben mit variablem Einfallswinkel untersucht.

Produktanalyse, Qualitätskontrolle und Produktentwicklung stellen hohe Anforderungen an die Reproduzierbarkeit der gemessenen Parameter. Oft ist ein eingeschränkter Wellenlängenbereich bei festem Winkel ausreichend, um einen Satz von Parametern mit vorgegebenen Toleranzen innerhalb einer festgelegten Meßdauer zu erhalten [12]. Allerdings stellt sich öfter die Forderung, auf kleinen Flächen zu messen. Oder man muß bei Homogenitäts- und Verteilungsmessung die Probe automatisch verschieben.

Mit automatischen Positioniereinrichtungen, die generell als Option angeboten werden, und Softwarefunktionen, die Verteilungsprofile erfassen, sind solche Aufgaben meist kein Problem. Die Verkleinerung der Meßfläche ist nicht so einfach wie bei einem lasergestützten SWE, wo man auf ca. 10 µm Meßfläche fokussieren kann.

Aus der weißen oder Multilinien-Lichtquelle läßt sich eine Verkleinerung des Lichtstrahls nur auf Kosten der Intensität erzielen, indem man zusätzliche Aperturblenden einsetzt. Dies führt zu einer linearen Intensitätsabnahme und endet in der Praxis bei etwa 0,5 mm Meßfleckgröße. Weitere Verkleinerung des Meßfleckes geschieht durch Fokussierung (Microspot). Dabei werden Linsensysteme eingesetzt, die ebenfalls etliche Prozent Intensität kosten, aber – und das ist wesentlich – nicht mehr mit kollimiertem Licht die Probe beleuchten. Dadurch entstehen Winkelfehler, die insbesondere die Toleranzen der n-Werte verschlechtern. Die Schichtdickentoleranzen bleiben dabei weitgehend unberührt. Deshalb ist der negative Einfluß des „Microspot" für die Produktkontrolle oder On-line-Kontrolle relativ gering, solange sich diese auf z. B. die Schichtdickenbestimmung begrenzt, denn es wird ja mit Modellen gearbeitet. Durch die Vielzahl der Datenpunkte kommen so bei Kurvenvergleich oder Schichtdickenauswertung durchaus befriedigende Resultate zustande.

Spezielle Systeme für die Produktkontrolle arbeiten mit Optiken, die auf einen definerten Winkel optimiert sind und so Flächen von kleiner als 80 µm x 150 µm beleuchten (reicht für Scribe-Line-Messungen aus). Diese Systeme (z. B. SOPRA MLM) sind optimiert auf Geschwindigkeit (10 Meßstellen/Minute auf einem Wafer, 30 Wafer pro Stunde), haben die nötigen Standardschnittstellen und Protokolle (SECS II) und sind mit Robotern zur Probenhandhabung und Mustererkennung (CCD-System) ausgestattet [12]. Weil die Software auch alle Forschungsalgorithmen enthält, sind solche Geräte gerade für die Halbleiterindustrie ideal.

Wie mehrfach erwähnt, inkorporiert ein gutes SE-System auch ein Reflektometer. Die Reflexionskoeffizienten können dann entweder ellipsometrisch (d. h. aus $\tan\Psi$, $\cos\Delta$) erfaßt oder direkt photometrisch gemessen werden. Zu dem Anwendungsbereich gehört z. B. die Charakterisierung von optischen Vergütungen nach der Lage und der Phase der Reflexionskoeffizienten. Bei manchen Laseranwendungen ist die absolute Lage der Phase entscheidend; auch hier braucht man den vierten Stokesparameter, der sich mit der

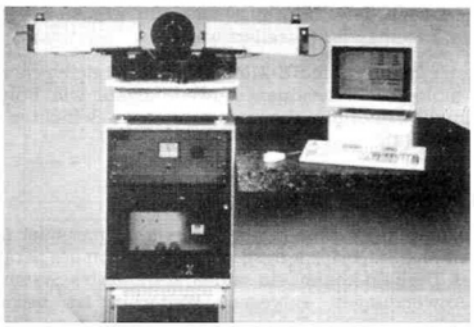


Bild 2.SOPRA-Spektralellipsometriesystem GESP5

photometrischen Option eines Spektralellipsometers unter Anwendung des Kompensators messen läßt. Dies bedeutet jedoch nicht automatisch, daß ein Kompensator eingesetzt werden muß [13]. Zu einer anderen Aufgabengruppe gehören die Lichtstreuung mit polarisiertem Licht und Untersuchungen der Depolarisation.

Anwender, die sich mit neuen Methoden und Theorien der Spektralellipsometrie beschäftigen, brauchen ebenfalls neben der Erfassung der ellipsometrischen Parameter die photometrisch definierten Stokesparameter. Solche Spezialanwendungen erfordern eventuell den Einsatz eines Phasenverzögerungs-Gliedes (Kompensator, Retarder) im interessierenden spektralen Bereich. Ein Problem ist das nicht, wenn der Strahlengang und die Datenerfassung darauf vorbereitet sind. Die Datensätze müssen dann um die Eigenpolarisation des Gerätes mit Kompensator sowie Probenmessung mit und ohne Kompensator erweitert werden.

Ein typisches System für diese Art der Messungen ist das SOPRA GESP5 (Bild 2). Es dient zur weitgehend kompletten optischen Charakterisierung von Proben, denn es erlaubt, die Datenerfassung in den Moden Ellipsometrie, Reflexion, Transmission und Lichtstreuung über die Wellenlänge oder den Einfallswinkel einzustellen.

Dabei arbeitet dieses System entweder nach dem Hadamard-Algorithmus für die herkömmliche Spektralellipsometrie oder photometrisch im Zweistrahlverfahren für die Reflexion, Transmission und Lichtstreuung.

Bei Anwendung eines Kompensators wird der photometrische Modus der Stokesparameter-Erfassung aktiviert. Die Erfassung der Stokes-Parameter erfolgt photometrisch bei unterschiedlichen Winkelpositionen des Polarisators und bei aus- bzw. eingeschaltetem Kompensator:

$$S_0 = I_0 = I_p + I_s = I_{+\pi/4} + I_{-\pi/4} = I_l + I_r ,$$

$$S_1 = I_s - I_p,$$

$$S_2 = I_{+\pi/4} - I_{-\pi/4},$$

$$S_3 = I_r - I_l.$$

Die Indizies beziehen sich auf die Richtungen der linearen Polarisation (p, s, $+\pi/4$, $-\pi/4$), auf die Zirkularpolarisationen (l, r) und auf die Summenwerte (0) in der Konvention von Azzam und Bashara [3]. Der Polarisationsgrad P ist definiert nach [3] zu

$$P = \sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}{S_0^2}} .$$

Die Photometrie der Stokesparameter nach den Meßroutinen des GESP 5 wird immer dann erforderlich, wenn z. B. die Depolarisation bei der Dateninterpretation mit berücksichtigt werden oder wenn man direkt auf die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ zurückgreifen muß. Außerdem können dann Ergebnisse physikalisch unterschiedlicher

Zusammenfassung von Seite 7: Beschreibung von Ex-situ-Anwendungen, Foto eines Ex-situ-Gerätes für Ellipsometrie, Reflexions-, Transmissionsmessung und Lichtstreuung. Wenn alle Methoden angewendet werden sollen, müssen alle vier Signalparameter nach Stokes gemessen werden, dies geht nur einem Gerät, das mit einem programmiert

zuschaltbaren Kompensator ausgerüstet ist, damit auch die Vorzeichen der Winkelfunktionen berechnet werden können:

$$S_0 = I_0 = I_p + I_s = I_{+\pi/4} + I_{-\pi/4} = I_l + I_r$$
$$S_1 = I_s - I_p,$$
$$S_2 = I_{+\pi/4} - I_{-\pi/4},$$
$$S_3 = I_r - I_l.$$

F47:

mit
S_0 bis **S_3**, den vier Stokesparametern
I_0, der Summe aller Messwerte
I_p und **I_s**, den beiden Polarisationsebenen
p, s, $+\pi/4$ und **$-\pi/4$**, den vier Kennwerten der linearen Polarisation, sowie
I_l und **I_r**, den Kennwerten der zirkularen Polarisation.

Ein wichtiger Parameter ist der **Grad der Polarisation P** des Lichtes nach der Probe, denn er bestimmt einerseits die Genauigkeit der Auswertung und ist andererseits für Rauhigkeitsauswertungen nötig:

$$P = \sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}{S_0^2}}$$

F48:

E1.8 Seite 8:

Meßverfahren, wie Transmissions- und Ellipsometriemessungen, miteinander korreliert werden.

In letzter Zeit hat die SE-Methode auch in vielen chemisch oder biologisch relevanten Anwendungen, wie Polymerforschung, Lipidfilme, Langmuir-Blodgett-Schichten usw., Fuß gefaßt [4].

9 Anwendungen in situ

Messungen im Reaktor, in der Vakuumkammer oder im reaktiven Medium erfordern spezielle Adaption des Strahlenganges. Deshalb kommt ein sauber kollimiertes System diesen Anwendungen entgegen. Weiterhin ist besondere Aufmerksamkeit den Fenstern zur Kammer gegenüber angebracht in bezug auf Doppelbrechungsverhalten gegenüber Druck-, Temperatur- und Meßwinkeländerung. In-situ-Messungen sollten immer auf vorweg durchgeführten ex-situ-Erkenntnissen beruhen. So kann man im voraus den erforderlichen Wellenlängenbereich für bestimmte Technologien festlegen.

Die robuste Bauart der Polarisator- und der Analysatorarme geeigneter Baureihen ermöglicht reproduzierbar bei Bedarf zwischen in situ und ex situ zu wechseln. Die Zeitauflösung des SE-Gerätes muß mit der Geschwindigkeit des Technologieprozesses korrelieren. Hier liegt deutlich die Domäne der OMA-gestützten Geräte. Denn nur diese können schnell genug (im schnellsten Fall alle 12 ms) eine Meßkurve auslesen und abspeichern (nicht auswerten) [9]. So kann man im Gegensatz zur SWE auch Effekte erkennen, die sich nacheinander in unterschiedlichen spektralen Bereichen abspielen, wie etwa Verschiebung eines kritischen Punktes durch veränderte Zusammensetzung einer Halbleiterlegierung im Reflexionsbereich des Spektrums und Oszillationen durch Schichtwachstum im transparenten Bereich des Spektrums [14]. Viele auf den ersten Blick mittels SWE meßbare Strukturen stellen sich bei genauerer Erforschung als komplex heraus und verlangen nach gleitender Kurvenregression. Allerdings sind bis dato die Möglichkeiten der Multikanalanalyse bei vernünftigen Spezifikationen auf den Bereich 250 bis 1100 nm beschränkt, was sich erst ändern kann, wenn deutlich bessere Detektoren für andere Spektralbereiche erhältlich sind.

Bei in-situ-Installationen sind Lichtleiter auch hilfreich, um die Arme des SE-Gerätes leicht zu halten und um eventuell die gesamte Elektronik und die Lichtquelle aus dem Reinraum herauszuhalten. Je nach Lage der Anwendung ist schon Software erhältlich, die eine direkte Endpunktdetektion vom SE-Rechner her erlaubt. Weil, wie oben erläutert, bei in-situ-Messungen die Mehrzahl der auszuwertenden Daten meist nicht während des Messens benötigt wird, genügt es, schnell einen Vergleich der Istkurve mit der Sollkurve zu machen, um den Status des Experimentes zu definieren. Dieser Vergleich wird dann als Wert der mittleren Abweichung zwischen der Ist- und der Sollkurve ausgegeben, und die Kurven können laufend auf dem Monitor zwecks visueller Kontrolle dargestellt werden [15].

Eine weitere Gruppe von in-situ-Anwendungen sind die Verfolgung elektrochemischer Vorgänge in der Zelle [4, 16].

10 Typische Meßkurven

Im folgenden werden die in den Bildern 3 bis 10 dargestellten Grafiken beschrieben.

Bild 3: Beispiel des Einflusses des Meßwinkels bei Halbleiterlegierungen

Die beiden spektralen Verläufe von tgΨ und cosΔ wurden mit dem Spektralellipsometer ES4-OMA auf einer SiO_2/Si/$Si_{1-x}Ge_x$/Si-Substrat-Probe unter den Einfallswinkeln 75

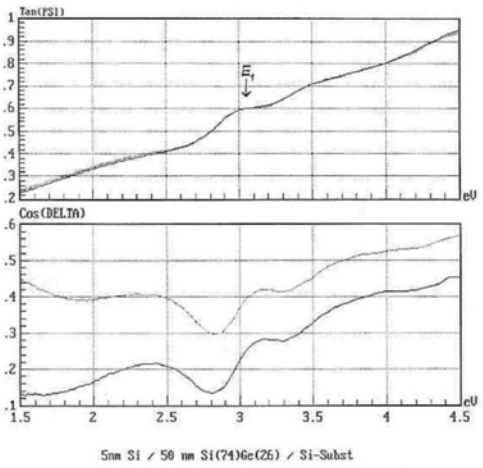


Bild 3. Beispiel des Einflusses des Meßwinkels bei Halbleiterlegierungen

und 77 dgr aufgenommen. Proben mit unbekannten Schichtdicken und Materialzusammensetzungen wurden zuerst unter dicht benachbarten Einfallswinkeln unterPsucht. Nach Lokalisieren der Lage des kritischen Punktes E_1 von $Si_{1-x}Ge_x$ konnte die Zusammensetzung der $Si_{1-x}Ge_x$-Legierung bestimmt werden. Nach einigen Regressionsabläufen wurde die Gesamtstruktur reduziert.

Bild 4: Testproben mit dicken Schichten

Ein Silizium-Wafer mit 2,518 µm SiO_2 kann die Anforderungen auf die Wellenlängengenauigkeit und Auflösung des Spektrographen überprüfen. Neben dem Vergleich der gemessenen und der Modellkurven dient hier als Kriterium die Stabilität der Regression, die auf eine Toleranz von ±0,6 nm (bei 2518 nm Schichtdicke!) hinweist.

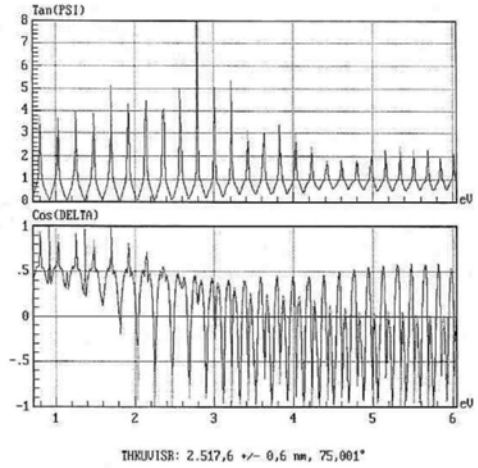


Bild 4. Testproben mit dicken Schichten

Zusammenfassung von Seite 8: Beschreibung von In-situ-Anwendungen. Typische Messkurven zeigen den Einfluss des Einstrahlwinkels und die Interferenzstrukturen des Mess-Spektrums als Funktion der Schichtdicke.

E1.9 Seite 9:

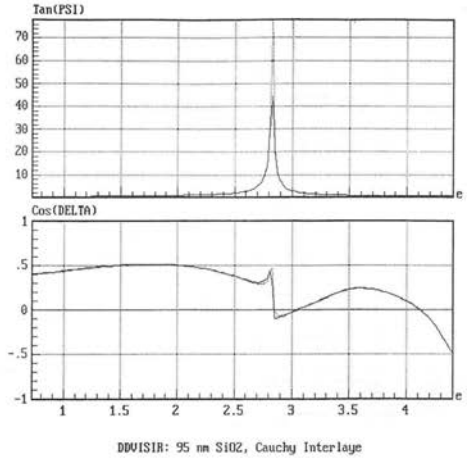


Bild 5. Testproben mit dünnen Schichten

Bild 5: Testproben mit dünnen Schichten

Probe: ein Silizium-Wafer mit 95 nm SiO_2. Die Interferenzstruktur bei 2,8 eV enthält wichtige Informationen nicht nur über die mittlere Schichtdicke über den Querschnitt des Lichtstrahles, sondern auch über die Mikrorauhigkeit der Probenoberfläche, der Zwischenschicht, der Dicke und Zusammensetzung der Zwischenschicht und über die Schichtinhomogenitäten. Die Auflösung der Interferenzstruktur hängt von zwei wesentlichen Gruppen von Faktoren ab:

a) spektrale Auflösung, Streulicht des Monochromators und Divergenz des kollimierten Lichtstrahls sowie

b) Inhomogenitäten der Schicht und Mikrorauhigkeit der Probenoberfläche und der Zwischenschicht.

Da die genannten Faktoren eine (zum großen Teil korrelierte) Auswirkung auf die beobachtete Glättung solcher Interferenzstrukturen haben, ist es notwendig, die Fehlerquellen ad a) zu minimieren. Das geschieht unter anderem durch hochauflösende Doppelmonochromatoren mit hoher Streulichtunterdrückung und durch Kollimatoren mit einer entsprechenden Baulänge. Diese Bedingungen setzen Grenzen für eine angestrebte Miniaturisierung der Spektralellipsometer.

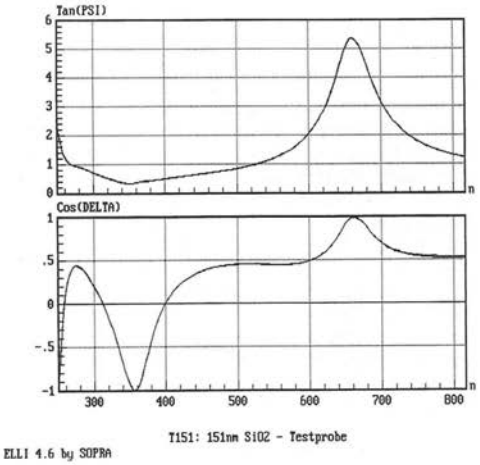


Bild 6. Referenzproben für Kalibrierzwecke

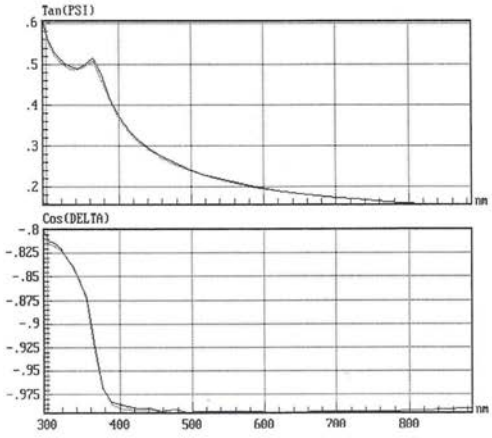


Bild 7. Nativoxide

Bild 6: Referenzproben für Kalibrierzwecke

Probe: ein Silizium-Wafer mit 151 nm SiO_2. Der gemessene und der modellierte Verlauf von $tg\Psi$ und $cos\Delta$ überlappen lückenlos, die Toleranz der Schichtdickenbestimmung beträgt ±0,1 nm. Der Nulldurchgang von $cos\Delta$ bei 400 nm wird für die Kalibrierung des Referenzwinkels (Offset) des Polarisators und des Analysators bezüglich der Einfallsebene benutzt.

Bild 7: Nativoxide

Nativoxide und Monolagenwachstum stellen hohe Anforderungen an die absolute Meßgenauigkeit der ellipsometrischen Parameter. Die gezeigten Meßkurven wurden auf einer 1,38 nm dicken SiO_2-Schicht auf Silizium-Wafer aufgenommen. Die Schichtdickentoleranz beträgt ±0,09 nm.

Bild 8: Dicke Polymerschichten

Schichten mit Dicken oberhalb von ca. 10 µm werden überwiegend im nahen infraroten Bereich untersucht. Die Kurven wurden auf einer 27 µm dicken Polymerdoppelschicht aufgenommen. Geringe Brechzahlunterschiede von 10^{-3} bewirken eine Asymmetrie der spektralen Verläufe von $tg\Psi$ und $cos\Delta$.

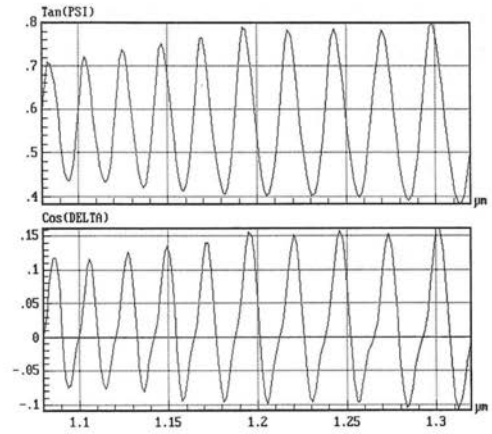


Bild 8. Dicke Polymerschichten

Zusammenfassung von Seite 9: Weitere typische Messkurven zeigen wozu Referenzproben gut sind, die Messung nativer Oxide und die Messung an Polymerschichten.

E1.10 Seite 10:

Bild 9: Heterostrukturen in GaAs

Heterostrukturen in Halbleitern verursachen stark ausgeprägte Oszillationen, deren Verlauf oft nur mit hochauflösenden Monochromatoren oder Spektrographen nachgewiesen werden kann. Die gezeigte Messung wurde mit ES4G-OMA innerhalb einer Sekunde aufgenommen, die n- und k-Kurven erscheinen auf dem PC-Bildschirm in Sekundenbruchteilen. An den spektralen Verläufen von n und k erkennen wir den kritischen Punkt oberhalb des Bandgaps und die Interferenzstruktur unterhalb des Bandgaps. Die Spektralellipsometer mit OMA-Systemen sind außerdem hervorragend geeignet, um das Entstehen von Heterostrukturen live zu überwachen.

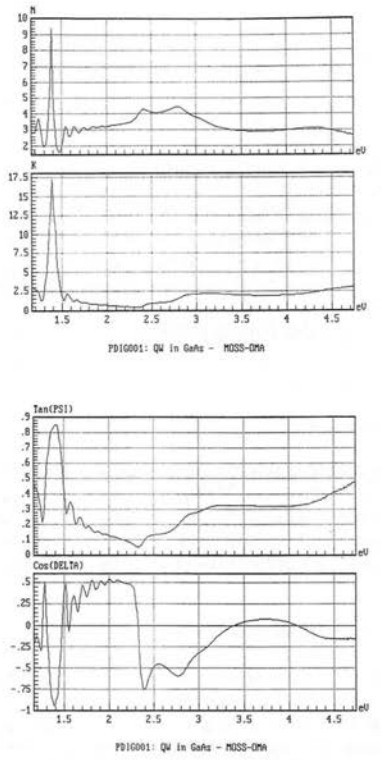


Bild 9. Heterostrukturen in GaAs

Bild 10: Spektrale Ellipsometrie im fernen Infrarot

Ähnlich wie im UV-VIS-NIR, zeigen dicke SiO_2-Schichten auf Si-Wafern quasi-periodische Interferenzstrukturen, die sich bis typisch 1700 cm^{-1} wiederholen. Unterhalb von ca. 1700 cm^{-1} liegt der „Fingerprint-Bereich" mit Oszillatoren auf den Phononenenergien, die für jedes Material typisch sind. So ist es möglich, auch die chemische Zusammensetzung der untersuchten Probe zu erkunden.

11 SE im IR-Bereich

Geräte für den spektralen Bereich oberhalb 2000 nm werden in Verbindung mit Fourier-Transformation-Spektralphotometern realisiert. Zur Zeit der Schriftlegung dieses Artikels gibt es nur ein kommerziell erhältliches System, das SOPRA FT-IRSE III [17]. Dieses nutzt ein in Hard- und Software modifiziertes kommerzielles FT-IR-Gerät als Basis. Der Arbeitsbereich ist 1,6 bis 20 µm (0,7 bis 0,06 eV, 7000 bis 500 cm^{-1}), wodurch es nahtlos an die UV-VIS-NIR-Geräte anschließt. Durch die Kombination von variablen Polarisatoren und Analysator mit dem konstant arbeitenden Interferometer ergeben sich besondere Arbeitsbedingungen. Diese ermöglichen einerseits eine sehr schnelle Aufnahme der Stokesparameter und deren Umrechnung in die Ellipsometrieparameter (weniger als 1 Minute für eine komplette SE-Messung). Für in situ läßt sich diese Zeit aber nicht ohne Aufgabe wesentlicher Leistungsparameter verkürzen, denn man kann sich nun einmal nicht auf eine Wellenlänge setzen. Andererseits erreicht man mit einem IR-Gerät auch noch bei relativ dicken Schichten (bis ca. 100 µm) saubere Meßkurven. Eine Besonderheit im o. g. Meßbereich ist die Kombination von transmittiven Bereichen mit dem sog. Fingerprintbereich. Das heißt, man verknüpft Schichtrekonstruktionen im Transmissionsbereich und Analyse der chemischen Schichtzusammensetzung im Phononenbereich. Dadurch ist man in der Lage, neben der Aufgabenstellung der SE auch noch chemische Parameter zu definieren, wie Dotierungen, Einlagerungen, Historie der Schicht und die chemische Zusammensetzung. Grundsätzlich gilt jedoch, daß UV-VIS-Daten und IR-Daten mit gleicher Reduktionssoftware weiterbearbeitet werden können.

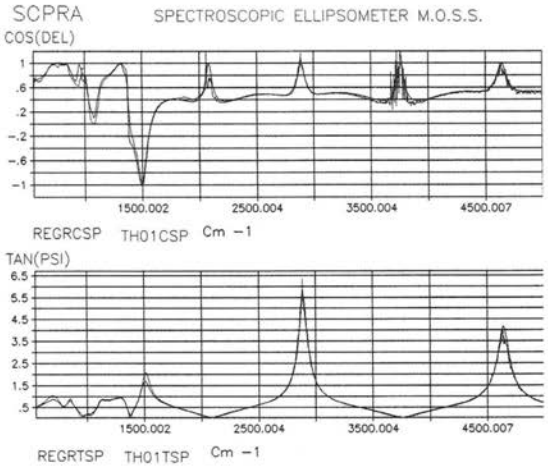


Bild 10. Spektrale Ellipsometrie im fernen Infrarot

12 Zusammenfassung

Die spektroskopische Ellipsometrie bietet ein Bündel an Möglichkeiten für Anwender in der Werkstoffcharakterisierung und -analytik, Produktentwicklung und -kontrolle. Der Arbeitsbereich überdeckt heute einen sehr weiten spektralen Bereich. Dadurch wird die Selektion des geeigneten Bereiches für die jeweilige Anwendung recht einfach. In Hinsicht auf Stabilität und Reproduzierbarkeit ist weitgehend der Standard der SWE-Geräte mit Lasern erreicht oder anwendungsspezifisch sogar übertroffen. Aufgrund der inzwischen zur Verfügung stehenden Fülle an Referenzdaten und Erfahrungen ist SE den Kinderschuhen entwachsen. Die letzten Entwicklungen haben die Geräte entweder für noch weitere Anwendungsbereiche vorbereitet oder aber die Benutzung so vereinfacht, daß die Tagesarbeit auch vom Nichtspezialisten durchgeführt werden kann. Im Reinraum finden in-situ-Geräte oder on-line-Automaten zunehmend Zuspruch. Hier zeigen sich die Schnelligkeit und das berührungslose Verfahren als besonders elegant und zuverlässig. Weltweit sind heute über 250 SE-Geräte im Einsatz, während in Deutschland die Zahl auf 40 geschätzt wird, von denen allerdings mehr als die Hälfte nach dem 1. 1. 92 installiert wurden. Allein aus diesem Verlauf erkennt man die zunehmende Bedeutung der SE-Methode.

Betrachtet man dann noch die Vielzahl der erfolgreichen Anwendungen, ist mit einer weiteren Zunahme der Installationsrate zu rechnen.

Zusammenfassung von Seite 10: Weitere typische Messkurven zeigen Spektren an 3/5-Heterostrukturen und ein Beispiel zur IR-SE-Anwendung.

E1.11 Seite 11:

13 Literatur

[1] Born, M.; Wolf E.: Principles of Optics. Pergamon, New York, 1975

[2] Bernoux, F. et al.: Ellipsométrie. TI, traité Mesures et Controlê, R 6490, 7-1990

[3] Azzam, R.M.A.; Bashara, N.M.: Ellipsometry and Polarized Light. North-Holland, Amsterdam, 1977

[4] Striebel; Gauglitz: Spektrale Ellipsometrie als optische Meßtechnik, kombiniert mit rechnerischer Simulation. GIT Fachzeitschrift 36 (1992) 144-148

[5] Röseler: Infrared Spectroscopic Ellipsometry. Akademie-Verlag, Berlin 1990

[6] Irene: Applications of spectroscopic ellipsometry in microelectronics. Thin solid films 233 (1993), 96–111

[7] Asinovsky:Optimisation of the polycristalline silicon-on-insulator dioxide characterisation using spectroscopic ellipsometry. Thin solid films 233 (1993) 210–213

[8] Gardavsky; Neumann: SE-system for the deep UV range (190–800 nm). Application note der SOPRA GmbH

[9] Piel; Stehle; Thomas: The fastest real-time spectroscopic ellipsometry: applications and limitations for in-situ and quality control. Thin solid films 233 (1993), 301–306

[10] Jellison: Data analysis for spectroscopic ellipsometry. Thin solid films 233 (1993), 416–422

[11] Roussel; Vanhellemont; Maes: Numerical aspects of the implementqtion of effective-medium approximation models in spectroscopic ellipsometry. Thin solid films 233 (1993), 423–427

[12] Zahorski; Mariani; Escadafals; Gilles: Spectroscopic ellipsometriy: a new tool for „on line“quality control. Thin solid films 233 (1993), 412–415

[13] Piel: Determination of the sign of Delta in spectroscopic ellipsometry without a quarter-wave plate: calculation and applications. Thin solid films 233 (1993), 447–450

[14] Nguyen; Collins: Analysis of critical points in semiconductor optical functions from in situ and real-time spectroscopic ellipsometry. Thin solid films 233 (1993), 272-275

[15] Vuye; Fisson; Van; Wang; Rivory; Abeles: Temperature dependance of the dielectric functions of silicon using in situ spectroscopic ellipsometry. Thin solid films 233 (1993), 166–170

[16] Kötz; Schnyder; Barbero: Anodic oxidation of aluminium in sulphuric acid monitored by ex-situ and in-situ spectroscopic ellipsometry. Thin solid films 233 (1993), 63–68

[17] Zalzer; Thomas; Piel; Stehle: IR spectroscopic ellipsometry: instrumentation and applications in semiconductors. Thin solid films 233 (1993), 356–362

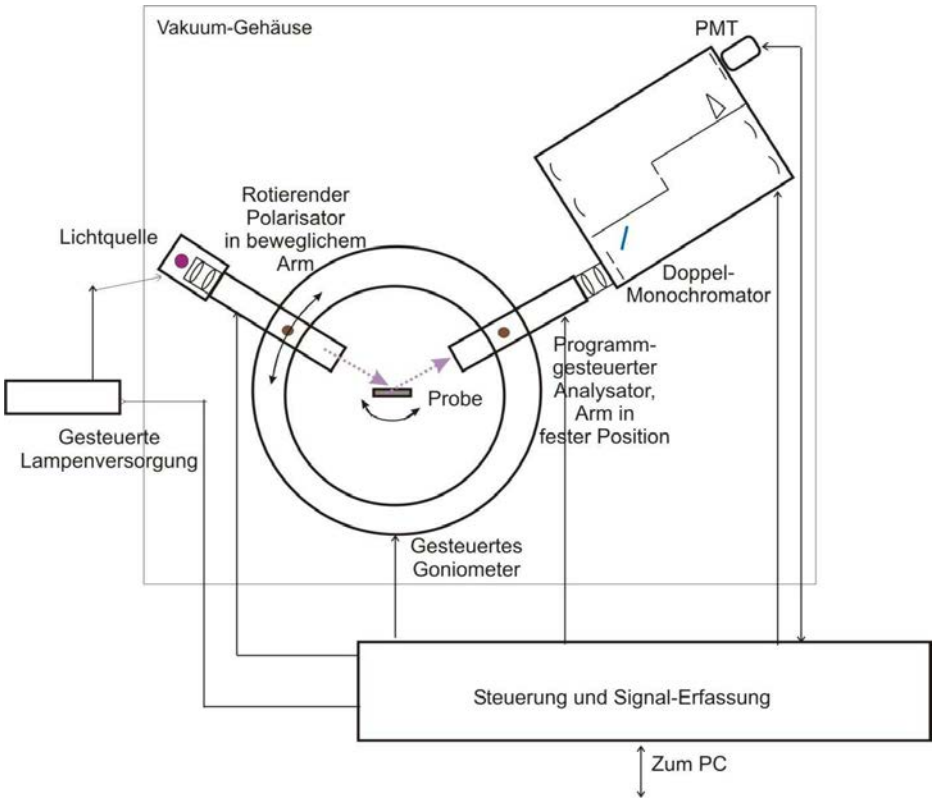
Ende der Anwendungsschrift 02 "Spektroskopische Ellipsometrie; Grundlagen, Stand der Technik und Anwendungen (D)".

E1.12 Erweiterungen der spektroskopischen Ellipsometrie (SE)

Die SE-Methode kann nur bei Wellenlängen angewendet werden, bei denen alle Schichten soweit transparent sind, dass Signal vom Substrat reflektiert wird und messbar ist. Ob das Substrat selbst transparent ist, spielt keine Rolle, die n/k-Daten sind nötig. Wenn es transparent ist, muss es so dick sein, dass es nicht mitgemessen wird - oder es ist Datenkorrektur nach der Messung erforderlich. Folglich muss die SE Messung immer in Wellenlängenbereichen vorgenommen werden, bei denen zumindest intervallweise Transmission herrscht. Oft sind Werkstoffe und Schichtsysteme, die im UV oder visuellen Bereich opak sind, im NIR oder IR transparent, ein Grund für die Existenz dieser Optionen.

Ein zweiter Grund ist die messbare Schichtdicke. Wie in den Beispielen gezeigt, steigt die Frequenz der Interferenzen mit der Energie, also mit abnehmenden Wellenlängen. Das macht man sich zunutze, indem man sehr dünne Schichten bei kurzen Wellenlängen (hohe Photonenenergien) und relativ dicke schichten bei niedrigen Photonenenergien misst.
Der dritte Grund ist, dass optische Proben wie Spiegel, Linsen etc oft bei bestimmten Wellenlängen präzise definiert werden müssen, also muss das SE-System diese Wellenlängen beherrschen.
Ein typisches Standardgerät mit Lichtleitern arbeitet zwischen etwa 230 und 900 nm (5,4...1,37 eV). Es ist relativ leicht, bis etwa 190 nm (6,53 eV) bzw. 1650 nm (0,75 eV), 2100 nm (0,59 eV) oder neuerdings sogar bis etwa 3300 nm (0,375 eV) zu erweitern. Dann ist das Ende von Lichtleitern mit weitem Transmissionsbereich erreicht und das Konzept muss verändert werden.

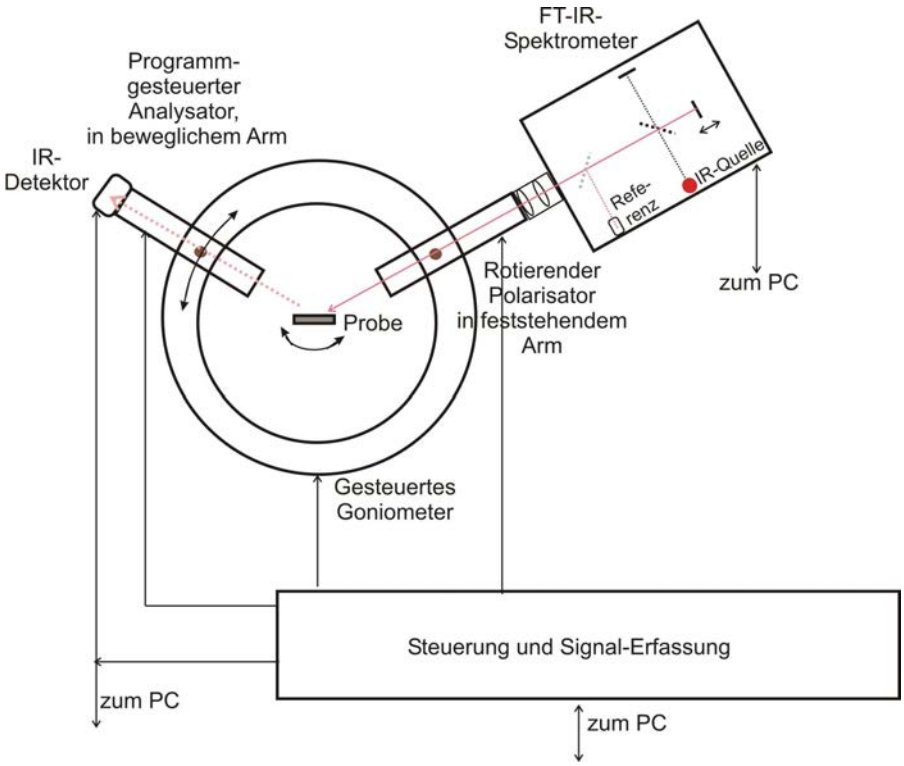
E1.13 Erweiterung ins tiefe UV



Grafik E1.13: UV-SE-System. Um sehr dünne Schichten zu messen und um Materialen im tiefen UV zu vermessen, muss ebendort SE gemessen werden. Der prinzipielle Aufbau bleibt bestehen. Lichtleiter können nicht mehr eingesetzt werden und < 185 nm (> 6,7 eV) muss die Luft aus dem Strahlengang beseitigt werden (Stickstoffspülung) und unterhalb von etwa 155 nm (> 8 eV) ist Vakuum erforderlich. Alle optischen Komponenten werden in der Spül- bzw. Vakuumkammer platziert. Der Einbau der Lichtquelle in den Polarisatorarm ist kein Problem. Der kollimierte Strahl kann mit Hilfe von mehreren (evtl. verfahrbaren) Linsen und Strahlblenden erzeugt werden, der Polarisator kann z.B. ein MgF_2-Rochon sein. Als Quelle dienen Xenonlampen (> 155 nm) mit sehr kleinem Brennfleck und D_2-Lampen (130 - 600 nm oder 9,54...2,07 eV). Die von der Lampe erzeugte Wärme muss abgeführt werden, was bei Stickstoffspülung gegeben ist. Für das VUV gibt es spezielle Lampen, integriert in einen Wasser-Kühlmantel samt Umlaufsystem. Das Spektrometer mitsamt Analysatorarm und Detektor beweglich zu gestalten, ist illusorisch. Also stellt die Kombination den fixierten Teil des Goniometers dar, das technisch am besten horizontal angeordnet wird. Damit muss die Probe drehbar gehalten werden und Vakuumansaugung funktioniert nur im Stickstoffbereich.

Intelligente Klammersysteme für die Probe und Probenwechsel ohne Kammerbelüftung sind beim Betrieb UV-SE-Systemen hilfreich.

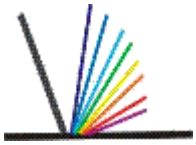
E1.14 Erweiterung ins IR



Grafik E1.14: IR-SE-System. Um relativ dicke Schichten zu messen und um Materialen im Infrarot-Bereich zu vermessen, muss ebendort SE gemessen werden. Der prinzipielle Aufbau ist dem eines UV-Systems sehr ähnlich, denn Lichtleiter können nicht eingesetzt werden. Die entscheidende Einheit ist ein industrielles FT-IR-Gerät, das nun als Lichtquelle mit Interferenz-Modulation dient. Die Lichtzerlegung per Interferenz erfolgt somit nicht nach der Probe sondern an der Quelle. Der kollimierte Strahl kann mit Hilfe von mehreren (evtl. verfahrbaren) Linsen und Strahlblenden erzeugt werden, Polarisator und Analysator werden meist durch gekreuzte Drahtgitter-Konstruktionen realisiert. Während der Referenz-Detektor des FT-IR-Geräts an seinem Platz bleibt, wird Mess-IR-Detektor aus dem FT-IR-Teil entfernt und am Ausgang des Analysatorarms montiert. Der typische Arbeitsbereich ist 500 - 7000 cm^{-1} (1,6 - 20 µm oder 0,775...0,062 eV). Das Spektrometer mitsamt Polarisatorarm ist zu schwer, um bewegt zu werden. Hier stellt die Kombination den fixierten Teil des Goniometers dar, das technisch am besten horizontal angeordnet wird. Damit muss die Probe drehbar gehalten werden. Meist wird die Probe per Vakuumansaugung fixiert. Während die obere auswertbare Schichtdickengrenzen bei UV-Vis-SE bei etwa 3 µm liegt, kann mit einem IR-SE bis etwa 30 µm Schichtdicke gemessen werden. Weiterhin sind viele Materialen, die im UV und/oder Visuellen opak oder stark absorbierend sind, im IR transparent.

Ende der Anwendung-6E1, Spektroskopische Ellipsometrie.

Dateiname: GL6-E1-Ellipsometrie-D_V1203, 17 Seiten.



Wilfried Neumann, Freiberuflich beratender Ingenieur für optische
Spektroskopie und Radiometrie
Alte Salzstrasse 106,
D-88171 Weiler-Simmerberg
Tel 08387-390780, Fax 08387-390465
mail: h.w.neumann@t-online.de
Internetseite: http://www.spectra-magic.de/
Alle Texte, Grafiken, Fotos und Gestaltung der Homepage/PDF von Wilfried Neumann.
(c) 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 Wilfried Neumann, Weiler-Simmerberg.
Sämtliche Inhalte, Grafiken, Bilder etc dieser Veröffentlichung sind urheberrechtlich geschützt. Nutzer, die sich Kopien der Homepage oder PDF-Kopien aus dem Internet laden bzw. diese zugesandt bekommen, erklären automatisch, diese Kopien nur für sich selbst zu nutzen, nicht weiter zu geben und nicht in eigenen Arbeiten zu verwenden (Zitate mit Quellenangabe sind jedoch ausdrücklich erlaubt).

Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern
Grundlagen - Bausteine - Systeme - Anwendungen

GRUNDLAGEN-Kapitel 6-Anwendungen:
Anwendung-E2, Emissions-Spektroskopie

E2.0 Einleitung

Natürlich ist jede Messung an einem Objekt, das Licht emittiert, eine Emissionsmessung. Mit dem Anwendungsnamen "Emissions-Spektroskopie" wird jedoch speziell auf Applikationen gezielt, die das Messen angeregter Molekül-, Plasma- oder Atomspektren betrifft. Oft ändert sich dabei das Emissionsspektrum über die Zeit oder folgt einer gepulsten Anregung und erfordert Synchronisation und/oder Zeitauflösung. Besonderes Augenmerk richten wir hier auf folgende Emissions-Methoden:

AES - Atom-Emissions-Spektroskopie - E2.1
CL - Cathodo-Lumineszenz - E2.2
ICP - Spektroskopie an induktiv gekoppelten Plasmen - E2.3
F-OES - Funken-Emissions-Spektroskopie - E2.4
LA - Laser-Ablation - E2.5
LIBS - Laser-induzierte Breakdown-Spektroskopie - E2.5
LIP - Spektroskopie an Laser induzierten Plasmen - E2.5
LD - Laser induzierten Plasma-Deposition - E2.5
PE - Plasma-Ätz-Spektroskopie E2.6

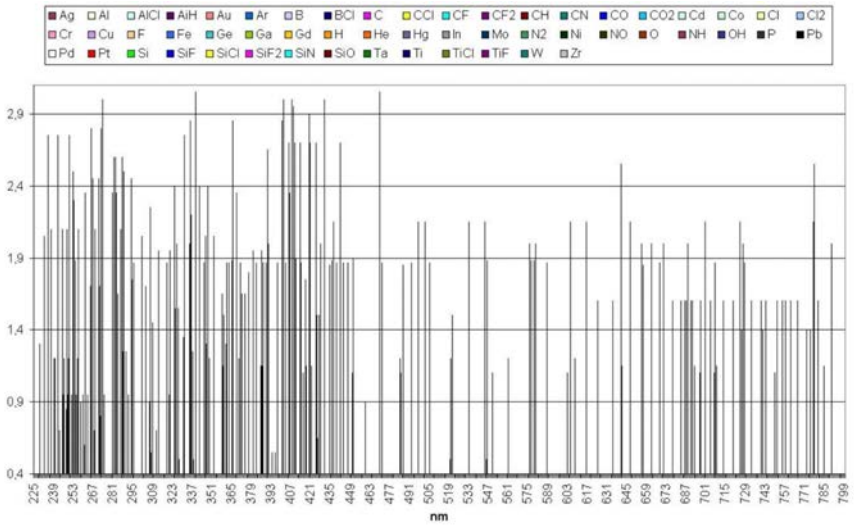
Das Messen von Laser-, Verbrennungs- und Explosionsspektren sowie der solaren und stellaren Emissionen gehört zwar anwendungstechnisch nicht zur "Emissions"-Gruppe. Weil die Messaufgabe aber ähnlich ist, nehmen wir noch hinzu:

LS - Laser-Spektroskopie E2.7
SolEm und **StelEm** - solare und stellare Emission E2.8
CombEm - die Emissionsspektroskopie von Verbrennungen und Explosionen E2.9.

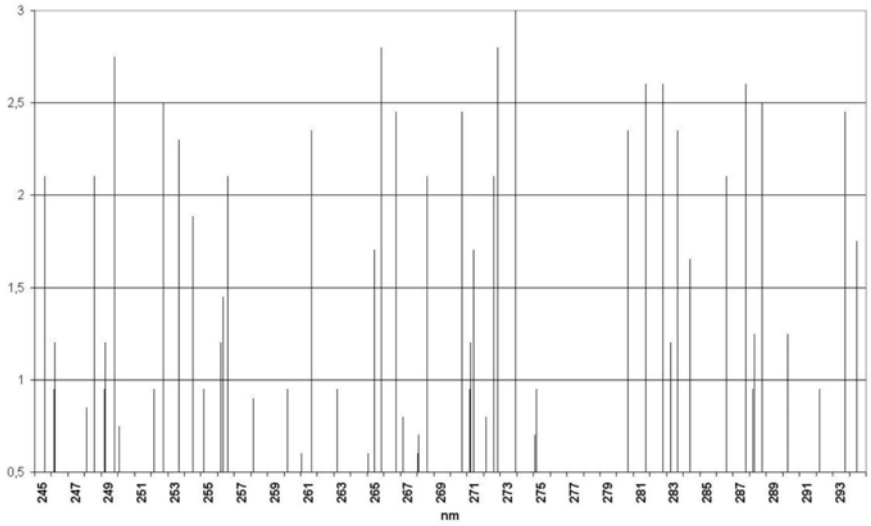
E2.0.1 Gerätetechnik zur Messung von Emissionsspektren.

Obwohl die obigen Methoden technisch sehr unterschiedliche Anwendungen mit diversen Anregungsquellen darstellen, ist die Erfassung der Emissionsspektren für alle sehr ähnlich. In allen Fällen ist mit einer Vielzahl von spektralen Linien zu rechnen, die z.T. sehr nahe bei einander liegen und zugleich oft weite spektrale Intervalle beanspruchen. Dazu kommt, dass man es oftmals mit kurzzeitigen Signalen oder solchen mit Zeitverlauf zu tun hat.
Das bestgeeignete System für alle Anwendungen ist das 2D-Echelle-Spektrometer, ausgerüstet mit einem CCD mit großer Pixelzahl, optional mit gatebarem MCP-Bildverstärker. Die Erfassung der Lichtsignale der "echten Emissionsapplikationen" geschieht fast immer nahe der Entstehung über Sammel-Linsen, der Transfer zum Spektrometer via Lichtleiter.

E2.0.2 Typische Emissionsspektren.
Sowohl Plasmen als auch Atome im angeregten Zustand geben örtlich genau definierte Spektrallinien ab, deren Bandbreite immer deutlich unterhalb 1 nm liegt. Je mehr unterschiedliche Moleküle in der Probe vorhanden sind und zum Signal beitragen, desto mehr Linien sind zu verarbeiten.



Grafik E2-1 zeigt die Plasma-Emissionsspektren von 55 Molekülen, die in der Halbleitertechnik vorkommen.
Der gezeigte Spektralbereich ist 225 - 800 nm. Die Höhe der Linien hat nichts mit der Signalamplitude zu tun. Sie ist ein arbiträrer Wert zwischen 0,5 und 3,0; um eine visuelle Diskriminierung der spektralen Positionen der beteiligten Elemente zu erlauben. Linien gleicher Höhe gehören zum gleichen Molekül. Wenn man, zum besseren Überblick, den Wellenlängenbereich auf 225 - 295 nm reduziert, sind noch 25 der 55 Strahlungsquellen beteiligt.



Grafik E2-2 zeigt die gleichen Plasma-Emissionslinien auf einem begrenzten Wellenlängen-Intervall von 50 nm.
Es wird deutlich, dass die Linien zum Teil sehr nahe beieinander liegen und zur Trennung teilweise Spektrometer-Bandbreiten im pm-Bereich erfordern. Hilfreich ist, dass die meisten Elemente eine Vielzahl von Emissionslinien haben. Mit Hilfe von Linienkorrelation lässt so die Definition der Elementen absichern. Die Vielzahl der Linien erlaubt es auch, nicht immer

die stärkste Linie nehmen zu müssen, falls diese sehr nahe bei der eines anderen Materials liegt oder sogar am Detektor überlappt.

E2.0.3 Die Lösung mit 2-D-Echelle-Spektrometer

E2.0.3.1 Stationäre 2-D-Echelle-Spektrometer

In Kapitel 3-"Konfiguration" ist unter 3.5.3 die Funktion des 2-D-Echelle ausführlich beschrieben. Die Detektionsmethoden dazu finden sich im Kapitel 4-"Detektoren". Das in der Tabelle "2-D-Echelle-Kenndaten" berechnete System ist für die schnelle, parallele Detektion im Bereich 195 .... 950 nm prädestiniert. Hier die Tabelle nochmals:

Wellen-länge	Gitter-ordnung	Intervall pro Ordnung	Vertikale Position am CCD	Pixel-Reserve/ Ordnung	Abweichung von der Ebene	Bandbreite pro Pixel
nm		nm	mm		Grad	pm
1000	52	18,4	-12,4			
950	55	17,7	-12,15	6	-0,5	8,6426
900	58	16,5	-11,93	6	-0,6	8,0566
850	61	15,7	-11,7	5	-0,6	7,6660
800	65	14,7	-11,5	3	-0,6	7,1777
750	70	13,8	-11,33	3	-0,7	6,7383
700	74	12,9	-11,13	3	-0,7	6,2988
650	80	12,0	-10,9	4	-0,8	5,8594
600	87	11,0	-10,52	4	-0,9	5,3711
550	95	10,1	-10,17	4	-0,9	4,9316
500	104	9,2	-9,6	5	-1,0	4,4922
460	113	8,5	-9,1	4	-1,2	4,1504
420	124	7,7	-8,52	6	-1,3	3,7598
380	137	7,0	-7,3	7	-1,5	3,4180
340	153	6,3	-5,85	7	-1,8	3,0762
315	166	5,8	-4,5	7	-2,0	2,8320
290	180	5,3	-3,25	8	-2,3	2,5879
265	197	4,9	-1,18	10	-2,9	2,3926
240	217	4,4	1,7	13	-3,4	2,1484
215	243	4,0	6,7	17	-4,4	1,9531
195	267	3,6	12,81	21	-5,9	1,7578

Das in der Systemrechnung implizierte CCD hat eine aktive Fläche von 26,6 mm * 26,6 mm bei 2048 *2048 Pixeln. Die Pixelgröße ist 13 µm * 13 µm und liegt damit bei allen Wellenlängen oberhalb des Rayleigh-Kriteriums (F22). In der vertikalen Ebene nutzt das Spektrometer 214 spektrale Ordnungen (die 51. bis 267.), die in horizontalen Streifen variierender Höhe übereinander liegen. Es erreicht Bandbreiten / Auflösungen zwischen 1,76 pm / 5 pm nahe 200 nm bis 8,7 pm / 26 pm bei 950 nm. Das Auslesen der 214 Streifen mit voller spektraler (horizontaler) Auflösung dauert bei einer Wandelrate von 1 µs (1 MHz) theoretisch 438 ms, durch die vertikalen Shiftzeiten aber realistisch 500 ms, siehe 4.8.2 im Kapitel 4-"Detektoren". Bei 2-D-Auslesemustern darf bekanntlich während des Auslesens kein Licht auf das CCD kommen, wodurch sich eine reale Repetitionsrate von etwa 1 s einstellt, falls die Belichtungszeit von ca. 500 ms ausreicht. Das ergäbe dann eine zeitliche Effizienz (duty cycle) von 0,5. Diese Zeiten leistet ein elektromechanischer Shutter im Dauerbetrieb. Falls keine quasi-statischen Messungen vorgenommen werden sollen, somit kürzere Belichtungszeiten nötig sind, ist die Verwendung eines MCP-Bildverstärkers sinnvoll. Ein 2-D-Echelle benötigt für ein ordentliches SNR ohnehin relativ viel Licht. Die Gründe liegen in der Methodik. Der Eingangsspalt ist meist als kleine Lochblende (pinhole, in unserem Beispiel hätte das 26 µm Durchmesser) ausgeführt, weil neben der horizontalen (Wellenlängen)-Auflösung auch die vertikale (Ordnungs)-Auflösung im Bereich weniger Pixel liegt. Neben der durch die Eingangsblende begrenzten Lumineszenz, steht pro Wellenlänge

nur eine sehr kleine Detektorfläche von rund 20 Pixeln oder 0,0034 mm^2 zur Verfügung. Es ist leicht, mit F16 und F17 die Luminostät auszurechnen und mit klassischen Aufbauten zu vergleichen. Daraus resultieren bei vielen der passenden Anwendungen relativ lange Belichtungszeiten oder, bei gepulsten Experimenten, etliche Repetitionen bevor das CCD ausgelesen wird. Ein weiterer Aspekt ist die mechanische und thermische Stabilität. Auch wenn 2-D-Echelle-Geräte stationär im Labor betrieben werden, müssen sie mechanisch robust gebaut sein, denn selbst kleine Veränderungen haben stärkere Auswirkungen auf Funktion und Kalibrierung als bei "normalen" CCD-Spektrometern. Bei vielen der hier beschriebenen Anwendungen ist mit externen Temperaturvariationen von mehr als 2° C zu rechnen. In allen diesen Fällen sollten die Geräte thermisch geschützt und stabilisiert sein, um Funktion und Kalibrierung zu gewährleisten.
Die 2-D-Daten von Echellesystemen nennt man **Echellogramme**. Messbeispiele sind auf dieser Seite im Teil E2.3-ICP zu finden.

E2.0.3.2: 2-D-Echelle-Spektrometer mit kleiner Detektorfläche
Bei geringeren Anforderungen an Dispersion/Auflösung und Streulicht stehen Geräte mit kleineren nutzbaren x-y-Ausgangsflächen zur Verfügung. Diese haben dann typische Fokuslängen von 0,25 bis 0,33 m und beleuchten Detektoren mit 12,5 - 13 mm Kantenlänge, auf denen sich jeweils 1024 Pixel verteilen. Die Verluste in Auflösung und Kontrast werden teilweise durch höhere Lumineszenz wettgemacht. Diese Konzepte werden besonders gerne genommen, wenn mit MCP-Bildverstärkern gearbeitet wird, weil dann MCP von 18 mm Durchmesser ausreichen.

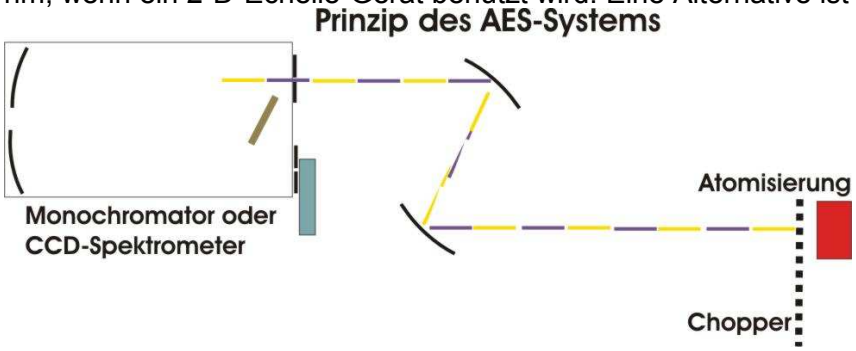
E2.0.3.3 MCP-2-D-Echelle-Spektrometer
Für Experimente, bei denen einer der folgenden Parameter zutrifft, sollte eine gatebare Mikro-Kanalplatte (MCP, siehe 4.4.ff) vor das CCD geschaltet werden:
- Photonenfluss zu gering, um in der gewünschten Belichtungszeit vernünftige SNR zu erreichen - die Verstärkerfunktion der MCP wird genutzt;
- es sollen Zeitauflösungen erzeugt werden, die ein Shutter nicht leistet - eine MCP reicht in den ns-Bereich und kann auf Dauer
  kHz-Repetionsraten verkraften;
- gepulste Anregungen sollen von relativ hoher stationärer Hintergrundstrahlung getrennt werden - das gating des MCP wird genutzt;
- Synchronisation von Anregungspulsen mit Repetitionsraten > 1 Hz mit dem Auslesen - das gating der MCP wird genutzt;
- Summatation einer vorgegebenen Zahl von Anregungspulsen, bevor ein CCD-Auslesen erfolgt - das gating der MCP wird genutzt.
Die Funktion und Anwendung von gatebaren Bildverstärkern ist im Detektor-Kapitel 4.4 dargestellt.
Für die CCD-Fläche von 26^2 mm^2 ist ein MCP mit 40 mm Durchmesser erforderlich. Diese werden nur von wenigen Herstellern angeboten, sind manchmal dem Militär vorbehalten, haben weniger Kathoden zur Auswahl und können nur bis 10 ns schnell gegated werden.
Für CCD-Flächen bis zu 13^2 mm^2 ist ein MCP mit 18 mm Durchmesser erforderlich. Diese werden von etlichen Herstellern angeboten, sind bis auf wenige spezielle Kathoden frei verfügbar, bieten eine große Auswahl an spektralen Verläufen und Gatezeiten, sie können weiterhin bis < 2 ns (teils bis 0,3 ns) schnell gegated werden.

E2.0.4 Registrierende (Echelle-)Spektrometer
Für Experimente, bei denen einer der folgenden Parameter zutrifft, ist ein Monochromator-System besser geeignet als ein 2-D-Spektrometer:
- es ist nur eine spektrale Linie von Interesse
- es soll eine spektrale Linie mit hoher Zeitauflösung verfolgt werden
- für Forschungsaufgaben soll mit besonders hoher spektraler Auflösung und mit geringstmöglichem Streulichteinfluß gearbeitet werden.
Als Funktion der Anforderungen kann mit einstufigen Monochromatoren von 1 m oder mehr Fokuslänge die Dispersion/Auflösung von 2-D-Echelle-Geräten deutlich geschlagen werden.

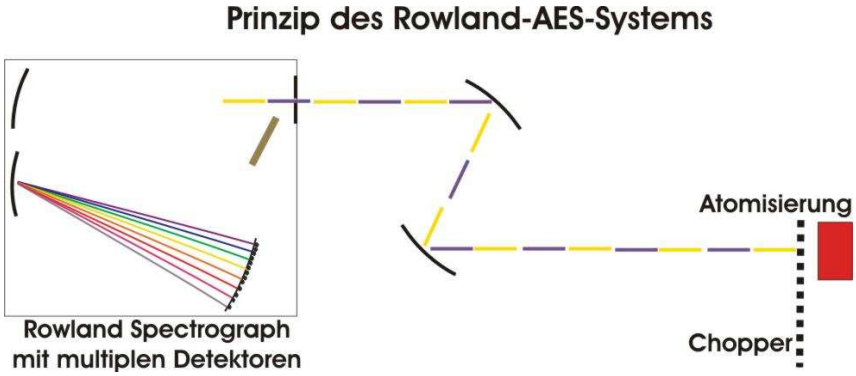
Überboten werden einstufige Geräte in jedem Fall von Doppel-Monochromatoren und registrierenden Echelle-Spektrometern. Das Kapitel 3-Konfiguration beinhaltet alle Informationen dazu. Die Lumineszenz registrierender Systeme mit großem Detektor ist mehrere Größenordnungen höher als die von 2-D-Echellesystemen. Wenn nur bis zu ca. 50 wiederkehrende Linien zu verfolgen sind und diese auf dem Rowlandkreis (Grafik E2-4) liegen, ist ein Multilinien-Spektrograph dem 2-D-Echelle in allen Parametern (außer der Flexibilität) überlegen.

E2.1 AES - Atom-Emissions-Spektroskopie

Die AES ist die Inversion der AAS (Teil von Applikation A3 - spezielle Absorptionstechniken). Die Probenzuführung und Atomisierung ist ähnlich. Nur dass die Option besteht, nicht nur ein vorher ausgewähltes Element zu messen sondern das ganze Spektrum von ca. 190 - 900 nm, wenn ein 2-D-Echelle-Gerät benutzt wird. Eine Alternative ist die ICP-Technik.



Grafik E2-3 zeigt das Prinzip des Atom-Emissions-Spektrometers. Bei Einwellenlängengeräten moduliert ein Chopper das Signal zur Stabilisierung. Ein einstufiger Monochromator mit der nötigen Dispersion/Auflösung reicht aus, denn Streulichtprobleme treten selten auf, Ordnungsüberlagerung muss durch geeignete Filterung verhindert werden. Detektor ist fast immer ein PMT. Die Messung ist dann sehr schnell, typisch sind ms. Damit können auch die bei dynamischen Atomisierungmethoden entstehenden Signalverläufe zuverlässig erfasst werden. Bei Vielwellenlängen-Messungen wurden früher Rowland-Spektrographen eingesetzt.

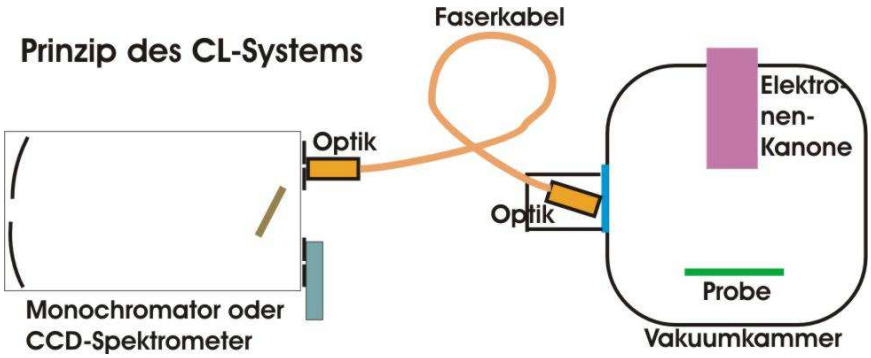


Grafik E2-4: Emissions-Spektrograph mit Rowland-Aufbau. Die dispergierten Wellenlängen erzeugen bei einem klassischen Spektrometer mit sphärischen Spiegeln und Plangitter einen Fächer mit optimaler Auflösung auf dem Radius der Fokuslänge. Das macht man sich zunutze und montiert eine Vielzahl separater Detektoren für vorher definierte Wellenlängen. Die Anzahl entspricht der Zahl der zu detektierenden Elemente. Ordnungsüberlagerungen sind kein Problem, da jede Position individuell gefiltert wird. Besonders kleine End-On-PMT ermöglichen hohe Dichten in der Anordnung. Die Lumineszenz ist um Größenordnungen besser als die von 2-D-Echelles, denn besonders die Strahlhöhe wird im mm-Bereich liegen. Der Aufbau erfordert diskrete Elektroniken für jeden Kanal (HV, Pre-Amp etc) und ist deshalb relativ Serviceanfällig und teuer.
Deshalb werden heute fast nur noch 2-D-Echelle-Systeme verwendet.

Thermischer Hintergrund: Die Flamme erzeugt ein gleichförmig verlaufendes und zeitlich, von Turbulenzen abgesehen, quasi-konstantes Hintergrundsignal, die Planck´sche Strahlung. Die Elementlinien "reiten" auf dem Hintergrund. Da die Linien sehr scharf und der Hintergrund sehr homogen ist, macht eine datentechnische Entfaltung keine Probleme. Die Hintergrundstrahlung kann sogar zur Kontrolle der Flammtemperatur genutzt werden. Weiteres zur thermischen Strahlung steht im Kapitel 4-Detektoren unter 4.6.1 und hier auf der Seite unter Grafik E2-12.

E2.2 CL - Kathodolumineszenz-Spektroskopie

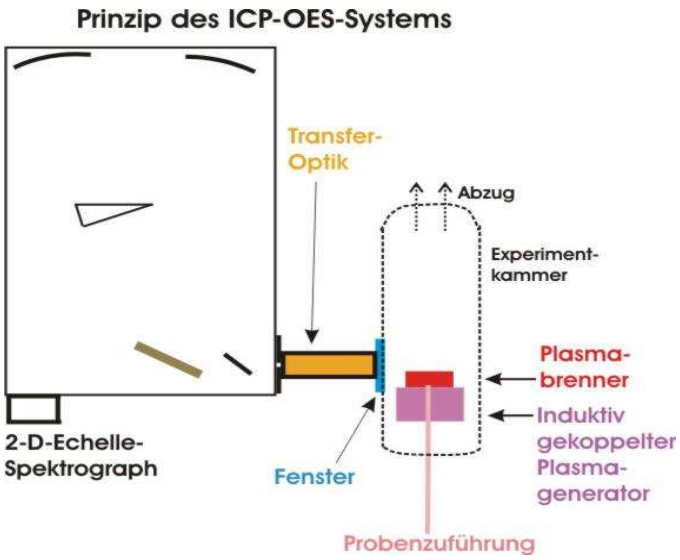
Wenn ein Elektronenstrahl auf feste Materie trifft, pumpt er excessive Energie in die molekularen/atomaren Strukturen. Diese werden dadurch in angeregte Zustände gebracht und strahlen beim Relaxieren ihre spezifischen Linienspektren aus. Diesen Vorgang nennt man Kathodo-Lumineszenz - CL. Das ganze muss im Vakuum geschehen, um den Strahl frei auf die Probe zu leiten. Eine typische Alltagsanwendung ist die Kathodenstrahlröhre, auch Bildröhre genannt.



Grafik E2-5 ist das Prinzip des Kathodo-Lumineszenz-Spektrometers. In einer Vakuumkammer regt ein Elektronenstrahl die Festkörperprobe zur Linienemission an. Das Licht breitet sich vom Ursprung in Form einer (Halb-)Kugel aus. Ein Objektiv ist durch ein Fenster auf die Probe gerichtet und sammelt das Licht. Via Lichtleiter wird es zum Spektrometer geleitet. Dieses kann, je nach Ziel der Messung wieder ein Monochromator, ein Rowland-Spektrograph oder ein CCD-Spektrometer sein. Auch hier wird gerne ein 2-D-Echelle-Gerät eingesetzt. Es gibt Systeme, bei denen die Strahlkanone eine relativ großen Strahlquerschnitt erzeugt, der die Probe recht homogen anregt. Es gibt aber auch Systeme, bei denen man die Probenoberfläche abrastern kann, dann hat man ein Raster-Elektronen-Mikroskop (REM). Für die Emissionsmessung spielt das keine generelle Rolle, nur die Emissionsintensität ist beim rastern deutlich geringer. Ein System wie das gezeigte arbeitet von etwa 200 bis 1000 nm.

E2.3 ICP - Spektroskopie an induktiv gekoppelten Plasmen

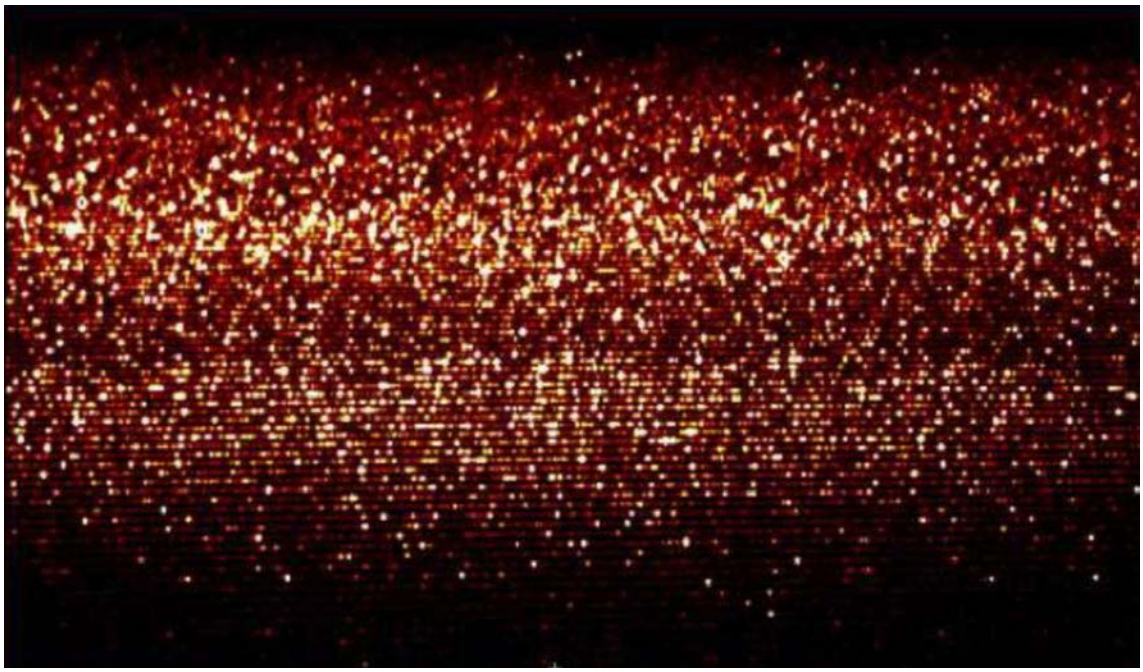
Während die Atom-Emissions-Spektroskopie mit Flammen oder elektrisch geheizten Öfen immer in atmosphärischer Umgebung stattfindet, wird für die ICP- und LICP-Methode auch gerne eine Probenkammer eingesetzt. Diese kann mit Schutzgas gefüllt oder auch evakuiert sein, um Messungen unterhalb 190 nm zu erlauben und um die Plasmaprodukte abzusaugen. Die flüssig vorliegende Probe wird durch einen Inertgasstrom (meist Argon) angesaugt und durch einen Hochfrequenzgenerator (> 10 MHz) in die Plasmaphase (> 10.000 K) gebracht, bevor das Plasma am Brenner austritt und gemessen wird. Es bietet sich an, das Spektrometer optisch direkt oder durch ein Fenster an die optionale Kammer zu koppeln. Wenn Kammer und Spektrometer mit den passenden Gasen gefüllt oder evakuiert werden, können auch die Linien unterhalb 190 nm vermessen werden. Für feste Proben wird das Plasma durch einen Funken, siehe E2.4, oder Laserpuls,.siehe E2.5, erzeugt. Eine ergänzende Methode ist ICP-MS. Hier werden die Plasmaprodukte oberhalb des Brenners abgesaugt in in die Vakuumkammer eines Massenspektrometers (MS) zur Analyse geleitet.



Grafik E2-6: das ICP-Spektrometer. Unterhalb der Plasmafackel befindet sich der Plasmagenerator, der die Energiezufuhr zum Probenmaterial per Hochfrequenz realisiert. Das atomisierte Material tritt am Plasmabrenner aus und emittiert die Atomlinien kugelförmig. Das ganze kann in einer Kammer montiert sein. Ein hochauflösender, Stickstoff-spülbarer, 2-D-Echellespektrograph ist fest mit dem experimentellen Bereich verbunden. Im Tubus "Transferoptik" sitzt eine Sammeloptik, die möglichst viel Emissionslicht direkt über dem Brenneraustritt sammelt und auf die Eingangsapertur des Spektrographen fokussiert. Bei der Nutzung einer Kammer ist die gesamte Optik für den VUV-Bereich ausgelegt (z.b. mit Komponenten aus CaF_2). So können Spektrograph und Kammer mit getrennten Gasen gefüllt oder evakuiert werden. Der Arbeitsbereich reicht dann von < 170.....1000 nm. Bei Detektion mit CCD wird dieses mit VUV-Beschichtung versehen und detektiert (praktisch ohne Nachteile) bis zur Grenze des Fensters, siehe auch 4.8.11. Analog dazu können bildverstärkte Systeme mit Scintillatoren versehen werden, siehe 4.2.5. Im ICP-Spektrum findet man neben den Atomlinien des Probenmaterials auch die vom Lösungsmittel und Trägergas erzeugten Linien. Diese können jedoch, wie auch in der AAS, als Leermessung gespeichert und reduziert werden. ICP ist eine quantitive Methode.
Thermischer Hintergrund: Chemische Plasmen erzeugen ein gleichförmig verlaufendes und zeitlich, von Turbulenzen abgesehen, quasi-konstantes Hintergrundsignal, die Planck´sche Strahlung. Die Elementlinien "reiten" auf dem Hintergrund. Da die Linien sehr scharf und der Hintergrund sehr homogen ist, macht eine datentechnische Entfaltung keine Probleme. Die Hintergrundstrahlung kann sogar zur Kontrolle der Plasmatemperatur genutzt werden. Weiteres zur thermischen Strahlung steht im Kapitel 4-Detektoren unter 4.6.1 und hier auf dieser Seite unter Grafik E2-12.

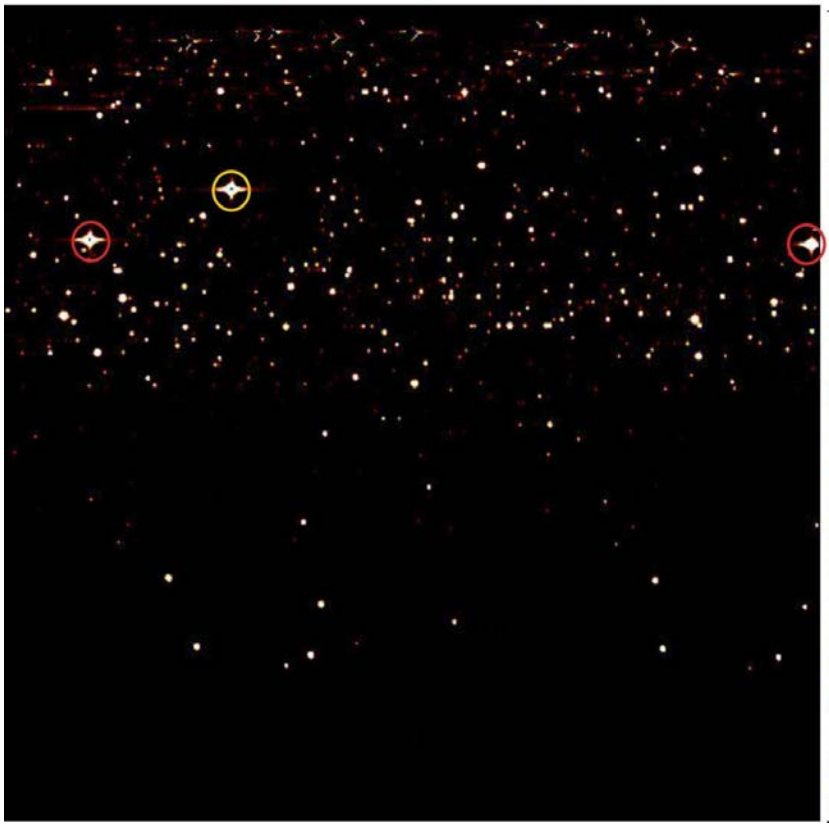
2.3.1 ICP-Beispiele:

Uran ist ein Element mit mehreren hundert Spektral-Linien. Das Echellogramm dazu:



Grafik E2-6.1: 2-D-Echellogramm des Uran. Die vielen hundert Emissionslinien verteilen sich über 166 bis 800 nm. Die kurzwelligen Linien sind im Echellogramm unten, die langwelligen oben. Innerhalb einer Ordnung sind die kürzeren Wellenlängen links. Neben den spektralen Punkten kann man gut die leicht schräg verlaufende Linienstruktur der Ordnungen erkennen. Etwas einfacher ist die Seltene Erde Ytterbium (Yb)

Ytterbium-Echellogramm

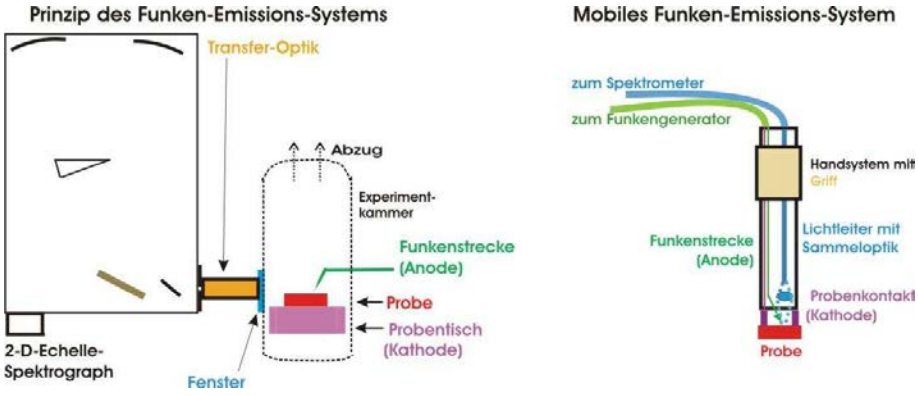


λ in Å	Intensität in cts	und Relation
Yb3289	312700	100
Yb3694	241500	77
Yb2970	14090	4,5
Yb2653	10460	3,3
Yb2750	8811	2,8
Yb3031	7164	2,3
Yb2116	6743	2,2
Yb2224	6215	2,0
Yb3478	5802	1,9
Yb5352	5225	1,7
Yb2185	4894	1,6
Yb3005	4892	1,6
Yb2126	4389	1,4
Yb2851	4078	1,3
Yb3464	3719	1,2
Yb3585	3305	1,1
Yb3476	3238	1,0
Yb3192	3149	1,0
Yb3454	3082	1,0
Yb4726	2986	1,0
Yb2672	2666	0,85
Yb2983	1886	0,60
Yb3619	1876	0,60
Yb3520	1824	0,58

Grafik E2-6.2: 2-D-Echellogramm des Ytterbium. Die immer noch rund 100 Emissionslinien verteilen sich über 211,67 bis 555,65 nm. Das sind rund 245 spektrale Ordnungen. Das Echellogramm zeigt den genannten Bereich Im Beispiel ist jede spektrale Information gut zu erkennen und aufgelöst. Die Haupt-Linien sind in der Tabelle rechts nach Intensität gelistet. Die stärkste, bei 328,95 nm ist rot markiert. Sie erscheint in zwei

Ordnungen, während die nächststarke Linie, 369,42 nm gelb markiert ist. Auch hier sind die kurzen Wellenlängen unten und die langen oben.

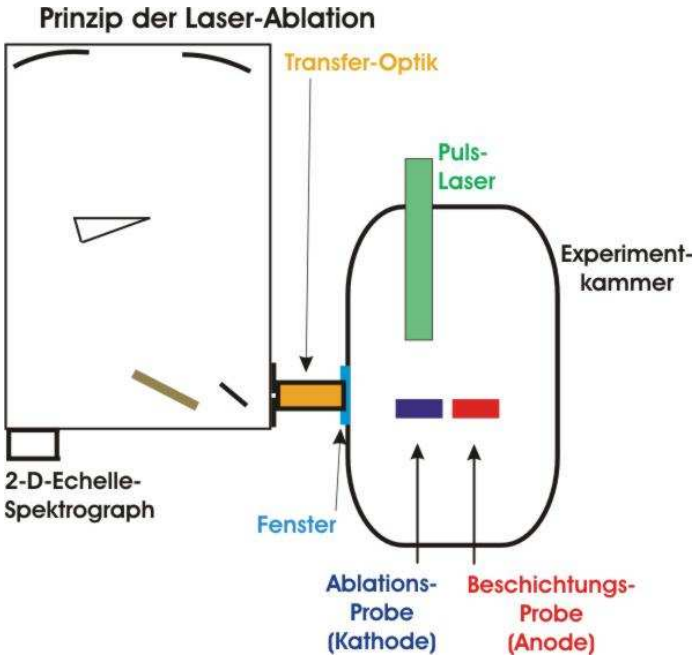
E2.4 F-OES - Funken-Emissions-Spektroskopie
Das Funken-Emissions-Spektrometer ist eine eingeführte Methode in der Metallurgie, um die Zusammensetzung von metallischen Proben, wie Legierungen, zu messen. Die Probe ist immer ein elektrisch leitfähiger Festkörper. Sie wird wie bei ICP entweder in der Atmosphäre oder in einer Schutzgaskammer auf dem Probentisch, der zugleich die Kathode ist, befestigt. Dann wird die Spitze der Funkenstrecke, die Anode, nahe darüber justiert. Ein Hochspannungsgenerator erzeugt einen kurzen Funken, der Probenmaterial aus der Oberfläche atomisiert. Die Messung erfolgt wieder durch das bereits bekannte Instrumentarium Monochromator oder Rowland-Spektrograph oder 2-D-Echelle-Spektrograph.



Grafik E2-7: das Funken-Emissions-Spektrometer. Es ist dem ICP-System sehr ähnlich, die optische Spektroskopie kann sogar identisch sein. In der Experimentkammer ist ein metallischer Probentisch und die justierbare Funkenstrecke. Auch hier ist der interessierende Wellenlängenbereich etwa 170 - 1000 nm und die Messung erfolgt synchronisiert mit der Hochspannungseinheit. Das heißt nicht, dass ein gatebarer Detektor verwendet werden muss, sondern nur, dass das Auslesen nach einem Funken oder einer vorher definierten Anzahl erfolgt. Nachdem der oder die definierte Zahl von Funken stattfanden, wird der Funkengenerator gesperrt und das CCD ausgelesen. Hier tritt neben den Atomlinien auch ein relativ starkes "weißes" Hintergrundsignal auf, das von der Helligkeit des Funkens herrührt. Per Kurvenfit lässt sich dieses nach der Messung berechnen und von den Linien abziehen. Somit ist F-OES auch eine quantitative Methode.
Auf der rechten Bildseite ist das Prinzip eines mobilen F-OES gezeigt. Der Probenkontakt und der Abstand der Funkenstrecke werden durch eine (eventuell ringförmige) Kathode hergestellt. Die Versorgung erfolgt über Kabel von der Zentraleinheit. Das Emissionslicht wird per Sammeloptik auf ein Lichtleitkabel fokussiert und dann zum Spektrometer geleitet.

E2.5 Laser-Ablation (LA), auch Laser-induced-Breakdown-Spektroskopie (LIBS) oder Laser-induzierte Plasma-Spektroskopie (LIP) genannt und Laser-Beschichtung (LD)
Die Laser-Ablation, die nur an Festkörpen angewandt wird, ist als Einzige auf dieser Seite sowohl eine 1) analytische als auch eine 2) Material-Bearbeitungs-Methode und dazu eine 3) Beschichtungstechnik. Im Fall 1) und 2) kann sie in der Atmosphäre angewendet werden, falls nicht unterhalb von 190 nm gemessen werden soll. Im Fall 3) muss eine Vakuumkammer Teil der Beschichtungsanlage sein. Ein starker Laser (Nd-Yag bei 1064 nm oder Excimer im UV) erzeugt einen Puls im ns-Bereich. Die geometrische Größe des Pulses ist oft einstellbar. Seine Strahldichte ist so stark, dass alle molekularen und atomaren Verbände in den obersten Mikrometern der Probe zusammenbrechen (breakdown) und die Moleküle und Elemente in eine Plasmawolke überführt werden. Diese strahlt wie bei den obigen Methoden auch, kugelförmig ab. Ein Teil der Strahlung kommt in das Spektrometer und zum Detektor. Nach dem Puls bleibt ein kleiner Krater in der Oberfläche zurück, die

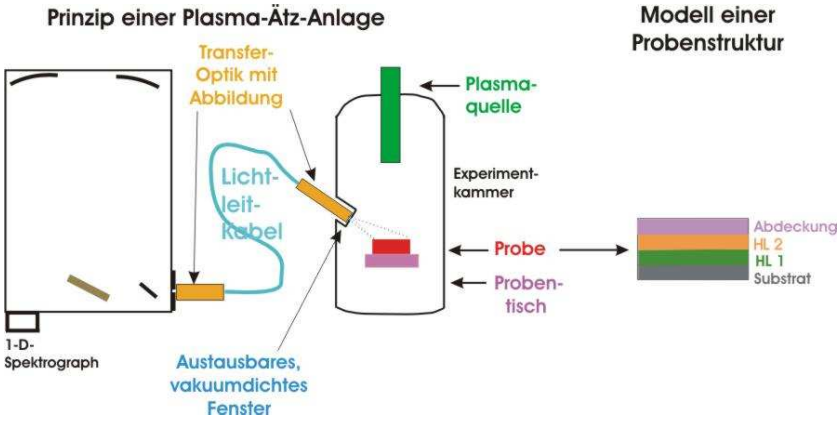
Probe wurde abladiert.
Es gibt Ablationsautomaten, die eine x-y-Probenpositionierung beinhalten. Mit diesen wird dann eine Schicht gezielt von der Probe abgetragen. Man kann dann nach jedem einzelnen Puls messen, ob das Plasma-Spektrum dem Sollspektrum entspricht und damit der Endzustand erreicht ist. Ist das der Fall, wird die Probe zur nächsten Koordinaten verschoben und die Ablation beginnt von neuem.
Wenn das Experiment in einer Vakuumkammer vorgenommen wird, und eine zu beschichtende Probe neben einer Quellenprobe platziert sind, kann erstere mit dem Material der Quellprobe beschichtet werden. Beide müssen elektrisch leitend sein, eine ist die Anode, die andere die Kathode. Die Plasmakomponenten werden dann zur Zielprobe "gesaugt" und dort deponiert. Dann spricht man von Laser induced Deposition.



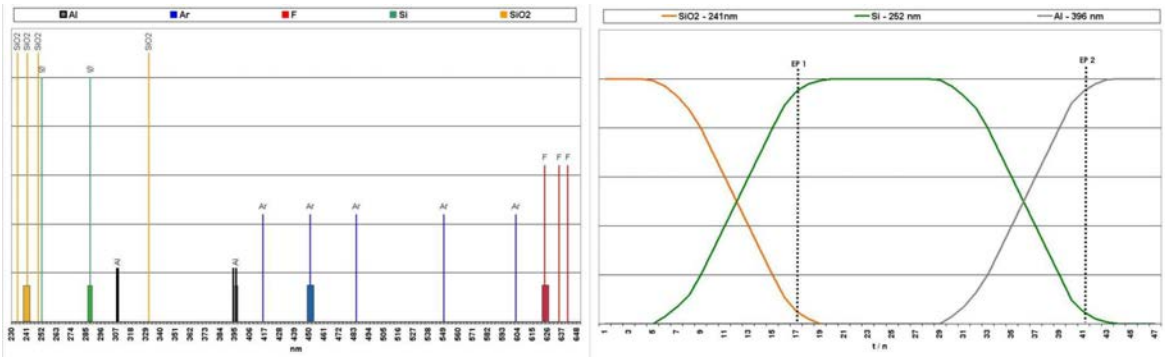
Grafik E2-8: das Laser-Ablations-System. Es ist dem ICP-System ebenfalls sehr ähnlich. Ein kleines Plasmavolumen bildet sich direkt über der Ablationsprobe. Da normalerweise der Laser fest montiert ist und, falls überhaupt, die Probe bewegt wird, ist es relativ einfach die Plasmawolke im Eingangsspalt des Spektrometers abzubilden und so ein Optimum an Signal zu erfassen. Je nach Aufgabenstellung ist es oft bei Routine-Ablations-Messungen nicht nötig, ein hochauflösendes Spektrometer einzusetzen, denn die Elemente sind bekannt. Sie müssen dann nur noch ins Verhältnis gesetzt oder zeitlich verfolgt werden. Ein 1-D-Spektrograph mit Array-Zeile oder Standard-CCD reicht oft aus, wird viel schneller ausgelesen und benötigt weniger Rechenaufwand; dazu bietet er eine weit höhere Luminosität. Damit kann die Pulsfolge bis in den Millisekundenbereich getrieben werden. Bei der präparativen Arbeit Ablation/Deposition kann (in E2-8 nicht gezeigt aber relativ leicht machbar) die beschichtete Probe mit einem zweiten Spektrometer im Reflexionsmodus parallel beobachtet und eine Endpunktbestimmung vorgenommen werden.

E2.6 PE - Plasma-Ätzen
Hier handelt es sich um eine Messmethode, die parallel zu einem Produktionsprozess abläuft und diesen überwacht. Die häufigste Anwendung findet man in der Halbleiter-Herstellung. Die Methode basiert auf dem Aufbau von Halbleiter-Wafern. Diese bestehen aus mehreren Lagen unterschiedlichen Materials, die alle durch aggressive Plasmen abgetragen werden können. Die Probenbereiche, die nicht geätzt werden sollen, sind durch eine Maske abgedeckt, die auf das Plasma nicht reagiert. Die freien Bereiche werden langsam abgeätzt und so die Struktur in die Tiefe realisiert. Die Plasmen werden z. B. durch einen Argonstrom mit Fluorzugabe in einem Hochfrequenzgenerator erzeugt. Die

Spektroskopie dient hier dazu, den Prozess zu überwachen und zum richtigen Zeitpunkt abzuschalten. Weil nur wenige Linien zur Detektion genutzt werden müssen, genügt es, ein eindimensionales Array in Verbindung mit relativ einfachem Spektrographen einzusetzen.



Grafik E2-9 Prinzip einer Plasma-Ätz-Anlage. In einer Vakuumkammer ist die Probe platziert und wird durch das Plasma bestrahlt. Eine Beispielprobe ist rechts gezeigt. Das Substrat soll hier Aluminium sein, die Halbleiterschicht HL 1 sei kristallines Silizium, darüber eine Schicht Silzium-Dioxid (HL 2), nach oben wird das Ganze mit einer Maske aus Fotoresist abgeschlossen. Damit die Messung möglichst nur das Plasmaspektrum direkt über der Wafer erfasst, ist die Optik so konstruiert, dass sie "auf die Oberfläche sieht". Das geschieht durch ein Fenster, das austauschbar und vakuumdicht ist, denn es wird von den abgetragenen Komponenten langsam beschichtet und muss in längeren Zeitabständen getauscht und gereinigt werden. Da nur wenige Elemente / Materialien teilnehmen, kann man für jedes eine Linie aussuchen, die interferenzfrei zur Verfügung steht und es genügt eine Auflösung von etwa 1 nm.



Grafik E2-10 Simulation eines Plasma-Ätz-Vorgangs. Am Beispielprozess sInd beteiligt: Ar, F, Si, SiO_2 und Al. Die prominentesten Spektrallinien dieser fünf sind auf der linken Seite gezeigt. Die jeweils best geeigneten sind mit verstärktem Fuß markiert. Ar und F zu messen, dient nur dazu, das Mischungsverhältnis zu überwachen und evtl. den Partialdruck in der Kammer; sie sind für die Endpunktdetektion des Ätzprozesses nicht relevant. Das eigentliche Ätzen wird durch die Messung der Wellenlängen 241 nm (SiO_2), 252 nm (Si) und 396 nm (Al) verfolgt. Nicht immer liegen die Linien so schön beieinander, es kann durchaus vorkommen, dass ein Intervall von 600 nm zu überwachen ist. Hier wäre das der Fall, wenn die Fluorkonzentration wichtig ist und während der Prozesse geregelt werden muss. Auf der rechten Seite wird der Ätzverlauf dargestellt. Nach dem Start wird zuerst das Siliziumoxid abgetragen und erzeugt die Plasmalinie 241 nm (orange). Sobald die ersten Durchbrüche vorhanden sind mischt sich Silizium (grün, 252 nm) dazu und die Intensität der 241-nm-Linie nimmt ab. Per Definition ist ein Endpunkt erreicht, wenn der Prozess zu 95% beendet ist, die Linienintensität also auf 5% des Ausgangswertes reduziert ist. Eventuell könnte hier das Plasma verändert werden, um die folgende Schichtätzung zu optimieren. Dann wiederholt

der Messablauf, bis Si durchgeätzt ist und nur noch Al (grau, 396 nm) gemessen wird. Damit ist der Vorgang vollständig und die Spektralauswertung beendet den Prozess.
Ein typischer Endpunktdetektor besteht aus der Beobachtungsoptik, dem Lichtleiter samt Spektrometerkopplung, einem Spektrographen mit etwa 1/4 m Fokuslänge samt Array und spezieller Software. Die Kombination Spektrograph - Array bildet Spektren von etwa 200 - 900 nm parallel ab. Kommt ein Array oder CCD mit rund 1000 Pixeln zum Einsatz, ergibt sich eine Auflösung von 3 nm. Für die meisten Prozesse reicht das, weil für alle praktisch alle Moleküle und Elemente mehrere Linien zur Auswahl stehen und so Interferenzen vermeidbar sind. Auch Ordnungsfilterung ist nur in der Definitionsphase nötig, dann werden die richtigen Linien in 1. Ordnung ausgewählt und einprogrammiert. Eine wichtige Rolle spielt die Datenverarbeitung. Sie soll die gemessen Spektren schnell in Zeitverläufe von Kanälen oder Kanalgruppen (Linien) konvertieren. Bis zu 20 frei definierbarer Signalstränge sollten einstellbar sein. Zwischen zwei Auslesevorgängen, die in Folgen von 100 ms oder langsamer kommen, sollen die vorgegebenen Algorithmen berechnet und evtl. der Endpunktschalter betätigt sein. Die Signalstränge können einzeln, in Differenz und als Verhältnis dargestellt werden. Der Endpunkt kann durch recht aufwendige Zusammenhänge definiert werden.

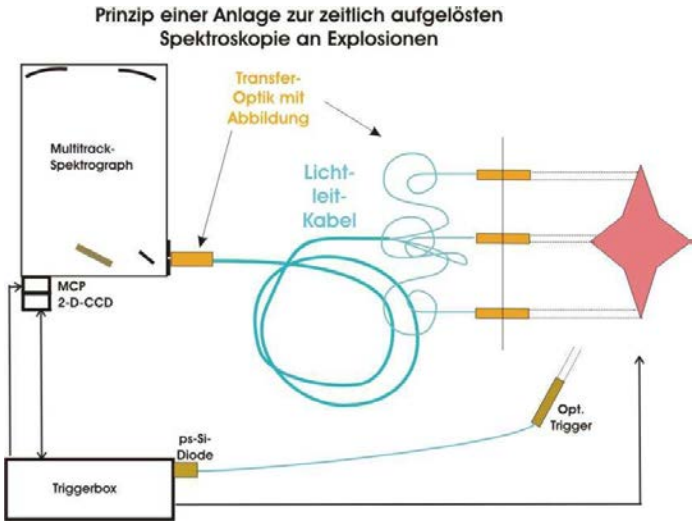
E2.7 LS - Laser-Emissions-Spektroskopie
Das Messen von Laser-Emissionen gehört zwar anwendungstechnisch nicht zur Gruppe der Emissionsspektroskopie. Weil die Messaufgabe aber ähnlich ist, nehmen wir es hinzu. Laser decken ein wahrhaft großes Aufgabengebiet ab. Sie emittieren vom EUV-VUV bis ins tiefe IR, sie erzeugen sehr breite spektrale Banden, wie Femtosekunden-Laser, oder sie haben eine Vielzahl scharfer diskreter Linien, wie Ar-Ionenlaser. Damit sind auch die Anforderungen an die Spektroskopie zu Analyse der Laseremission vielfältig und es gibt nicht "DAS Spektrometer" zur Analyse von Laseremissionen. cw-Laser werden meist hohe spektrale Auflösung erfordern, bei beliebiger Belichtungs- und Auslesezeit. Kurzpulslaser werden breitbanding emittieren ohne dass schmale Peaks erscheinen, stellen aber zeitliche Ansprüche, die oft nicht lösbar sind. Während man cw-Laser-Spektren mit ultra-hochauflösenden Spektrometern aufzulösen kann, sind viele Pulslaser für klassische Spektrometer viel zu schnell. Bei einem Laser, dessen gesamter Puls nur wenige ps dauert, ist jedes Spektrometer in der Zeitauflösung überfordert. Auch in der Pulsfolge, sprich Auslesefolge, sind viele Pulslaser um Größenordnungen schneller. Puls-Laser selbst sind die Lichtquelle, die Zeitauflösungen erlauben, die das gaten von MCP weit unterschreiten und die in Puls-Probe-Experimenten die zeitliche Auflösung generieren, der Spektroskopiedetektor ist nur der Integrator. Ein Beispiel ist die Kerr-Zelle, die als Shutter im ps-Bereich dient und von einem Pulslaser gesteuert wird.

E2.8 SolEm und **StelEm** - solare und stellare Emission
sind besonders interessante Messmethoden. Nicht nur, weil von der solaren Strahlung alles Leben auf der Erde abhängt, sondern auch weil sie helfen der Forschung zum Ursprung aller Dinge beizukommen. Die Ansprüche sind hoch. Bei der Messung von Sonnenspektren kombiniert man die Analyse der Breitbandverteilung (Temperatur) mit den Plasmalinien (beteiligte Elemente) z.B. an Protuberanzen. Daraus resultiert auch, dass zeitgleich sowohl sehr weite Intervalle, als auch Linien im pm-Bereich erfasst werden müssen. Zugleich sind extrem dynamische Größenverhältnisse bei der Bewertung zu bearbeiten. Die Atmosphäre absorbiert alle Wellenlängen < 300 nm und modifiziert das Spektrum auf den Banden der beteiligten Atmosphärengase erheblich und dazu ständig wechselnd. Andererseits ist die Strahlungsleistung erheblich und kann mit kurzen Messzeiten erfasst werden. Viele solare Observatorien haben deshalb mehrere Spektrometer-Systeme parallel an der gleichen Sammeloptik montiert, um die diversen Aufgaben parallel messen zu können. Der Breitband-2D-Echelle-Spektrograph dient dazu oft als Referenz, um die generelle Verteilung im Bereich 300 - 1100 nm relativ schnell und hochaufgelöst zu erfassen. Für diese Geräte gibt es aufgrund der Breitbandigkeit und Signaldynamik ein Streulichtproblem, dem definitiv nicht beizukommen ist. Kombiniert werden sie deshalb gerne mit relativ schmalbandigen Spektrographen, die hinter einem Bandfilter nur einen Bruchteil

des Spektrums sehen, dafür aber mit geringem Streulicht. Viel komplizierter wird SolEm auf Satelliten und Raumfähren. Dann steht das gesamte Energiespektrum zur Messung bereit, auch mit allen Quellen der Störung und des Streulichts. Größen-, Gewichtsforderungen und Stromverbrauch müssen hier mit den physikalisch-technischen Erfordernissen kombiniert werden.

Auf den ersten Blick gleich, real aber fast genau das Gegenteil ist die stellare Spektroskopie StelEm. Hier ist es nötig, schwache Spektren mit geringer Dynamik vor hellem Hintergrund mit hohem Kontrast zu erfassen. Wieder finden wir die Forderung, Breitbandigkeit mit hoher Auflösung zugleich zu messen. Da wenig Licht vorhanden ist, kann das Observatorium oder der Satellit die wenigen Photonen nicht auch noch auf mehrere Systeme verteilen. Andererseits spielt hier die Zeit für die Messung kaum eine Rolle, man kann also über Stunden integrieren, wenn die Nachführung präzise klappt. Genau das geschieht. Spektrometer und Sammeloptik folgen einem stellaren Objekt gleitend über die Integrationszeit. Eine der Hauptinteressen der Astrophysiker ist die exakte Position und Bandbreite von Atomlinien. Sie geben über den Dopplereffekt und die Linienverbreiterung Auskunft über die relative Bewegung und Temperatur des Sterns. Weil die spektrale Position der Atomlinien (ohne Dopplershift) Auskunft über die vorhandenen Elemente gibt, ist das ganze z.V. stehende Spektrum mit hoher Auflösung von Interesse. Es werden höchste Anforderungen an die Positionsgenauikeit der Linien und der physikalische Bandbreite gestellt. Deshalb werden die Spektroskopiegeräte ständig überprüft und thermisch bestens stabilisiert. Die Detektoren werden oft mit flüssigem Stickstoff gekühlt, können theoretisch über Tage integrieren und entsprechen höchsten Anforderungen in Linearität, Dynamik und Reproduzierarkeit für bestmögliches SNR.

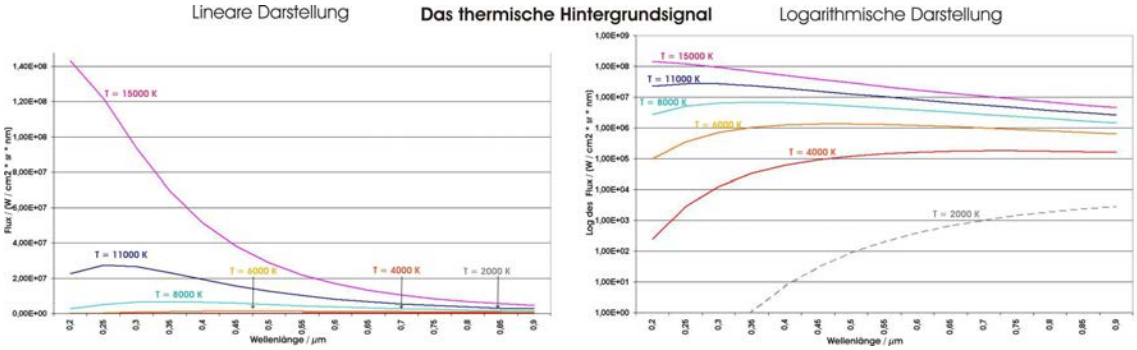
E2.9 CombEm - Emissionsmessung an Explosionen und Verbrennungen (Combustions) sind immer zeitlich kritische Methoden. Bei Explosionen will man u.a. wissen, welches Spektrum wo am Explosionsort zu welcher Zeit emittiert wird. Bei Verbrennungen will man z.B. wissen, wie gleichförmig sie abläuft, wie turbulent sie ist, wie die Temperaturverteilung in der Verbrennung ist und weitere Parameter. Bei Explosionen sind die Anforderungen ähnlich, dazu kommen noch Fragestellungen wie zeitlicher Ablauf, Reproduzierbarkeit und andere. Neben der Anwendung sehr schneller Bildaufnahmen spielt die Spektroskopie eine Rolle. Ein Spektroskopiesystem kann so aussehen:



Grafik E2-11 Prinzip einer Spektroskopie-Anlage zur Messung an Explosionen. Das Experiment ist als roter Stern dargestellt. Die optische Kopplung geschieht über Lichtleiter. Explosionen müssen praktisch immer zeitaufgelöst spektroskopiert werden. Das leistet eine gatebare MCP zwischen Spektrograph und 2-D-CCD. Die Anlage kann als 2-D-Echelle ausgelegt sein, um die Elemente mit hoher spektraler Auflösung zu erfassen. In

Routinefällen wird jedoch üblicherweise die CCD-Höhe für multiple spektrale Spuren genutzt, die so erreichbare Auflösung reicht of aus. Einen 18-mm-Bildverstärker kann man sehr schnell gaten (2 ns oder schneller) und zugleich ein 12,6 x 12,6 mm großes CCD komplett ausleuchten. Repräsentiert dieses 512 x 512 Pixel, hat man die Möglichkeit bis zu 25 Spektren übereinander zeitgleich zu erfassen und getrennt auszulesen. Dargestellt ist das in der Skizze durch die drei Transferoptiken nahe der Lichtquelle. Die Objektive können unterschiedliche Blickrichtungen und Bildfeldgrößen bearbeiten und, wie gezeigt, übereinander angeordnet sein oder auf einem Radius montiert sein oder eine Kugel simulieren.....Ein kritischer Punkt ist die Synchronisierung von Experiment, MCP-Gate und CCD-Auslesen. Explosionsvorgänge sind oft mit zeitlichen Variationen behaftet, die dazu führen, dass man das Gate an die tatsächlich stattfindende Explosion koppeln muss. Das Problem kann durch Laufzeitanpassung gelöst werden. Ein zusätzlicher schneller Detektor (eine Si-Pin-Diode mit ps-Ansprechzeit) erkennt die vordere Flanke der Explosion und startet die Triggerelektronik. Diese wird mit einer innerhalb von 100 ps reproduzierbaren Verzögerung von vielleicht 50 ns das Startsignal für das MCP-Gate geben, welchen wiederum mit ca. 50 nm reagiert. Je nach Experiment wird die Entfernung Experiment - Spektrometer vielleicht 30 m betragen, das ergibt weitere 10 ns Laufzeit im Faseroptikkabel des optischen Triggers. Dazu kommen einige Kabel-Laufzeiten, sagen wir nochmals 20 ns. Damit entsteht eine Gesamtlaufzeit im Triggersystem von z.B. 130 ns mit ca. 0,2 ns Jitter. Wenn nun das Vielkanal-Lichtleitkabel 50 m lang ist, der Weg im Spektrometer kann etwa 1,5 m betragen, benötigt das Licht nominal zwischen 160 und 170 ns, die keinen Jitter haben. Folglich hat man genügend Zeit, sogar die Zeit vor Beginn der Explosion zu messen. Wichtig ist natürlich, dass während der Messungen kein Kabel verändert wird und die Wege im Lichtleiter für alle Stränge identisch ist. Normalerweise wird nach jedem Explosionsvorgang das CCD komplett ausgelesen und in bis zu 25 Datenkanälen gespeichert.
Bei Verbrennungen, die für die Spektroskopieanlage mehr statische Vorgänge darstellen, kann die gleiche Gerätschaft benutzt werden, nur das Triggern wird intern gesteuert. Das gaten der MCP dient nun zur Steuerung der Belichtungszeit und hält das CCD während des Auslesens dunkel.

Da Verbrennungen und Explosionen mit hohen Temperaturen einhergehen, nutzt man die Planck´schen Algorithmen zur Bestimmung der Temperatur an der gemessen Stelle und in der meist kurzen Messzeit.



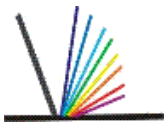
Grafik E2-12 Einfluss der Temperatur auf des gemessene Spektrum. Die Planck´sche Strahlung in Explosionen und Verbrennungen liegt als Hintergrundstrahlung unter dem Linien-Spektrum, das von den beteiligten Moleküle und Elemente verursacht wird. Die beiden zu trennen ist mit moderner Software kein Problem, denn die thermischen Signale verlaufen homogen. Die Atom- und Plasmalinien sind extrem schmal und "reiten" auf dem thermischen Signal. Also trennt man nach der Messung die beiden Datensätze und verarbeitet sie getrennt. Die Grafik zeigt die Planck´sche Strahlung von 2000 K bis 15000 K in dem Bereich, den Lichtleiter und Bildverstärker gut verarbeiten können: 200 - 900 nm, links linear, rechts logarithmisch in der Intensitätsskala. Auf diese Weise bekommt man bis

zu 50 messtechnisch von einander unabhängige Parameter aus einer Messung, wenn das System einen 25-teiligen Lichtleiter mit separaten Optiken hat.

Quellenhinweis:
Die Echellogramme in den Grafiken E2-6.1 und E2-6.2, die die Spektren von Uran und Ytterbium zeigen, wurden mit freundlicher Genehmigung übernommen von Thermo Fisher Scientific GmbH, D-63303 Dreieich.

Referenzen innerhalb „spectra-magic.de“:
Monochromatoren und Spektrographen: 3.1
Echelle-Spektrometer: 3.2
Falschlicht/Streulicht/Störlicht: 6ES1; 2.12.1;
Systemoptimierung: 5.2
Kopplungssysteme: 5.4
Detektor-Parameter: 4.1
Einzelpunkt-Detektoren: 4.2; 4.6
Photo-Multiplier: 4.2
Array und CCD: 4.8
Gatebare Bildverstärker (MCP): 4.4
Bandbreite und Auflösung mit Ausgangsspalt und mit Paralleldetektoren: 2.9 und 2.10

Ende der Anwendung-6E2, Emissions-Spektroskopie.
Dateiname: GL6_E2_Emission_D_V1203, 15 Seiten



Wilfried Neumann, Freiberuflich beratender Ingenieur für optische
Spektroskopie und Radiometrie
Alte Salzstrasse 106,
D-88171 Weiler-Simmerberg
Tel 08387-390780, Fax 08387-390465
mail: h.w.neumann@t-online.de
Internetseite: http://www.spectra-magic.de/
Alle Texte, Grafiken, Fotos und Gestaltung der Homepage/PDF von Wilfried Neumann.
(c) 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 Wilfried Neumann, Weiler-Simmerberg.
Sämtliche Inhalte, Grafiken, Bilder etc dieser Veröffentlichung sind urheberrechtlich geschützt. Nutzer, die sich Kopien der Homepage oder PDF-Kopien aus dem Internet laden bzw. diese zugesandt bekommen, erklären automatisch, diese Kopien nur für sich selbst zu nutzen, nicht weiter zu geben und nicht in eigenen Arbeiten zu verwenden (Zitate mit Quellenangabe sind jedoch ausdrücklich erlaubt).

Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern
Grundlagen - Bausteine - Systeme - Anwendungen

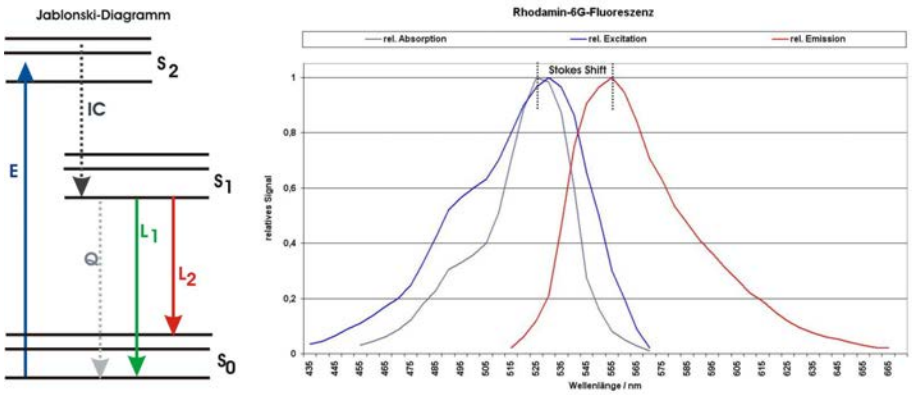
Grundlagen 6: Anwendungen – L1

(Photo)Lumineszenz - Fluoreszenz – Phosphoreszenz, statisch

L1.0 Einleitung

Die Interaktion zwischen Licht und Materie kann folgende Effekte zur Folge haben:
1) Transmission ohne Interaktion, Reflexion ohne Absorptionseffekte
2) Transmission/Reflexion bei der Licht als Energiequelle genutzt wird, um den energetischen Zustand der Probe zu verändern
3) Transmission/Reflexion mit Streuung des Lichts an der Probe
Das Energie-Erhaltungsgesetz besagt, dass das durch eine Probe transmittierte Licht plus die Summe der Reflexionen den Faktor 1, also den Ausgangswert ergeben muss:
T + R = 1
Dieses Gesetz nimmt keine Rücksicht darauf, dass transmittiertes Licht von der Probe gebeugt, abgelenkt oder gestreut werden kann. Es nimmt auch keine Rücksicht darauf, dass absorbierte Anteile in Form von Lumineszenz wieder in den Strahlengang gelangen können.
Unter Lumineszenz versteht man die elektro-magnetische Eigenstrahlung einer atomaren oder molekularen Probe. Diese kann durch unterschiedliche Ereignisse angeregt werden, wie chemische Reaktionen, mechanischen Druck oder die uns interessierende Anregung durch elektromagnetische Strahlung. Die Energie, die eine Probe aufnimmt wird kurzzeitig in den Umlaufbahnen der Elektronen gespeichert und dann in Form von elektromagnetischer Strahlung geringerer Energie wieder abgegeben, also muss im optischen Bereich die Probe vorher mit Licht kürzerer Wellenlänge angeregt worden sein. Die optisch angeregte Lumineszenz wird auch Photolumineszenz genannt.
Wurde die Probe impulsförmig angeregt, nimmt die Abstrahlintensität e-funktional ab. Die Zeitkonstante ist $k = 1/\tau$ (rund 37% des Ausgangswerts, siehe Detektoren-4.10.1). Sie wird als „Lebenszeit“ (lifetime) bezeichnet. Lumineszenzphänomene sind somit durch Wellenlänge, Intensität (Effizienz, quantum yield) und Abklingverhalten definiert. Wird ständig Anregungsenergie zugeführt, so überlagern sich die Intensitäts- und Abklingfunktionen zu einem konstanten Signal. Wenn die Verweildauer *k* kürzer ist als 30 ms, spricht man von Fluoreszenz, ist sie länger heißt es Phosphoreszenz. Die Namensgebung kommt aus dem Abklingverhalten, Phosphoreszenzen kann man mit dem Auge verfolgen.

Die physikalischen Grundlagen wurden von Stokes (Stokes-Shift) und Jablonski (Jablonski-Diagramm) erarbeitet und sind in der Literatur verbreitet dargestellt. Ein Standardwerk der Lumineszenz ist „Principles of Fluorescence Spectroscopy“ von Joseph R. Lakowicz.



Grafik L1: Das Jablonski-Diagramm und ein typisches Fluoreszenz-Spektrum.

Das Diagramm, links, repräsentiert die generellen Übergänge: blau - die Anregung E vom Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand (S_2). Dann finden typischerweise interne Konversionen (IC, die unter anderem die Probe erwärmen, mit Rückfall auf Zustand S_1) statt – schwarz gepunktet. Die Konversionen sind spontan und erfolgen innerhalb von Femto – Pikosekunden. Nach einer Verweilzeit auf Zustand S_1, der Lumineszenz-Lebenszeit (Lifetime), wird der Ausgangszustand S_0 wieder hergestellt – grün und rot. Die Zahl der beteiligten Übergänge bestimmt die Komplexität des Anregungs- und des Emissionspektrums. Die Emissionsintensität kann durch chemische Interaktionen (Quenching, Q) vermindert werden – hellgrau gepunktet.
Falls der finale Übergang in den Grundzustand nach kurzer Verweilzeit und im Nanosekundenbereich stattfindet, spricht man von Fluoreszenz. Durch interne, chemische Vorgänge verzögerte Übergänge können bis Stunden oder Tage andauern. Da dies zuerst am Phosphorleuchten beobachtet wurde, nennt man die langen Abklingzeiten – wie oben erwähnt – Phosphoreszenz.
Ein typisches Spektrum ist dargestellt am Beispiel des Farbstoffs Rhodamin-6G. Die graue Kurve zeigt das normierte Absorptionsspektrum, die blaue das Anregungsspektrum, das entsteht, wenn die Emission statisch beim Maximum (ca. 555 nm) gemessen wird. Die rote Kurve zeigt das Emissionsspektrum, bei der maximalen Anregung (ca. 530 nm). Der energetische Abstand zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum ist der Stokes-Shift. Je geringer der Anteil der internen Konversion im Jablonski-Diagramm, desto geringer der Stokes-Shift. Die Anregungs- und Emissionsspektren sind oft, aber bei weitem nicht immer, ähnlich-spiegelsymmetrisch. Bei Fluorophoren mit mehreren Übergängen sieht man das deutlich. Beide Spektren sind vom jeweils anderen unabhängig. Das heißt, die Lage und Form der jeweiligen Kurve ändert sich nicht, wenn man die Wellenlänge des jeweils anderen innerhalb der Response-Kurve variiert. Was sich verändert ist die jeweilige Amplitude. Ebenfalls ähnlich sind Anregungs- und Absorptionskurve. Die Unterschiede in Form und Lage des Maximums sind einfach ein Zeichen dafür, dass neben der Photolumineszenz noch andere energieabsorbierende Prozesse in der Probe ablaufen. Am Beispiel der Schulter bei 490 nm ist gut zu erkennen, dass dieser Übergang relativ mehr zur Fluoreszenz als zum gesamten Energieschema beiträgt.

L1.0.1 Parameter der Lumineszenz-Messung

Die von der Probe erzeugte Emission und daran gekoppelt das gemessene Signal ist von vielen Parametern abhängig. Neben der Anregungswellenlänge zählt die Strahldichte im Probenvolumen ($\mu W/mm^3$). Nun zählen im beleuchteten Volumen die Zahl der reaktionsfähigen Atome oder Moleküle (n/mm^3) und deren Reaktionswahrscheinlichkeit q (quantum yield). Alle drei Parameter arbeiten prinzipiell linear zusammen und gelten auch für Festproben. In beiden Fällen spielt jedoch die Eindringtiefe/Absorptionslänge im Volumen eine Rolle. Das von der Probe emittierte und Q-behaftete Lumineszenzlicht breitet sich von jedem Punkt der Probe kugelförmig aus. Es ist bei hohen Absorptionskoeffizienten und Konzentrationen über die Anregungslänge nicht homogen. Sofern sich Anregungs- und Emissionswellenlänge überlagern, ist Selbstanregung und –absorption innerhalb des

Probenvolumens möglich. Letztlich gilt es, das Licht möglichst effizient zu sammeln, zu transportieren und spektral zerlegt zu messen.

L1.0.2 Anforderungen der Lumineszenz-Messung

Da es ausreichend Literatur gibt, können wir uns hier auf die Geräteanforderungen und technischen Lösungen konzentrieren.
Die optische Anregung einer fluoreszierenden Probe erfolgt bei Wellenlängen auf denen die Probe absorbiert. Je höher die Strahldichte der Anregung, desto höher die Fluoreszenz-Intensität. Der Zusammenhang ist linear, bis die Probe gesättigt ist. Das ist der Fall, sobald alle möglichen elektronischen Übergänge besetzt sind. Mit Anregungslampen wird dieser Zustand selten erreicht, mit Lasern oft.
1. Forderung: das Anregungslicht soll im Probenvolumen gut fokussiert sein, um hohe Strahldichte zu erreichen. Starke Lichtquellen sind erwünscht.

Viele Fluoreszenzfarbstoffe (Fluorophore) können auf mehreren Wellenlängen angeregt werden, haben also ein Anregungsspektrum. Die Effizienz als Reaktion auf die diversen Anregungen ist unterschiedlich. Falls mehr als ein Farbstoff in der Probe ist, muss sicher gestellt sein, dass messtechnisch keine Überlagerung erfolgt.
2. Forderung: das Anregungslicht soll spektral möglichst rein sein, damit man möglichst nur den Übergang anregt, auf den man durch die Wahl der Anregungswellenlänge zielt.

Das resultierende Lumineszenzlicht breitet sich kugelförmig aus.
3. Forderung: es soll möglichst viel Strahlung gesammelt und gemessen werden.

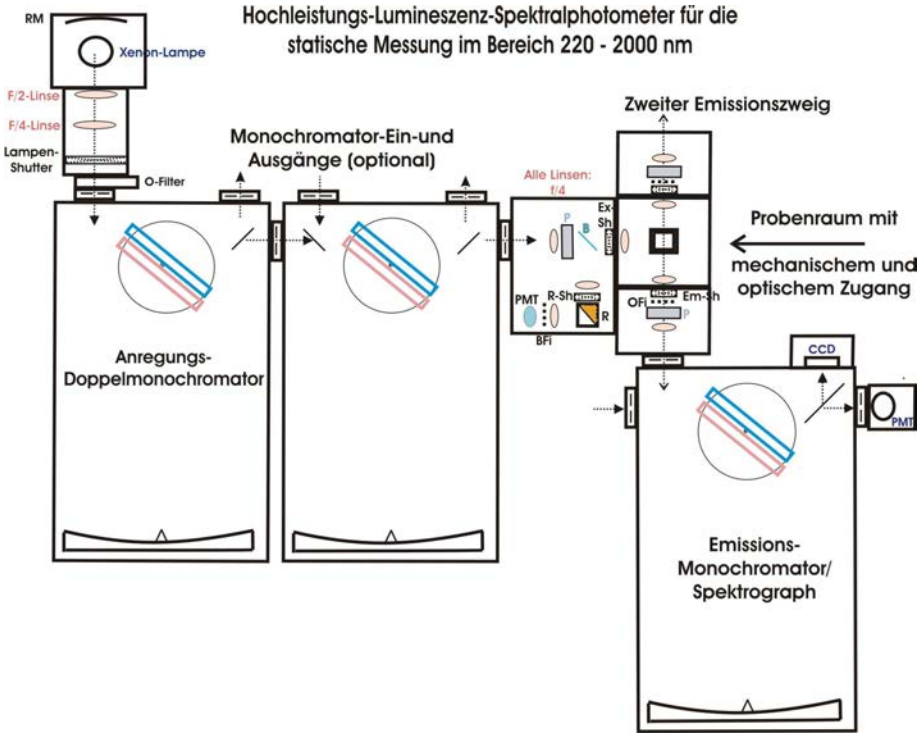
Fluorophore bevorzugen Anregungslicht, dessen Polarisations-Vektoren parallel zu den elektrischen Übergängen des Fluorophors liegen, Anisotropie genannt. Das abgegebene Emissionslicht kann eine Drehung der Polarisation beinhalten, das gibt Informationen zur Dynamik der Fluoreszenz.
4. Forderung: In Anregungs- und Emissionsstrahl soll ein programmierbarer Polarisator positioniert werden können.

Die Intensität der Anregung und die Effizienz der Emission schwanken stark über den Messbereich einer Probe. Normierung ist nötig, um Proben vergleichen zu können.
5. Forderung: um die Anregung normieren zu können, ist eine Referenzdetektion erforderlich; um die Emission zu normieren soll das Meßsystem kalibrierfähig sein.

L1.0.3 Aufbau eines statischen Fluoreszenz-Spektrophotometers

Man kann die abbildenden Komponenten für einen Hochleistungsaufbau sowohl mit Spiegeloptiken als auch mit Linsen realisieren. Spiegel haben den Vorteil, für alle Wellenlängen das gleiche Fokusverhalten zu zeigen. Für begrenzte Wellenlängenintervalle (ca. 1 Oktave) können mit speziellen Vergütungen sehr hohe Effizienzen erreicht werden. Der Nachteil liegt in den häufigen Strahlumlenkungen, die den Sterahlengang komplex machen und zu Verlusten führen. Linsensysteme haben den Vorteil des „Geradeaus-Strahlengangs“, der auch ohne spezielle Vergütungen hohe Gesamteffizienz bietet und einfachere Aufbauten bei gleicher Funktion erlaubt. Der Nachteil liegt in der Wanderung der Foki über die Wellenlänge, der auch zu Fokusvariationen im Probenvolumen führt. Mit 25-mm-Quarzlinsen und der nominalen Fokuslänge von 100 mm (f/4) wandert der Fokus um 7 mm (bei 800 nm: f= 100 mm, bei 220 nm: f= 93 mm). Weil aber kein Fokuspunkt, sondern eine Fläche, nämlich der Monochromatorspalt, in einem Volumen reproduziert wird, vermindert sich der Einfluss erheblich. Näheres dazu unter L1.0.4.4 - Probengeometrie.

Aus den Forderungen 1 – 5 ergibt sich der folgende Hochleistungs-Fluoreszenz-Aufbau:



Grafik L2: Gezeigt ist ein Aufbau mit Linsenkopplung

Auf diese Grafik kommen wir im folgenden Text immer wieder zurück.
Gemäß Forderung 1 kommt eine starke Lichtquelle mit hoher Leuchtdichte zum Einsatz. Da viele Fluorophore im Bereich 250 – 500 nm angeregt werden, ist eine Xenonlampe erste Wahl, 75 bis 500 W stehen zur Auswahl. Wir können mit folgenden Leistungen an der Probe rechnen: Mit einem Doppelspektrometer f/4 (Ω = 0,05) mit 1…3 mm Spaltbreite, 250…300 mm Fokuslänge, Bandbreiten um 5 nm, mit einer 75-W-Xenonlampe im zwei- bis dreistelligen µW-Bereich, für 450-W-Xe reicht die Ausgangsleistung bis in den unteren mW-Bereich.
Um spektral reine Anregung (Forderung 2) zu erreichen wird ein Doppelmonochromator eingesetzt. Er ist mit zwei Gittern mit je 600 mm^{-1} ausgerüstet und bietet bis etwa 2000 nm hohe Effizienz. Damit ist das System auch für die Anregung im NIR geeignet. Der Brennfleck der Lampe soll durch das Spektrometer transportiert werden und ordentlich in der Probe fokussiert sein, um hohe Lichtdichte in der Probe zu erreichen. Forderung 5 wird im Anregungsstrahl durch einen Strahlteiler (B) und Referenzdetektor-System (R) erreicht. Vor und nach der Probe ist ein Polarisator (Forderung 4) positioniert, der bei Bedarf in den Strahl gefahren (oder per Hand in einen reproduzierbaren Halter gesetzt) und in seinem Winkel programmiert wird. Am besten geeignet sind Glan-Taylor- und Glan-Thompson-Polarisatoren aus Quarz, die den Bereich 220…2500 nm abdecken. In der Strahlführung sind innerhalb der T-Optik kollimierte Bereiche, um Polarisatoren und Filter optimal zu beleuchten und zugleich die Winkel der Spektrometer zu treffen. Das Fluoreszenzlicht wird durch eine möglichst effiziente (Forderung 3) gesammelt. Der Winkel zwischen Anregung und Emission soll 90° sein, um möglichst wenig Anregungslicht in den Emissions-Messkanal zu leiten. Als Emissionsspektrometer wird in den meisten Fällen ein einstufiges Gerät genügen, das eventuell neben dem PMT mit einem Flächendetektor zu schnelleren Messung ausgestattet sein kann oder mit einem InGaAs für das NIR. Dann sollte der Monochromator auch einen Tisch mit drei Gittern haben. Bei Proben mit starker Streuwirkung kann allerdings auch ein Doppelmonochromator nötig sein; falls die Experimente empfindliche Polarisationsmessungen einschließen ist er sicher nötig. Die T-Optik hat zwei gleichwertige Ausgänge, nur einer ist in der Skizze belegt. Der zweite kann jederzeit mit einem weiteren Spektrometer oder auch nur einem Detektor samt Filter versehen werden. Der Probenraum ist von vorne, oben und unten zugänglich um Probenwechsler, Festprobenhalter, Titratoren etc zu installieren. Auch die Laserbeleuchtung ist so möglich. An den Spektrometern sind

mehrere optionale Ein- und Ausgänge, sie erlauben z.B. den Anschluss von Faseroptiken für die Beleuchtung und Erfassung entfernter Objekte. An allen kritischen Stellen sind elektromagnetische Shutter angebracht, die per Programm und auch von Hand bedient werden und dafür sorgen, dass Probe und Detektoren nur beleuchtet werden, wenn dies erwünscht ist.

L1.0.3.1 Der Strahlengang und spektrale Störmöglichkeiten

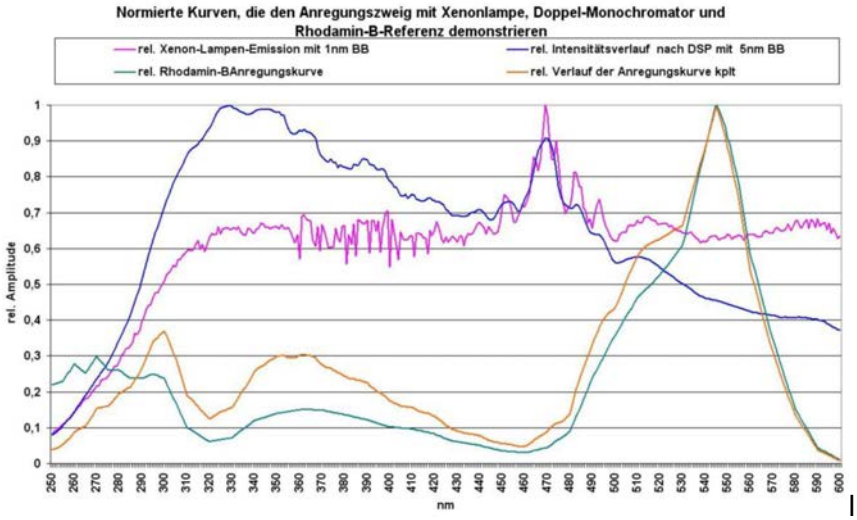
Der Strahlengang beinhaltet viele optische Komponenten, die mit dem Licht interagieren: Fenster, Linsen, Spiegel, Küvetten, evtl. Lichtleiter und weitere. Wenn nicht die richtigen Materialien oder Vergütungen gewählt werden kann es zu spektralen Störungen kommen. Beispiele sind Fluoreszenzüberlagerungen, die in Gläsern angeregt werden können, in Komponenten von Lichtleitkabeln oder in Vergütungen von Spiegeln. Beim Aufbau von Systemen ist es deshalb sinnvoll, diese Störmöglichkeiten mit den Lieferanten zusammen auszuschließen. Später, im Betrieb, ist Verschmutzung der gleichen Komponenten zu verhindern, denn neben dem Effizienzverlust, führt sie auch zu Fluoreszenzstörungen. Viele der Materialien erzeugen (von Natur aus) Raman- und/oder Brillouin-Signale. Diese kann man nicht total verhindern. Man kann sich aber über ihre relative Lage zu den Messwellenlängen klar sein und eventuelle Störungen in Betracht ziehen. Geschickte Materialauswahl hilft auch hier die Störungen zu minimieren. Zu diesem Thema dient auch die Lektüre der Anwendungen R2-Raman und S1-Streulicht.

L1.0.4 Details eines statischen Photolumineszenz-Spektralphotometers

L1.0.4.1 Die Anregungsseite

Die ideale Lichtquelle sollte von etwa 200 – 2000 nm ein starkes und homogenes Spektrum erzeugen. Die Urquelle hätte einen möglichst kleinen Brennfleck. Laser kommen (noch) nicht in Frage, weil sie nur auf diskreten Wellenlängen oder sehr engen Spektralintervallen arbeiten. Die Xenon-Hochdrucklampe (Lichtquellen 5.1.3.2/.3 mit Grafik 125 und 5.2.1) bietet sich an, denn sie hat die höchste Strahldichte unter allen Lichtquellen, die für den Laborbetrieb in Frage kommen. Auf den ersten Blick erscheinen die starken Xenon-Linien sehr störend. Die meisten sind jedoch sehr schmalbandig und integrieren sich bei den typischen Messbandbreiten von 3 – 7 nm weitgehend aus. Weiterhin kann der steile Anstieg der Xenonlampe unterhalb von 350 nm durch geschickte Wahl der Gitter kompensiert werden. Der Anregungsmonochromator sollte weiterhin mindestens mit dualen Gittern bestückt sein, die effiziente Beleuchtung im genannten Bereich realisieren.

Ein reales Beispiel zeigt dies in Verbindung mit dem Farbstoff Rhodamin-B, der oft als Quantenzähler genutzt wird:



Grafik L3: die wesentlichen Spektren in einem realen Anregungsfall

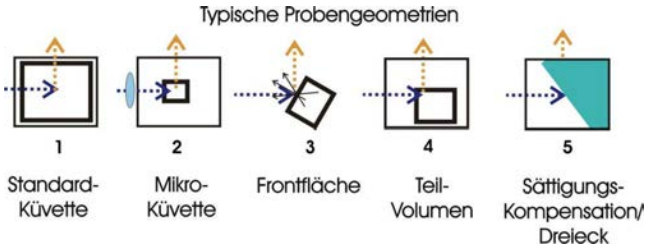
Alle Kurven sind normiert dargestellt. Die violette Kurve repräsentiert die Strahlung einer ozonfreien 75-W-Xenonlampe, gemessen mit 1 nm Bandbreite (BB). Sie beleuchtet einen additiven 0,3-m-Doppelmonochromator, ausgerüstet mit Gittern mit 600/mm, optimiert auf 300 nm. Die Dispersion des Gerätes ist etwa 2,4 nm/mm, sie erlaubt Bandbreiten bis zu 7,5 nm bei 3mm Spaltbreite. 2,2 mm Spaltbreite ergeben rund 5 nm Bandbreite und gewährleisten den Transfer von viel Licht. Am Ausgang des Monochromators stellt sich das blaue Spektrum ein. Die feinen Xenonstrukturen sind bereits weitgehend ausintegriert. Die verbleibenden Strukturen sind reproduzier- und quantifizierbar.
Die grüne Kurve stellt den Anregungs-Effizienzverlauf des Rhodamin-B dar. Diese Kurve wird mit der ankommenden spektralen Leistung gefaltet und ergibt die tatsachliche Anregungskurve (gelb). Weil nach der Faltung der Strahlintensität mit der Farbstoff-Effizienz die Struktur des Rhodamin-B besonders im UV anders erscheint, es sehr sinnvoll, das Anregungsspektrum parallel zur Emission zu messen und zu normieren.
Grundregel für die Anregungsqualität: Alle Störungen und Fehler des Anregungslichts tauchen im Emissionssignal wieder auf.

L1.0.4.2 Die Referenzbildung
Die Messung des Referenzsignals wird durch einen Strahlteiler (B) ermöglicht, der in Grafik L2 gezeigt ist und vor der Probenkammer ca. 8 % des Lichts abzweigt. Er sitzt hinter dem Polarisator (P) und repräsentiert die tatsächliche Anregungsintensität.
Der Referenzstrahl (R) beleuchtet entweder einen kalibrierten Detektor (a), einen Quantenzähler (b) oder einen Streuer (c).
a) Als kalibrierte Referenz-Detektoren werden meist UV-Silizium-Elemente verwendet. Sie gewähren hohe Reproduzierbarkeit über lange Zeit. Das Ausgangssignal ist in Watt definiert, über die Strahlteilerfunktion kann für jede Wellenlänge die auf die Probe kommende Lichtleistung berechnet werden. Die Nachteile dieser Detektoren sind die recht starke Variation der Effizienz über die Wellenlänge und Temperaturabhängigkeit. Bei geringen Intensitäten ist mit relativ starkem Rauschen zu rechnen.
b) Als Quantenzähler wird die Kombination aus Fluoreszenzlösung und Photomultiplier-Detektor bezeichnet. Diese Version ist in Grafik L2 dargestellt. Die Referenzlösung befindet sich in der gelb markierten Dreiecksküvette. Der Trick: es kommen diverse Farbstoffe in Frage, die alle so konzentriert angesetzt werden, dass sie durch das Anregungslicht in Sättigung getrieben werden. Neben dem bereits gezeigten Rhodamin-B findet man auch Chinin-Sulfat, Fluorescein und andere. Wie man der Rhodamin-B-Grafik entnehmen kann, wird das anregende Licht früher oder später in der Lösung total absorbiert. Die Sättigung tritt wellenlängen-, und intensitätsabhängig ein. Die Dreiecksküvette beinhaltet alle Weglängen zwischen 0 und 10 mm, womit sich die Eindringtiefe „automatisch“ anpasst. Das abgehende Fluoreszenzsignal repräsentiert so die optische Leistung an der Referenz und damit auch der Probe als Funktion von Wellenlänge, Lampenleistung und Spaltbreite. Jeder Farbstoff hat einen optimalen Wellenlängenbereich, bei Anwendungen über variiende Bereiche muss eventuell mit mehreren Quantenzählern gearbeitet werden. Für jeden sollte ein passendes Bandfilter zwischen Küvette und PMT sitzen, um unerwünschte Signale zu stoppen.
c) Die gleiche Anordnung kann verwendet werden, um das Anregungssignal relativ zu erfassen. Dazu wird dann eine streuende Probe in den Referenzküvettenhalter positioniert. Geeignet sind z.B PTFE-Streuer oder mit Barium-Sulfat beschichtete Flächen, die zwischen 200 und 1000 nm gute Ergebnisse liefern. Die 45°-Position sollte dabei tunlichst vermieden werden.
Für alle drei Methoden gilt: hat man einmal die optische Leistung an der Probenposition mit einem kalibrierten Detektor und unter diversen Betriebsbedingungen vermessen und die Referenzkurve mit abgespeichert, lässt die radiometrische Auswertung der Fluoreszenz-Effizienz jederzeit erstellen.

L1.0.4.3 Warum ein Doppelmonochromator in der Anregung?
Am Beispiel des Rhodamin-B lässt sich leicht zeigen, wie sehr Falschlicht das Excitations- und damit auch das Emissions-Spektrum verfälschen kann. Angenommen, die Anregungs-Effizienz und das zugehörige Emssionsspektrum sollen für den kleinen Peak bei 270 nm

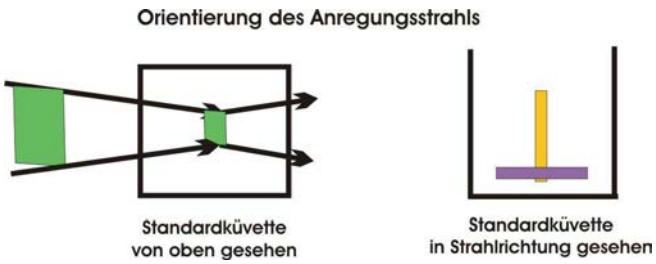
vermessen werden. Die Kurven in L3 zeigen, dass die Effizienz dort bei 0,3 vom Maximum liegt, während die Anregungsleistung dort ca. 25% vom Maximum beträgt. Folglich ist ein Messwert von 0,075 zu erwarten. Durch die weitere Normierung der Ergebnis-Anregungskurve erscheint der Wert als 0,15 vom Maximum. Mit einem Doppelmonochromator und Streulicht < 10^{-5} wird das auch das Ergebnis sein. Nehmen wir nun einen Einfachmonochromator der Größenklasse 1/4 - 1/3 m Fokuslänge, dann muss unterhalb von 300 nm mit einem Streulichttransfer von 0,3 bis 3 % gerechnet werden, fixieren wir 1%. Dieses Licht kommt von längeren Wellenlängen, also 500 – 600 nm. Dort ist die Anregungseffizienz um Faktor 3 und die Anregungs-Lichtmenge ebenfalls um Faktor 3 höher, insgesamt rund Faktor 10. Damit wird der Streulichtfehler bei 270 nicht mit 1% sondern mit 10% zu Buche schlagen, das angeregte Signal wird um 10% zu hoch angezeigt. Je größer die Dynamik in der Anregungskurve, desto schwerwiegender der resultierende Messfehler. Dazu kommt, dass die Lichtmenge, die ein additiver Doppelmonochromator bei gleicher Bandbreite zur Verfügung stellt, sogar größer sein kann als die eines Einfachgerätes, denn bei gleicher Bandbreite wird die doppelte Spaltbreite eingestellt und damit der Effizienzverlust ausgeglichen.
Alle Störungen und Fehler die im Anregungssignal enthalten sind, tauchen auch im Emissionsspektrum wieder auf. Deshalb ist ein sauberes Anregungsspektrum wichtiger als dessen optische Leistung.

L1.0.4.4 Die Probenbeleuchtung
Das Anregungslicht wird nach dem Monochromator kollimiert und evtl. gefiltert und/oder polarisiert, ca. 8% werden zur Referenz geleitet. Dann wird der Strahl wieder fokussiert, um in der Probe eine möglichst hohe Strahldichte zu erreichen. In unserem Fall, in Grafik L2, ist die Apertur, mit Ausnahme der Sammeloptik an der Lampe, durchgehend f/4 (Ω = 0,04). Ein typischer Fall ist ein Monochromatorspalt der Größe 3 x 3 mm und dessen Abbildung im Probenvolumen. Dann ist das angeregte Volumen etwa 100 µl. Die Messung des Referenzsignals ist bereits unter L1.0.4.2 beschrieben.



Grafik L4A: Die meist genutzten Probengeometrien und Beleuchtungen.

Die Abbildung des Ausgangsspalts wird wie ein Tunnel in der Probenküvette, die standardmäßig 10 * 10 mm Innenquerschnitt hat, reproduziert. Die Linsenoptik lässt die Taille des Tunnels zwar um maximal 2,5 mm vor und zurück wandern. Ein Problem ist das bei Standardanwendungen nicht, denn der „Tunnelquerschnitt“ erhöht sich dadurch nicht, nur seine Lage wandert etwas. Das trifft auf die Fälle 1, 4 und 5 zu. Bei Mikroküvetten (2), bei denen der Probenquerschnitt auf typischerweise 3 * 3 * 3 mm (9 µl) reduziert ist kann sich der Fokusfehler bemerkbar machen; was für Frontflächenanwendungen (3) ebenfalls gilt. Deshalb wird dann direkt vor dem Probenhalter eine justierbare Korrekturlinse montiert oder die Fokuslinse kann präzise verschoben werden. Durch beide Maßnahmen kann man für begrenzte Wellenlängenintervalle den Fokus perfekt in das Zentrum der Mikroküvette oder die Frontfläche bringen. Ein zweiter Vorteil ist die Nachfokussierung des Lichts bei kleinen Spaltgeometrien (z.B. 1 * 1 mm). So ist es bei dünnen Probenvolumina möglich, das angeregte Probenvolumen auf 1…5 µl zu begrenzen und darin hohe Strahldichten zu erreichen.
Ein zusätzlicher Parameter ist die Lage des Anregungsstrahls, die sich aus der Orientierung des Ausgangsspalts des Anregungsmonochromators ergibt, selbstverständlich soll der Eingang des Emissionsspektrometers identisch orientiert sein.

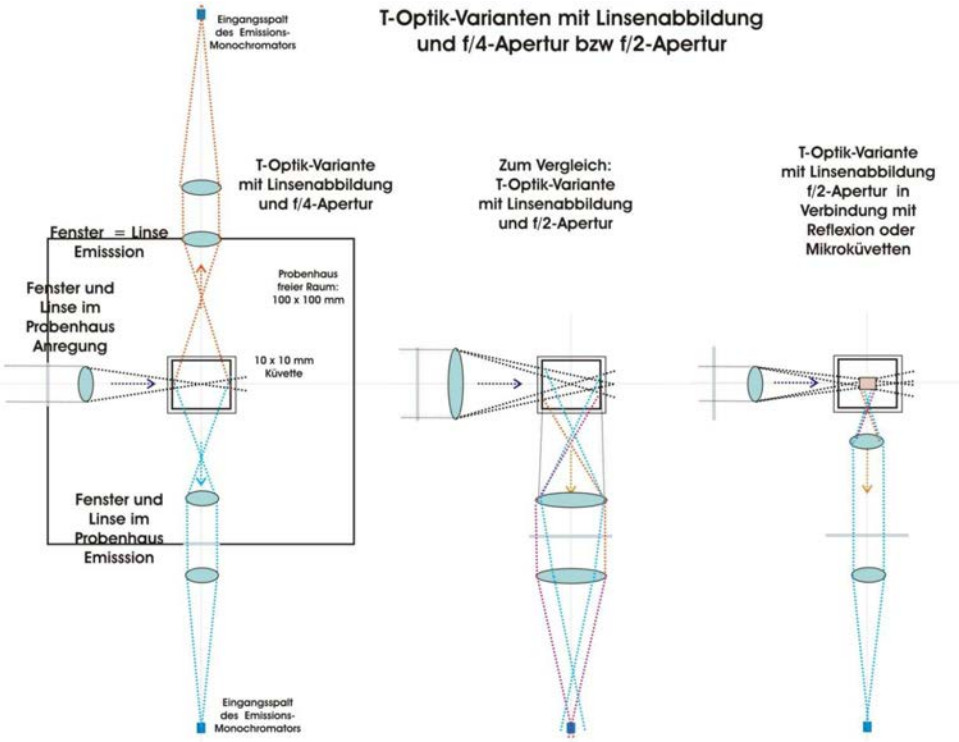


Grafik L4B: *vertikale gegen horizontale Strahlorientierung*

Der Strahl wird im Probenvolumen als Rechteck-Block mit Taille abgebildet, im linken Bild ein etwa quadratisches Strahlbild (grün) mit f/4 (ω=0,05). Es ist ersichtlich, dass eine geringe Wanderung der Taille kaum Nachteile hat. Hat der Spektrometerspalt die „normale“ vertikale Orientierung, wird der Strahl im Probenvolumen höher als breiter (gelb). Ist die Orientierung horizontal wird der Strahl „liegend“ verlaufen (violett). Weil dann weniger Höhe im Probenbereich erforderlich ist, kommt man mit deutlich weniger eingefülltem Volumen aus. Etliche kommerzielle Lumineszenzspektrophotometer wurden entsprechend entwickelt. Wenn die Spalt maximal 6 mm hoch ist und bis zu 3 mm geöffnet werden kann, genügt es bei horizontalem Strahl, dessen Mitte etwa 5 mm über den Küvettenboden zu leiten und diese bis 8 mm zu füllen, das sind etwa 80 µl. Bei vertikaler Orientierung und gleicher Spaltgeometrie ist mindestens die doppelte Füllmenge erforderlich. In beiden Fällen kann ein Magnetrührer mit bis zu 2 mm Dicke eingebracht werden ohne den Strahl zu behindern.

L1.0.4.5 Der Weg des Emissionslichts

Während bei der Anregung darauf geachtet wird, eine möglichst hohe spektrale Reinheit bei hoher Strahldichte in das zu messende Volumen zu bringen, ist es ein Ziel der Emissionserfassung, möglichst viele der produzierten Photonen zu erfassen und zu verarbeiten. Wenn man eine f/2-Optik (ω = 0,25) zur Sammlung einsetzt, kann man theoretisch 2% der kugelförmigen Emissionsstrahlung sammeln. Auf den ersten Blick erscheint das sinnvoll, und dazu noch den Aufbau mit einer Vorlinse nahe der Probe auszustatten. Das wollen wir uns näher ansehen.

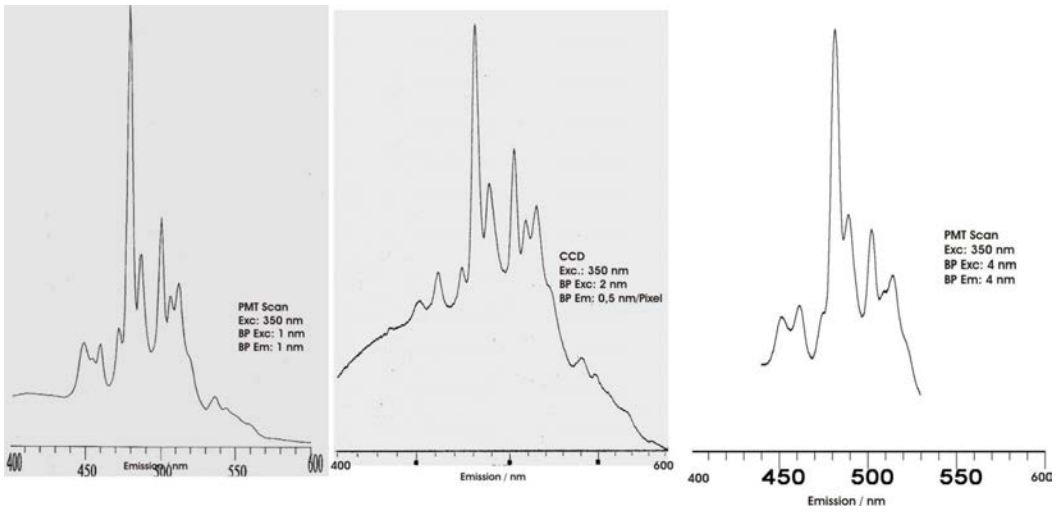


Grafik L5: *Gegenüberstellung von f/2- und f/4-Apertur*

Winkel bei der Erfassung des Emissionslichts mit f/4 und f/2. Siehe auch die Seite „Beleuchtung“, 5.03 und 5.04. Das Anregungslicht (blauer Pfeil) kommt jeweils von links. Es ist offensichtlich, dass die f/4-Version, die in der kompletten T-Optik auf der linken Seite gezeigt ist, ein relativ schlankes Probenvolumen anregt. Die f/2-Version, rechts, regt ein größeres Volumen weniger konzentriert an. Damit geht ein Teil der größeren Lichtmenge im f/2-Strahl verloren. Auf der Emissionsseite bietet die f/4-Version eine recht saubere und komplette Erfassung der Photonen, die innerhalb des Raumwinkels von 15° liegen. Bei der f/2-Version dagegen gibt es eine große Zahl (26°) von Strahlen, die zwar die erste Linse erreichen, dann aber aus dem transferierten Bereich laufen und den Eingangsspalt des Monochromators nicht oder unter falschem Winkel erreichen. Beide Effekte gemeinsam führen dazu, dass eine f/2-Oprtik, egal ob Spiegel oder Linsen, kaum mehr Gesamteffizienz bringt, auf jeden Fall aber merkliche Abbildungsprobleme. f/2-Optiken sind andererseits gut geeignet, um Licht zu sammeln, das von sehr kleinen Probenvolumina oder lumineszierenden Flächen kommt, wie es in der rechten Grafik gezeigt ist. Bei strahlenden Flächen bis zu etwa 3 x 3 mm (hellrot markiert), kann die f/2-Optik erfolgreich sammeln und abbilden. Deshalb bieten manche kommerzielle Geräte entweder die Möglichkeit die erste Sammellinse zu tauschen oder (das gilt auch bei Spiegeloptik) eine Vorsatzlinse einzusetzen.

L1.0.4.6 Spektrale Zerlegung des Emissionslichts und Verarbeitung

Nachdem der Eingangsspalt des Emissonsspektrometers optimal beleuchtet ist, wird das Licht effizient mit optimierten Gittern weitertransportiert und mit Detektoren hoher Empfindlichkeit vermessen. Während im Anregungskanal Streulicht fatal sein kann, ist im Standardfall auf der Emissionsseite ein einstufiges Gerät mit 1/5 ..1/3 m Fokuslänge ausreichend. Nur in Fällen, bei denen sich Anregung und Emission überlappen, bei denen starke Streueffekte in der Probe auftreten, die Polarisation präzise gemessen werden muss, und/oder bei denen weite Wellenlängenbereiche mit starker Variation des Photonenflusses vorkommen, ist ein Doppelmonochromator gefordert. Als Detektoren kommen im UV-Vis praktisch nur PMT zum Einsatz, die am besten sowohl analog als auch als Photonenzähler arbeiten. Ergänzend dazu kommen bei Paralleldetektion CCD mit hoher Effizienz in Frage. Bei Wellenlängen oberhalb etwa 850 nm sind Avalanche-Photodioden ebenfalls geeignet. Für die Majorität der Anwendungen wird eine Auflösung von 1 nm ausreichen, was zu typischen Dispersionen von 2…4 nm/mm führt.



***Grafik L6*:** der Einfluss der Bandbreite

Der Einfluss der Bandbreite und die Art der Detektion am Beispiel des Ovalen.
Ovalen ist ein polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff, der in Festkörpern wie PMMA fixiert werden kann und eine geeignete Lumineszenz-Referenz darstellt. Ovalene hat ein recht komplexes Absorptionsspektrum, dessen maximale Absorption bei genau 350 nm liegt und zugleich auch das Anregungsmaximum ist. Die drei Messungen wurden mit dem

gleichen Test-PMMA-Block aufgenommen, die Anregung ist jeweils 350 nm. Das linke Diagramm zeigt die Bandbreiten 1 nm in Anregung und Emission, das rechte die mit 4 nm. In der Mitte ist die Messung mit CCD-Detektion, mit 2 nm Anregungs- und 0,5 nm Emissions-Bandbreite (400 Pixel für 200 nm). Man erkennt, dass die resultierende CCD-Auflösung von 1,5 nm, ziemlich genau der Spaltauflösung mit 2 nm Bandbreite (theoretische Auflösung: 2 nm/$2^{0,5}$) entspricht. Bei 4 nm Bandbreite gehen schon Informationen verloren. Weiterhin fällt auf, dass sich die homogene Hintergrundfluoreszenz unter dem scharfen Spektrum mit zunehmender Bandbreite stärker (unangenehmer) bemerkbar macht, weil ihr Integral schneller zunimmt als das der Peaks; der Einfluss ist mit Multikanaldetektion noch ungünstiger als mit Einzelkanalmessung.

L1.0.5 Lumineszenz-Messmethoden

L1.0.5.1 Der Emissions-Scan

Die meist verwandte Routine-Methode ist die Registrierung des Emissionsspektrums bei vorgegebener Anregungswellenlänge. Sollten dabei die höheren spektralen Ordnungen der Anregungswellenlänge erfasst werden, werden diese entweder als Streusignal auftauchen oder sie müssen durch Filter blockiert werden. Das Signal des Referenzdetektors dient hier in erster Linie dazu, die Stabilität der Anregung zu sichern.

L1.0.5.2 Der Anregungs-Scan

Die Inversion des Emissionsscans ist das Abfahren des Anregungsspektrums bei fester Emissionswellenlänge. Die Behandlung oberer Ordnungen ist sinngemäß identisch. Das Registrieren des Referenzsignals hat hier die Funktion der Intensitäts-Normierung, oft wird anschließend auf die abgelegte radiometrische Kalibrierkurve der Anregung zurückgerechnet.

L1.0.5.3 Fluoreszenz-Polarisation

Eine photonenangeregte, fluoreszierende Probe selektiert ihre Antwort als Funktion der Polarisation der Anregung. Theoretisch hat die Fluoreszenz die gleiche Polarisation wie die Anregung. Mehrere Parameter können die Theorie jedoch verändern. Die wichtigste ist die depolarisierende Diffusion, die aus der molekularen Rotation kommt. Streueffekte und interne Anregung können ebenfalls depolarisierend wirken. Gemessen werden der Polarisationsgrad des von der Probe abgegebenen Lichts und dessen Anisotropie, wobei vorausgesetzt wird, dass die Anregung komplett in einer Ebene polarisiert erfolgte.

Die Gleichungen dazu:

F39, die Probenpolarisation (der Polarisationsgrad): $P = [(I_p - I_s) / [(I_p + I_s)]$

F40, die Anisotropie $r = [(I_p - I_s) / [(I_p + 2I_s)]$

mit I_p = parallele Polarisationsachse

und I_s = die senkrecht dazu stehende Achse:

Bei komplett polarisiertem Licht und Beleuchtung mit parallel polarisiertem Licht (I_p) ist $I_s = 0$, das führt zu $P = r = 1$. Wird mit $I_s = 1$ bestrahlt, gilt sinngemäß das Gleiche. Bei perfekt unpolarisiertem Licht ($I_p = I_s$) sind $P = r = 0$. Für alle intermediären Zustände ergeben P und r > 0 und < 1.

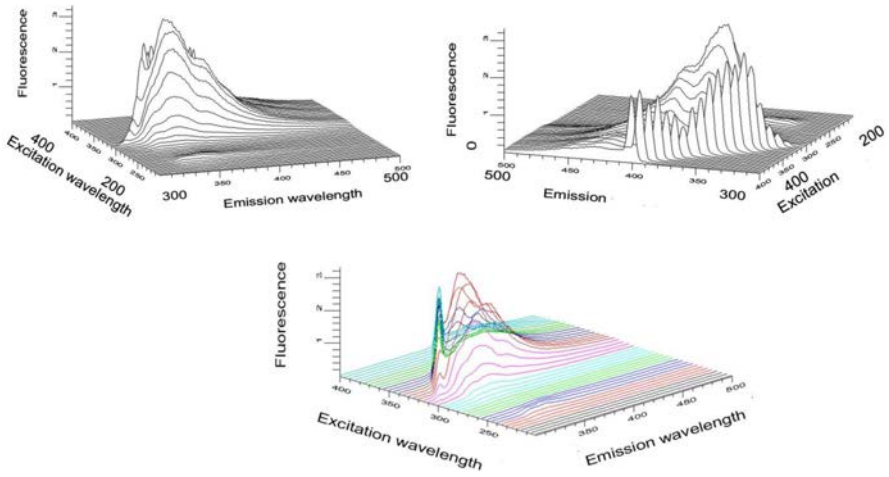
Bei Anwendungen mit polarisiertem Licht ist es wichtig, eine möglichst reine Anregung mit linearer Polarisation auf die Probe zu bringen. Das ist nur möglich, wenn nach dem Polarisator (siehe Grafik L2) keine Änderung der Polarisation mehr erfolgt. Dies ist mit Linsenabbildung fast garantiert, erfordert aber bei Spiegelabbildung, dass die Reflexion möglichst innerhalb von 15° liegt – das ist nicht leicht zu realisieren. Bei Systemen mit Spiegeln wird deshalb oft in Kauf genommen, dass keine perfekte Polarisation zustande kommt, komplexe Kalibrierungsmethoden können die Fehler beheben. Dann hat der Strahl oft auch keinen kollimierten Sektor, der Polarisator wird mit divergierendem/fokussiertem Licht bestrahlt. Da sich auf jeden Fall das Polarisationsverhalten und die Transfereffizienz des Anregungsarms über die Wellenlänge verändern, ist es nötig Referenzspektren für die beiden Polararisationszustände zusätzlich zum „unpolarisierten“ Zustand aufzunehmen. Hier ist anzumerken, dass es nach einem Gittermonochromator kein perfekt unpolarisiertes Licht gibt, wie im Kapitel Gitter-1.4.0 gezeigt. Falls wirklich depolarisiertes Licht zur Anregung benötigt wird, so ist ein Depolarisator (scambler) anstelle des Polarisators einzusetzen. Geeignet sind z.B. Lyot- oder Hanle-Depolarisatoren.

Auf der Emissionsseite gilt ebenfalls, dass sich die Polarisation des von der Probe abgestrahlten Lichts bis zum Analysenpolarisator nicht verändern sollte, damit der Polarisationswinkel durch drehen des Polarisators fixiert werden kann. Weil das Ziel der Messung ist, die Polarisationsdrehung in der Probe zu quantifizieren, muss auf jeden Fall zwei Mal gemessen werden, wobei der Unterschied im Polarisationswinkel 90° sein muss. Daraus ergibt sich, dass es bei häufigen Polarisationsmessungen günstig ist, mit T-Optik und zwei Emissionsarmen zu arbeiten, deren Polarisatoren eine Winkeldifferenz von 90° aufweisen. Das Emissions-Licht unterschiedlicher Wellenlängen kann mit abweichenden Polarisationsinformationen behaftet sein, Streulichteinflüsse werden somit die gemessene Polarisation verfälschen. Deshalb ist es bei diesen Anwendungen keine schlechte Idee, auch in der Emission Doppelmonochromatoren einzusetzen. Eine weitere wichtige Information steckt in der Emissions-Anisotropie: die Abklingzeit (Lebenszeit, Lifetime) der beiden Polarisations-Komponenten kann unterschiedlich sein. Deshalb ist bei Lifetimemessungen die Polarisation ebenfalls ein wichtiger Parameter.
Die Kalibrierung der Polarisatoren kann über mehrere Wege erfolgen. Um z.B. in der Anregung reine P- oder S-Polarisation herzustellen, kann man einen Analysenpolarisator direkt vor einen Detektor an der späteren Probenposition stellen und bei den interessierenden Wellenlängen den Winkel des Anregungspolaristors auf die tatsächliche P- oder S-Ebenen justieren, notieren und in eine Arbeitstabelle einprogrammieren. Den oder die Emissionspolarisatoren kann man beispielsweise kalibrieren, indem man den Anregungspolarisator korrekt auf die S- oder P-Ebenen einstellt und eine Wasser-Clycogen-Lösung bestrahlt. Diese ist ein starker Streuer ohne Fluoreszenzeffekte. Damit entspricht die abgehende Polarisation perfekt derjenigen der Anregung und die Emissionsseite kann wellenlängenabhängig kalibriert werden.

L 1.0.5.4 Die Messung der totalen Fluoreszenz

Mit „totaler Fluoreszenz“ ist ein 3-D-Diagramm gemeint, das zu allen interessierenden Anregungs-Wellenlängen ein komplettes Emissionsspektrum wiedergibt. Dazu wird in spektralen Schritten, die etwa der Bandbreite der Anregung entsprechen, jeweils ein Emissionsspektrum aufgenommen. Das ganze wird in 3-D-Grafiken nach Wahl dargestellt. Leistungsfähige, industrielle Fluoreszenzspektrometer haben die nötigen Einrichtungen für die Messung der totalen Fluoreszenz. Die Messung kann bei großen Wellenlängenbereichen erfordern, dass weitere Parameter während der Messung geändert werden müssen, wie der Wechsel von Ordnungsfiltern. Wenn solche Funktionen nicht im Messprogramm für die totale Fluoreszenz vorgesehen sind, sollte die Steuersoftware macrofähig sein, damit der Anwender seine Parameter selbst definieren kann.

In den meisten Fällen wird die Messzeit mit einem registrierenden System relativ lang. Nehmen wir ein Beispiel. Die Bandbreite in Anregung und Emission sei 5 nm, der Anregungsbereich 250…600 nm, also 71 Schritte (Filterwechsel unterhalb von 500 nm ist sinnvoll), der Emissionsbreich 300….800 nm, 101 Schritte (Filterwechsel zwischen 500 und 600 nm wäre von Vorteil). Wenn mit einer Emissions-Vorschubgeschwindigkeit von 0,2 s/Schritt, das sind 25 nm/s, gearbeitet wird ergeben sich rund 20 s/Emissionsspektrum, dazu kommen die Rückstellzeit und die Einstellung der neuen Anregungswellenlänge. Auf den Filterwechsel verzichten wir und rechnen wir mit 25 s/Spektrum. Es sind 71 Spektren aufzunehmen, ergibt eine Gesamtzeit von 26 Minuten. Wenn es oft vorkommt, dass die totale Fluoreszenz zu erfassen ist, gewinnt man mit einem parallel detektierenden Spektrometer erheblich an Zeit. Um Daten mit vergleichbarer Qualität zu erstellen, wird ein Array mit mindestens 400 Pixeln benötigt, wenn mehr vorhanden sind kann „gebinnt“ werden. Die Belichtungszeit ist abhängig von der Emissionsintensität, nehmen wir 5 s pro Emissionsspektrum plus 2 s für die Einstellung der neuen Anregungswellenlänge, also 7 s/Spektrum. Dann ist die Messung in 8,3 Minuten erledigt. In Verbindung mit weiteren Optionen, wie Probenwechsler, Umlaufpumpe, Titrator oder ähnlicher Peripherie kann ein parallel detektierendes System seine Stärken optimal ausspielen, besonders mit automatischen Ablaufprogrammen.



***Grafik L7*:** die totale Lumineszenz in 3-D-Darstellung

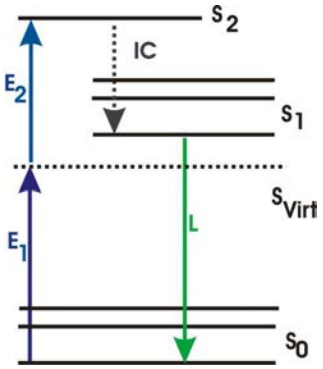
Hier wurden 40 Spektren in 2-nm-Schritten aufgenommen. Auf der oberen, linken Seite die Ansicht „von vorne“, sie zeigt als letztes (hinten) das stärkste Emissionsspektrum. Auf der rechten Seite die Ansicht „von hinten“, bei der das stärkste Spektrum ebenfalls das hintere ist, beide entsprechen der Anregung 330 nm. Hier ist im Vordergrund der durchlaufende Anregungspeak dominierend. Darunter die Darstellung ohne Unterdrückung der „versteckten Kurven“. Sie ist weniger übersichtlich, die Farbmarkierung hilft jedoch. Das Anregungssignal verläuft hier unter dem Winkel von 45°, weshalb die Peaks in einer Linie stehen.

L 1.0.5.5 Fluorescence Resonance Energy Transfer, FRET abgekürzt oder Förster Energie-Transfer genannt

Wenn sich zwei optisch aktive Moleküle in enger Nachbarschaft in Lösung befinden, ist es u.U. möglich, dass das eine Molekül (der Donator) die von außen kommende optische Energie aufnimmt (Absorption), diese strahlungslos an das andere Molekül (den Akzeptor) weitergibt und dieses Fluoreszenzlicht emittiert. Die Grundforderung für diesen Vorgang ist, dass sich die Absorptionsbande des Akzeptors und die Emissionsbande des Donators weitgehend überlagern. Ein typisches Beispiel aus der Biochemie ist die Wechselwirkung zwischen Tyrosin (Donator) und Tryptophan (Akzeptor), die kritische Wellenlänge für den FRET ist 278 nm. Gerätetechnische Forderungen, die sich daraus ergeben sind: a) die präzise Messung der beiden Absorptionsspektren, um die Übergänge exakt definieren zu können und b) möglichst streulichtfreie Anregung, um sicher nur den Donator anzuregen. Mit anderen Worten, es werden die Leistungsdaten eines guten Doppelmonochromator-Systems gefordert. Wenn kein hochklassiges Absorptions-Spektralphotometer vorhanden ist, kann der Anregungsarm des Fluorometers ebenfalls verwendet werden, um das Absorptionsspektrum aufzunehmen. Hinter die Probenküvette wird dann ein Detektor montiert (z.B. ein Siliziumelement) und die Messung wird nach den Regeln der Einstrahl-Photometrie vorgenommen.

L 1.0.5.7 Zweiphotonenanregung/Aufwärts-Lumineszenz

Es gibt Moleküle, bei denen die Energie eines Photons nicht ausreicht, den energetisch angeregten Zustand herzustellen, der sich über die Emission von Photonen wieder relaxiert. Es sind zwei Photonen unterschiedlicher Wellenlänge (Energie) nötig, die quasi gleichzeitig (innerhalb einer ps) absorbiert werden müssen, um die Anregung zu bewirken. Die Emissionswellenlänge kann dann zwischen den beiden Anregungsellenlängen liegen oder unterhalb von beiden. Sie kann aber auch über beiden liegen, wenn diese dicht bei einander oder identisch sind und wenig Energie bei internen Prozessen verloren geht..



Grafik L8: das Jablonski-Modell für die 2-Photonen-Absorption/Lumineszenz

Ein Photon hebt das Molekül auf ein virtuelles Zwischenniveau (S_{virt}), das andere auf das angeregte Niveau S_2, von dem dann die „normale" Relaxation ausgeht. Im gezeigten Fall erfolgt die Anregung über zwei differente Energien ($E_1 > E_2$) und die Lumineszenz-Energie L ist größer als jede einzelne der beiden. Das ist ein Fall der Aufwärtskonversion, denn die Lumineszenzwellenlänge ist kürzer als die der Anregungen.
Für den in Grafik L8 gezeigten Fall sind zwei Anregungswellenlängen nötig. Weil die Zweiphotonenanregung statistisch sehr selten vorkommt, ist sie mit einer Lampe-Monochromator-Anregung nur in Sonderfällen zu erzielen. Es sind meist Laser nötig. Die Messtechnik ähnelt mehr der Ramanmessung als der klassischen Lumineszenz und wir werden sie in der Anwendung Raman wieder finden. Wegen der geringen Anregungseffizienz ist das Emissionssignal um Größenordnungen geringer zu erwarten als bei üblichen Lumineszenzmessungen. In der Emission ist wegen des zu erwartenden relativ starken Streulichts immer ein Doppel- oder gar Tripel-Spektrometer erforderlich, besonders wenn die Emissionswellenlänge zwischen denen der Anregungen liegt.

L1.0.6 Modulierte Anregung für NIR/IR und Phosphoreszenz
Im Kapitel Detektoren-4.6.5 ff wurde dargelegt, warum Detektoren oberhalb von etwa 800 nm ein relativ starkes Hintergrundsignal beinhalten und wie man es mit Modulation unterdrücken kann. Bei allen Anwendungen mit Emissionswellenlängen oberhalb von 800…900 nm können keine (vernünftigen) PMT mehr eingesetzt werden und der Hintergrund muss bei schwachen Emissionen unterdrückt werden, die Modulationstechnik und Detektion über Lock-In-Verstärker ist dabei erste Wahl. Zur Modulation gibt es mehrere Möglichkeiten. Man kann einen mechanischen Chopper zwischen Emissionsquelle und Eingang des Emissionsmonochromators setzen. Das hat zwei Nachteile, denn man moduliert das thermische Signal mit und wirft zugleich 50% der Emission weg. Positioniert man den Chopper in den Anregungskanal, wird zwar das thermische Signal unterdrückt, aber man wirft nun 50% des Anregungslichts weg. Bei lang leuchtenden Lumineszenzen (Phosphoreszenz) kann es außerdem sein, dass das Signal noch nicht abgeklungen ist, wenn die nächste Anregungsphase kommt, Überlagerung ist die Folge. Das ist aber oft lösbar, denn man kann die Chopperfrequenz in gewissen Grenzen (ca. 10…800 Hz) anpassen.
Moduliert man die Lichtquelle, gewinnt man mehrfach. Dabei sind folgende Parameter zu berücksichtigen:
a) eine Xenonlampe darf nicht ausgehen, sonst wird sie instabil. Man begrenzt deshalb den Minimalstrom auf 5…10% und bekommt einen sauberen Sinus im Freqzenzbereich < 1 Hz…> 1 kHz. Weil nur der modulierte Teil vom Lock-In erfasst wird, ist der Hub von < 100% völlig in Ordnung.
b) weil nun der Mittelwert der Lampenleistung nur etwas mehr als die Hälfte des DC-Betriebs ist, kann die Modulationsamplitude erhöht werden, das Maximum ist dem Datenblatt zu entnehmen. Folglich muss man nur auf wenige Prozent der Photonen verzichten und erzielt ein gutes SNR. Die Auswertung der Abklingfunktionen wird in der Beschreibung Lifetime-L2 erläutert.

L1.0.7 Zusammenfassung der Anforderungen an ein statisches Lumineszenzspektrophotometer

Die **Lichtquelle** soll
den gewünschten Wellenlängenbereich möglichst homogen abdecken;
eine hohe Leuchtdichte in einem kleinen Brennfleck haben, möglichst kleiner als der Monochromatorspalt;
eine hohe optische Leistung abgeben, damit auch bei großen Monochromatorspalten viel Licht transportiert wird.
Der **Anregungsmonochromator** soll
den benötigten Wellenlängenbereich abdecken, dabei sollen die Gitter so selektiert werden, dass die Variationen der Lampe möglichst kompensiert und beide Polarisationsachsen etwa gleich gut übertragen werden;
die Dispersion soll Bandbreiten von bis zu 10 nm erlauben und bei der häufigsten Spaltgröße den Brennfleck der Lampe komplett erfassen,
der Kontrast soll entweder den Erfordernissen der Anwendung entsprechen, im Fall der generellen Anwendbarkeit soll der Kontrast im ganzen Bereich mindestens 10^5 sein.
Die **Proben-Beleuchtung** und die **-Positionierung** soll
die Probe konzentriert beleuchten und diverse Geometrien (auch Mikroküvetten) berücksichtigen;
der Fokus sollte über den Wellenlängenbereich entweder stabil bleiben oder reproduzierbar einstellbar sein;
effiziente Polarisatoren und Ordnungsfilter sollten zumindest optional verfügbar sein, T-Optik ist wünschenswert;
automatische Probenpositionierung und vielfältige Probenhalter sind wünschenswert.
Die **Emissions-Sammlung s**oll
effizient sein, die Polarisation erhalten und den Emissionsmonochromator optimal beleuchten
Der **Emissionsmonochromator** soll
das Lumineszenzlicht im zu erwartenden Emissions-Wellenlängenbereich effizient verarbeiten, der Kontrast muss den zu erwartenden Falschlichtpegeln angepasst sein;
je nach Anwendung soll er zwei Detektoren bedienen können und evtl. auch als Spektrograph einsetzbar sein;
die Ausgangsbandbreite soll von etwa 0,1 bis 10 nm reichen, bei Paralleldetektion soll etwa eine spektrale Ordnung abgebildet werden.
Der **Detektor** soll
im Arbeitsbereich höchste Effizienz und bestes S/N-R bieten;
im sichtbaren Bereich sind PMT, die sowohl analog als auch als Zähler arbeiten mit Kühlung vorzuziehen, im NIR kommen Si- und InGaAs-Avalanche-Dioden in Betracht,
wenn Paralleldetektion sinnvoll ist, kommen Rückseiten-beleuchtete CCD mit Mehrstufen-Peltierkühlung in Betracht.

L1.0.9 Kalibrierung, Gerätevergleich und Streulichttest

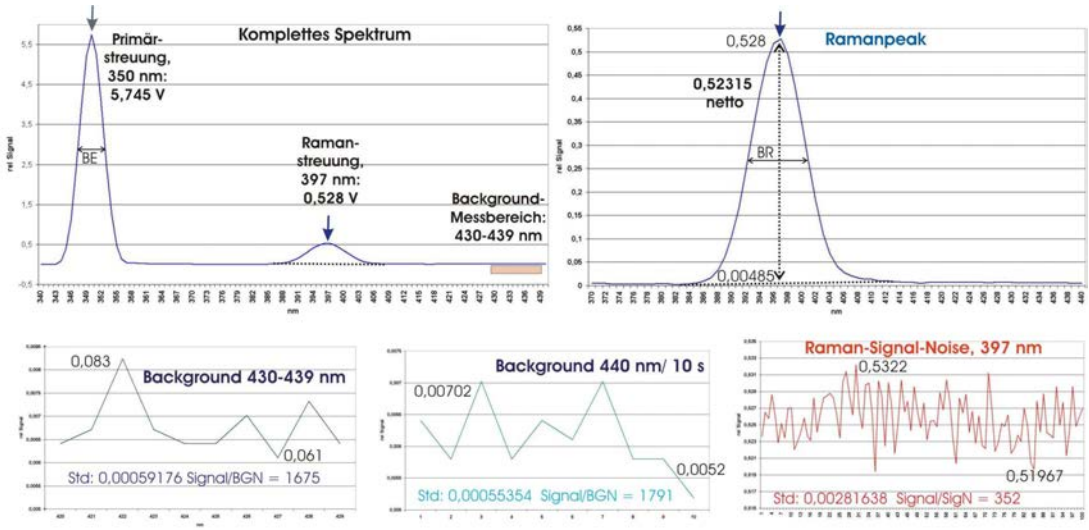
L1.0.9.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung der Wellenlänge erfolgt wie bei allen Spektrometern mit Hilfe von Linienstrahlern, die unzweifelhaft bekannte Linien über den benötigten Spektralbereich liefern, siehe auch „Anwendung W1 – Wellenlängen-Kalibrierung“. Die Intensitätskalibrierung ist bereits oben, unter L1.0.4.2 Die Referenzbildung bearbeitet.

L1.0.9.2 Gerätevergleich, Leistungstest

Wie vergleicht man die Leistung von Lumineszenz-Spektralphotometern?
Um Lumineszenz-Spektrophotometer vergleichen zu können, empfehlen wir Anwendern, eine oder mehrere eigene, kritische Probe zu vermessen und sich nicht auf den einzigen, allgemein akzeptierten Test zu verlassen. Der eingeführte Test ist die Messung des S/N-R am Ramansignal von destilliertem Wasser. Dazu wird die Anregung auf 350 nm eingestellt, das Ramanmaximum erscheint dann bei 397 nm (3383 cm^{-1}). Die Bandbreite sollte in Anregung und Emission 4 nm sein, die Zeitkonstante 1 s und die Vorschubgeschwindigkeit 1

nm/s. Ob dabei der primäre Streupeak bei 350 nm mit gemessen wird oder nicht ist nicht relevant, die Messung soll auf jeden Fall bis 440 oder 450 nm reichen. Dann wird die Amplitude festgestellt, dabei wird die Basislinie vom Ramanmaximum abgezogen um den Nettowert zu erhalten. So kann der Test auch vorgenommen werden, wenn Wasser oder Küvette nicht perfekt sind und ein geringer Hintergrund entsteht. Leider gibt es nun zwei Möglichkeiten das Rauschen im Hintergrund zu messen:
a) die letzten 10 nm des aufgenommenen Spektrums (430-440 nm oder 440-450 nm) werden benutzt um die Standardabweichung (Std) im Hintergrund zu berechnen oder
b) es wird eine Zeitmessung über 10 s (10 Datenpunkte) auf einer beliebigen Wellenlänge zwischen 430 und 450 nm vorgenommen und deren Standardabweichung berechnet.
Dann wird das Verhältnis Ramenmaximum (netto)/ Background-Std zu berechnen. Das ist der SNR-Kennwert, der in vielen Datenblättern zu finden ist. Grafisch dargestellt ist die
Raman- S/N-R-Messung



***Grafik L9*:** die Signale zur Raman-S/N-R-Messung am Wasser

Oben links die Übersichtskurve, mit der Primärstreuung bei 350 nm, die in den Berechnungen keine Rolle spielt, Ramanpeak und Markierung der Backgroundzone;
oben rechts der relevante Bereich des Ramanpeaks samt abzuziehender Basislinie, die Nettodifferenz wird zu allen weiteren Berechnungen benutzt;
unten links die Rauschkurve im Spektrum von 430-439 nm, mit minimalem und maximalem Rauschwert, Standardabweichung und Signal/Hintergrundrausch-Verhältnis (hier 1675/1);
unten mittig ist Rauschkurve einer 10-s-Zeitkurve bei 440 nm, ebenfalls mit minimalem und maximalem Rauschwert, Standardabweichung und Signal/Hintergrundrausch-Verhältnis (hier 1791/1), also anscheinend um 7% besser als im Spektrum;
unten rechts ist eine weitere Messung, die sinnvoll wäre, aber nicht allgemein angewandt wird: das Rauschen im Maximum ist hier über 100 s erfasst und berechnet, es würde zu dem deutlich geringen Signal/Signalrausch-Verhältnis 352/1 führen, wir kommen darauf zurück.
<u>Leider gibt es mit der eingeführten Methode einige Probleme:</u>
Fluoreszenz-Systeme sind oft mit Festspalten ausgestattet, um gute Reproduzierbarkeit zu bieten und nicht jeder Hersteller bietet 4 nm an – oft sind es 5 nm. Das ergibt schon einmal das 2,45-fache im Lichtfluss, sprich Signal. Die Bandbreite lässt sich aus dem Ramanpeak ablesen, im Beispiel war sie in Anregung und Emission 4 nm, ergibt 8 nm. Die benutzte Spalthöhe ist weder vorgegeben, noch wird sie angegeben, sie hat natürlich auch Einfluss auf das Signal. Dazu kommt, dass nicht jeder Hersteller die Bandbreite definiert, sondern manche die Auflösung. In Kapitel Spektrometergrundlagen 2.9 und 2.10 ist beschrieben, dass ein beliebiger Auflösungswert mit Spaltausgang eine zahlenmäßig größere Bandbreite erfordert. Daraus resultiert, dass einerseits ein Gerät, das auf Auflösung spezifiziert ist, größere Spalte hat als ein baugleiches, das auf Bandbreite spezifiziert ist. Andererseits wird ersteres bei kritischen Messungen eine schlechtere Auflösung haben. Leider ist das noch

nicht alles. Als weitere Imponderabilie zeigt sich die Integrationszeit bzw. die Zeitkonstante, wie sie im Kapitel Detektoren 4.10.1 samt Grafik 100A/B erläutert ist. Arbeitet ein Photometer rein analog, dann stellt sich der wahre Messwert bei einer Integrationszeit von 1 s erst nach 5 s ein. Arbeitet das System digital, kann es sein, dass bereits nach 1 s der wahre Wert erreicht ist, man also mit einem analogen System vergleichen müsste, dessen Integrationszeit auf 0,2 s eingestellt ist. Ganz wichtig ist der Detektor, der meist ein PMT ist. Hat dieser eine S25-Kathode (reicht bis knapp 900 nm), dann ist deren Rauschen bei 25°C etwa 3-4 fach höher als das einer S20-Kathode (reicht bis etwa 750 nm). Eine auf -20°C gekühlte S25-Kathode hat dagegen nur noch 1/20….1/10 des Raumtemperatur-Rauschens. Nicht genug damit; es gibt Xenonlampen (gilt bei mehreren Leistungen), die eine sehr hohe Leuchtdichte bei relativ wenigen Nutzungsstunden haben. Damit kommt dann halt ein besseres SNR zustande. Deshalb sollte unbedingt darauf geachtet werden, dass ein Gerät auch wirklich in genau der Konfiguration vergleichen wird, in der es dann auch geliefert werden soll.
Die eingeführte Methode erfasst bisher nur das Rauschen des Detektorsystems, nicht jedoch das der Lichtquelle. Netzteil und Lampe können sich recht unterschiedlich auf die langfristige und die kurzzeitige Stabilität der Anregung auswirken. Deshalb wäre es zu begrüßen, wenn auch dieser Parameter erfasst würde, wie es in der roten Kurve der Grafik gezeigt ist. Das so entstehende Signal/Signalrauschen-Verhältnis ist verständlicherweise ein geringerer Wert, in dem auch die Photonenstatistik eine Rolle spielt. Letztlich hilft es dem Anwender nichts, wenn er meist mit Anregungen und Emissionen arbeitet, die jeweils mehr als 100 nm vom Bereich 350…400 nm entfernt liegen, dort kann sich die Effizienz und damit das SNR erheblich unterscheiden, zum Guten oder zum Schlechten. Wir müssen zur Kenntnis nehmen, dass die „anerkannte Methode“ eine Hausnummer ist, die man nur vergleichen sollte, wenn alle Parameter der Hersteller wirklich vergleichbar und dokumentiert sind und wenn dann auch noch in der spektralen Nähe gearbeitet wird. Es kann durchaus sein, dass ein Hersteller ein Raman-SNR von 1000 definiert, das Gerät in der Praxis aber deutlich besser ist als eins dessen Wert mit 2000 angegeben ist.

Zusammengefasst kann man feststellen, dass die eingeführte Methode durchaus berechtigt ist, aber nur Sinn ergibt, wenn alle relevanten Parameter angegeben sind, verstanden und in den Vergleich einbezogen werden; die Messung alleine reicht nicht zur Beurteilung aus.

Vorschlag für eine erweiterte Prüfung:
Die Bandbreite von 4 nm wird man bei Geräten mit Festspalt nicht immer wählen können, eventuell werden 5 nm angeboten. Die Wasser-Raman-Messung sollte von 370 - 430 nm durchgeführt werden, das Peakmaximimum wird bestimmt, wie beschrieben. Anschließend misst man den Background bei 430 nm über 100 s und bestimmt die Standardabweichung und man misst auf dem Ramanmaximum (397 nm) für 100 s und bestimmt die Standardabweichung. Damit bekommt man 2 SNR-Ergebnisse. Um eine Beurteilung über den Arbeitsbereich zu erlauben, sind zwei weitere gleichartige Messungen nötig: Viele Fluorophore werden zwischen 270 und 320 nm angeregt. Deshalb ist die Anregung 280 nm, Emissionsmessung von 290 bis 350 nm, Ramanlinie bei 309 nm, Hintergrund bei 350 nm sinnvoll. Für den sichtbaren Bereich bietet sich eine Messung in einem Bereich ohne starke Xenonbanden an, z.B. 540 nm Anregung. Die Ramanlinie erscheint dann bei 660 nm, der Messbereich sollte 600 – 700 nm sein, die Backgroundmessung zwischen 670 und 700 nm. Noch zwei Hinweise: falls das Auswerteprogramm die Berechnung der Standardabweichung nicht vorsieht, kann man das maximale und minimale Rauschsignal suchen, die Differenz durch 3 geteilt ergibt eine gute Näherung an die Standardabweichung. Das Ramansignal steigt mit der Photonenenergie hoch 4. Wenn das bei 350 nm angeregte als 1 gesetzt wird, hat das bei 280 nm angeregte den Faktor 2,4 und das bei 540 nm angeregte den Faktor 0,18.

L1.0.9.3 Streulichttest, Anregung

Ein Anregungs-Streulichttest lässt sich sehr gut mit Fluorophoren mit breitbandiger Anregung wie Rhodamin-B vornehmen, während eine zweite Methode die Streuung an Clycogen nutzt.

Wie bereits an mehreren Stellen, auch unter 2.12.1 ausgeführt, kommt das Streulicht meist aus den Bereichen starker Quellenstrahlung, macht sich jedoch im tiefen UV besonders störend bemerkbar. Vorschläge zur Erkennung von Streulicht in der Anregung:
Zuerst nimmt man ein Emissionsspektrum von z.B. Rhodamin-B bei der Anregung 270 nm (siehe Grafik L3) auf. Dann setzt man ein Hochpassfilter mit der Kante 290…310 nm in den Anregungsstrahl ein, das alle langwellige Strahlung blockt, folglich nur die Anregung im Wellenlängenbereich unterhalb der Kante durchlässt und nimmt die gleiche Emissionskurve wieder auf. Sollte diese nun eine geringere Amplitude haben als die zuerst gemessene, hat man Anregungs-Streulicht. Die Teilung der beiden Kurven ergibt den Streulichtanteil. Leider weiß man dann nur, dass dies vom Bereich Filterkante bis oberes Ende des Anregungsspektrums kommt und kann in etwa die relative integrale Leistung abschätzen. Wenn es nun wichtig ist, die störenden Wellenlängen zu wissen kommt ein starker Streuer (Cyclogen in Wasser) in Betracht. Dessen Emissionsspektrum darf eigentlich nur zwei Signale enthalten: die Primärstreuung auf der Anregungslinie und das Ramansignal des Wassers. Deshalb muss jetzt auch extrem sauber gearbeitet werden, damit nicht doch Lumineszenzen zu finden sind. Um Ordnungsprobleme zu vermeiden, sind Tiefpassfilter angebracht. Messtechnisch sind nun alle interessierenden Anregungswellenlängen einzustellen und dazu jeweils ein Emissionsspektrum im in Frage kommenden Bereich mit erhöhter Verstärkung aufzunehmen. Mit dieser Methode lassen sich alle störenden Wellenlängen und auch breitbandige Einflüsse finden und mit viel Mühe und rechnen auch quantifizieren. Eine weitere Möglichkeit ist, einen Spiegel in die Probenposition zu stellen und das Anregungslicht direkt in den Emissionskanal zu reflektieren, dann wird für jede interessierenden Anregungs-Wellenlänge jeweils ein Emissions-Spektrum mit und ohne Ordnungsfilter aufgenommen, wobei die Anregungswellenlänge immer unterhalb der Filterkante liegen muss und bei Filtereinsatz mit erhöhter Verstärkung gemessen wird. Dann erkennt man, ob höhere Wellenlängen übertragen werden. Eine Quantifizierung ist kaum möglich.

L1.0.9.4 Streulichttest, Emission

Um das Streulicht im Emissionskanal zu testen, ist sauberes Anregungslicht nötig. Wenn man die Anregung auf eine beliebige Wellenlänge einstellt und über einen Spiegel das vom Emissionsmonochromator oder -spektrographen dargestellte Spektrum aufzeichnet erkennt man (bei erhöhter Verstärkung) schnell, ob sich Signale an nicht erlaubten Stellen zeigen. Allerdings ist dieser Test nicht immer praxisgerecht, weil nur Licht einer schmalen Bande eintritt. Deshalb kann man den Anregungsmonochromator auf 0 nm stellen (keine Dispersion, „Weißlicht“) und mit dem Emissionszweig Spektren mit und ohne Hochpass- und Tiefpassfilter aufnehmen. Diese zeigen dann, ob Signale an unerlaubten spektralen Stellen auftreten. Eine Quantifizierung ist kaum möglich.

L1.0.10 Ein realisiertes Beispiel

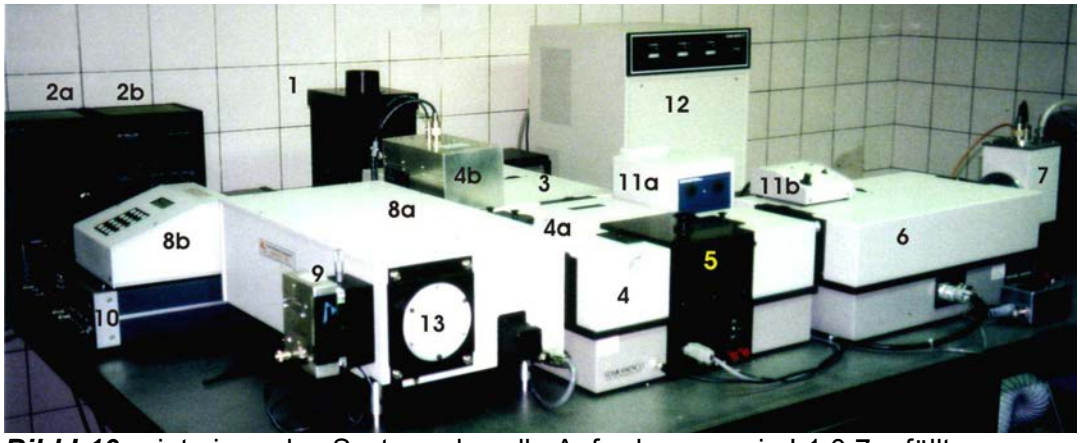


Bild L10 zeigt ein reales System, das alle Anforderungen in L1.0.7 erfüllt

Markierungen: 1) die Lichtquelle, 450 W-Xenon, Einsatzbereich 190-2100 nm; 2a) Lampennetzteil; 2b) Lampenmodulator für 1…1000 Hz; 3) Anregungs-Doppelmonochromator; 4) T-Optik-Einheit, mit 4a) Quantenzähler-Referenz, 4b) Quantenzähler-PMT; 5) Probenhaus; 6) linker Emissions-Doppelmonochromator mit 7) Emissions-PMT, gekühlt, für 190…900 nm; 8a) rechtes Emission-Spektrometer mit 8b) Steuereinheit dazu, 9) InGaAs-Detektor für 750…1650 nm; 10) Lock-In-Verstärker; 11a) Titrator mit 11b) Steuereinheit dazu; 12) Zentraleinheit für das System; 13) CCD-Ausgang des rechten Spektrometers für CCD oder InGaAs-Array. Nicht im Bild sind der Umlaufkühler für 7-PMT und das PC-System.

Beschreibung. Die Xenon-Lichtquelle (1) hat einen Brennfleck von 0,5 * 2,5 mm Größe der 1:1 im Eingangsspalt des Anregungsmonochromators abgebildet wird, die rückwärtige Strahlung wird durch eine Spiegel aufgefangen und ebenfalls eingefädelt. Die Effizienz entspricht dem Kapitel 5-Beleuchtung 5.1.3. Der Anregungs-Doppelmonochromator (3) hat 300 mm Brennweite, f/4 (ω=0,05) und eine mittlere Dispersion von 2,5 nm/mm. Er ist mit Festspalten ausgestattet, die Bandbreiten von 0,25…16 nm bieten. Sein Arbeitsbereich ist 200…1200 nm. In der T-Optik (4) sind kalibrierte Halter für Quarzpolarisatoren vorhanden. Wenn diese nicht benötigt werden, nimmt man sie einfach heraus. Auch Depolarisatoren oder andere drehabhängige Optiken können eingesetzt werden. Ein Strahlteiler leitet etwa 8% des (polarisierten) Anregungslichts auf eine Referenzküvette (Quantenzähler) deren Fluoreszenz- oder Streusignal von einem Referenz-PMT (analoger oder zählender Betrieb) erfasst wird. In den Anregungs- und Emissionsarmen sind manuelle Filterhalter und Shutter eingebaut, die per Programm gesteuert werden. Der Quantenzähler hat einen weiteren Shutter und Filterposition. Die Proben können fest, flüssig oder kolloid sein, passende Halter und Mikrooptiken werden in die vorjustierte Tischposition montiert, auch 2- bzw. 4-fach-Küvetten-Wechsler mit thermo-elektrischer Thermostatisierung gehören auch dazu. Das Emissionssignal wird aus beiden 90°-Richtungen erfasst. Ein spezieller Tisch ist mit vorjustierten Lichtleiterpositionen versehen und bringt diese in die optimale Anregungs- und Emissionsposition, so können auch externe Proben (z.B. in Handschuhboxen) gemessen werden oder Absorptionsmessungen vereinfacht werden. Auf der „linken“ Seite befindet sich der Standard-Emission-Monochromator, der baugleich ist mit dem Anregungs-Monochromator, aber abweichend optimierte Gitter haben kann. An seinem Ausgang befindet sich eine hochempfindlicher, gekühlter Photomultiplier für analogen und zählenden Betrieb. Die „rechte“ Emissionsseite ist mit einem einstufigen 0,5-m-Spektrometer bestückt, das als Monochromator und als Spektrograph arbeitet und mit tauschbarem 3-fach-Gittertisch versehen ist. Es kann Signale von 200….2800 nm verarbeiten. Gezeigt ist es mit einem gekühlten InGaAs-Detektor für 750…1650 nm, der Standardanschluss für Paralleldetektoren ist vorhanden (13). Alle Detektoren können direkt ausgelesen werden, jeweils einer über den Lock-In-Verstärker (10), das gilt auch für die Modulationsmethode. Sie hat zwei Anwendungen. Der NIR-Detektor zeigt einen relativ hohen Hintergrund (siehe L1.06 und Detektoren 4.6.6), der mit Hilfe der Modulation unterdrückt werden kann. Für den PMT ergeben sich allerdings keine S/N-R-Vorteile. Die Modulation (2b) erlaubt jedoch auch, langsame Abklingvorgänge (Phosphoreszenz) zu erfassen, dann auch mit dem PMT, die im Bereich von etwa 15 µs bis 1 s liegen. Mehr dazu in der Lifetime-Anwendung L2. Der Lock-In-Verstärker ist in das Steuerprogramm eingebunden, sein Ausgang wird über die Kontrollelektronik (12) ausgelesen. Diese steuert bis zu drei Monochromatoren, bis zu 5 Shutter und kann 5 Detektoren auslesen, 3 davon auch im Zählmodus. Folglich können bei Abklingmessungen zugleich der Mittelwert (rechte Seite), Phase und Betrag des Modulationssignals (linke Seite) und die Referenz ausgelesen werden. Das Titrationssystem, ebenfalls softwareintegriert, erlaubt zwei Moden: die Aufstockung mit beliebigen Volumina in die Probenzelle und das Abpumpen und Neufüllen der Zelle. Die Berechnung der Konzentrationskurven ist Bestandteil der Software, die auch einfach gekrümmte Kurven beherrscht. Da die Software ein offenes Multitasking beinhaltet, kann über den PC das komplette System und die Peripherie gesteuert werden.

Das System ist detailliert beschreiben in der Applikations Nr. 03:

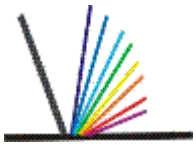
Fluoreszenz-Spektrometer mit Erweiterungen für Lichtleiter, NIR, Modulation und Titration (D)
erschienen in der Laborzeitschrift GIT im Heft 10/97, 6 Seiten, Reprint liegt vor.

Ende der Anwendungs-Seite „L1 (Photo)Lumineszenz - Fluoreszenz – Phosphoreszenz, statisch“.
Die dynamische Lumineszenz (Lifetime-Spektroskopie) ist unter Anwendung L2 beschrieben.

Referenzen innerhalb „spectra-magic.de“:
Monochromatoren und Spektrographen: 3.1
Doppel-Spektrometer: 3.2
Falschlicht/Streulicht: 2.12.1
Polarisation in Gitterspektrometern: 1.4.0
Xenon-Lichtquellen, breitband: 5.1.3
Systemoptimierung: 5.2
Kopplungssysteme: 5.4
Detektor-Parameter: 4.1
Einzelpunkt-Detektoren: 4.2
Photonenzähler: 4.2.4, 4.2.5, 4.5
Avalanche-Dioden: 4.6.
Synchronisierte Detektion, Lock-In-Technik: 4.6.6
Zeitkonstante: 4.10
Array und CCD: 4.8
Bandbreite und Auflösung mit Ausgangsspalt und mit Paralleldetektoren: 2.9 und 2.10

Ende der Anwendungsschrift über statische Lumineszenzspektroskopie.

Dateiname: GL6_L1_Lumineszenz_statisch_V1203, 19 Seiten



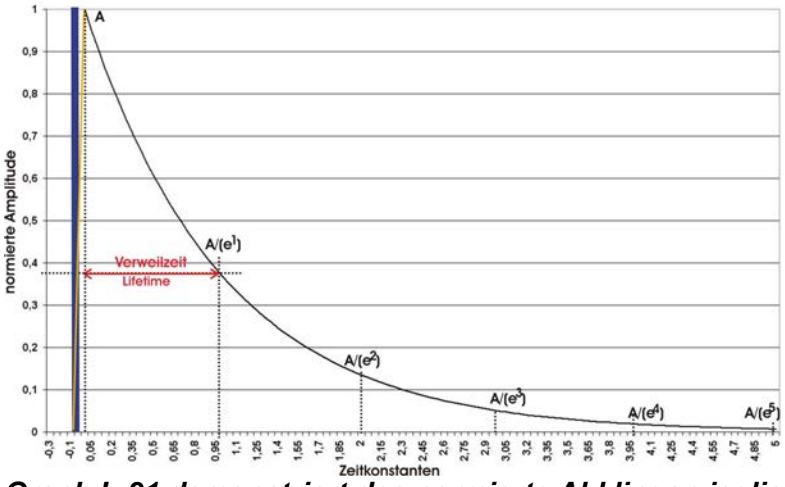
Wilfried Neumann, Freiberuflich beratender Ingenieur für optische
Spektroskopie und Radiometrie
Alte Salzstrasse 106,
D-88171 Weiler-Simmerberg
Tel 08387-390780, Fax 08387-390465
mail: h.w.neumann@t-online.de
Internetseite: http://www.spectra-magic.de/
Alle Texte, Grafiken, Fotos und Gestaltung der Homepage/PDF von Wilfried Neumann.
(c) 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 Wilfried Neumann, Weiler-Simmerberg.
Sämtliche Inhalte, Grafiken, Bilder etc dieser Veröffentlichung sind urheberrechtlich geschützt. Nutzer, die sich Kopien der Homepage oder PDF-Kopien aus dem Internet laden bzw. diese zugesandt bekommen, erklären automatisch, diese Kopien nur für sich selbst zu nutzen, nicht weiter zu geben und nicht in eigenen Arbeiten zu verwenden (Zitate mit Quellenangabe sind jedoch ausdrücklich erlaubt).

Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern
Grundlagen - Bausteine - Systeme - Anwendungen

Grundlagen 6: Anwendungen – L2
(Photo)Lumineszenz - Fluoreszenz – Phosphoreszenz, dynamisch, "Lifetimespektroskopie"

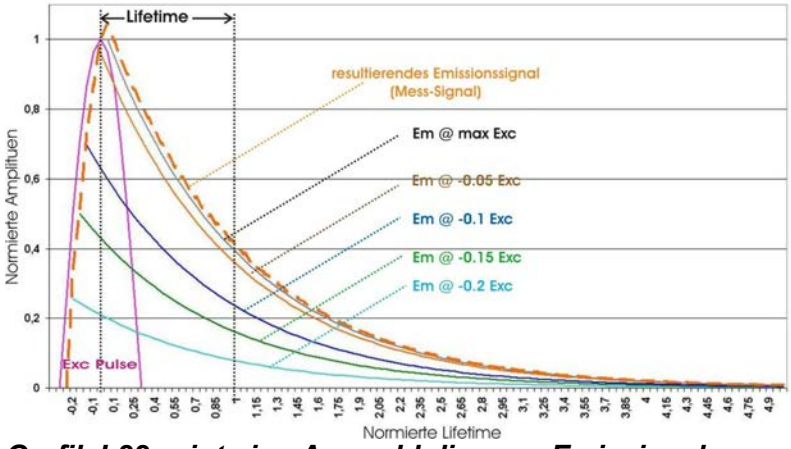
L2.0 Einleitung

Fotolumineszenzvorgänge sind sowohl Pump- (Anregung), als auch Relaxationsprozesse (Emission). Alle angeregten Zustände werden früher oder später zum Urzustand zurückkehren. Die sogenannte statische Lumineszenz ist ein Ausgleichsvorgang zwischen den beiden Szenarien. Währen das Anregungslicht (excitation) ständig Elektronen auf einen höheren Energiezustand pumpt, fallen andere Elektronen entweder auf eine Bahn geringerer Energie oder auf den Grundzustand zurück. Beides kann mit der Emission von Licht einhergehen. Die Zeitspanne zwischen Anregung und dem Ende der Ausgleichsvorgänge (damit der Emission) wird durch die chemische Struktur der Probe, die chemische Umgebung und die thermische Situation definiert. Der Beginn der Emission folgt normalerweise sehr schnell auf die Anregung - eine Verzögerung ist aber immer gegeben. Während neue Elektronen hochgepumpt werden, können andere bereits relaxieren und dabei Licht abgeben. Nicht alle Elektronen kehren gleichzeitig und nach der gleichen Verweilzeit zurück, sie folgen einer exponentiellen Funktion (e-Funktion). Die Zeit zwischen einem beliebigen Punkt der Abklingkurve (wie dem Ende der Anregung) und einem Emissionspegel von 1/e (oder 36,8 %) des Referenzwertes wird Verweilzeit oder Abklingzeit oder LIFETIME genannt. Der Zeitrahmen kann im oberen Picosekundenbereich liegen, aber auch Stunden oder gar Tage dauern.



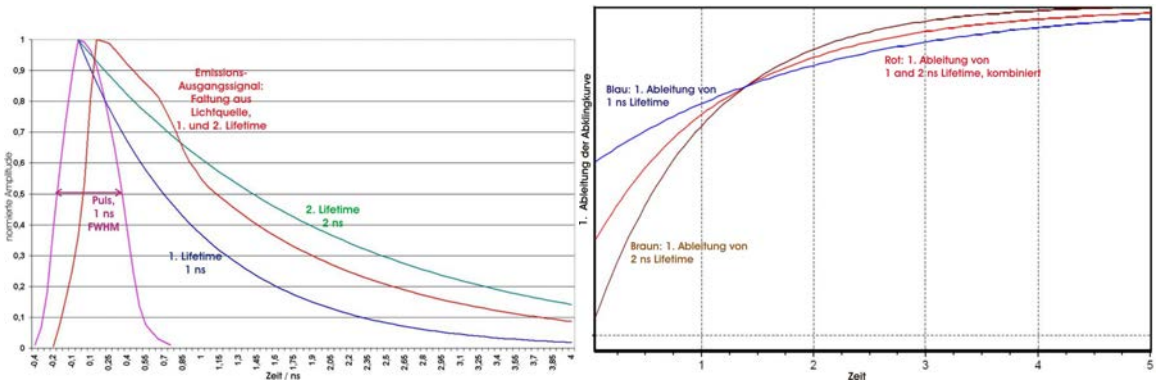
Graph L-21 demonstriert das normierte Abklingen jeglicher Art von Lumineszenz.

Nach 1 Zeitkonstanten τ ist die Intensität der Lumineszenz auf den Wert 0,368 des Anfangs der Betrachtung gefallen. Das trifft für jeden betrachteten Zeitintervall zu, falls nicht in der Zwischenzeit eine zusätzliche Anregung stattfindet.
Damit wird evident, dass sowohl Anstieg als auch Abfall des Anregungssignals, die Emissionskurve stark beeinflussen. Die ideale Anregungskurve wäre ein perfekter Rechteckimpuls, dessen Breite kürzer ist als 1% der erwarteten Abklingzeit. Zugleich sollte die optische Leistung ausreichen, um die Probe in Sättigung zu bringen. Beide Forderungen werden gleichzeitig von keiner handelsüblichen Lichtquelle erfüllt. Pulslaser mögen genug Leistung bieten, einige auch FWHM im ps-Bereich, dennoch haben sie keinen idealen Anstieg und Abfall. Ein Synchrotron kann alle Bedingungen erfüllen, handelsüblich ist es nicht. Kurve L-21 zeigt auch, dass die Emission durchaus noch ansteigen kann, wenn die Anregung bereits abfällt. Das hängt von den internen Konversionsprozessen ab, die durch die Struktur der Probe definiert werden.
Die Kombination aller Effekte führt zur Überlagerung vieler Emissionskurven. Ein konstruiertes Beispiel folgt:



Grafik L22 zeigt eine Auswahl diverser Emissionskurven und das gemessene Signal.
Alle Kurven sind normiert dargestellt. Wegen des nicht-idealen Anstiegs und Abfalls der Anregung, kann die Emission bereits beginnen, bevor die Anregung das Maximum erreicht hat. In der Grafik ist das durch eine Auswahl von Emissionkurven gezeigt., die von diversen Anregungsleistungen erzeugt werden. Erst die schwarz markierte Kurve entsteht von der maximalen Anregungsleistung und repräsentiert deshalb die wahre Lifetime. Die unterbrochene, orangene Kurve repräsentiert das gemessene Signal. Es kann, wie dargestellt, mit einer gewissen Verzögerung der Anregung folgen und enthält alle erzeugten, zeitabhängigen Informationen. Im konstruierten Beispiel würde keine weitere Emission durch den abfallenden Teil der Anregungskurve erzeugt. Das ist nur der FalII, wenn die Probe auf dem Maximum in Sättigung gebracht wird. In der Realität wird meist eine weitere, unbegrenzte Zahl, an schwächeren Emissionkurven überlagert werden, die von der abfallenden Anregung herrühren.
Die Folge ist, dass alle Systeme zur Lifetime-Messung zeitlich kalibriert werden müssen. Am besten geschieht das mit Hilfe einer rein streuenden Probe, mit der die Antwort des Gerätes auf die Abklingzeit Null gefunden wird. Eine zweite Probe mit bekannter Abklingzeit, möglichst in der Größenordnung der erwarteten Proben-Lifetime würde die Zuverlässigkeit der Messdaten mit unbekannten Proben erhöhen.
Damit es noch komplizierter wird, gibt es Proben, die nicht nur eine Abklingfunktion haben, denn es gibt welche mit mehreren parallelen Relaxationen. Technisch bedeutet das die Überlagerung von zwei oder mehr e-Funktionen im Ausgangssignal. Um die Schwierigkeiten zu komplettieren, kommt hinzu, dass sich die Lifetime mit der Probenumgebung (Temperatur, pH-Wert, begleitende Spezies in der Probe etc) verändern kann. Ein positiver Einfluss liegt in der spektralen Struktur: die Anregungs- und die Emissionsmaxima der unterschiedlichen Abklingfunktionen können durchaus auch unterschiedliche Wellenlängen haben. Bei der Verwendung von Spektrometern kann somit jeweils ein Abklingvorgang

ausgewählt werden. Das geht allerdings zu Lasten der Gesamtmesszeit und kostet S/N-R. Folglich müssen bei Lifetime-Messungen viele Parameter beobachtet und registriert werden.



Grafik L23 repräsentiert ein weiteres simuliertes Beispiel: das Ausgangssignal (rote Kurve), erzeugt durch eine nicht-ideale Anregung mit 1 ns FWHM (violett), eine Abklingzeit von ebenfalls 1 ns (blau) und eine weitere von 2 ns (grün). Kurvenentfaltung (deconvolution) und Differentiation sind nötig, um das Resultat zu berechnen. Weil wir es mit relativ kleinen Intensitäten pro Zeiteinheit zu tun haben, wird das Ausgangssignal nicht so glatt und sauber sein, wie den Grafiken L21-23 dargestellt, das Signal wird fast immer verrauscht sein.

L2.0.1 Ein Blick auf die verfügbaren Mess-Systeme
Der Markt bietet zwei grundsätzlich verschiedene Methoden an: Gepulste und modulierte Systeme. Beide Versionen können mit Polaristions-Analyse und mit paralleler Wellenlängen-Detektion kombiniert werden.
L2.0.2 Die Messung der Polarisationsdrehung
Der Polarisationszustand zwischen Anregung und Emission verändert sich mit der Abklingzeit. Je länger diese ist, desto stärker wird das Emissionslicht depolarisiert. Folglich kann man bei linear polarisierter Anregung über das Maß der Depolarisation Rückschüsse auf die Lifetime ziehen. Außerdem kann man Polarisationsmessungen mit den im folgenden beschriebenen Methoden verknüpfen und so eine höhere Datensicherheit erlangen. Die Polarisationsmessung ist unter L1-Lumineszenz-statisch, **L1.0.5.3 Fluoreszenz-Polarisation** beschrieben

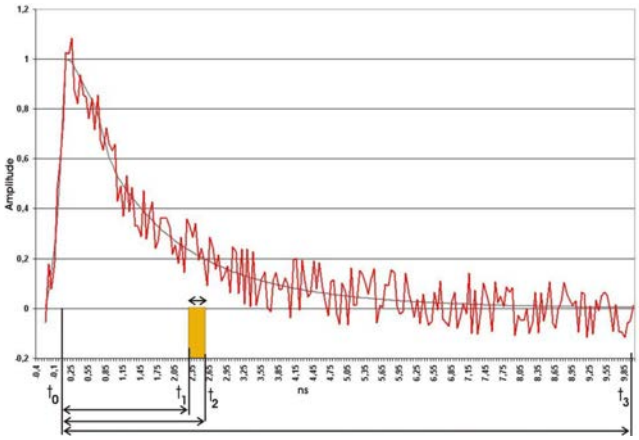
L2.1 Gepulste Methoden
benötigen eine Anregungsquelle, die schmale, steile, intensive und gut repetierliche Lichtpulse erzeigt. Vier Typen sind verfügbar.
L2.1.1 Das Synchrotron ist die ultimative gepulste Lichtquelle. Es bietet alle spektralen Energien auf hohem, uniformem Intensitätspegel. Es kann schmale und extrem steile Impulse erzeugen, die alle möglichen Übergänge der Proben sättigen können. Das Problem ist offensichtlich, ein Synchrotron ist groß und sehr teuer, bei immensen Betriebskosten. Deshalb wird diese Quelle nur in Referenzlabors eingesetzt und in Instituten, die das Synchrotron für viele Anwendungen nutzen.
L2.1.2 Gepulste Laser und Laser Dioden
Alle Laser bieten eine oder mehrere getrennte spektrale Linien oder Intervalle. Der Anwender kann den Laser auswählen, der seine Vorstellungen am besten trifft, die Auswahl ist groß. Nur, wenn ein weiter Bereich an Anregungs-Wellenlängen benötigt wird, kann es sehr teuer und wenig handhabbar sein. Es sind sehr unterschiedliche Parameter im Angebot. Die Pulse mögen steil und schmal sein, können aber auch relativ breit und langsam werden. Die spektrale Bandbreite kann von pm bis zu zig-nm reichen. Es ist durchaus möglich, dass ein Monochromator zur Linienauswahl oder Bandbreitenverringerung nötig ist, viele Laser bieten das als Option. Ein wichtiger Vorteil aller gepulsten Laser: sie können zuverlässig getriggert ´werden und das bei Raten bis in den MHz-Bereich.
L2.1.3 LEDs

werden immer beliebter, auch weil das Angebot ständig vervollständigt wird. Auch hier sind viele unterschiedliche Parameters wählbar. Neben der Wellenlänge und Bandbreite geht die Auswahl auf Puls-Breite, -Intensität und -Steilheit. Heute (August 2010) liegt der Hauptnachteil von LEDs an der mangelhaften Verfügbarkeit im UV, wo die meisten Fluorophore ihr Anregungsmaximum haben. Immerhin, vor wenigen Jahren war das Angebot auf den Bereich oberhalb von 500 nm beschränkt, jetzt gibt es bereits welche unterhalb von 400 nm. Weil LEDs generell nur auf einer spektralen Position emittieren, sind zusätzliche Filter oder Anregungsmonochromatoren nicht nötig, es sei denn die Bandbreite muss reduziert werden. LEDs können bis in den MHz-Bereich gepulst werden.

L2.1.4 Blitzlampen

bieten weite Spektralbereiche, können leider jedoch nicht so schnell und schmalbandig gepulst werden, wie die vorher beschriebenen Quellen. Hochdruck- Xenon-Lampen reichen von etwa 220 - 2000 nm und sind damit geeignet für die große Majorität aller Fluorophore. Spezielle Füllungen, z.B. mit N_2 oder Hg, addieren zusätzliche Linien im UV, die die spektrale Leistung auf diskreten Wellenlängen stark erhöhen. Blitzlampen benötigen immer einen Monochromator oder ein Bandpass-Filter zur Auswahl der Wellenlänge aus dem weiten Bereich. Die Intensität in den Pulsen wird nur in wenigen, speziellen Fällen ausreichen, die Probe in Sättigung zu bringen. Der Hauptnachteil der gepulsten Lampen sind jedoch die große zeitliche Pulsbreite, die ansteigende und die abfallende Flanke, sowie die erreichbare Wiederholrate. Die Pulsbreite von Standardlampen liegt im Bereich von 10 ns FWHM oder (viel) mehr. Spezielle koaxiale Modelle bieten immerhin FWHMs bis hinunter zu 1ns, allerdings auf Kosten der Spitzenleistung. Die Pulse sind immer nahe dem Gaussprofil, das heißt, die Basisbreite ist mehr als die doppelte FWHM. Grafik L23 demonstriert eine Koaxialquelle. Die maximale Repetitionsrate der diversen Typen überspannt einen weiten Frequenzbereich. Je breiter der Puls und je mehr Leistung er hat, desto geringer die Rep-Rate. Lampen mit kW-Impulsen und µs Breite liegen bei 10 bis 300 Hz, während Koaxialtypen bis zu 50 kHz repetieren können. Alles hängt an der Größe und Leistung des Lichtbogens. Die Rep-Rate ist immer dann eine Limitierung für die gesamte Experimentzeit, wenn Lifetime, Detektoren und Elektronik höhere Raten erlauben.

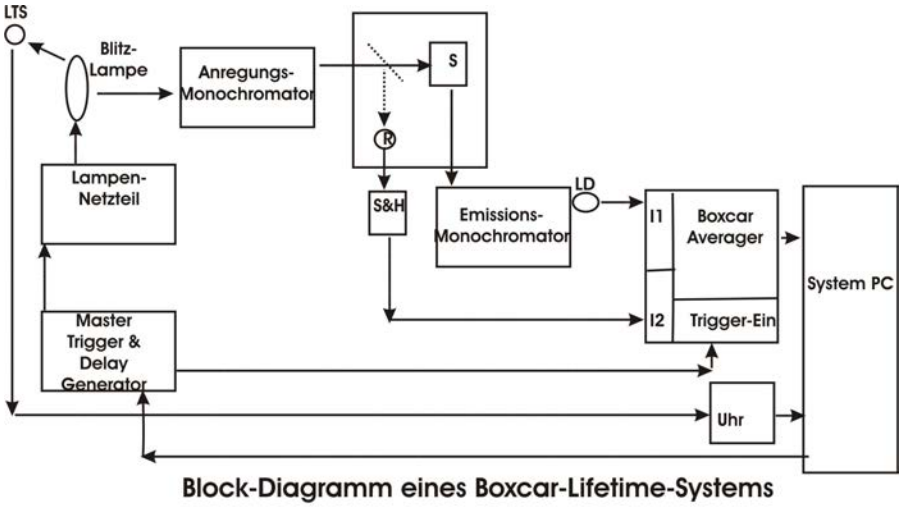
L2.1.1 Synchronisierte Integration, auch Boxcar-Integration oder Puls-Integration genannt



Grafik 24 illustriert das Signal/Zeit-Diagramm im Boxcarmodus. t_o markiert den Beginn der Messung. Nach der Zeit t_1 öffnet ein Fester und beginnt das Signal zu integrieren, bis bei t_2 der Integrator wieder schließt. Danach wird das Integral digital gewandelt und gespeichert. Dann verändert der Zeitgenerator die Positionen von t_1 und t_2 um den Betrag ihrer Differenz, dem Zeitfenster. Nun wartet das System auf den nächsten Trigger. Die gesamte Schleife wiederholt sich bis t_3 erreicht und die ganze Kurve gespeichert ist. Das Grafikdisplay des Computers zeigt die Daten während ihrer Entstehung. So kann der Anwender entscheiden, wann die Kurve komplett ist und ob ihm das S/N-R ausreicht. Falls nicht, lässt er das System weiter arbeiten, das wieder eine Kurve von vorne erfasst und addiert. Manche Systemsoftware ist in der Lage das S/N-R während der Datenaufnahme zu schätzen und

kann automatisch stoppen, wenn die Vorgabe erreicht ist. Ein alternativer Modus lässt den Integrator auf einem Zeitfenster sitzen, bis eine definierte Pulszahl integriert oder bis dort das vorgegebene SNR erreicht ist, bevor es zum nächsten Fenster geht. Das muss keinen Einfluss auf die gesamte Messzeit haben, erlaubt der Software aber auf bestimmten zeitlichen Stellen mit hohem Signal weniger lang zu verweilen, als auf Stellen mit wenig Signal. Das kann Messzeit sparen und ein ähnlichen SNR über das ganze Spektrum bringen. Ein weiterer Modus bietet die Wahl, das Integrationsfenster zwischen t_o and t_3 zu verändern. So kann an Stellen mit hoher Signaldynamik mit geringer Zeitauflösung gearbeitet werden und zum Ende hin mit breiten Fenstern. Das Problem: durch die unterschiedliche Fensterbreite kann zwar ein gleichförmiges SNR entstehen, die Amplituden sind jedoch nicht vergleichbar und müssen normiert werden. Das erfordert eine zusätzliche Entfaltung zu den sowieso nötigen Puls-/Signalentfaltungen.

Wie arbeitet ein Boxcar-System?



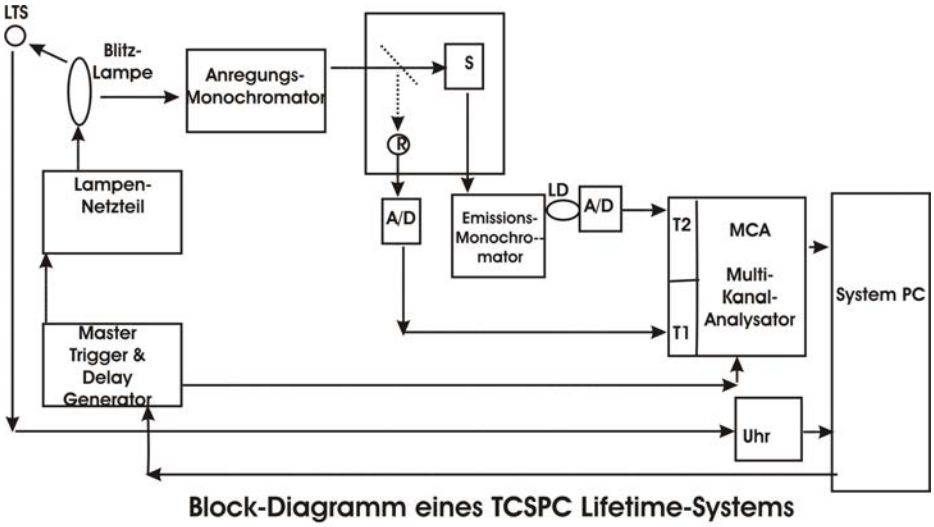
Block-Diagramm eines Boxcar-Lifetime-Systems

LTS = Lampe Trigger Sensor S&H = Sample & Hold statisch I1 = Eingang 1, dynamisch
R = Referenz mit Detektor S = Probe LD = Lifetime DeteKtor I2 = Eingang 2, statisch

Grafik L25 zeigt das Blockdiagramm eines Boxcar-Integrator-Systems*.* Der Master Trigger & Delay Generator gibt mehrere präzise Triggersignale ab. Das erste startet den Lampenblitz, der erst nach µs tatsächlich erfolgt. Mit dieser Verzögerung startet der Master das Boxcarsystem, welches hier zwei Signalkanäle hat, die mit einer Verzögerungszeit von mindestens 40 ns öffnen. Der Eingang "I2" integriert das Signal vom Referenzdetektor "R", es dient zur Normierung. Eingang "I1" ist der eigentliche Messweg, wie oben beschrieben. Der Boxcar kann die Daten separiert darstellen, oder den zeitaufgelösten Eingang "I1" sofort auf das integrale "I2"-Signal normieren. Die präzise Verzögerung zwischen Trigger und effektivem Lampenpuls, der vom Sensor LTS eingefangen wird, kann im PC gespeichert werden, falls dies gewünscht wird. Das Rücksetzten des Systems (reset) und damit die Vorbereitung auf den nächsten Puls kann auf mehreren Wegen erfolgen. Es kann ein Trigger vom Boxcar oder vom System-PC kommen, oder die Lampe bestimmt den Rhythmus. Letzteres führt meist zur höchsten Reproduzierbarkeit aber auch zu den größten Zeitverlusten. Der Emissionsdetektor "EM" und der Referenzdetektor "R" müssen schnell und linear sein, um ordentliche Integrationen zu gewährleisten. Limitierende Parameter sind die "Gate"- oder "Sample"-Zeit des Boxcar-Integrators, der Systemjitter und die Repetitionsrate. Gate/Sample-Zeiten liegen zwischen < 100 ps und dem ms-Bereich, damit ist die Methode anwendbar für alle Abklingzeiten > 1 ns. Der Jitter jeder beteiligten Komponente, soll < 20 ps sein, der totale Systemjitter < 50 ps. Wegen der diversen sample/hold-Elektroniken und Resets, bleibt die maximale Repetitionsrate im Bereich um 10 kHz. Diese wird für gepulste Lampen unrealistisch sein , für LED und Lasers sind diese Frequenzen leicht realisierbar. Der Prozess eine komplette Abklingkurve zu erfassen, die auch multiple Lifetimes enthalten kann, erfordert auf jeden Fall Entfaltungen (deconvolution) und Datenfit. Beides wird von den Geräteherstellern mitgeliefert und ist weiterhin von Forschungseinrichtungen und Instituten lieferbar.

L2.1.2 Einzel-Photonenzählung (Single Photon Counting)

Die Theorie hinter dieser Methode ist eine digitale. Nach jedem Blitz der Lichtquelle wird jeweils nur ein Photon, das von der Probe emittiert wurde, gezählt (oder keins). Die einzelne, digitale Information wird in einen Multikanal-Analysator (multi channel analyzer - MCA) gespeichert. In einem Zeitdiagramm, wie in Grafik L24 gezeigt, ist nur der Start (t_0) definiert. Das Ende einer Einzelanalyse wird durch die Elektronik direkt nach dem Erfassen des Einzelphotons gesetzt. Die Länge des Intervalls (t_3) ist durch die Elektronik gegeben. Bei t_0, wird der Diskriminator "gespannt" und wartet auf das erste detektierte Photon. Dieses Ereignis wird zeitlich mit dem Start korreliert und als Zeitsignal im MCA gespeichert. Der volle Name der Methode ist deshalb "zeitkorreliertes Einzelphoton-Zählen" (Time Correlated Single Photon Counting -TCSCP).



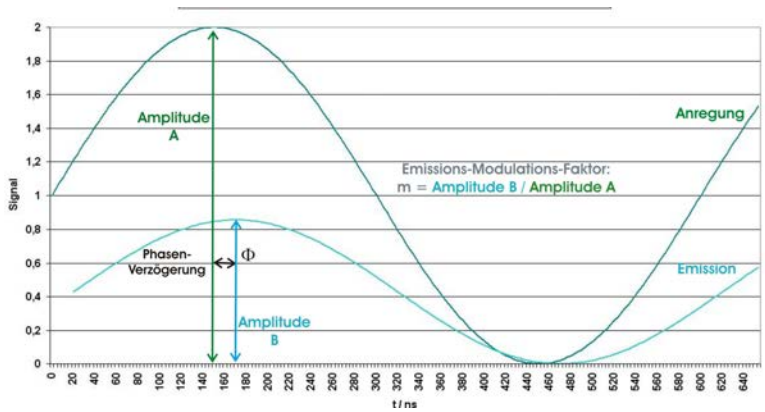
Grafik L26: Blockbild eines TCSPC-Systems. Der Master-Generator startet die Anregungsquelle und "spannt" den Multikanal-Analysator (MCA), wobei die diversen Verzögerungszeiten berücksichtigt werden. Der MCA wartet nun auf zwei Trigger. Der erste kommt von der Referenz R und startet den Timer, der zweite kommt von der Probe und stoppt den Timer. In beiden Fällen wird das jeweils erste Signal nach dem Quellenblitz verwendet, das höher ist als die Diskriminatorschwelle und damit als Photon definiert wird. Dabei kann das Probenphoton S nicht vor dem Referenzphoton R ankommen. Sollte das vorkommen, ist es eine Fehlauslösung und diese Pulsauswertung wird eliminiert. Durch den Start und den Stopp der internen Uhr im MCA ist die Verzögerungszeit (die Lifetime) zwischen Referenz (Null) und Probe (ungleich Null) direkt gemessen (korreliert). Bei gut konstruierten Geräten ist dabei die optische Weglänge vom Strahlteiler zur Referenzzelle und zur Probenzelle gleich und beide können auf LTS, die Anregungsquelle, bezogen werden. Die zeitliche Korrelation eines jeden detektierten Ereignisses wird in eine digitale Zahl gewandelt. Der Inhalt des dieser Zeit-Zahl zugeordneten MCA-Kanals wird um einen Zähler (Count) erhöht. Dann wird der nächste Zyklus gestartet. Die Wahrscheinlichkeit der Photonen-Detektion ist linear zur Intensität über der Abklingzeit. Somit wird nach einer Vielzahl von Zyklen die Lifetimekurve rekonstruiert. Die Detektoren müssen nicht intensitätslinear arbeiten, sie müssen schnell reagieren und die zuverlässige Diskriminierung von Einzelphotonen bieten. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein "falsches" Signal gezählt wird, das nicht von einem experimentellen Photon stammt, steigt mit dem Quadrat der Zeit. Deshalb ist die TCSPC-Methode nur für die schnelleren Abklingfunktionen geeignet, das typische Maximum liegt bei 100 ns. Der Master- Generator muss diverse Differenzzeiten berücksichtigen, wie intrinsische Laufzeiten und Verzögerungen in der Elektronik. Limitierende Parameter sind Ansprechzeiten und Jitter in den Detektoren, der Systemjitter und die Repetitionsraten. Selektierte PMT repetieren eine Variation in der Ansprechzeit (rise time jitter) um 10 ps, damit macht es keinen Sinn, im MCA Zeitauflösungen darunter einzustellen. Das zeitliche Maximum wird im MCA definiert. Falls dieser 1000 Kanäle hat,

und auf 20 ns eingestellt ist, entsteht eine theoretische Auflösung von 20 ps. Dann sollte jede Einheit im System einen Jitter < 20 ps haben, der gesamte Systemjitter sollte < 50 ps sein. Die Statistik wird die unterschiedlichen Jitter mit Ausnahme der Detektor-Anstiegszeiten teilweise ausmitteln. Ein TCSPC-System arbeitet sehr schnell, die maximale Repetitionsrate kann über 100 kHz betragen. Das wird mit gepulsten Lampen nicht erreicht, ist aber kein Problem für viele LED und Laser. Weil die Daten statistisch entstehen, wird der System-Monitor eine langsam wachsende Kurve zeigen. Das gibt dem Anwender die Wahl, den Prozess bei zufrieden stellendem SNR abzubrechen oder bis zur vordefinierten Pulszahl bzw. Messzeit laufen zu lassen. Um die wahren einzelnen oder multiplen Abklingfunktionen zu errechnen, sind Entfaltungen (deconvolution) und Kurvenanpassung (curve fit) nötig. Die Gerätehersteller bieten mit Ihren Systemen beides an, weiterhin gibt es "neutrale" Programme von Forschungseinrichtungen und Instituten.

L2.2 Kontinuierliche Methoden

L2.2.1 Phasen/Modulations Analyse

In der Elektrotechnik ist es eine übliche Methode, das zeitliche Verhalten eines Systems über die Frequenzgang-Analyse zu messen. Dabei wird das zu charakterisierende System mit einer externen Frequenz, die in Phase und Amplitude genau bekannt ist, beaufschlagt und der Transfer der beiden Parameter gemessen. Die Antwort des getesteten Systems wird aufgezeichnet und mit dem externen Signal korreliert. Das Ergebnis ist die erzeugte Dämpfung und die Phasenverschiebung für diese eine Testfrequenz. Mit mehreren Frequenzen und Antworten entsteht eine Matrix, die in zeitliches Verhalten umgerechnet wird. In der Literatur findet man die Bezeichnung Frequency Response Analysis (FRA). Die Methode ist für die Lifetime-Analyse hervorragend geeignet und trägt dann den Namen Phase/Modulation Analysis. Die Anregungsquelle ist dabei entweder selbst sinusmoduliert oder das Licht einer DC-Lampe (meist Xenon) wird im Strahlengang moduliert, meist durch eine Pockelszelle, die Frequenzen von < 1 Hz bis > 1 GHz erzeugen kann. Die fluoreszierende Probe wird zu jeder Testfrequenz zwei Antworten liefern: den Phasenversatz Φ (phase shift), die zeitliche Information, die linear zur Lifetime ist. Der andere Parameter ist die Dämpfung m (modulation factor), der exponentiell ist, wie auch die Abklingkurve selbst. Beide Parameter sind korreliert und sollten zum gleichen Ergebnis führen, welches dadurch automatisch abgesichert wird. In der nächsten Grafik wird dies dargestellt.



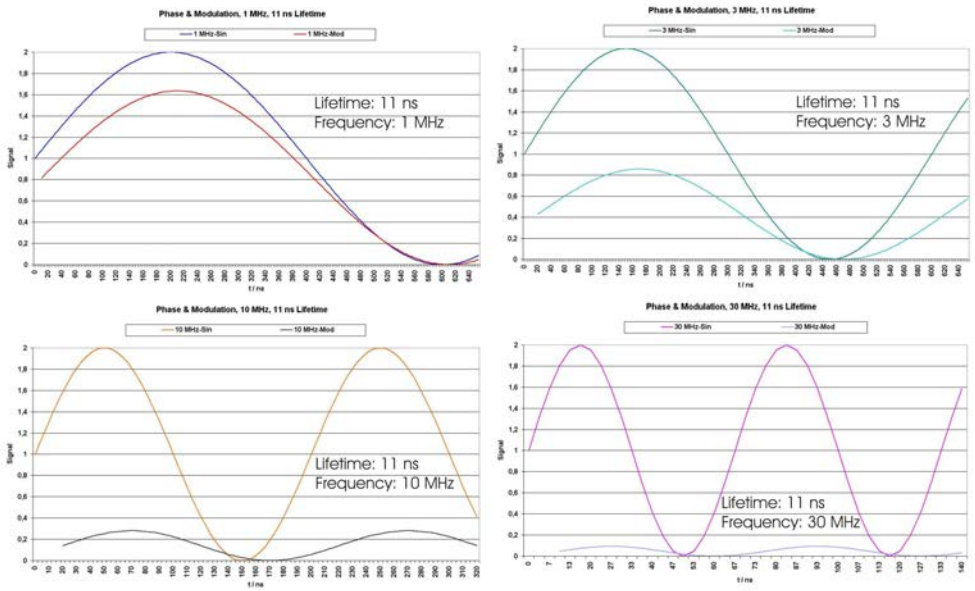
Grafik L27 illustriert die Parameter, die zur Rückrechnung der Lifetime vom modulierten Anregungs/Emissionschema führen

Es ist wichtig zu sehen, das das Anregungslicht nie ganz Null erreicht und die mittlere Anregungsintensität dem halben Maximum entspricht. Dadurch wird eine quasi-konstante Besetzung angeregter Elektronen, die "steady state population", erzeugt. Die zusätzlichen, angeregten Ladungsträger umfließen diesen Zustand aber nur sie werden von der Detektorelektronik erfasst. Die modulierte Emissionskurve folgt der Anregung mit einer Verzögerung, die aus Modulationsfrequenz und Lifetime resultiert. Die Zeit auf der x-Achse ist Repräsentativ für die Sinusmodulation, aber nicht für die Abklingzeit, die zu berechnen ist. Die Abschwächung (Modulationsfaktor) der Emission resultiert ebenfalls aus Frequenz und Lifetime. Je höher die Frequenz, desto geringer ist die Zahl der Elektronen, die an einem

Sinusdurchgang partizipieren, deshalb nimmt die Emissionsamplitude mit zunehmender Frequenz ab. Der Modulationsfaktor **m** beinhaltet lineare Information von der Frequenz und exponentielle Information von der Abklingfunktion.
Die generellen Gleichungen für die Abklingzeiten bei der Phasen/Modulations-Methode sind:
Für die Berechnung des Phasenwinkels, Gleichung F41
F41: $\tan \Phi = \omega * \tau_p$

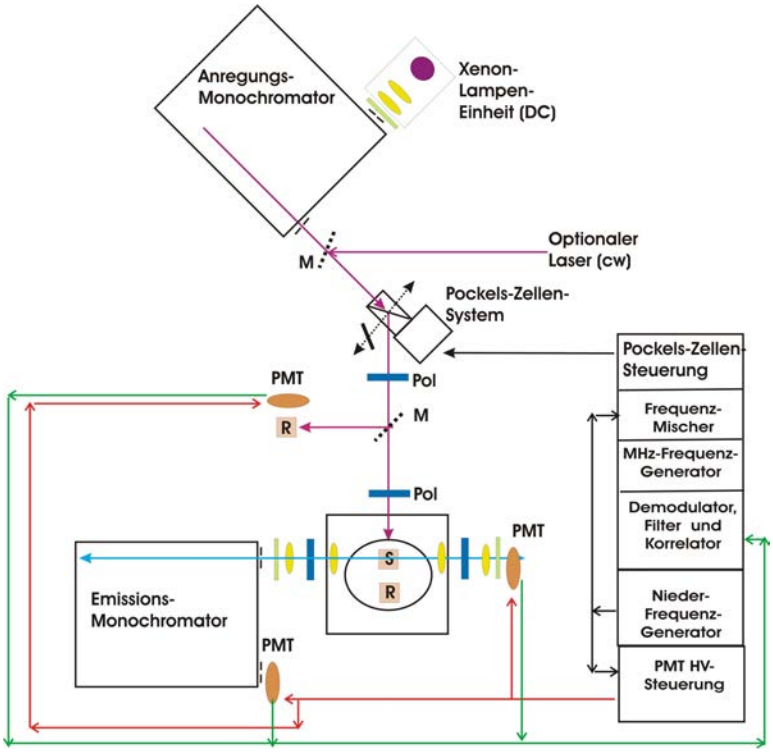
Für die Berechnung des Modulationsfaktors, Gleichung F42
F42: $m = [\, 1 + \omega^2 * \tau^2_m \,]^{-1/2}$
wobei
Φ die resultierende Phasenverschiebung,
ω die Kreisfrequenz der Modulation,
τ die Abklingfunktion (Lifetime) und
m der resultierende Modulationsfaktor sind.

Die folgende Grafik zeigt das Verhalten der beiden Funktionen bei 4 Frequenzen und einer Lifetime von 11 ns:



Grafik L28 zeigt sowohl die Veränderung im Phasenversatz Φ, als auch im Modulationsfaktor m, beides als Funktion der Frequenz.
Die Simulation bezieht sich auf eine Lifetime von 11 ns bei Messungen mit 1, 3, 10 und 30 MHz. Während bei 1 MHz der m-Faktor mit m = 0,815 sehr hoch ist, genügt der Phasenversatz von $\Phi = 4°$ nicht für gute Datenreduktion. Bei 3 MHz sieht es besser aus: $\Phi = 12°$ und m = 0,43, beides steht für geringe Variation. Bei 10 MHz findet man $\Phi = 35°$, m = 0,14, auch hier ist zuverlässigen Werten bei der Reduktion zu rechnen. Bei 30 MHz sind schließlich der Phasenwert mit $\Phi = 65°$ gut, aber m = 0,048, das ist zu klein für geringe Standardabweichung.
Auf jeden Fall wird durch das Beispiel der große Vorteil der Methode sichtbar. Sie basiert auf drei Parametern, die alle vom Anwender bestimmt oder verwendet werden: Frequenz, Phase und Modulation. Durch die Verknüpfung der Daten über einen Frequenzbereich entsteht eine Matrix, die zuverlässige Datenreduktion sichert. Der Standardbereich kommerzieller Geräte reicht von 1 bis 400 MHz, das ist optimal für Abklingzeiten von 0,4 bis 160 ns, das wiederum ist die große Majorität aller Fluorophore. Sonderversionen reichen gar bis 1 GHz (gut für 150 ps) und Niederfrequenzversionen beginnen bei 1 kHz (gut für 1,6 ms Lifetime), allerdings auf kosten der Maximalfrequenz. Sollten diese Frequenzen für die zu messenden Phosphoreszenzen noch zu hoch sein, kann mit der Lock-In-Technik (siehe 4.6) gearbeitet werden und ab etwa 1...10 ms können die Daten im statischen A/D-C gewandelt und aufgezeichnet und vom internen Shutter gesteuert werden.

L2.2.1.1 Wie arbeitet ein Phasen/Modulations-System?

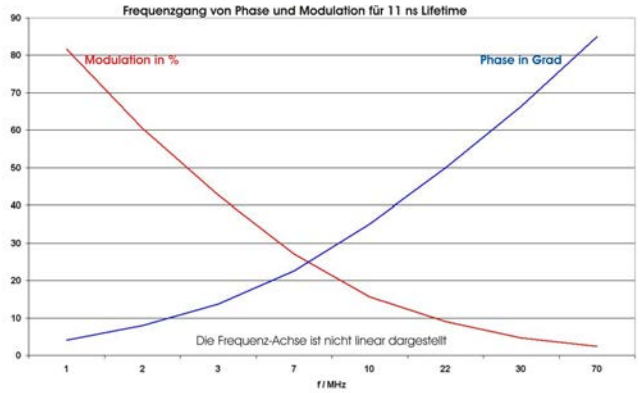


Grafik L29: der Aufbau eines Phasen-Modulations-Systems.

Die violetten Verbindungen zeigen den Anregungsstrahl, rote Linien die Versorgung der Detektoren, grüne Linien repräsentieren den Signalweg und schwarze die Hochfrequenzwege. Das System arbeitet im Heterodynprinzip, das hier gleich beschrieben wird. Das Pockelszellen-Modulationsystem wird durch ein komplexes Hetero-Frequenz-Signal gesteuert, mit dem es das Anregungslicht moduliert. Eine Pockelszelle ist ein perfekter Polarisator, das abgestrahlte Licht ist horizontal polarisiert. Das wiederum ist die bevorzugte Achse der meisten Proben. Zusätzlich kann die Polarisationsebene durch eine Kombination aus Polarisator-/Verzögerungsplatte gedreht werden (Pol, blau markiert). Für stationäre Lumineszenz-Anwendungen wird der Modulator komplett aus dem Strahl gefahren und ein Reflexionsspiegel nimmt seinen Platz ein (durch Pfeile markiert). Dann verhält sich das Gerät wie ein normales stationäres System, denn die Lichtquelle ist die gleiche DC-Xenonlampe, die einen Anregungs-(Doppel-)Monochromator bestrahlt. Zwischen diesem und dem Modulator befindet sich ein Klappspiegel, der das Anregungslicht auch aus externen Quellen, also Lasern, einleiten kann. Falls der Lasers auf mehreren Wellenlängen strahlt, kann er auch vor dem Monochromator eingefädelt werden, sinnvollerweise durch einen zweiten Spalt. Das Anregungslicht wird etwa im Verhältnis 10/90 aufgeteilt, der kleinere Teil bedient den Referenzzweig, wie bei einem stationären Gerät auch. Hier kann eine streuende Probe als Referenz dienen und damit die interne Nullzeit erzeugen. Die optische Weglänge zwischen Strahlteiler und Probenzelle ist identisch zu der im Referenzarm. Im Probenraum sitzen zwei oder mehr Küvetten, die für die Probe (S) und die für eine weitere Referenz (R). Das jeweils emittierte oder gestreute Licht führt einerseits zum Emissionsmonochromator, andererseits zum zweiten Ausgang. Dort kann ein weiterer Monochromator montiert sein, meist wird hier jedoch ein Filter platziert. Durch dieses kann ein höherer Durchsatz erzielt werden. Die Hauptanwendung ist jedoch, auf beiden Seiten durch Polarisatoren mit gekreuzter Orientierung zu messen und so auch die Polarisationsdrehung pro Frequenz zu erfassen. Die Elektronik "Demodulator, Filter und Korrelator" kann bis zu 3 Detektoren auslesen, meist sind es PMT. Ein PC (in der Grafik nicht gezeigt) steuert das ganze System sammelt die Daten für die weitere Bearbeitung.

Das Systems arbeitet im Heterodyn-Modus. Der Grund ist, dass im MHz-GHz-Bereich jede kleine Änderung in der Verkabelung oder dem optischen Weg zu einer Änderung der Phasen/Modulations-Signale führen würde. Mit Heterodyn wird, ähnlich wie bei Radio oder

TV, das Signal vom MHz-Generator nicht direkt zur Pockelszellen-Steuerung geleitet. Dazwischen sitzt ein "Frequenzmischer", der das Signal des MHz-Generators mit dem einer festen Niederfrequenz, vielleicht 70 Hz, addiert. Das resultierende Signal steuert den Lichtmodulator und synchronisiert die Demodulations-Elektronik. Zusätzlich werden die Hochspannungen der Detektoren mit der Niederfrequenz (z.B. 70 Hz) moduliert und fest synchronisiert (phase locked loop). Damit ist das ganze System im Lock-In-Modus, nur Signale, die mit der Niederfrequenz korrelieren, werden aufintegriert und ausgewertet. Signale im System: Das modulierte Anregungslicht variiert mit der MHz-Frequenz und der addierten Niederfrequenz (NF). Die Detektoren variieren über die Hochspannung mit der NF und falten (korrelieren) so diese mit der Variation des Emissionslichts von Referenz und Probe. Diese doppelt NF-gefalteten Signale kommen zur Demodulatoreinheit, die nur noch nach den Heterodyn-NF-Signalen schaut. Jetzt aber sind diese von der Information überlagert, die die Probe oder Referenz addiert haben. Der Korrelator erstellt so eine phasenkritische Analyse der PMT-Signale. Das Resultat sind die probenspezifischen Phase Φ– und Modulation m- DC-Werte aus den Emissionskanälen. Die Daten werden gemittelt bis entweder die Integrationszeit vorüber ist oder das PC-Programm ein ausreichendes S/N-R findet und zur nächsten MHz-Frequenz geht. Die am Ende gesammelten Werte sind keine finalen Phasen/Modulationsdaten, sie müssen normiert werden. Bei jeder Messfrequenz ist die Ansprechzeit der Verstärker und Treiber, des Modulators und auch der Detektoren etwas anders. Das heißt, das System muss in seinem Zeit /Frequenz/Phasen-Verhalten kalibriert werden. Dieses wird mit Hilfe der Referenz im Probenraum realisiert. Hier wird (wie im Referenzkanal) eine streuende Nullzeit-Probe, meist eine Glycogenlösung, verwendet. Bei jeder Messfrequenz misst das System zuerst die Referenz und setzt die Werte zu Φ = 0 und m = 1. Danach rotiert der Tisch, die unbekannte Probe wird gemessen und die Differenzen werden gespeichert. Am Ende bedeutet dieses Vorgehen, das der Standard-Referenzkanal nicht unbedingt nötig ist. Weil er aber die Lichtquelle beobachtet, trägt er zur Datensicherheit bei. Die nach mehreren Frequenzen entstandenen Daten erzeugen Kurvenpaare wie die folgende:



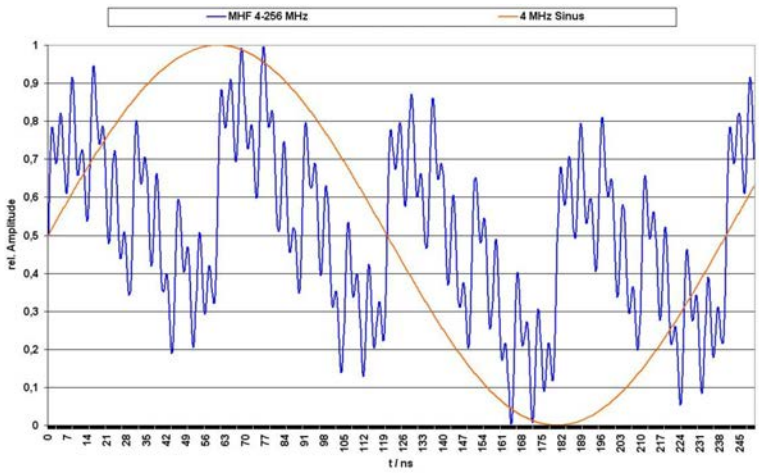
Grafik L30 ist die Reproduktion einer typischen Phasen-Modulations-Messung bei 11 ns Lifetime.

Zeitaufwand: eine komplette Messung wird vielleicht 5 Messungen pro Frequenzdekade erfordern, eventuell in einer 1-2-4-7-10-Sequenz. Falls der Bereich von 1 bis 400 MHz reicht, ergibt das 11 Datensätze (22 Messungen). Eine Messung wird ca. 30 s dauern, die Rotation der Proben zusätzliche 10 s, womit sich eine Gesamtzeit von rund 15 Minuten ergibt, eine typische Dauer. Das ist nicht länger die Messung mit Boxcar oder TCSPC, eher schneller und die Daten versprechen ein deutlich höheres Maß an Korrelation und damit Sicherheit. Um aus der Datenmatrix eine Abklingzeit (Lifetime) oder auch mehrere zurückzurechnen, benötigt man Datenreduktion und evtl. Glättung, aber keine Entfaltung (deconvolution). Programme werden von den Geräteherstellern geliefert, aber auch von Forschungsgesellschaften und -Instituten.

L2.2.2 Multi-Harmonische Fourier-Transform-Systeme (MHF)

Die Phasen-Modulations-Methode wurde in den 90er Jahren weiterentwickelt und führte zur

multi-harmonischen Fourier-Transform-Analyse (MHF). Der Geräteaufbau ist ähnlich denen der Einzel-Frequenz-Systeme. Der Unterschied liegt in Modulation und Auswertung. Der Hochfrequenzgenerator produziert ein Konglomerat paralleler Frequenzen, die alle Multiple (Harmonische) der Grundfrequenz sind. Ist diese z.B. 4 MHz, können die Überlagerten 8, 16, 32, 64, 128, and 256 MHz sein. Andere Muster sind genauso denkbar. Jedenfalls werden alle addiert und resultieren in einem Impuls, der damit alle Frequenzen enthält. Das Konglomerat, wie beispielhaft in Grafik L31 gezeigt, wird wie oben mit der Niederfrequenz (NF) überlagert. Die ganze Summe steuert dann den Modulator, die PMT und die Elektronik in einem Puls-ähnlichen Verfahren. Die aktive Zeit des Impulses und die Zahl seiner Wiederholungen (rep rate) in einer Messung sind variabel. Klar, jede einzelne Frequenz ist anteilig gering vertreten und die gesamte Impulszeit ist kurz, verglichen zur quasi-statischen Frequenzmessung. Aber die Probe wird auf alle angebotenen Frequenzen reagieren, wie oben beschrieben. Die Daten, die von einer Zahl von Wiederholungen des Impulses erfasst werden, werden aufsummiert, gemittelt und reduziert. Da mehrere Frequenzen beteiligt sind, wird eine schnelle Fourier Reduktion (Fast Fourier Analysis - FFT) angewandt, die prinzipiell zu den gleichen Ergebnissen führt, wie die Einzel-Frequenz-Messung. Der Vorteil ist offensichtlich die Messzeit. Wenn eine gutes S/N-R vorliegt, führen Experiment und Rechnung in wenigen Sekunden zu guten Ergebnissen. Allerdings, wegen der geringen optischen Arbeit einer Frequenz im einzelnen Anregungs-Impuls und damit der Emission ist eine sehr große Anregungsleistung erforderlich. Eine Xenonlampe plus Monochromator sind nicht geeignet, diese Leistung zu erbringen. Deshalb sind starke CW-Lasers in der Anregung nötig, oft wird zusätzlich auch auf den Emissionsmonochromator verzichtet und mit Breitbandfiltern gearbeitet. Im Vergleich zu Grafik L29 muss das System den Lasereingang für die Anregung nutzen, Monochromatoren können zur Filterung dennoch verwendet werden. Die Modulation/Demodulation und die Datenreduktion sind deutlich komplexer als in einem System mit diskreten Frequenzen. Immerhin, ein MHF-Gerät kann auch für stationäre Lumineszenz-Messungen ausgerüstet sein, dann kann auch wieder eine Lampe zur Anregung benutzt werden.



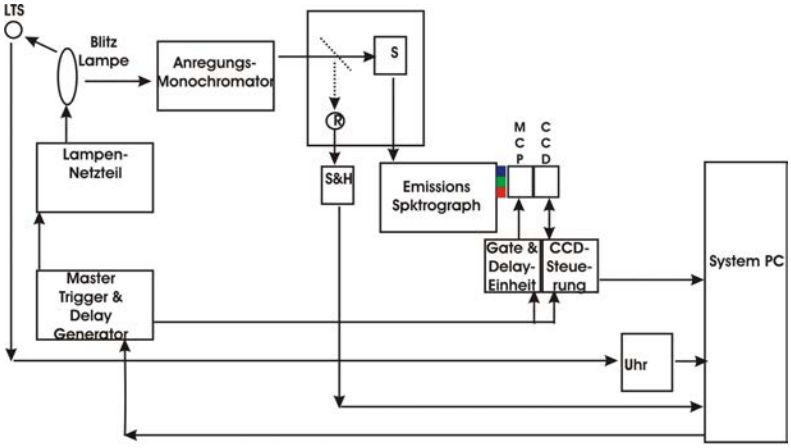
Grafik L31 illustriert eine einzelne 4-MHz-Schwingung (gelb) und die Summenkurve der 7 Harmonischen in binärer Ordnung (1. bis 64.), die damit eine Probe in 250 ns anregen, jedoch nicht die NF. *Ein einzelner Impulszug besteht jedoch aus mindestens einem* gesamten Durchgang der Niederfrequenz (in unseren Beispielen 70 Hz oder 14,3 ms). In der Realität wird eine vorgegebene Zahl dieser 70-Hz-Züge appliziert, um ein vernünftiges SNR zu erreichen.

L2.3 Methoden mit paralleler Wellenlängen-Detektion

L2.3.1 Synchronisiertes CCD-Gating

Die Verwendung von gegaten MCP mit Array oder CCD bietet die Kombination der Boxcar-Signalintegration mit paralleler Wellenlängen-Detektion. Die Hardware-Grundlagen dazu sind im Kapitel Detektoren, 4,8 zu finden. Die zeitlichen Abläufe sind sehr ähnlich denen eines Boxcar-Systems (Grafik L24), mit einer Ausnahme: Die gemessene Lifetime kann nicht mit

der Ankunft des ersten Photons im Referenzkanal "R" korreliert werden. Immerhin kann die Referenz-Intensität (Maximum oder Integral) in einen Zusatzeingang des PC geleitet werden, bzw. in den Referenz-Kanal des CCD-Kontrollers für die Datennormierung. Die Nullzeitmessung muss wie oben über eine zweite Probe im Probenhaus erfolgen.



Blockdiagramm eines gegateten CCD-Lifetime-Systems

LTS = Lampen-Trigger-Sensor S&H = Sample & Hold statisch R = Referenz mit Detektor S = Probe

Grafik L32 präsentiert ein gegatedes, synchronisiertes, MCP/CCD-Lifetimesystem.

Der Master-Trigger & Delay-Generator erzeugt mehrere präzise Triggersignals. Das erste startet den Lampenblitz, der eine Verzögerung von vielleicht einer µs hat. Unter Berücksichtigung dieser Verzögerung startet der Master das MCP/CCD-System, das selbst eine Verzögerung von mindestens 40 ns hat. Das Signal vom Referenz-Detektor "R" kann entweder in einen Extrakanal des CCD-Controlers oder in den PC direkt gegeben werden. Die vordefinierten Gate- und Leseparameter folgen dem Master-Trigger. Die MCP kann eine eigene Kontrolleinheit haben, kann aber auch Teil der CCD-Kontrollelektronik sein. Nachdem ein Vorgang von der MCP/CCD-Kombination erfasst und gespeichert ist, werden die Daten direkt in den PC transferiert und dargestellt, dabei können sie direkt auf die Referenz normiert werden. Die genaue Zeitverzögerung zwischen Trigger und tatsächlichem Lampenblitz, eingefangen vom Lampen-Trigger-Sensor LTS, kann zur Normierung ebenfalls verwendet werden. Nachdem alles das übertragen ist, kann der PC den nächsten Zyklus starten. Besser kann es jedoch sein, die Lampe im "free run mode" zu betreiben wird, weil sie dann stabiler arbeitet. Ist das der Fall, muss die Lampenrepetition so berechnet sein, dass alle Vorgänge beendet sind, bevor der nächste Blitz kommt. Wie beim Boxcar kann das Timing so programmiert werden, dass das Messzeitfenster nach jeder Messung versetzt wird. Dann ist die ganze Abklingfunktion nach einer gewissen Pulszahl vorhanden. Für diesen Modus ist die realistische rep rate < 100 Hz, was sehr lange Gesamtzeiten zur Folge hat. Alternativ bietet sich die Pulsintegration an. Diese nutzt die Möglichkeit, mehrere Einzelpulse im CCD zu akkumulieren und dann einmal auszulesen. Hier wird für eine vorgegebene Zahl von Pulsen die MCP gegatet, wobei das CCD kein Overload erfahren darf, bevor ausgelesen wird. Damit wird auch das SNR des Detektors besser. In der CCD-Technik wird eine solche Abfolge von Pulsen als burst bezeichnet, die Pulsfrequenz kann bis zu 10 kHz reichen. Um nun die Lichtquelle im quasi-statischen Modus zu halten, läuft diese durch, auch wenn ausgelesen wird. Da die MCP dann nicht gegatet wird, ist das unkritisch. In diesem Modus entsteht die Gesamtkurve relativ langsam und wird erst gegen Ende des Experiments erkennbar. Der Anwender oder das Programm können die Datenerfassung jederzeit ohne Datenverlust beenden. Ein kritischer Parameter ist bei allen schnell folgenden Einzelmessungen die Abklingzeit des MCP-Phosphors, denn sein Nachleuchten sollte abgeklungen sein, bevor die MCP wieder geöffnet wird. Die limitierenden Parameter sind die MCP-Gatebreite, der Systemjitter, die rep-rate und das Abklingen des Phosphors. Die aktuell verfügbare gating-Technologie erlaubt variables gating von etwa 2 ns bis in den ms-Bereich. Das ist offensichtlich nicht schnell genug für kurze Fluoreszenz-Abklingzeiten. Deshalb wurden Techniken entwickelt, die ein zusätzliches, zeitlich festes gate von typisch 300 ps erlauben. Das gate ist weiterhin oberhalb von 2 ns variabel. Diese Gatezeiten erlauben die

Messungen von Lifetimes von etwa 3 ns und länger. Der Jitter aller involvierten Einheiten sollte < 50 ps bleiben, der totale Systemjitter ebenso. Wegen der Gatesteuerung kann die maximale Repetitionsrate im burst-Modus bis 1....10 kHz reichen. Das mag von Blitzlampen nicht erreicht werden, aber von LED und Laser. Die Eigenschaft von CCD, "channel grouping" in Kombination mit der Vordefinition von auszulesenden Regionen (regions of interest -(ROI) zu bieten, erhöht sowohl das SNR als auch die rep rate. Bei der Datenreduktion muss jeder spektrale Kanal (Wellenlägenintervall) separat analysiert werden. Dazu gelten die für die Boxcar-Methode gemachten Möglichkeiten. Ein Gate-MCP-CCD-Spektrometer ist insgesamt langsamer als ein Ein-Kanal-System (Boxcar oder TSCP) aber es misst viele Wellenlängen parallel.

L2.3.2 Modulierte MCP/CCD-Analysis

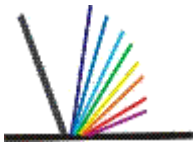
Als letzte technische Methode betrachten wir die Kombination Phasen/Modulations-Technologie mit paralleler Detektion. Ein kommerzielles System, das dies realisiert, ist dem Autor zur Zeit (August 2010) nicht bekannt. Da die Technologie verfügbar und auch von einigen Forschungsgruppen angewandt wird, wird sie hier beschrieben. Die Phasen-Modulations-MCP/CCD-Detektion kombiniert die Anwendung des Heterodynprinzip mit der paralleler Detektion. Man muss sich anstelle des PMT nur ein CCD mit vorgeschalteter, niederfrequent (NF) modulierter MCP vorstellen. Die NF-Modulation ist sogar weniger kritisch wie das schnelle gaten und die Zeitauflösung wird durch die MHZ-Testfrequenz erzeugt. So können deutlich geringere Abklingzeiten definiert werden, als mit einem gegateten MCP/CCD-System. Auch der Systemaufbau ist ähnlich der Kombination von Grafiken L29 und L32 aber die Signale unterscheiden sich. Die kritischsten Parameter sind die Steuerung des Detektorauslesens (Array oder CCD) und die Abklingzeit des MCP-Phosphor. Beides ist kritisch, weil der gemessene Phasenversatz der Lifetime daran hängt. Das Detektorauslesen muss schneller sein als 1% der Zykluszeit der NF. Ist diese 10 Hz (100 ms), muss das Auslesen in 1 ms oder schneller erledigt sein. Ein Detektor mit 512 Pixeln in der Wellenlängenachse und 1 MHz Auslesefrequenz braucht 0,512 ms/Auslesen und erfüllt so die Anforderung. Es sind sogar noch Reserven da, weil normalerweise nicht alle Kanäle separat ausgelesen werden. Gruppenauslesen (region of interest - ROI und channel grouping) sind Standard bei solchen Anwendungen. Sie verkürzen die Auslesezeit und steigern das SNR. Eine MCP mit schnellem Phosphor (auf Kosten der Effizienz) klingt in weniger als 100 µs ab. Das System muss, weil jede Wellenlänge (Pixelgruppe) eine etwas andere Phase und Modulation hat, in vielen 10-Hz-Durchgängen soviele Einzelauslesungen vornehmen, wie die Rekonstruktion von Phase und Modulation erfordern. Das Resultat ist eine Frequenzschwebung, die zur Phaseninformation reduziert wird. Für jeden spektralen Kanal erhält man ein maximales Signal bei der optimalen Phase Φ, bei der dann auch der Modulationsfaktor m berechnet wird. Ein sehr cleverer Ansatz, denn die MCP muss nicht in der Lage sein schnell zu reagieren, sie muss jedoch kleine Signaldifferenzen reproduzieren können. Da liegt aber auch ein Problem, den bei hohen Testfrequenzen (wie 100 MHz), ist die Zahl der dadurch angeregten Elektronen gering und damit auch die der emittierten Photonen. Nicht viele MCP mit schnell abklingendem Phosphor bieten das erforderliche SNR und die Linearität, um die kleinen Differenzen sicher zu reproduzieren, die für die Schwebungselemente entstehen. Die dynamische Linearität der MCP ist damit ausschlaggebend und auch die Zeitfunktion des Phosphors. Eine komplette Analyse auf einer MHz-Testfrequenz kann bis zu 360 Spektren (eins pro Grad Phase) produzieren. Wenn das System 100 Mittelungen pro Testfrequenz vornimmt, ergibt das 36 s bei einer Testfrequenz. Auch hier müssen Referenz und Probe samt Wechsel kalkuliert werden. Damit wird die gesamte Experimentzeit nicht schneller als ein klassisches System mit PMT (L2.2.1), aber es repräsentiert alle erfassten Wellenlängen separat. Die Methode hat ihre Hauptstärke in Fällen, bei denen die zeitabhängige Lumineszenz komplexe Abklingvorgänge in unterschiedlichen Emissionen erzeugt. Es muss nicht hervorgehoben werden, dass die Datenmenge und damit -verarbeitung enorm ist. Eine Testfrequenz kann bis über 10.000 Datenpunkte erzeugen, und mehrere davon sind zu bearbeiten um die unterschiedlichen Lifetime/Wellenlänge-Komponenten zu reduzieren.

Die statische Lumineszenz (Lifetime-Spektroskopie) ist unter Anwendung L1 beschrieben.

Referenzen innerhalb „spectra-magic.de“:
Monochromatoren und Spektrographen: 3.1
Doppel-Spektrometer: 3.2
Falschlicht/Streulicht: 2.12.1
Polarisation in Gitterspektrometern: 1.4.0
Xenon-Lichtquellen, breitband: 5.1.3
Systemoptimierung: 5.2
Kopplungssysteme: 5.4
Detektor-Parameter: 4.1
Einzelpunkt-Detektoren: 4.2
Photonenzähler: 4.2.4, 4.2.5, 4.5
Mikro Kanalplatte (MCP): 4.4, 4.8.6.2, 4.8.9.2
Single Photon Counting: 4.5
Synchronisierte Detektion, Lock-In-Technik: 4.6.6
Zeitkonstante: 4.10
Array und CCD: 4.8
Zeitsteuerung – Synchronisation, Shutter und Gating: 4.8.6
Bandbreite und Auflösung mit Ausgangsspalt und mit Paralleldetektoren: 2.9 und 2.10
Zeitkonstante, Frequenzfilterung, Bandbreite: 4.10

Ende der Anwendungs-Seite „L2 (Photo)Lumineszenz - Fluoreszenz – Phosphoreszenz, dynamisch (Lifetimespektroskopie)“.

Dateiname: GL6_L2_Lumineszenz_dynamisch_V1203, 14 Seiten



Wilfried Neumann, Freiberuflich beratender Ingenieur für optische
Spektroskopie und Radiometrie
Alte Salzstrasse 106,
D-88171 Weiler-Simmerberg
Tel 08387-390780, Fax 08387-390465
mail: h.w.neumann@t-online.de
Internetseite: http://www.spectra-magic.de/
Alle Texte, Grafiken, Fotos und Gestaltung der Homepage/PDF von Wilfried Neumann.
(c) 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 Wilfried Neumann, Weiler-Simmerberg.
Sämtliche Inhalte, Grafiken, Bilder etc dieser Veröffentlichung sind urheberrechtlich geschützt. Nutzer, die sich Kopien der Homepage oder PDF-Kopien aus dem Internet laden bzw. diese zugesandt bekommen, erklären automatisch, diese Kopien nur für sich selbst zu nutzen, nicht weiter zu geben und nicht in eigenen Arbeiten zu verwenden (Zitate mit Quellenangabe sind jedoch ausdrücklich erlaubt).

Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern
Grundlagen - Bausteine - Systeme - Anwendungen

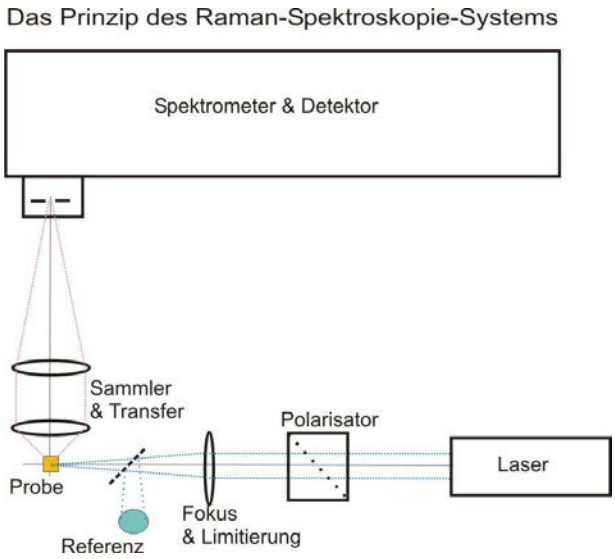
GRUNDLAGEN-Kapitel 6-Anwendungen:
Anwendung-R2
Raman- und Brillouin-Spektroskopie

R2.0 Einleitung

Die Effekte der Streuung von Licht an Molekülen können in zwei Hauptgruppen aufgeteilt werden: die inelastische und die elastische Streuung. Die Rayleigh-Streuung ist elastisch, denn die Energie der Photonen ist vor und nach der Probe gleich, sie ändern nur die Richtung. Bei der inelastischen Streuung [Raman] ist die Photonen-Energie/Frequenz/Wellenlänge des Lichts nach der Interaktion mit der Probe verändert und die gestreuten Photonen treten kugelförmig aus. Messen kann man somit auf der Ursprungswellenlänge [Rayleigh] nur die Intensität und sphärische Verteilung der elastisch gestreuten Photonen. Die Ramanphotonen dagegen haben ihre Energie/Frequenz/Wellenlänge durch die Streuung an der Probe minimal verändert. Das ist darauf zurückzuführen, dass das Molekül in seiner rotierenden Struktur etwas Energie aufnimmt und diese in die Vibration (stretch) investiert - dann misst man die Raman-Stokes-Seite. Gibt das Molekül selbst etwas Rotationsenergie hinzu, misst man die Raman-Antistokes-Seite. Üblicherweise ist das Stokes-Spektrum stärker als die Antistokes-Seite und wird bevorzugt gemessen. Der Effekt wurde 1923 von Adolf Smekal für Festkörper vorausgesagt. C.V. Raman fügte die theoretischen Vorgänge an Flüssigkeiten hinzu. 1928 wurde der Effekt von Raman und Krishnan erstmals nachgewiesen. Raman erhielt 1930 den Nobelpreis und ist der populäre Namensgeber. Manchmal findet man auch den Namen Raman-Smekal-Effekt. Geschieht die inelastische Streuung nicht im optischen Phonenbereich, nennt man das Brillouin-Streuung, und deren Spektrum ist weitgehend symmetrisch. Den Effekt hatte Leon Brillouin 1922 auf der Basis der Schrödingergleichungen als inelastische Vibrations-Streuung vorausgesagt. Die Aussage der beiden Effekte ist unterschiedlich aber komplementär, die Spektren überlagern sich im Wellenzahlbereich. Beide Effekte, Raman und Brillouin, sind sehr schwach, typischerweise werden nur 10^{-14}....10^{-10} der die Probe durchlaufenden Photonen teilnehmen, die sich dann sogar noch spektral verteilen. Die Verteilung liegt im relativen Spektralbereich von 0...+/- 4500 cm^{-1} oder 0...+/- 0,6 eV.

Im Unterschied zur Absorptions-/Reflexions-, Lumineszenz-, Emissions- und Polarisations-Spektroskopie erbringen die Streumethoden, relativ gerechnet, immer das gleiche Spektrum, unabhängig von der Anregungswellenlänge. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass alle Streueffekte in ihrer Intensität mit der 4. Potenz der Photonenenergie einhergehen und sich die relative Bandbreite/Dispersion der Spektrometerdispersion prinzipiell invers dazu verhält. Die Verteilung der durch den Raman- oder Brillouin-Effekt gestreuten Photonen ist sphärisch-statistisch, während die elastische Streuung gerichtet ist. Die Bandbreiten der

einzelnen Linien sind relativ schmal, typisch in der Größenordnung 10 cm^{-1} oder 0,001 ev. Die Brillouinlinien, die teilweise sehr nahe bei der Anregung auftauchen, sind nochmals enger definiert, meist < 1 cm^{-1} oder um 10^{-4} eV. Raman und Brillouin sind quantitative Methoden und sind komplementär zur IR-Absorptionsspektroskopie, welche die Rotation der Moleküle misst. Es gibt Proben, die keine IR-Spektren erzeugen, jedoch Raman/Brillouin und umgekehrt.

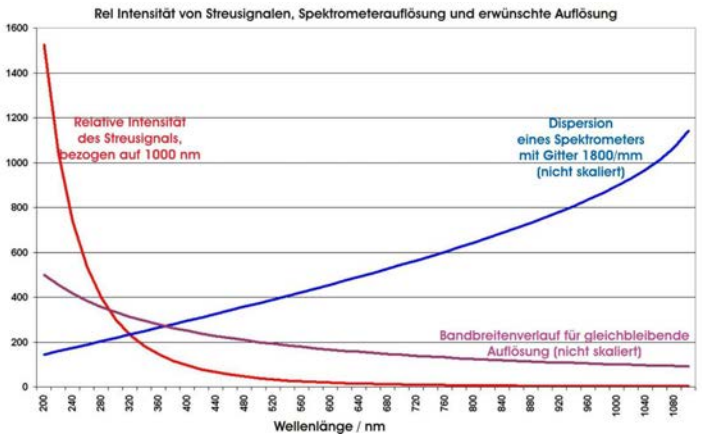


Grafik R2-1 zeigt das Prinzip der Raman- und Brillouin-Spektroskopie.
Ein Laser mit möglichst kleiner Bandbreiteund hoher Strahldichte beleuchtet die Probe. Dazwischen sitzt eine Polarisatorgruppe, die die Anregungsebene optimiert und evtl. eine Strahlformung, um Fokus und Strahlbild in der Probenposition zu verändern, meist werden hier Linsen eingesetzt, denn es wird jeweils nur mit einer Wellenlänge gearbeitet. Falls quantitativ gemessen werden soll, sitzt vor der Probe noch ein Strahlteiler, der einen kleinen Teil des Strahls auf einen Referenzdetektor leitet. Das Ramansignal verlässt die Probe prinzipiell kugelförmig. Natürlich gibt es hier je nach Probenkonsistenz (Gas, Flüssigkeit, Festkörper, Absorptionsverhalten im Bereich der Ramanbanden) diverse Parameter zu beachten. Die Sammeloptik ist vorzugsweise unter 90° zur Anregung angeordnet, weil dort die geringste Rayleigh-Streuung zu erwarten ist. Ob mit einer Linse, einem oder mehreren Spiegeln oder mit Kombinationen gearbeitet wird, ist offen. Eine zweite Optik sorgt für optimale Winkel im Spektrometer-Eingangsspalt. Zum Spektrometer selbst und Detektor gibt es viele Variationen, die später betrachtet werden.

R2.1 Anforderungen an Ramanspektrometer
Auf der Basis von R2.0 erkennt man leicht die Anforderungen:
Es wird viel Intensität mit möglichst geringer spektraler Verteilung benötigt, ideal ist ein schmalbandiger Laser mit hoher Strahldichte, z.B. ein Mono-Mode-Laser;
die Probe muss die hohe Strahldichte vertragen, ohne ihre Eigenschaften zu verändern, andernfalls muss die Anregung vermindert werden;
da die zu messende Strahlung kugelförmig abgeht, ist ein effizientes Sammelsystem vorteilhaft, das zugleich berücksichtigt, dass die elastische Streuung unter 90° am geringsten zu erwarten ist;
dennoch wird die Rayleigh-Streuung, auch bei transparenten Proben, um Größenordnungen größer sein, als das interessierende Signal, folglich muss die Anregungswellenlänge bestmöglich unterdrückt werden;
der Lichttransport und der Detektor sollen so effizient wie wie möglich die wenigen Photonen verarbeiten, wobei das zeitabhängige Hintergrund- und Rauschsignal möglichst gering sein soll;
um die geringen Bandbreiten nochmals aufzulösen, ist hohe Dispersion im Spektrometer erforderlich;

falls neben der qualitativen Messung auch die Quantifizierung erfolgt, ist die Methode komplementär zur IR-Absorptionsmethode. Dann ist die Bestrahlungsintensität bei konstantem Beleuchtungsquerschnitt an der Probe zu erfassen.

Wie oben erwähnt, sind die Ramansignale in der Energieachse (cm^{-1}/eV) in Position und Bandbreite konstant und von der Anregungswellenlänge unabhängig. Deshalb wird praktisch immer die Wellenzahl-Skala benutzt. In der nm-Domäne führt das zu starken Variationen.



Zusammenhang von Wellenzahl und Nanometer

spektrale Position		ein cm^{-1} Bandbreite entspricht	4500 cm^{-1} Bandbreite entsprechen
cm^{-1}	nm	nm	nm
8065	1240	0,1538	691,9
10000	1000	0,1000	450,0
12903	775	0,0601	270,3
16129	620	0,0384	173,0
19355	517	0,0267	120,2
20965	478	0,0228	102,6
24194	413	0,0171	76,8
27419	365	0,0133	59,9
31452	318	0,0101	45,5
35484	282	0,0079	35,8
40323	248	0,0062	27,7
50000	200	0,0040	18,0

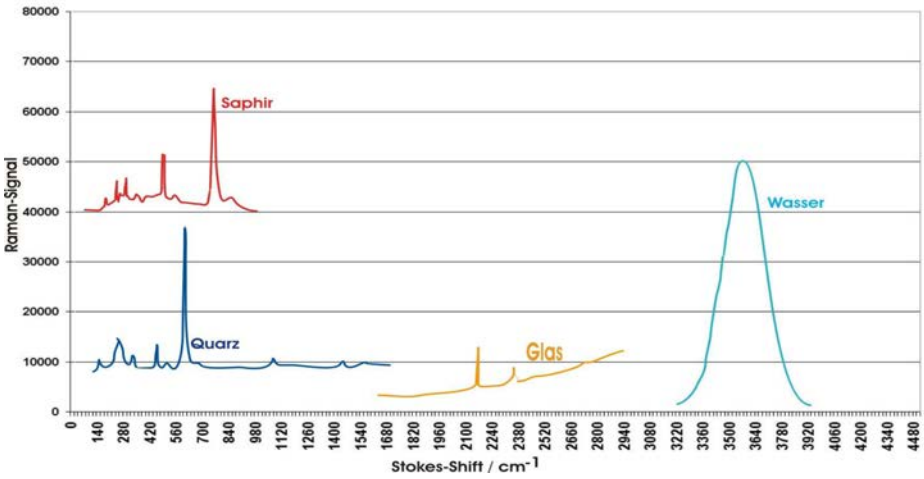
Grafik R2-2 zeigt die spektralen Zusammenhänge im UV-Vis-NIR-Bereich. Die rote Kurve ist die Intensität der Streusignale, die bei 200 nm um Faktor 625 höher ist als bei 1000 nm. Damit erscheint es (auf den ersten Blick) vorteilhaft, bei kurzen Wellenlängen zu arbeiten. Wie ausgeführt, sind die Ramansignale qualitativ unabhängig von der Anregungswellenlänge, aber nur wenn sie in Wellenzahl oder Elektronenvolt dargestellt werden. Um konstante Auflösung (aktuelle Wellenzahl/eingestellte Bandbreite - violette Kurve) zu erreichen, darf die Bandbreite von 1000 nm (10.000 cm^{-1}) bis 200 nm (50.000 cm^{-1}) um Faktor 5 größer werden (klingt auf den ersten Blick auch gut). Wenn ein Spektrometer (egal ob ein- oder mehrstufig) nur mit einem Gittertyp bestückt ist, steigt die Dispersion von 200 nm zu 1000 nm hin an, gezeigt ist ein Gitter mit 1800 mm^{-1}, die Zunahme ist etwa Faktor 6, siehe blaue Kurve. Die Konsequenzen sind in der Tabelle rechts. 1000 nm Wellenlänge entspricht 10.000 cm^{-1}, wenn der gesamte Ramanbereich auf einer Seite registriert werden soll, dann entsprechen die üblichen 4500 cm^{-1} dem Intervall 450 nm und die Auflösung von 1 cm^{-1} ist umgerechnet 0,1 nm. Bei der Wellenlänge 200 nm hat man 50.000 cm^{-1}, umgerechnet ist das Intervall aber nur 18 nm und es wird eine Auflösung von 0,004 nm gebraucht. Da die Gitterdispersion gegenläufig ist, muss der Spalt etwa auf 1/25 seiner Breite bei 1000 nm eingestellt werden. Weil die Luminosität eines Spektrometers quadratisch mit der Spaltbreite einhergeht, geht damit Faktor 625 im Lichtfluss verloren. Das ist (zufällig) gleich dem Gewinn und grafisch sichtbar, wenn man die rote und die violette Kurve vergleicht. Nachrechnen kann man die Zusammenhänge mit Hilfe von F1, F19, F21, F16 und F17. Berücksicht man nun das Streulichtverhalten und die Effizienz seines Systems über die Wellenlänge, kann es durchaus sein, dass es besser ist, bei höheren Wellenlängen zu arbeiten. Wir behalten die soweit gefundenen Zusammenhänge im Blick.

R2.1.1 Der Strahlengang und spektrale Störmöglichkeiten

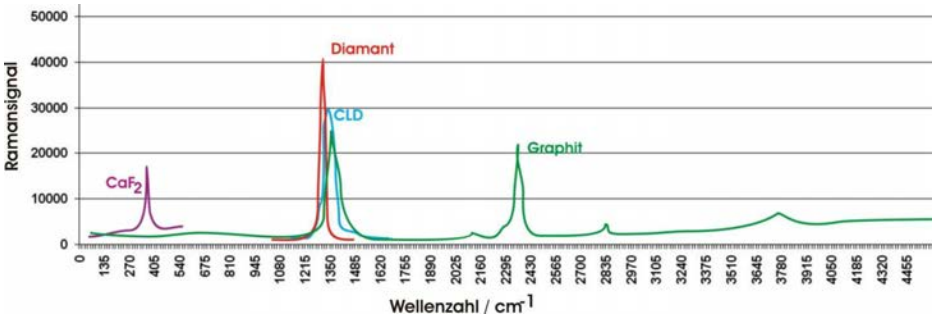
Der Strahlengang beinhaltet viele optische Komponenten, die mit dem Licht interagieren: Fenster, Linsen, Spiegel, Küvetten, evtl. Lichtleiter und weitere. Wenn nicht die richtigen Materialien oder Vergütungen gewählt werden kann es zu spektralen Störungen kommen. Beispiele sind Fluoreszenzüberlagerungen, die in Gläsern angeregt werden können, in Komponenten von Lichtleitkabeln oder in Vergütungen von Spiegeln. Beim Aufbau von Systemen ist es deshalb sinnvoll, diese Störmöglichkeiten mit den Lieferanten zusammen auszuschließen. Später, im Betrieb, ist Verschmutzung der gleichen Komponenten zu verhindern, denn neben dem Effizienzverlust, führt sie auch zu Fluoreszenzstörungen. Viele der Materialien erzeugen (von Natur aus) Raman- und/oder Brillouin-Signale. Diese kann

man nicht total verhindern. Man kann sich aber über ihre relative Lage zu den Messwellenlängen klar sein und eventuelle Störungen in Betracht ziehen. Geschickte Materialauswahl hilft auch hier, die Störungen zu minimieren. Gerade bei einem Raman- oder Brillouin-Spektrometer ist wichtig, ihre relative Lage und möglichst auch Amplitude zu kennen, damit sie bei Bedarf reduzieren kann. Zu diesem Thema dient auch die Lektüre der Anwendungen L1-Lumineszenz und S1-Streulicht.

R2.2 Beispielhafte Raman- und Brillouinspektren
da viele Proben in Wasser gelöst sind, ist dessen Ramanspektrum interessant, des weiteren die Spektren der Werkstoffe, die eventuell oben genannte Störungen verursachen könnten:



Grafik R2-3: Ramanspektren, die als Störquelle auftreten können. Die eingefärbten Spektren wurden mit einem Argonlaser bei 514,5 nm angeregt und mit einem gut auflösenden Ramanspektrometer vermessen. Die türkisfarbene Kurve ist das Wasser selbst. Die blaue Quarz- und die gelbe Glaskurve zeigen etwas Ramanhintergrund. Die Saphirkurve wurde zur besseren Trennung um 40.000 Einheiten nach oben geschoben.



Grafik R2-4: Ramanspektren einiger Festkörper. Die Calcium-Fluoridkurve könnte auch in Grafik R2-3 gezeigt sein, es ist ein beliebter Werkstoff für das VUV und in Systemen, die weite Bereiche bis ins IR abdecken.. Die drei anderen Kurven zeigen die qualitativ-analytische Leistungfähigkeit der Ramanspektroskopie .Die grüne Kurve ist gepacktes Graphit, wenn daraus Diamant wurde, bleibt nur der Peak bei 1332 cm^{-1} übrig. Wenn man künstlichen Diamant (Carbon-like Diamond, CLD) vermisst, so erhält man einen breiteren und zu höheren Wellenzahlen verschobenen Peak. So lässt dich die Qualität eines künstlichen Diamanten ermitteln oder auch, ob man es mit einem echten Diamanten zu tun hat. Bei IR-Messungen kann man zwischen künstlichen und natürlichen Diamanten nicht unterscheiden.

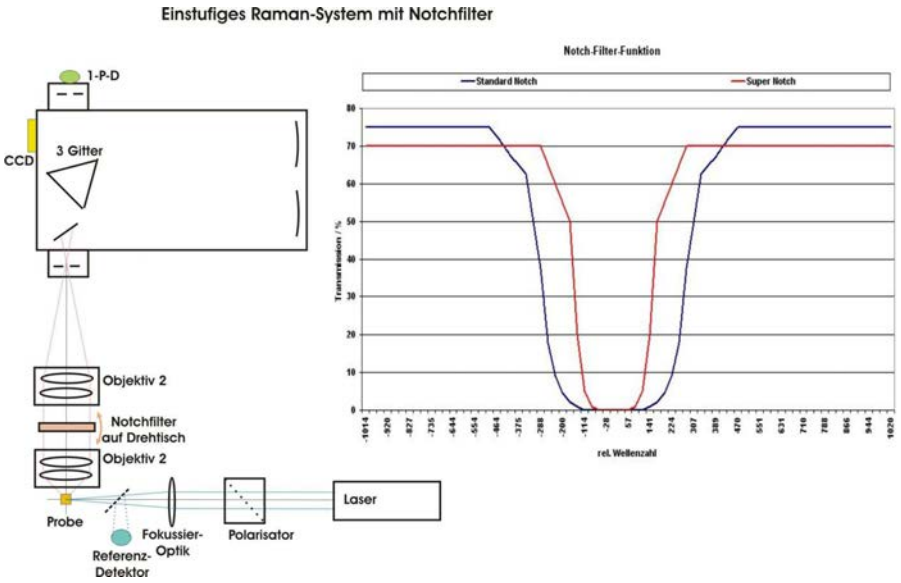
R2.2.1 Realisation des Spektrometers
von entscheidender Bedeutung sind drei Parameter:

1) bei welchen Anregungswellenlängen soll gearbeitet werden. Das wird in erster Linie durch die geplanten Proben definiert, siehe später;
2) wie nahe die Messung an das Rayleighsignal der Anregung heranreichen muss, das ist auch durch die Proben gegeben; siehe R2.2.3
3) welche Zeit für eine Messung zur Verfügung steht, siehe R2.2.4
Hinweis: die Informationen zu allen Ramanspektrometern beruhen auf folgenden spectra-magic-Kapiteln:
3-Spektrometer-Konfigurationen: Kap. 3.1 bis 3.2.5;
4-Detektoren: Kap. 4.1. bis 4.8.8;
5-Beleuchtung: Kap. 5.0 bis 5.04, 5.1.3 und 5.4.2.

R2.2.2 Die Anregungswellenlänge
Wenn 1) wahlfrei ist, bieten sich Anregungswellenlängen zwischen 450 und 650 nm an. Das hat mehrere Gründe: Das Intervall von 4500 cm^{-1} entspricht dann in der Wellenlängendomäne 100 bis 150 nm, dann ist ein Gitter immer nahe der optimalen Effizienz. Die in Frage kommenden Detektortypen sind nahe der maximalen Effizienz, man kann den Anregungsstrahl - bei aller Vorsicht - gut sehen und so Probe und System leicht justieren. Es gibt in dem Bereich sehr starke, optimal kollimierte Laser mit hoher Strahldichte, beispielsweise Argonlaser, die eine Vielzahl an Linien zur Auswahl bieten. Die genutze Laserlinie sollte spektral so schmal wie möglich (Single-Mode) sein, weil sich ihre Bandbreite in die Ramansignale überträgt. Die Streulichtunterdrückung beliebiger Spektrometer ist im sichtbaren Bereich gut bis sehr gut. Wenn die Proben nicht dagegen sprechen, ist der Bereich optimal.
Oft genutzte Laser-Anregungsquellen sind

Wellenlänge nm	Wellenzahl cm^{-1}	Lasertyp	typ. Leistung W	Betriebsart
244	40984	Argon	0,01	cw
248	40323	Excimer	2	5-ns Pulse/500 Hz
266	37594	Nd:YAG	0,1	5-ns Pulse / cw
275	36364	Argon	0,1	cw
308	32468	Excimer	2	5-ns Pulse/500 Hz
325	30769	Helium-Cadmuim	0,02	cw
351	28490	Krypton	0,25	cw
355	28169	Nd:YAG	20	ps Pulse / cw
442	22624	Helium-Cadmuim	0,2	cw
488	20492	Argon	2	cw
514,5	19436	Argon	2	cw
534	18727	Nd:YAG	0,35	5-ns Pulse / cw
633	15798	Helium-Neon	1	cw
780	12821	Dioden-Laser	200	div gepulst / cw
1064	9398	Nd:YAG	0,7	5-ns Pulse / cw

R2.2.3 Wie nahe muss an die Rayleighlinie heran gemessen werden?
R2.2.3.1 Einstufiges Spektrometer mit Notch-Filter
In den Grafiken R2-3 und R2-4 sind Materialien gezeigt, deren Raman-Informationsgehalt erst oberhalb von 100 cm^{-1} beginnt und die zudem nur auf der Stokes-Seite gemessen werden.
Für solche Aufgaben reichen einstufige Spektrometer aus, deren Hauptfilterwirkung gegenüber der Rayleighlinie durch ein steiles Filter bewirkt wird. Der Detektor kann dann ein Einzelpunkt oder auch ein CCD sein. Letzteres wird bevorzugt, weil typischerweise ein Zeitgewinn für gleiche Bandbreiten- und SNR-Werte von Faktor 5 - 20 gegeben ist.

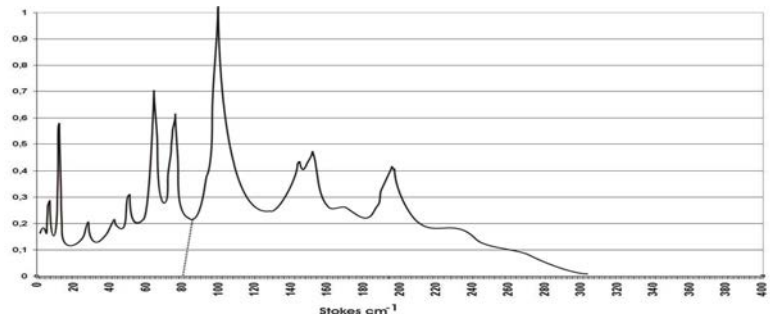


Grafik R2-5: Raman-Spektrometer mit Notchfilter im Eingang. Notchfilter (invertierte Bandfilter, Frequenzfallen, rechte Teilgrafik) sind Glaskörper, in die auf holografischem Weg dreidimensionale Strukturen gebrannt wurden. Bei eng definierten Wellenlängen entstehen Interferenzen, die diese Wellenlängen weitgehend auslöschen. Die Bandbreite (50% T) der Löschung variiert bei Raman-Notch-Filtern in mehreren Stufen zwischen 700 und 300 cm^{-1}, in der Grafik durch die blaue (700) und die rote (300) Kurve dargestellt. Standard Notchfilter erreichen Löschungen zwischen 10^{-4} bis 10^{-5} und transmittieren ca. 75%. Super-Notchfilter sind schmaler und steiler, sie löschen bis Faktor 10^{-6}, transmittieren allerdings auch etwas weniger außerhalb der Bande und kosten deutlich mehr. Die Filter arbeiten nur gut, wenn sie mit kollimiertem Licht bestrahlt werden. Die Mittenwellenlänge kann durch drehen des Filters um einige nm verschoben werden. In der Praxis bedeutet es, dass man mit einen Standard-Notch bis etwa 200 cm^{-1} an die Rayleighlinie im Stokesbereich heran messen kann und mit einem Super-Notch bis unter 100 cm^{-1}. Für sehr viele Routinemessungen reichen diese Messgrenzen aus. Da die Holografie mit Quarz nicht funktioniert, werden holografische Raman-Notchfilter nur für den Bereich 400 bis 1100 nm angeboten.
Der gezeigte Aufbau demonstriert eine Standard-Anregung, und trägt den Notchfilter-Parametern Rechnung. Das von der Probe emittierte Ramansignal wird durch ein lichtstarkes, farbkorrigiertes, handelsübliches Spiegelreflex-Kamera-Objektiv gesammelt und durchläuft das drehbar gelagerte Nochfilter. Ein zweites Objektiv fokussiert die Strahlung winkelgerecht in den Spektrometer-Eingangsspalt. Die beiden Objektive müssen nicht identisch sein, sollten aber den gleichen Querschnitt haben (5.4.2). Gleichwertige Kopplungen mit Spiegeln werden auch oft realisiert. Das Spektrometer hat meist eine Fokuslänge von 300 bis 800 mm, je nach erforderlicher Dispersion/Auflösung und Wellenlänge. Als Detektor kommt fast immer ein gut gekühltes, rauscharmes CCD (gelb markiert) zu Einsatz, gerne ergänzt durch einen PMT (1-P-D, grün). Mit letzterem erreicht man bessere Auflösung und das Streulicht sinkt vielleicht um Faktor 30. Wenn der volle Ramanbereich von 4500 cm^{-1} im Stokesbereich vermessen werden soll, ist die Laserwellenlänge nach oben begrenzt. Ein PMT wird oberhalb von 900 nm kaum noch vernünftig arbeiten (4.2.1), bei CCD sollte man 1050 nm nicht überschreiten (4.8.5.2). Damit ergibt sich bei CCD-Verwendung eine maximale Laser-Wellenlänge von 720 nm und für PMT 640 nm. Die längeren Anregungs-Wellenlängen bleiben FT-IR-Geräten vorbehalten. InGaAs-Arrays und andere integrierende NIR-Detektoren sind wegen des hohen thermischen Hintergrundsignals problematisch, bleiben InGaAs-Avalanche-Dioden, die jedoch sehr kleine aktive Flächen haben. Somit gibt es oberhalb von 1100 nm zum FT-IR keine echte Alternative.
Nehmen wir zum Vergleich ein System mit 514,5 nm Anregung, 0,5-m-Spektrometer und CCD mit 2048 Pixeln a 13 µm auf 26,6 mm. Um 4500 Stokes-Wellenzahlen (oder 155 nm) parallel zu erfassen, ist eine Dispersion von 5,83 nm/mm erforderlich. In einem 500-mm-

Spektrometer wäre das ein Gitter mit 320/mm, also wird man sich für eines mit 300/mm entscheiden. Die Bandbreite ist dann rund 1,9 cm^{-1} und die Auflösung etwa 5,6 cm^{-1}. Wenn man mit 1 cm^{-1} Auflösung arbeiten will, wird man als zweites Gitter eins mit 1800/mm nehmen. Dann ergeben sich 0,25 cm^{-1} Bandbreite und 0,75 cm^{-1} Auflösung. Mit dem PMT erreicht man dann (bei 20 µm Spaltbreite) < 0,5 cm^{-1} Auflösung. Ein drittes Gitter bleibt in Reserve, allerdings gibt es für den betrachteten Bereich kein sinnvolles mehr mit > 1800/mm. Auf der Antistokes-Seite lässt sich das System ebenfalls sinnvoll verwenden, mit zwei Einschränkungen: man kommt nicht so nahe an die Raleighlinie heran und sollte ein für den Bereich 350 nm optimiertes Gitter haben. Für Antistokes-Anwendungen gibt es eine generelle Einschränkung: die Notchfilter zeigen unterhalb 380 nm zunehmende Absorption, was bei der Wahl der Anregung und des Wellenzahl-Intervalls zu berücksichtigen ist. Die Transfer-Effizienz zwischen Probe und Detektor eines solchen Systems liegt in der Größenordnung 20%.

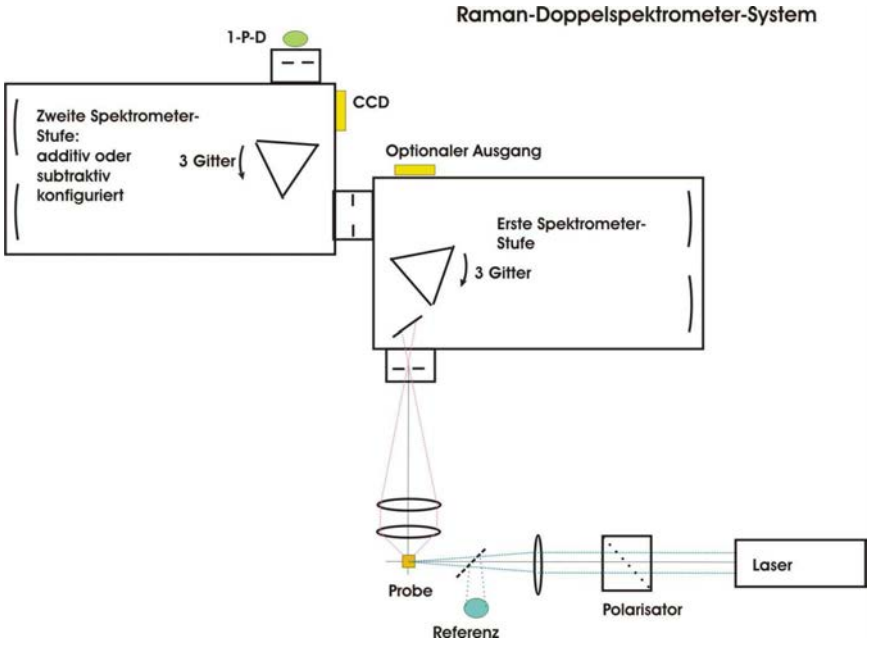
R2.2.3.2 Doppel-Spektrometer

In den Grafiken R2-3 und R2-4 sind Materialien gezeigt, deren Raman-Informationsgehalt erst oberhalb von 100 cm^{-1} beginnt und die zudem meist nur im Stokesbereich gemessen werden. Viele Proben haben jedoch entscheidende Informationen im Bereich zwischen 0 und 100 cm^{-1}. Ein Beispiel ist die Aminosäure L-Cystine, deren Stokes-Ramanspektrum so aussieht:



Grafik R2-6 stellt das Ramanspektrum von L-Cystin mit und ohne den Bereich 0 - 100 cm^{-1} gegenüber.

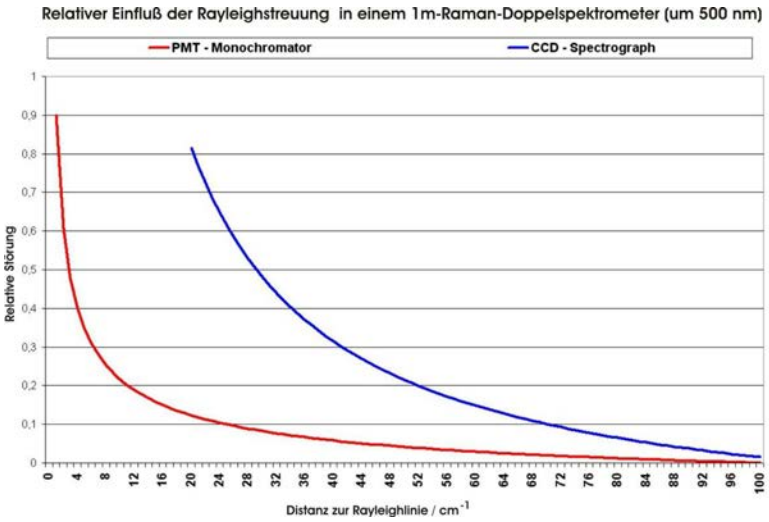
Mit einem Super-Notchfilter würde Bereich unterhalb von ca. 80 cm fehlen - markiert mit der gestrichelten Linie. Bei den anderen Notchfilterversionen verschiebt sich die Grenze noch weiter in den Stokesbereich. Will man kürzere Distanzen zur Rayleighlinie vermessen, verwendet man mehrstufige Spektrometer.



Grafik R2-7 zeigt ein Effizienz-optimiertes Doppel-Spektrometer, das ein Minimum an Reflexionen hat.
Die Probenbeleuchtung ist unverändert, allerdings ist die Schmalbandigkeit des Anregungs-Lasers wichtig, wie wir bei der Auflösungsdiskussion sehen werden.
Das von der Probe emittierte Ramansignal wird nun wieder mit wenigen Komponenten gesammelt und refokussiert. Das Spektrometer hat meist eine Fokuslänge von 2 x 500 bis 2000 mm, je nach erforderlicher Dispersion/Auflösung und Wellenlänge. Als Detektor kommt auch hier ein gut gekühltes, rauscharmes CCD (gelb markiert) zu Einsatz, wegen der erreichbaren kürzesten Distanz der Messung zur Rayleighlinie ist der PMT (1-P-D, grün) von erhöhter Wichtigkeit. Deshalb werden in Verbindung mit mehrstufigen Spektrometern oft selektierte und gekühlte Einzelpunkt-Detektoren verwendet. Zu den erreichbaren Wellenlängen und -zahlen im NIR gilt das gleiche wie unter 2.2.3.1 dargestellt. Zum UV hin wird die Messung nun durch andere Komponenten als das Filter definiert. Prinzipiell kann, wenn nur die Stokesseite vermessen werden soll, mit einem 193-nm-Excimer angeregt werden. Die vor- und Nachteile werden weiter unten beleuchtet.
Nehmen wir zum Vergleich wieder ein System mit 514,5 nm Anregung, 1-m additives Doppel-Spektrometer und CCD mit 2048 Pixeln a 13 µm auf 26,6 mm. Um 4500 Stokes-Wellenzahlen (oder 155 nm) parallel zu erfassen, ist eine Dispersion von 5,83 nm/mm erforderlich, die gesamte Fokuslänge ist nun 2000 mm. Damit müssten die Gitter 80/mm haben. Die gibt es zwar, aber viel Sinn hat es nicht, die Möglichkeiten des Gerätes so zu minimieren. Besser ist es, mit dem CCD überlappende Messungen und automatische Spektrenverkettung zu machen. Also wird man sich wiederum für Gitter mit 300/mm entscheiden. Ein Intervall ist dann 1570 cm^{-1}, mit 3 Messungen hat man die 4500 cm^{-1} erfasst. Die Bandbreite ist dann rund 0,8 cm^{-1} und die Auflösung etwa 2,3 cm^{-1}. Wenn man mit hoher Auflösung arbeiten will, wird man als zweites Gitter eins mit 1800/mm nehmen. Dann ergeben sich 0,11 cm^{-1} Bandbreite und 0,33 cm^{-1} Auflösung. Mit dem PMT erreicht man dann (bei 20 µm Spaltbreite) < 0,2 cm^{-1} Auflösung. Ein drittes Gitter bleibt in Reserve, allerdings gibt es für den betrachteten Bereich kein sinnvolles mehr mit > 1800/mm. Auf der Antistokes-Seite lässt sich das System uneingeschränkt und sinnvoll verwenden, ein für den Bereich 350 nm optimiertes Gitter ist dann vorteilhaft. Nun gibt ein bei Doppel-Spektrometern immanentes Problem (siehe 3.2.1.1): um das CCD auszuleuchten, muss der zu messende Spektralbereich den Mittelspalt passieren. Das bedeutet, dass dieser bei voller Nutzung des Beispiels-CCD auf 13,3 mm Breite geöffnet werden muss, womit relativ viel Streulicht in die zweite Stufe gelangen kann. Deshalb liegen die Messgrenzen für PMT und CCD relativ weit auseinander. Während man im grünen Spektralbereich mit PMT und 1800/mm-Gittern bis unter 10 cm^{-1}an die Rayleighlinie heran messen kann, liegt die Grenze mit CCD bei bei etwa 50 cm^{-1}.
Die Transfer-Effizienz zwischen Probe und Detektor eines Systems, wie in Grafik R2-6B gezeigt, liegt in der Nähe des Gitteroptimums in der Größenordnung 20%.

R2.2.3.3 Eine kurze Zwischenbetrachtung zum Streulicht
Streulicht ist für alle Arten der optischen Spektroskopie, besonders aber für die Streuspektroskopie, ein ernster Gegner. Deshalb gibt es für die Definition und Quantifizierung des Streulichts das extra Anwendungskapitel S1.
Hier in Stichworten die Schlüsselparameter: Streulicht kann von außen, meist dem Experiment, kommen. Wenn z.B. das Licht des Anregungslasers nicht nur in der Probe, sondern auch in deren Nähe gestreut wird. Das kann reduziert werden, indem die Beobachtungsoptik optimiert wird und die Probe maskiert wird. So sollte beim Messen von Flüssigkeiten dafür gesorgt werden, dass von den Küvettenwänden keine Strahlung ins Spektrometer gelangen kann. Dass ein Spektrometer intern selbst Streulicht erzeugt, ist auch bereits dargelegt. Bei Raman ist gerade auf diesen Fakt zu achten und der Kontrast durch Optimierung hoch zu halten. Externes und internes Streulicht werden reduziert durch:
hohe Strichdichte der Gitter - der Einfluss ist etwa quadratisch;
große Fokuslänge - der Einfluss ist etwa kubisch;
durch kaskadieren von Spektrometerstufen - der Einfluß ist exponentiell.
Weiterhin sorgen kleine Spaltflächen für die Zurückhaltung von Streulicht - allerdings auf

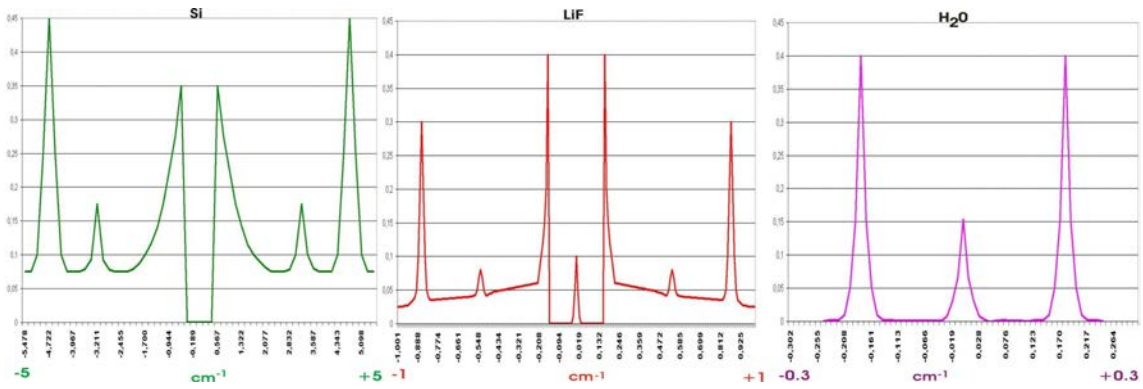
Kosten der Luminosität und des SNR. Ein Beispiel: wenn ein einstufiges 500-mm-Spektrometer mit 1800/mm, PMT und CCD im Abstand von 100 cm^{-1} die Bandbreite 1 cm^{-1} haben soll, und mit dem PMT eine Spaltbreite von 30 µm benötigt, kamm man Streulichtpegel von 3 * 10^{-5} erwarten. Mit dem CCD wird der Pegel jedoch auf 5 * 10^{-3} ansteigen. Gleiche Komponenten als addiver Doppelmonochromator mit 30-µm-Spalten lassen einen Pegel von 10^{-7} erwarten, mit CCD und weit geöffnetem Mittelspalt jedoch 3 * 10^{-5}. Damit ist ein Doppelspektrometer, ohne weitere Maßnahmen, als registrierender Monochromator mit Einpunkt-Detektor prädestiniert.



Grafik R2-8 demonstriert den generellen Einfluß der Rayleighstreuung auf das zu messende Streusignal in einem additiven Doppel-Spektrometer.
Die Kurven sind simuliert und gelten für ein doppeltes, additives, 1-m-Spektrometer mit Gittern 1800/mm mit der Fläche 100 x 100 mm (f/10), im grünen Spektralbereich. Die x-Achse ist der Abstand zur Laserlinie. Man sollte nicht vergessen, dass 100 cm^{-1} nur 1 bis 3 nm entspricht, je nach spektraler Position. Der Monochromator ist bis etwa 10 cm^{-1} an die Störung heran gut geeignet, der Spektrograph braucht etwas mehr Abstand. Liegt die Rayleighlinie weiter im roten oder im NIR, werden beide Kurven zu kürzeren Distanzen verbessert, regt man weiter im blauen oder UV an, wird die Störung bereits bei größeren Wellenzahldifferenzen signifikant. Das zeigt, dass ein Doppelspektrometer deutlich besser als Monochromator arbeitet denn als Spektrograph.

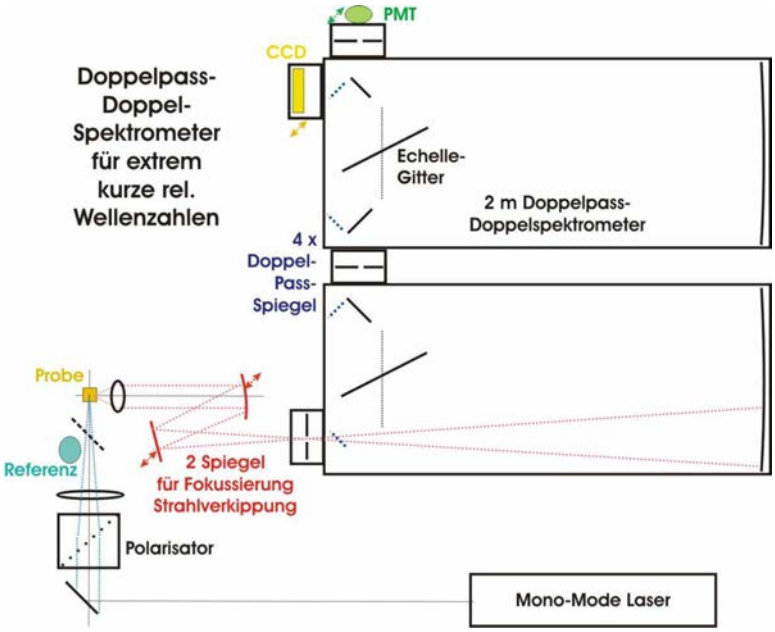
R2.2.3.4 Spektrometer für die Messung extrem nahe der Rayleighlinie, Brillouin-Spektrometer

Für Proben, bei denen die Phononenstreuung, das Brillouinsignal, gemessen werden soll, benötigt man Daten innerhalb von etwa +/- 150 cm^{-1}, wobei auch innerhalb +/- 1 cm^{-1} aussagekräftige Messwerte liegen können.



Grafik R2-9 zeigt drei Brilloiun-Spektren, die unterschiedliche Geräteleistung erfordern.

Die Spektren wurden alle bei 514,5 nm angeregt, haben aber ungleiche Wellenzahl-Achsen. Während das Silizium-Spektrum (grün, links) die Achse +/- 5 cm^{-1} (+/- 0,13 nm) hat, belegt das LiF-Spektrum (rot, Mitte) nur +/- 1 cm^{-1} (+/- 0,025 nm) und das Spektrum des ultrapuren Wassers (violett, rechts) nur +/- 0,3 cm^{-1}(+/- 0,008 nm). Mit einem soweit betrachteten Doppelspektrometer ist das nicht mehr zu erreichen. Erhöht man jedoch die Fokuslänge und die effektive Strichdichte des Gitters, kommt man in den gewünschten Bereich. Wenn zusätzlich das System noch im Doppelpassbetrieb arbeitet (siehe Seite "Spektrometer-Konzepte", 2.3 - 2.4), kann man extrem nahe an die Rayleighline messen, auch mit Paralleldetektion.



Grafik R2-10 zeigt ein Hochleistungs-Doppelspektrometer für extrem geringe Wellenzahl-Differenzen.

Das Herz des Systems ist ein Doppel-Spektrometer mit 2 m Fokuslänge, das mit Doppelpass und Echellegitter arbeitet. So kann die gesamte Fokuslänge auf 4 m oder 8 m eingestellt werden, wodurch die Streulichtunterdrückung im Vergleich zu Grafik R2-8 schon um mehr als eine Größenordnung verbessert wird. Als Gitter dient ein Echelle, z.B. mit 316/mm, blaze 63°. Das arbeitet immer in der Nähe des blaze-Winkels und nutzt für den Bereich 200 - 1100 nm die Ordnungen Nr. 29 (UV) bis Nr. 5 (NIR). Bei 514,5 nm ist es die 11. Ordnung, womit das Gitter einem mit 3476/mm entspricht. Das erhöht die Dispersion (1,12 cm^{-1}/mm oder 0,03 nm/mm) und die Streulichtunterdrückung nochmals gegenüber einem üblichen Aufbau erheblich. Das Gitter hat die genutzte Größe von 110 mm x 110 mm, das Gerät damit f/18. Das Si-Spektrum in Grafik R2-8 (grüne Kurve) wurde mit einem PMT-Detektor im Scan-Mode aufgenommen. Obwohl Festkörper eine extrem starke Rayleighstreuung zeigen, wurde der Shutter nur zwischen +/- 0,4 cm^{-1} (etwa 75 pm) geschlossen. Das Gerät hat eine nutzbare Spalthöhe von 40 mm, die allerdings bei Ramanmessungen kaum genutzt werden, es mangelt an nutzbaren Detektoren dieser Höhe und auch von der Probe wird kaum ein so geometrisch hohes Signal kommen. 20 mm Höhe sind sowohl bei empfindlichen PMT als auch bei rauscharmen CCD verfügbar. Die Spalte sind, um mit PMT optimale Auflösung zu erreichen, gekrümmt (siehe 2.3.2), bei Betrieb mit 2-D-CCD sollte deshalb das Auslesemuster angepasst werden, um optimale Auflösung und Effizienz zu erzielen. Ein so betriebenes System hat, auch aufgrund der effizienten Echellegitter, eine Transfer-Effizienz von etwa 20%.

Noch erheblich näher an die Rayleighlinie kann man messen, wenn das System im Doppelpass, mit der gesamten Fokuslänge von 8 m, betrieben wird, wie es im Kapitel 2.13.2

mit Grafik 30 gezeigt ist. Es werden weiterhin 20 mm Spalthöhe genutzt, aber nicht mehr die mittleren. Die obere Hälfte des Strahlengangs wird nun vom Doppelpass beansprucht. Damit müssen die Detektoren um 10 mm nach unten wandern. Die Beleuchtung wandert ebenfalls um 10 mm nach untern, der Strahl zielt allerdings weiterhin auf die Mitte des Ebertspiegels, weshalb der Strahl mit etwa 2,8° aufwärts verlaufen muss. Alle Umpositionierungen und auch das Einschieben des Doppelpass-Spiegelsatzes kann entweder manuell mit Mikrometerschrauben geschehen oder automatisiert mit Schrittmotoren. Auf jeden Fall ist es ein unkomplizierter Vorgang, wenn erst einmal alle Vorgänge eingestellt sind. Im Doppelpass (DP)-Modus kamen die beiden anderen Spektren in Grafik R2-8 zustande. Die Dispersion ist jetzt 0,4 cm^{-1}/mm (10 pm/mm), die Bandbreite bei 50 µm-Spalten 0,02 cm^{-1} (0,5 pm). Das stark streuende LiF wurde bis +/- 0,15 cm^{-1} (+/- 3,5 pm) Wellenzahldifferenz an die Rayleighlinie heran registriert, dazwischen war der Shutter geschlossen. In einer extra Messung wurde das Maximum der Rayleighstreuung gemessen und im kleinen Peak in der Mitte dargestellt. Der Wert ist 10^{12} fach überhöht, mit anderen Worten: die Streulichtunterdrückung ist bereits in 5 Bandbreiten vom Zentrum der Störung 10^{12}. Das System kann auch mit einem CCD der Größe 20 mm x 20 mm betrieben werden, weil der Mittelspalt bis zu 10 mm geöffnet werden kann. Bei der hohen Dispersion im Doppelpass kommen dann 11 cm^{-1} (0,3 nm) mit hoher Auflösung auf den Detektor, im Singlepass sind es 22,5 cm^{-1} (0,6 nm). In Grafik R2-9 ist das mit der Silizium-Messung (grüne Kurve, links) demonstriert. Der Shutter wurde im Abstand von +/- 0,6 cm^{-1} (+/- 15 pm oder 3 Bandbreiten) geöffnet. Alle Werte gelten für den Bereich um 514.5 nm
Die ultimative Auflösung eines solchen Geräts im Doppelpass-Scanbetrieb zeigt die rechte Kurve in Grafik R2-9: das Brillouin-Spektrum von ultrapurem Wasser, das zum Test solcher Geräte dient. Um die Rayleighstrahlung von den Küvettenwänden zu stoppen, ist die Küvette maskiert.
Das Spektrum wurde mit 20-µm-Spalt (Bandbreite 0,008 cm^{-1} oder 0,2 pm gefahren. Die restliche Rayleighstrahlung (die hier nicht unterdrückt wurde) hat eine Fußpunktbreite von 0,06 cm^{-1} oder 6 Bandbreiten.
Ein Echelle-Doppelpass-Doppelspektrometer hat einen Durchsatz von etwa 7%.
Eine Abschätzung des Einflusses der Rayleighstreuung bei unterschiedlichen Systemen ist in Grafik R2-13 gezeigt.

2.2.3.4.1 Freier Spektralbereich mit Echelle-Spektrometern

Der einzige wirklich nennenswerte Nachteil von Echelle-Systemen liegt in der Ordnungsüberlagerung. Nach Gleichung F2B ist der freie Spektralbereich (FSB) bei Anregung 514,5 in der 11. Ordnung und Messung auf der Stokes- und Antistokesseite +/- 23,4 nm oder +/- 845 cm^{-1}. Wird über diesen Bereich hinweg gemessen oder gibt es spektrale Interferenzen, müssen zusätzliche Filterfunktionen vorgesehen werden. Im sichtbaren in nahen IR-Bereich ist das einfach zu machen, denn es gibt eine große Auswahl an Bandfiltern mit 25....50 nm Bandbreite und hoher Transmission, die man bei der Messung, eventuell über ein automatisiertes Filterrad, einlegen kann. Bei der UV-Betrachtung kommen wir darauf zurück.

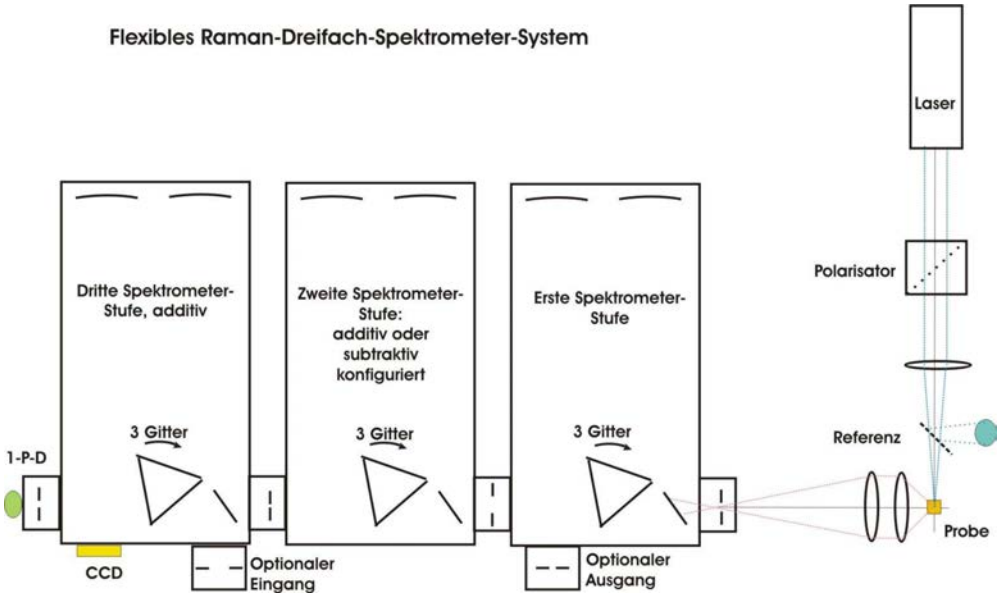
2.2.3.4.2 Alternative Lösungen für den ultra-nahen Streubereich und Historie

Nachdem Single-Mode-Laser mit Bandbreiten deutlich unterhalb 0,001 cm^{-1} verfügbar waren, wurden diverse Lösungen entwickelt, die eine adäquate Messung der Nah-Streuung erlauben. In den 1970er Jahren waren das z.B. registrierende, additive, Tripel-Spektrometer oder Doppelspektrometer mit 3-4 m Fokuslänge. Zu der Zeit wurde praktisch nur registrierend gearbeitet, der gekühlte, zählende PMT war der Standard. Die Kulmination dieser Entwicklung war wohl das oben beschriebene Gerät mit 4 oder 8 m gesamter Fokuslänge und bis zu 32 m Lichtweg. Es kam Ende der 1980er auf den Markt und war bereits auf Paralleldetektoren bis zu 20 mm Breite ausgelegt, ist somit immer noch "state-of-the-art". Leider wurde die Produktion etwa 2003 eingestellt. Parallel zu dieser Entwicklung verlief die der Interferenzspektroskopie, in erster Linie befeuert von den computergestützten FT-IR (Fourier-Transform-Infrarot) Anwendungen, die die in der Molekularanalytik die Gitterspektrometer oberhalb von ca. 2 µm praktisch komplett abgelöst haben und bessere

Auflösung in kürzerer Zeit bringen. Die NIR-Raman-Spektroskopie wird ebenfalls von NIR-FT dominiert, siehe später. Aktuell ist ein ultra-hochauflösendes Nahbereichs-Raman-Brillouin-System erhältlich, das innerhalb der gleichen Größenordnung in Auflösung und Kontrast des großen Echelle-Gerätes bleibt. Es hat allerdings den Nachteil der Michelson- oder Fabry-Perot-Interferometer: die Ordnungsüberlagerung. Um hohe Auflösung zu erreichen, ist wie beim Monochromator ein langer interner Weg nötig, dieser lässt jedoch die Ordnungen zusammenwandern. Mit zunehmender Auflösung steigt somit das Überlagerungsproblem. Hochauflösende Interferometer haben im sichtbaren Spektralbereich nur noch wenige Wellenzahlen freien Spektralbereich. Das ist auch einer Gründe, warum sich FT-Interferometer unterhalb des NIR nicht etablieren konnten.

R2.2.3.5 Dreifach-Spektrometer, die Arbeitspferde der Raman- und Brillouin-Spektroskopie

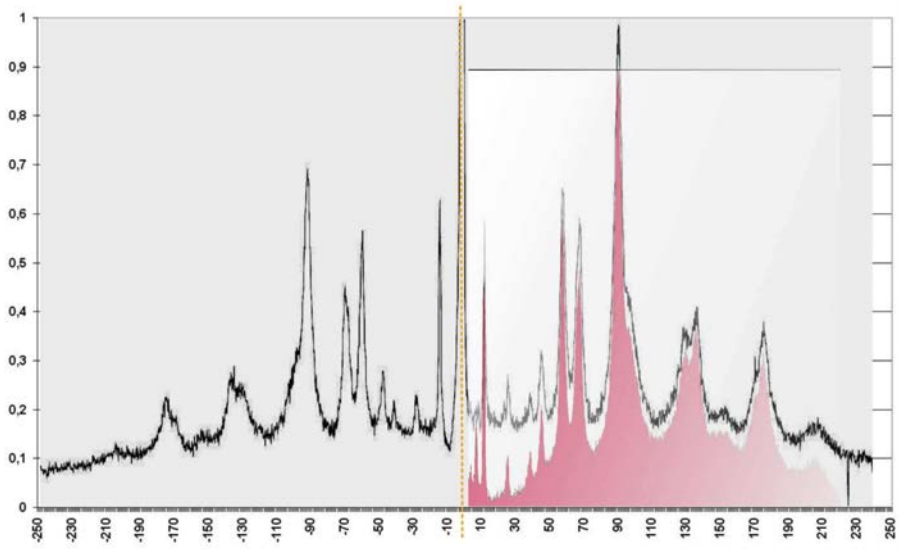
Nicht jedes Labor wird sich die Anschaffungs- und Umgebungskosten (Klimatisierung, Vibrationsdämpfung usw) leisten können und wollen, die ein System für die ultranahe Streumessung mit sich bringt. Es muss auch nicht bei jeder Anwendung unterhalb +/- 1 cm^{-1} interferenzfrei gemessen werden. Für alle anderen Aufgaben empfiehlt sich das flexible und universelle Tripel-Spektrometer. Die Grafik zeigt ein aktuelles System, das sowohl als Spektrograph als auch als Monochromator hohe Leistung bringt. Das Konzept basiert auf den Darstellungen der Seite 3-Konfigurationen, Kapitel 3.2 bis 3.2.4:



Grafik R2-11 Modernes, flexibel anwendbares Tripel-Spektrometer, das als Spektrograph und Monochromator arbeitet und dessen Vorstufen additiv und subtraktiv konfiguriert sein können. Die Fokuslänge der Stufen ist typisch 0,5....0,75 m, wobei die Vorstufen eine kürzere Brennweite als die dritte Stufe haben können

Beginnen wir mit der dritten Spektrometerstufe. Im optimalen Fall hat sie einen extra Eingang, an dem z.B. eine Faseroptik samt Notchfilter angeschlossen werden kann, damit man bei Messungen > 100 cm^{-1} die Zahl der Reflexionen vermindert und das SNR verbessert. Es wird meist mit einem effizienten 2-D-CCD versehen sein und zusätzlich mit einem PMT für Messungen die beste Auflösung verlangen. Je nach Lage der Anwendungen können die drei Gitter den Wellenlängenbereich 200....1100 nm abdecken. Das wären dann z.B. 2400/mm für 200...450 nm, 1800/mm für 400....800 nm und 1200/mm für 700....1100 nm. Wenn mit nur einem Laser angeregt wird (bleiben wir bei 514,5 nm), ergibt sich die vorteilhafte Option, drei Dispersionen zu wählen. Nehmen wir an, die Fokuslänge ist für alle drei Stufen 75 cm. Dann ergeben sich für die dritte Stufe alleine und mit subtraktiver Vorstufe, z.B. mit 1800/mm (d= 0,61 nm/mm / 23 cm^{-1}/mm, Intervall auf 25,4 mm: 580 cm^{-1}); 600/mm (d= 2,06 nm/mm / 77,7 cm^{-1}/mm, Intervall auf 25,4 mm: 1970 cm^{-1}); 150/mm (d=

8,35 nm/mm / 314 cm^{-1}/mm, Intervall auf 25,4 mm: 8000 cm^{-1}). Das 150/mm-Gitter würde erlauben Stokes und Antistokes auf einen Schlag bei geringer Auflösung zu messen. Die beiden Vorstufen können zwei Aufgaben erfüllen. Im additiven Betrieb reduzieren sie das Streulicht und die Auflösung bestmöglich. Im subtraktiven Betrieb beleuchten sie die dritte Stufe optimal für die CCD-Detektion. Nehmen wir an, alle drei Stufen sind mit identischen Gittern für den grünen Bereich bestückt. und es wird additiv mit PMT gemessen. Dann finden wir mit den Gittern 1800/mm folgende Kennwerte: Dispersion: 0,2 nm/mm oder 7,6 cm^{-1}/mm, die Auflösung bei der Spaltbreite 25-50-50-25 µm ist 9,3 pm/0,35cm^{-1}. Dieser Modus erlaubt Messungen bis etwa 0,5 cm^{-1} an die Rayleighlinie heran, siehe Grafik R2-13, grün-gestrichelte Kurve "0,75m-TaM". Falls über die Rayleighlinie gescannt wird, wird dort der Shutter geschlossen, um den PMT zu schützen.
Wird mit Parallel-Detektion gearbeitet, werden die beiden Vorstufen subtraktiv geschaltet (nicht alle Geräte auf dem Markt können sowohl additiv als auch subtraktiv arbeiten, siehe 3.2.32 mit Grafik 75). Damit ist das Gerät so zu sehen, als sei es ein einstufiger Spektrograph mit vorgeschaltetem extrem steilen und schmalbandigem Filter. Im betrachteten Fall finden wir mit einem Detektor von 1340 Pixeln der Größe 20 µm in der Breite und 400 (8 mm) in der Höhe folgende Kennwerte: Intervall = 16 nm/mm oder 612 cm^{-1}/mm, Auflösung 36 pm oder 1,3 cm^{-1}. Der Eingangsspalt der Spektrographenstufe wird für optimale Auflösung auf 40 µm eingestellt. Die Spalte der Vorstufe werden so eingestellt, dass etwas mehr als das Intervall von 612 cm^{-1} in die dritte Stufe gelangt. Wenn nun ein größerer Bereich als die rund 600 cm^{-1} zu messen sind, steht bei guten Systemen ein "step and combine"-Modus zur Verfügung, der die spektralen Intervalle zusammenfügt. In vielen Fällen wird auch die Messung mit der Rayleighlinie im Bildfeld erlaubt sein, weil CCD von der Streustrahlung kaum beschädigt werden können. Allerdings können bei CCD, wenn sehr starker Overload vorliegt, die sog. Wells zusammenbrechen, was dazu führt, dass sich die Ladungsträger beim Transfer in beide Richtungen verbreiten und so das ausgelesene Ergebnis verfälschen. Ein "Clean"-Zyklus behebt die Störung rückstandslos. Ein Mess-Beispiel ist in Grafik R2-12 gezeigt. Der subtraktive Spektrographen-Modus mit 1800/mm-Gittern erlaubt gute Daten bis etwa 3 cm^{-1} an die Rayleighline heran.
Ein Tripel-Spektrometer mit dem gezeigten "side-to-side"-Aufbau hat einen Durchsatz von etwa 8%.

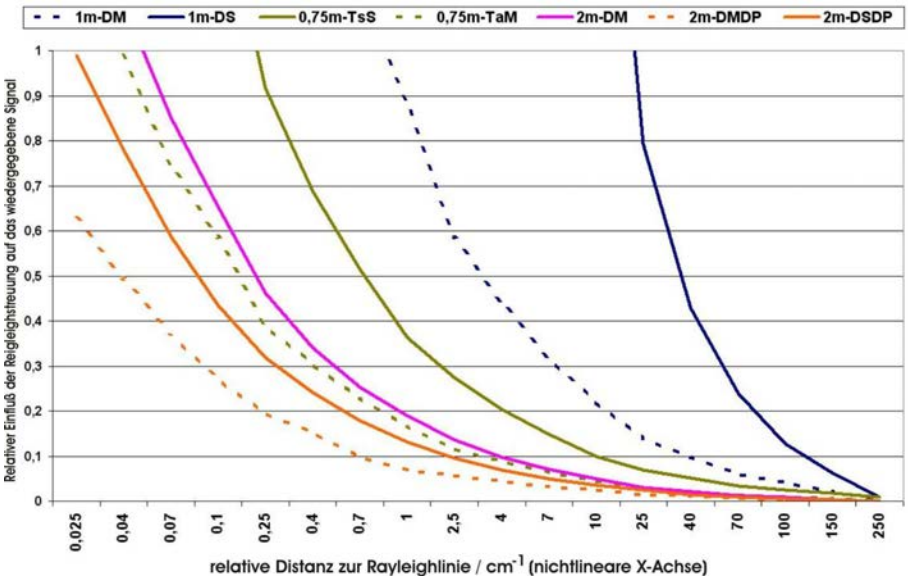


Grafik R2-12 Die Leistungsfähigkeit eines modernen Tripel-Spektrometers mit und ohne Rayleighstreuung.

L-Cystine ist eine dimetrische Aminosäure, die gut zum Testen eines Ramanspektrometers geeignet ist, denn der Stokes- und der Antistokesteil unterscheiden sich, das Spektrum ist stark strukturiert und benötigt gute Auflösung, und die Streusignale reichen auf der Stokesseite bis etwa 3 cm^{-1} an die Rayleighlinie heran. Dazu liegt noch ein leichter

breitbandiger Ramanhintergrund vom Lösemittel vor. Beide Spektren wurden mit 488 nm angeregt und mit einem subtraktiven 75-cm-Tripel-CCD-Spektrometer aufgenommen. Mit dem Gitter 1800/mm ergibt sich ein parallel erfassbares Intervall von 660 cm^{-1}, die Auflösung ist 1 cm^{-1}. Bei der rot unterlegten Messung war das Gerät so eingestellt, dass die Rayleighlinie gerade außerhalb des Spektrums lag, das in die dritte Stufe übertragen wurde. Der Abstand war 2 cm^{-1}. Bei der grau unterlegten Kurve wurden der Antistokes- und der Stokesbereich auf einen Schlag gemessen. Die Rayleighlinie (gelbe Markierung) streut auf +/- 2 cm^{-1} und beeindruckt trotz vielfachen Overloads das Ramanspektrum praktisch nicht. Der unterschiedliche Ramanhintergrund basiert auf unterschiedlicher Probenvorbereitung der beiden unabhängigen Messungen, liegt also nicht am Gerät. Fluoreszenz kann es übrigens nicht sein, sonst würde der Hintergrund auf der Antistokesseite fehlen.

R2.2.3.6 Eine Abschätzung des Einflusses der Rayleighstreuung in unterschiedlichen Systemen



Grafik R2-13 Streuverhalten diverser Raman-Konfigurationen. Die Kurven zeigen den Anteil der Rayleighstreuung am Signal.
Die Kurven sind keine gemessenen Kurven. Sie sind eine Kombination von eigenen Daten, Erfahrungswerten und Veröffentlichungen von Geräteherstellern und Anwendern. Die Kurven gelten für den Bereich um 500 nm. Wandert die Rayleighlinie zum UV, werden die Kurven zwar ihre Form beibehalten, der Abstand in cm^{-1} muss aber immer größer werden, weil die Photonenenergie zunimmt. Wandert die Rayleighlinie zum NIR hin, kann man alternativ dazu (in der Wellenzahldomäne) immer näher an die Störung heran messen. Die Kurven von rechts nach links: die blaue Kurve "1m-DS" stellt einen 1-m-Doppelspektrographen mit 10 mm breitem Mittelspalt dar; die gepunktete blaue "1m-DM" das gleiche Gerät als Monochromator. Die grüne Linie "0,75m-TsS" zeigt einen 0,75-m-Tripel-Spektrographen mit subtraktiver Vorstufe und die gepunktete "0,75m-TaM" das gleiche Gerät als additiven Tripel-Monochromator. Die violette Kurve "2m-DM" ist ein 2-m-Echelle-Doppelmonochromator in Singlepass. Die orangefarbene Kurve "2m-DSDP" ist ein 2-m-Echelle-Doppelspektrometer im Doppelpassbetrieb (insgesamt 4 Durchgänge) als Spektrograph mit 10 mm breitem Mittelspalt und die gepunktetete Kurve in orange "2m-DMDP" das gleiche Gerät im ultimativen Monochromatorbetrieb mit 4 Durchgängen.

R2.3 Spezielle Methoden

R2.3.1 Raman und Fluoreszenz

überlagern sich leider oft. Viele biologisch und chemisch relevante Substanzen lassen sich bis zu etwa 600 nm zur Lumineszenz (Anwendung L1, L2) anregen. Die Emission liegt

typisch im Bereich 400 - 700 nm. Das heißt, wenn Raman unterhalb 600 nm angeregt wird, ist die Chance, dass im Ramanfenster auch Lumineszenzsignale liegen, nicht gering. Diese sind dann oft auch stärker als die des Ramaneffekts. Diskriminieren kann man sie dadurch, dass Lumineszenz - wenn sie auftritt - unabhängig von der Anregungswellenlänge immer bei der Wellenlänge erscheint, die Kurvenform und die Amplitude mögen variieren aber das Maximum bleibt. Hat man also einen Laser mit mehreren Linien, kann man damit die beiden Effekte trennen, in dem man Entfaltungsmethoden verwendet. Außerdem tritt in 99% der Fälle keine Lumineszenz auf der Anti-Stokesseite auf. Ausnahme sind Lumineszenzen auf der Basis von 2-Photonen-Effekten (Aufwärtskonvertierung). Eine beliebte Methode ist, mit der Anregung ins NIR auszuweichen. Es mag paradox klingen, aber auch im UV findet man Wellenlängen, die Ramanmessungen ohne Lumineszenz erlauben.

R2.3.2 NIR-Raman

Eine beliebte Methode zur Lumineszenzvermeidung ist, mit der Anregung ins NIR auszuweichen, zwischen 670 und 780 nm gibt es gut geeignete Diodenlaser dafür. Wie weit man ins NIR gehen kann, wird von der maximalen Wellenzahldifferenz bestimmt, die zu messen ist. Siehe dazu auch die obige Grafik R2-2. Mit PMT sind 900 nm und mit CCD 1050 nm die System-immanent sinnvollen Maximal-Wellenlängen. Das SNR wird u.a. bestimmt von der Tatsache, dass die Ramanintensität mit eV^4 kleiner wird, beim Vergleich 514,5 nm zu 775 nm ist das etwa Faktor 5. An das Spektrometer werden deutlich geringere Anforderungen gestellt, weil die Bandbreite in nm pro cm^{-1} zunimmt und zugleich die Rayleihgstreuung parallel zur Ramanintensität sinkt. Allerdings gibt es auch Lumineszenzvorgänge im NIR. Die Lanthanide werden zwischen 600 und 800 nm angeregt und fluoreszieren bis zu etwa 1200 nm. Noch weiter ins NIR reicht die Fluoreszenz von 3/5-Halbleitermaterialien, wie Indium-Gallium-Arsenid (InGaAs). Beide Werkstoffarten erzeugen sehr scharfe und schmalbandige Lumineszenzen, die leicht mit Raman verwechselt werden können. Folglich ist bei Verdacht ein Wechsel der Anregung vorteilhaft. Die Hersteller von FT-IR-Spektralphotometern bieten praktisch alle Ramanzusätze an, die dann mit einem 1064-nm-Nd:YAG-Laser anregen. Mit zunehmender Wellenlänge nimmt die Lumineszenzwahrscheinlichkeit ab, das Streusignal ebenfalls. Im Vergleich zu 514,5 nm ist die Ramanintensität aber auch nur noch etwa 1/15. Dazu kommt, dass die Effizienz der NIR-Detektoren im Vergleich zu PMT und CCD klein ist und Interferenz-Spektrometer eine kleinere Apertur als dispersive Geräte haben. Somit ist mit längeren Messzeiten zu rechnen.

R2.3.3 UV-Raman

hat den offensichtlichen Vorteil, der radikal mit eVmit eV^4 steigenden Ramanintensiät, die bei 250 nm etwa Faktor 20 höher ist als in der Nähe von 500 nm, das gleiche trifft allerdings auch auf die Rayleigh-Intensität zu. Dazu kommt, dass die Spaltbreiten pro cm^{-1} bei Gittern mit gleicher Strichdichte etwa halbiert werden müssen, was zu einer deutlich geringeren Luminosität führt. Deshalb haben UV-optimierte Spektrometer große Brennweiten und 2400/mm-Gitter oder Echelles. Die in Grafik R2-13 gezeigten Geräte sind prinzipiell alle UV-geeignet. Die Vorteile: es gibt gute Chancen, Resonanz-Raman-Bedingungen und eine "Fluoreszenz-Lücke" zu finden. Diese ist der Wellenlängenbereich zwischen Lumineszenz-Anregung und Beginn der Emission. Viele Substanzen emittieren erst oberhalb 330 nm. Da 4500 cm^{-1} bei 300 nm etwa 45 nm entsprechen, hat man unterhalb 300 nm fast immer fluoreszenzfreie Raman-Bedingungen.

R2.3.4 Mikroskop-Raman

ist mehr eine bildgebendes Verfahren als ein spektroskopisches. In den meisten Fällen wird ein Messgerät eingesetzt, das sowohl Spektren registrieren kann, als auch die Verteilung eines schmalen Wellenzahl-Intervalls (einer Ramanbande) über die Oberfläche verfolgen kann. Beim ersten Schritt wird ein einstufiges, relativ gering auflösendes Ramanspektrometer mit vorgeschaltetem Notchfilter so eingestellt, dass das meist quadratische CCD am Ausgang, die spektrale Verteilung entweder über die gesamte vom Objektiv betrachtete Fläche aufnimmt, oder - per Blenden - eine kleinere Fläche. Nachdem man so das Spektrum aufgenommen hat, wird ausgewählt, welche Wellenzahl-Bereiche in

ihrer Verteilung vermessen werden sollen. Dann gibt es zwei Methoden. Bei der einfacheren wird das Spektrometer auch dem Strahl genommen und ein Filter eingelegt, das einen der Bereiche transmittiert. So kommt die örtliche Verteilung dieser Ramanbande auf den 2-D-Detektor. Dann wird das nächste Filter eingelegt, gemessen, gespeichert usw. Andere Geräte erlauben es, die Funktion des Spektrometers selbst automatisch zu modifizieren. Dann wird der Eingangsspalt durch eine runde oder quadratische Apertur ersetzt, das Licht tritt nicht mehr fokussiert sondern kollimiert ein. Das Gitter sorgt dafür, dass nur Signale eines bestimmten Intervalls auf das CCD gelangen. Die örtliche Verteilung im Spektrometereingang bleibt erhalten, womit die Aufnahme die Verteilung der bestimmten Ramanbande auf der Probenoberfläche wiedergibt. Nach messen und speichern wird die Gitterwellenlänge geändert, bis alle vordefinierten Banden abgearbeitet sind und ein Falschfarbenbild, das sogar drei-dimensional sein kann, die Ramanverteilung dokumentiert. Die Methode arbeitet prinzipiell im gesamten Bereich zwischen etwa 400 und 2200 nm. Im NIR wird die Bildgebung durch die Kombination Interferometer, das nur einen sehr kleinen Wellenzahlbereich detektiert, und Scanblende realisiert. Es gibt auch bereits 2-D-NIR-Detektoren auf Ge- oder InGaAs-Basis, die aber technisch noch nicht für die Routine geeignet sind und u.a. mit sehr hohen Hintergrundsignalen auskommen müssen.

R2.3.5 Resonanz-Raman, RR
wenn die Anregungswellenlänge die Nähe eines Absorptions-Maximums der gemessenen Substanz trifft, steigt die Intensität des Ramansignals drastisch an. Anstiege bis zu 10^6 wurden berichtet. Der Grund liegt in dem Effekt der erhöhten Vibration durch die Absorption. Folglich hat man dann zwei Anregungseffekte, die die Probe zur erhöhten Emission bringen. Da die Absorptionsbanden der diversen Substanzen über das gesamte Spektrum verteilt sind, findet auch RR im gesamten Spektralbereich statt, mit der größten Wahrscheinlichkeit im UV.

R2.3.6 Oberflächen-verstärkte Raman-Streuung, SERS für Surface enhanced Raman Scattering
Der Effekt der Intensitätszunahme tritt bei mikroskopisch kleinen Festkörpersubstraten mit sehr wenig Probenmaterial auf. Der Effekt wird damit erklärt, dass in einem festen Molekülverband geringer Konzentration, der sich auf inertem Substrat befindet, bei der intensiven Laseranregung eine elektronische Kommunikation zwischen den Atomen eintritt. Die Plasmonen werden dann wesentliche leichter angeregt und können sich freier entfalten. Es wurden Messungen an einzelnen Molekülen berichtet. Die Signalzunahme kann nach diesen Berichten 10^6 im Vergleich zum dichten Material überschreiten. Wandert die Anregung von der Oberfläche in die Tiefe, wird schon nach wenigen Moleküllagen die normale Ramanintensität freigesetzt.

R2.3.7 Cohärente Antistokes Raman-Spektroskopie, CARS
ist eine nicht-lineare Methode, die an Gasen angewendet wird. Sie erlaubt es, berührungsfrei die Temperatur in einem kleinen Volumen innerhalb einer "Wolke" zu messen. CARS entstand um 1970 und war für zwei bis drei Dekaden die Standardmethode für die Temperaturmessung in Verbrennungen und Explosionen. Praktisch alle Automotorenhersteller hatten einen "gläsernen Motor" mit angeschlossener CARS-Anlage. Ab den 1990er Jahren wurde die Methode zunehmend von der einfacheren Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz, LiF, verdrängt, die vergleichbare Ergebnisse liefert. Ein Cars-Aufbau benötigt zwei Laser-Anregungssignale, Strahlführung um die Position in der Probe zu verändern, Sammeloptik für das Ramanlicht, einen Spektrographen mit Zeilen- oder Flächendetektor mit Gatefunktion. Die Lasersignale müssen gepulst und gleichzeitig im Messvolumen präsent sein. Betrachten wir als Beispiel einen Excimer-Laser mit 10 ns Puls und 355 nm, sein Licht wird als Pumpsignal benutzt. Es pumpt sowohl die Probenmoleküle als auch einen Farbstofflaser, der eine wählbare zweite Wellenlänge, die zum roten hin verschoben ist, ebenfalls 10 ns Pulsbreite hat und Sensorsignal (probe signal) genannt wird. Durch optische Weglängen wird dafür gesorgt, dass die beiden Laserblitze im vordefinierten Probenvolumen kohärent auftreten. In der Probe spielen sich dadurch nicht-lineare Effekte

ab, die Raman-Signale erzeugen, die energetisch oberhalb beider Laser-Wellenlängen liegen, also auf der Antistokes-Seite des Pumplasers. Der Detektor wird synchron dazu "geöffnet" und misst nur in den z.B. 10 ns. Durch komplexe Datenalgorithmen wird anschließend die Temperatur bei der Messung bestimmt, daneben können auch die beteiligten Gase analysiert werden. Meist wird eine Kette von Messungen im Millisekundentakt aufsummiert. Bei sich wiederholenden Explosionen muss deren Verlauf mit Laser und Detektor-Gate synchronisiert werden, um den Zeitpunkt innerhalb der Explosion zu definieren und zu verschieben.

Quellenhinweis:
Die Spektren in Grafiken R2-6 und R2-12, alle L-Cystine, wurden mit freundlicher Genehmigung von Spectroscopy & Imaging (S&I) GmbH, D-59581 Warstein, Deutschland, importiert und eingebunden; die Spektren wurden mit Geräten der "Tri-Vista"-Serie aufgenommen.
Die Spektren in Grafiken R2-9 und R2-12, H_2O, Si und LiF, wurden mit freundlicher Genehmigung von SOPRA SA, F-92270 Bois-Colombes, Frankreich, importiert und eingebunden; die Spektren wurden mit Geräten der "DMDP 2000"-Serie aufgenommen.
Die andere Spektren stammen entweder von eigenen Messungen oder von im Internet frei verfügbaren Universitäts-Quellen.

Referenzen innerhalb „spectra-magic.de“:
Monochromatoren und Spektrographen: 3.1
Mehrstufige Spektrometer: 2.13; 3.2
Dispersion und Auflösung: 1.2; 1.3
Freier Spektral-Bereich:1.1.1
Falschlicht/Streulicht/Störlicht: 6ES1; 2.12.1;
Systemoptimierung: 5.2
Kopplungssysteme: 5.4
Detektor-Parameter: 4.1
Einzelpunkt-Detektoren: 4.2; 4.6
Photo-Multiplier (PMT): 4.2
Array und CCD: 4.8
Bandbreite und Auflösung mit Ausgangsspalt und mit Paralleldetektoren: 2.9 und 2.10

Ende der Anwendung-6R2, Raman- und Brillouin-Spektroskopie.

Dateiname: GL6_R2_Raman_D_V1203, 17 Seiten

Wilfried Neumann, Freiberuflich beratender Ingenieur für optische
Spektroskopie und Radiometrie
Alte Salzstrasse 106,
D-88171 Weiler-Simmerberg
Tel 08387-390780, Fax 08387-390465
mail: h.w.neumann@t-online.de
Internetseite: http://www.spectra-magic.de/
Alle Texte, Grafiken, Fotos und Gestaltung der Homepage/PDF von Wilfried Neumann.
(c) 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 Wilfried Neumann, Weiler-Simmerberg.
Sämtliche Inhalte, Grafiken, Bilder etc dieser Veröffentlichung sind urheberrechtlich geschützt. Nutzer, die sich Kopien der Homepage oder PDF-Kopien aus dem Internet laden bzw. diese zugesandt bekommen, erklären automatisch, diese Kopien nur für sich selbst zu nutzen, nicht weiter zu geben und nicht in eigenen Arbeiten zu verwenden (Zitate mit Quellenangabe sind jedoch ausdrücklich erlaubt).

Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern
Grundlagen - Bausteine - Systeme - Anwendungen

GRUNDLAGEN-Kapitel 6-Anwendungen:
Anwendung-S1
STREULICHT, FALSCHLICHT, STÖRLICHT
Ursachen, Einfluss und Messmethoden

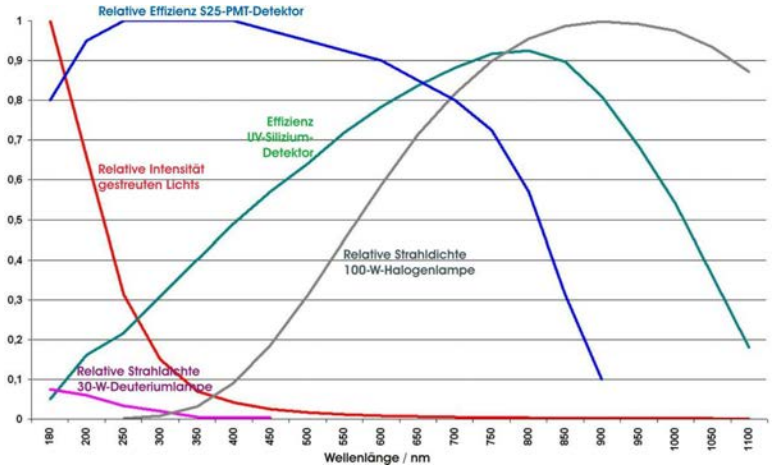
S1.0 Einleitung und Nomenklatur

Störlicht/Falschlicht/Streulicht ist einer der Nebeneffekte in der optischen Spektroskopie, die unerwünscht aber (fast) unvermeidlich sind. Das Wort "Streulicht" ist eine unglückliche Wahl, entstanden aus der Übersetzung des englischen Begriffs "Straylight". Dieses bedeutet bekanntlich "streunen" oder "vagabundieren" und nicht "streuen", also Licht das außer Kontrolle ist. Gestreutes Licht im englischen ist "scattered light", was nur ein Teil des unerwünschten Lichts ist. Neben den Fehlern die aus Lichtstreuung (scattering) entstehen, wird das unerwünschte Licht durch Reflexionen, Überstrahlung und Ordnungsüberlagerung erzeugt. Das Zustandekommen der Störung und ihr Einfluss auf der erwünschte Signal ist sehr unterschiedlich und stark von der Anwendung selbst abhängig. So erzeugt z.B. die spektrale Analyse eine LED relativ wenig, die Beleuchtung eines Spektrometers mit starkem, breitbandigem Licht relativ viel Falschlicht. Folglich muss das Störlicht anwendungs-abhängig betrachtet werden, weshalb es auch die extra Seite dafür gibt. Weiterhin spielt das Ansprechen (Response) des Empfängers, also Detektor oder Experiment, auf die Mess-Wellenlängen im Verhältnis zu den Störwellenlängen eine Rolle.

S1.1 Ursachen des Störlichts

Die Beleuchtung von Komponenten in einem optisch-spektroskopischen Aufbau ist zugleich das Erzeugen von Störlicht. Keine optische Komponente ist perfekt. Spiegel, Linsen, Filter, Fenster, Gitter und Prismen haben imperfekte Oberflächen, von denen ein kleiner Teil der Strahlung in unerwünschte Richtungen weiterläuft. In einem Spektrometer kann man die Komponenten relativ leicht sauber halten, also Staub, Belegungen durch Dunst usw. auf Dauer vermeiden. In offenen optischen Systemen ist das schon schwieriger. Auf jeden Fall ist Schmutz eine Störlichtquelle. Die Spektrometer-Beleuchtung durch Spalt oder Blende ist kritisch, denn es kann Spaltbeugung entstehen, wodurch das Licht anschließend das Spektrometer nicht optimal beleuchtet. Gleiches gilt für den Fokus, der optimal in der Spaltebene liegen soll und dessen Konus auf keinen Fall größere Winkel haben soll, als das Gerät akzeptiert. Bei der Berechnung und Justierung ist es sinnvoll, das Gitter mit dem größten Anstellwinkel während des Betriebs zugrunde zu legen. Dann wird die kleinste genutzte Breite vorhanden sein. Wenn dann keine Kanten getroffen werden, ist schon eine mögliche Störquelle eliminiert. Überhaupt soll das Licht auf seinem Weg keine Kanten treffen. Das Gitter ist wahrscheinlich die größte Streulichtquelle (hier steht der Begriff zu Recht) innerhalb des Spektrometers, denn seine Oberfläche ist durch die Linienstruktur

gestört. Dabei gibt es große Unterschiede in der Quantität der Störung. Bei einem holografischen Gitter ohne Nachbearbeitung hat man angenähert perfekte Sinusstrukturen, die kaum streuen. Wird ein holografisches Gitter durch Ätz- oder Bestrahlungsmethoden nachgearbeitet und in seinem Arbeitsbereich optimiert, treten unweigerlich Unregelmäßigkeiten auf, die den Störpegel steigen lassen. Bei geritzten Gittern hat man auf jeden Fall kleine Unregelmäßigkeiten im Tal und auf dem Grat der Linien. Das von einem Ritzgitter ausgehende Störlicht ist typisch um Faktor 3...10 höher als das von einem Hologitter erzeugte. In allen Fällen gilt, dass Gitter mit höherer Liniendichte weniger Störung erzeugen als solche mit geringer Dichte. Das resultiert aus dem Modulationshub der Strukturen, der mit zunehmender Dichte geringer wird. Wird ein Gitter vergütet, dann geschieht dies durch Bedampfen, was eine ausgleichende Wirkung hat. Kleine Unebenheiten werden überdeckt, die Streuung nimmt ab. Gleiches gilt auch für die Vergütung von Spiegeln und Linsen. Prismen zeigen keine Streueffekte, die über jene hinausgehen, wie sie auch Linsen und andere homogene Komponenten zeigen. Man kann davon ausgehen dass sie deutlich schwächere Störquellen sind als Gitter.



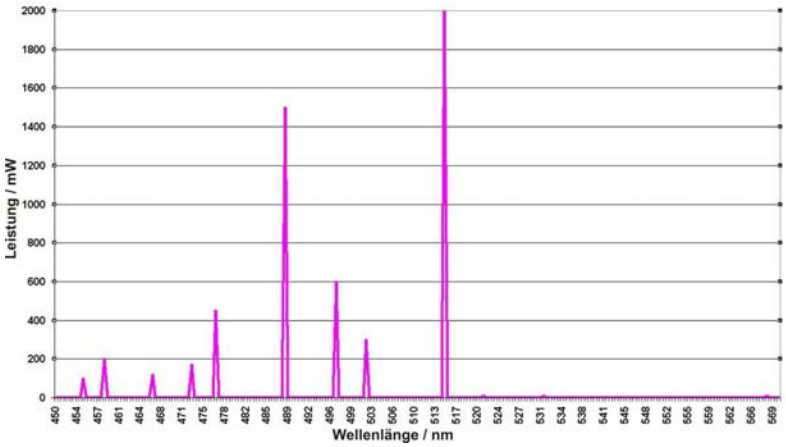
Grafik S1.1 zeigt einige Parameter, die den Grad von Störungen beeinflussen können. *Die rote Kurve zeigt den Anstieg des Störeinflusses nach den Streugesetzen, hier also echtes Streulicht, das unterhalb 350 nm radikal ansteigt. Die grüne Kurve ist die typische Effizienzkurve eines UV-Si-Detektors (Diode, Array, CCD). Die graue Kurve ist die normierte Strahldichte einer 100-W-Halogenlampe, die violette Kurve eine 30-W-Deuteriumlampe, auf die Halogenkurve bezogen. Daraus resultiert, dass relative Messungen (Absorption, Reflexion, Fluoreszenz etc), die mit Lampen arbeiten, unterhalb von 450 nm kritisch werden können. Wird ein PMT als Detektor eingesetzt (blaue Kurve), steigt die Detektivität für Photonen im kritischen Bereich erheblich an und verbessert wahrscheinlich das Verhältnis Messlicht/Störlicht im UV.*

S1.2 Störlichteinfluss

S1.2.1 Störlichteinfluss von diskreten spektralen Signalen

Die geringste Wahrscheinlichkeit, Störlicht zu erzeugen, besteht bei einer oder wenigen spektralen Linien. Nimmt man als Beispiel die Messung an oder mit einer LED mit 50 nm Bandbreite, so kann die Messung schon einmal nicht von Signalen außerhalb des interessierenden Bereichs gestört werden. Störungen können nur vom Signal selbst kommen. Das bedeutet, dass als Quelle in erster Linie Reflexionen, Überstrahlung und Streuung von den Komponenten, speziell dem Gitter, in Betracht kommen. Sie können dazu führen, dass Tochtersignale entstehen, die man durch zusätzliche Filterung oder Wechsel in höhere spektrale Ordnungen erkennen kann. Sie können das Signal selbst mindern und die restliche Energie in die spektrale Umgebung verteilen, was durch Bandfilter auch zu quantifizieren ist. In allen Fällen wird der Effekt sein, dass das Verhältnis Nutzsignal/Untergrund vermindert wird und die Bandbreite anscheinend vergrößert ist. Bei Monochromatoren mit Fokuslängen >250 mm und Gittern mit 1200/mm oder mehr, wird bei

derartigen Messungen kaum ein Störlichtanteil von mehr als 10^{-5} zustande kommen. Prinzipiell gelten alle Aussagen auch für Laser mit wenigen Linien, obwohl bei hoher Lichtleistung nichtlineare Effekte erhöhtes Störlicht erzeugen können. Ebenso gelten die Angaben für eine Ansammlung diskreter spektraler Linien, wie sie von Penrays oder Plasma-Emission kommen. Wenn mit paralleler Detektion gearbeitet wird, steigt der Störlichtanteil naturgemäß an. Eine Quantifizierung ist schwierig. Es ist bei diesen Anwendungen auch nicht einfach, den zu erwartenden Hintergrund zwischen den Linien zu definieren, denn die breitbandigen Hintergrundsignale können von der Quelle stammen. Es gibt eigentlich nur zwei Methoden: Referenzmessungen mit Doppelspektrometern und / oder Vergleichsmessungen mit einem weiteren Gitter höherer Dispersion. Kommen dann angenähert gleiche Signal/Hintergrund-Verhältnisse heraus, ist der Hintergrund real. Wird ein Spektrometer als Monochromator betrieben, ist die Wahrscheinlichkeit, dass Licht unerwünschter Wellenlängen den Ausgangsspalt durchläuft und damit gemessen oder anderweitig genutzt wird, gering. Ist der Ausgangsspalt entfernt und ein Flächendetektor montiert, steigt die Wahrscheinlich stark an, und nicht nur sie. Auch der Winkelbereich der Strahlen, die unerwünscht sind und dennoch detektiert werden ist weit größer. Experimente brachten den Faktor 10..100 gegenüber Spaltbetrieb zutage. Wenn der Faktor nicht bekannt ist, kann man gerne Faktor 30 annehmen. Dazu ein realistisches Beispiel.



Grafik S1.2 zeigt die Linien eines 10-W-Argon-Ionen-Lasers im 500-nm-Bereich . *Damit kann man beispielhaft die Auswirkungen von Störlicht berechnen.* Nehmen wir an, das Spektrometer wird als Monochromator betrieben und zwischen erzeugt 450 und 600 nm 10^{-5} Störlicht. Nun betrachten wir nur die beiden starken Linien bei 488 und 514,5 nm, die zusammen 3500 mW haben. Folglich werden 35 µW als Störung "abgezweigt" und gleichmäßig auf die 450 - 600 nm verteilt . Das ergibt 0,23 µW/nm, die zu den anderen Signalen und dem Hintergrund zuaddiert werden. Dass diese selbst auch Störung generieren, soll hier keine Rolle spielen. Werden die Linien bei 501,7 nm (nominal 300 mW) und bei 520,8 nm (nominal 8 mW) quantifiziert, erscheinen beide um 0,23 µW erhöht. Das gleiche Spektrometer wird im Spektrographenbetrieb etwa einen Störpegel von $2*10^{-3}$ (Faktor 50) zeigen, wird also 1,75 mW in Störung verwandeln und verteilen. Das sind dann 11,67 µW/nm. Damit wird die 501,7-nm-Linie um einen Wert in der 5. Nachkommastelle zu stark dargestellt, die 520-nm-Linie jedoch um 1,5% im Wert angehoben.

S1.2.2 Störlichteinfluss von breitbandigen, spektralen Signalen

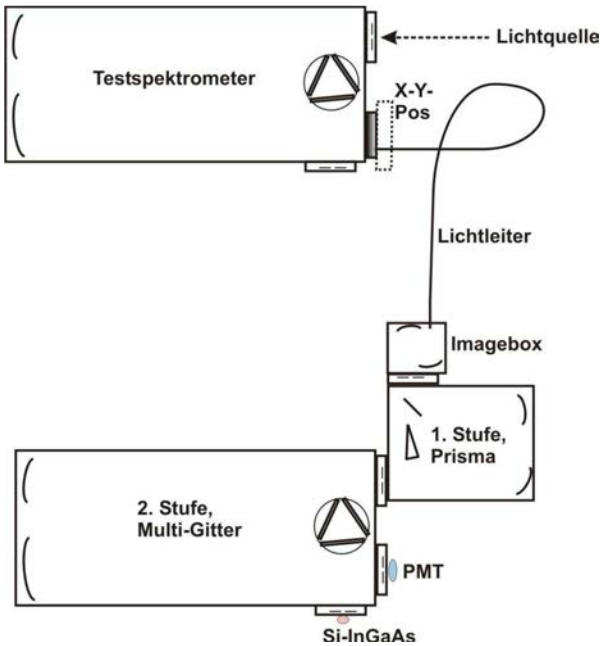
Eine der schwierigsten Aufgaben für ein Spektrometer ist, eine schmale Bandbreite aus einem starken, breitbandigem, Eingangsspektrum herauszufiltern und quantitativ darzustellen. Neben dem linearen Effekt, dass die Verteilwahrscheinlichkeit für Störlicht schon einen erhöhten Pegel nach sich zieht, sind noch Matrixeffekte zu erwarten. Wir bauen obiges Beispiel aus, nehmen eine Halogen-Lampe mit 100 W, und vermessen deren Reststrahlung unterhalb 300 nm. Der Störlichtanteil soll weiterhin im Monochromatorbetrieb 10^{-5} und im Spektrographenbetrieb $2 *10^{-3}$ sein. Wir nehmen zuerst an, dass die Detektoren

200 - 1000 nm messen können und als würden alle Störungen auf alle Wellenlängen gleichmäßig verteilt, was in der Realität nicht stimmt, denn zum UV hin steigt die Störwahrscheinlichkeit exponentiell an. Weiterhin nehmen wir eine Messbandbreite von 1 nm und auch eine Pixelbandbreite von 1 nm für den Paralleldetektor. Die Übertragungsfunktion des Spektrometers, wesentlich durch das Gitter definiert, soll ebenfalls hypothetisch über die Wellenlänge konstant sein. Für unsere Simulation stützen wir uns auf Grafik S1.1. Von den 100 W der Lampe gelangen realistische 0,6 W, verteilt vom UV bis 1000 nm, in das Gerät. Um daraus die Strahlungsverteilung in mW abzuleiten, muss man nur die Zahlenwerte der Halogenlampen-Kurve in der Grafik nehmen. Das Integral von 600 mW auf 200 - 1000 nm verteilt, ergibt einen Mittelwert von 0,75 mW/nm. Damit erzeugt der Monochromator einen Stör-Mittelwert von 10^{-5} oder 7,5 nW/nm. Im Spektrograph-Modus steigt die Störung auf den Mittelwert von von 1,5 µW/nm im Bereich 200-1000 nm. Als Ergebnis kann man oberhalb von 400 nm Fehler von < 0,1% erwarten. Aber bei 200 nm, wo die Lampe praktisch nicht mehr strahlt, wird der Wert 7,5 nW angezeigt. Noch bei 300 nm, wo die reale Leistung schon 7,7 µW ist, wird eine Überhöhung von rund 0,1% gemessen. Für Anwendungen in der Radiometrie sind diese Fehler nicht akzeptabel und wir haben den typischen Anwendungsfall für einen Doppelmonochromator, der das Störlicht in den Bereich 10^{-8} und weniger drückt, womit die Fehler um mindestens drei Größenordnungen kleiner werden. Wird mit einem parallel detektierenden System gearbeitet, findet man bei 200 nm den Wert 1,5 µW/nm, bei 300 nm sind es 9,2 µW oder 23% Überhöhung und selbst bei 400 nm und 0,1 mW/nm echter Strahlung werden 0,1015 mW/nm angezeigt. Dazu kämen noch die Probleme, die aus drei überlappenden Ordnungen resultieren. Soweit die Fehler, die mit hypothetischen Spektrometern und Detektoren auftreten, die alle Wellenlängen gleich behandeln würden, was sie nicht tun. Deshalb falten wir zuerst das bekannte Ergebnis mit der Si-Effizienz. Da die Lichtquelle zwischen 600 und 1000 nm 83% ihrer gesamten Strahlung im interessierenden Bereich hat, wird die große Mehrzahl der Störphotonen auch von diesen Wellenlängen kommen. Auf sie spricht nun unser Si-Detektor mit einer Effizienz von etwa 0,8 an, während er bei 300 nm nur rund 1/4 davon zeigt. Folglich müssen wir die Störung, die ins UV verlagert auftritt, mit 4 multiplizieren um die wahrscheinlich zu messende Störung abzuschätzen. Dadurch steigt im Monochromatorbetrieb die Störung bei 300 nm auf 30 nW/nm oder 0,25% an. Mit paralleler Detektion müssen wir einen additiven Fehler von 6 µW erwarten, was bei 300 nm (echte 7,7 µW) eine Anzeige von 13,7 µW zur Folge haben wird. Erst oberhalb von 450 nm sinkt der Fehler langsam ab. Im Gegenzug falten wir das Ergebnis mit der PMT-Kurve und bekommen ein gegenläufiges Ergebnis. Der PMT ist für Wellenlängen unterhalb von 500 nm deutlich empfänglicher als oberhalb. Signale von > 900 nm, die 1/4 des Integrals ausmachen, sieht er gar nicht mehr. Damit wird der relative Einfluß der Störung doppelt minimiert. Man darf gerne den Störeinfluß auf 1/10 oder umgerechnet 0,75 nW/nm setzen, wodurch obige, gefaltete, Werte um den Faktor 10 besser werden. Nun bringen wir noch das Gitter ins Spiel. Ist dieses beispielsweise auf 250 nm optimiert, wird es den Bereich 200...300 nm etwa um Faktor 5 besser übertragen, als den Bereich > 700 nm. Damit wird erstens der Störeinfluss stark reduziert und zweitens im gesamten spektralen Bereich ein gleichförmigeres Ausgangssignal erreicht. Das Thema wird auch auf den Anwendungs-Seiten A1-Transmission-Reflexion, E2-Emission, L1-Lumineszenz-statisch, R2-Raman bearbeitet. Wenn tatsächlich mit paralleler Detektion gearbeitet werden muss, kann man überlegen, ob man das Spektrum nicht in drei Intervalle aufteilt, die sequentiell gemessen und per Software zusammengefügt werden. Bei der Gitterpositionierung bietet sich dann ein automatischer Ordnungsfilter-Wechsel an und, je nach Programmkomfort, eine Änderung der Belichtungszeit. Neben dem Eliminieren der spektralen Ordnungen wird durch das Aufteilen eine enorme Reduktion des Störlichts erreicht.

S1.3 Messung des Störlichtanteils in Spektrometern und Spektral-Photometern

Die Definition und Messung des Störlichts sollte möglichst die Bedingungen der Anwendung wiederspiegeln. Kauft man ein Spektralphotometer, ein Ramanspektrometer oder ein Fluorometer, darf man erwarten, dass nutzbare Störlichtangaben vorhanden sind. Außerdem sind sie relativ leicht durchzuführen. Kauft man jedoch z.B. ein flexibles Baukastensystem für diverse Aufgaben oder zum Realisieren eines eigenen Aufbaus, kann man nicht davon

ausgehen, dass man wirklich verwendbare Zahlen bekommt. Spektrometer in Bausteinform haben in ihren Datenblättern häufig keine Störlichtangaben, was verständlich ist. Wenn es Angaben gibt, dann gelten sie evtl. mit dem 1200/mm Gitter, holografisch und auf 500 nm optimiert, und für die He-Ne-Laser-Wellenlänge 632,8 nm. Der Detektor wird dort meist mit 1 nm Bandbreite auf Vollausschlag gebracht und dann das Störlicht in 10 Bandbreiten Abstand, also bei 622,8 und 642,8 nm gemessen. Wenn dann bei einem 500-mm-Monochromator Werte < 10^{-5} entstehen, ist nicht verwunderlich. Wenn man Laser, LED oder Diodenlaser im sichtbaren Bereich vermessen will, ist das eine nutzbare Angabe. Setzt man jedoch einen Paralleldetektor ein, erhält man bereits um Größenordnungen schlechtere Werte. Hat die Quelle mehrere diskrete Linien, die mehr als 20 Bandbreiten auseinander liegen, kann man davon ausgehen, dass keine Matrixeffekte auftreten und der Störpegel gering bleibt. Je größer das Strahlungsintervall der Quelle wird, desto größer wird der gesamte Störhintergrund, weil die Störungen beginnen, sich zu überlagern und somit aufzusummieren. In Zahlen lässt dich das leider nicht ausdrücken, man muss tatsächlich messen. Wenn man die Laserwellenlänge in den Bereich 300...350 nm verlegt, also die eV-Lage verdoppelt und ein vergleichbares Gitter, optimiert auf 300 nm nutzt, ist bereits mit einem rund 15-fachen Störlichpegel zu rechnen. Setzt man jedoch ein Holo-Gitter mit 2400/mm, blaze 300 nm ein, wird der Störpegel nur um ca. Faktor 5 steigen. Mit nur einer oder weit getrennten Laserlinien ist eine Messung relativ leicht. Was aber, wenn man ein hohe Dichte einzelner Linien hat, wie es bei Atom-Emission oder auch in Grafik S1.2 der Fall ist oder wenn die Quelle einen Hintergrund erzeugt, der gemessen werden soll. Dann hilft es, ein Bandfilter einzusetzen, das eine Linie und dazu mehrere nm Hintergrund passieren lässt. Wenn dieser Hintergrund dazu noch repräsentativ ist, kann man feststellen, ob das Spektrometersystem ausreichend Signaltreue bietet. Bei Doppelmonochromatoren ist Vorsicht geboten, denn diese können eine bessere Hintergrundunterdrückung bieten als Bandfilter, folglich würde dann das Bandfilter vermessen und nicht das Spektrometer. Natürlich kann man immer einen zweiten (eventuell besseren) Monochromator hinter den Prüfling montieren und mit diesem analysieren was der Proband in seinem Ausgang für die unterschiedlichsten Eingangssignale präsentiert. Das werden sich jedoch nur größere Labors leisten. In jedem Fall gilt, dass man gut beraten ist, die Störanlyse am unteren Wellenlängenende des interessierenden Bereichs vorzunehmen, um die ungünstigsten Bedingungen zu kennen.



Grafik S1.3 stellt einen optimierten Messplatz zur Transfer- und Störlicht-Analyse.
Die Skizze zeigt einen Messplatz für die spektrale Analyse von Transmission und Störlicht in beliebigen Aufbauten. Das Analysensystem besteht aus einer Prismen-Vorstufe mit 25 cm Fokuslänge und einer 50-cm-Multi-Gitter-Hauptstufe. Der Störlichtpegel in 5 Bandbreiten

Entfernung von der gemessenen Bande liegt durchgehend und deutlich unter 10^{-6}. Als Detektoren kommt ein PMT und ein Si-InGaAs-Sandwich in Frage. Die obere Grenzwellenlänge kann, je nach InGaAs-Version, bei 1650 oder 2100 oder 2600 nm liegen. Das System ist kalibrierfähig und kann neben der Analyse optischer Aufbauten als Spektral-Radiometer eingesetzt werden. Die Kopplung geschieht über leicht tauschbare Lichtleiter (190...1100 oder 400...2600 nm) mit diversen Querschnitten, die über eine Imagebox an den Prismenmonochromator angeschlossen werden. Am anderen Ende kann der Lichtleiter dicht an den Ausgangsspalt platziert werden oder er kann mit Hilfe eines x-y-Positioniertisches beliebige Stellen des Ausgangsfeldes unterschiedlicher Spektrometer beobachten. Um kein Raumlicht zu erfassen ist dort eine "Darkbox" vorgesehen, die mittels Faltenbalg an das Testspektrometer anschließt.

Einfacher als die Analyse von Bausteinsystemen ist die Störlichtmessung an einem Absorptions-Spektralphotometer oder Fluorometer. Für die Linearität der Absorption gibt es Testsätze zu kaufen, diese werden als Festkörper (Filter) oder als Flüssigkeit angeboten. Das Streulicht ist wahrscheinlich am unteren Wellenlängenende des Arbeitsbereichs am größten und sollte deshalb dort gemessen werden. Geräte die unterhalb von 210 nm arbeiten, können mit eine Kaliumchlorid-Lösung (KCl) getestet werden. Eine wässrige, gesättigte (> 12 g/l) KCl-Lösung beginnt unterhalb von 220 nm stark zu absorbieren, ist darüber jedoch durchgehend transparent. Wenn man eine solche Lösung in einer 10-mm-Küvette misst, hat diese bei 210 nm den theoretischen Messwert 10 AE. Das schafft kein Spektralfotometer. Der dann gemessene Wert zeigt das Störlicht. Wird z.B. 3 AE angezeigt, hat das System 0,1 % Störlicht, wird 5 AE angezeigt, ist das Störlicht 10^{-5} usw. Für Spektralfotometer, die nur bis 300 nm reichen, kann man das gleiche mit einer gesättigten Natrium-Nitrit-Lösung (> 50 g/l) machen. Maximale Absorption wird dann bei 340 nm und darunter erreicht. Für weitere Wellenlängen gibt es alternative Möglichkeiten. Wichtig ist, dass die Absorption entweder nur am unteren Ende des Wellenlängenbereichs auftritt oder nur einen Peak verursacht, damit nicht zuviel Licht aus dem Strahlengang reduziert wird. Filter sind zur Streulichtdefinition mit Vorsicht zu betrachten, denn meist ist die Blockung außerhalb des definierten Absorptionsbereichs schlechter als 10^5, was wiederum leicht im linearen Bereich eines guten Doppelspektrometers liegt. Es gibt jedoch spezielle Filter, die geeignet sind.
Die Störlichtmessung an Fluoreszenz-Spektrometern kann mit dem Gerät und fast ohne Hilfsmittel vorgenommen werden. Stellt man einen Planpiegel in die Probenposition und reflektiert die eingestellte Anregungswellenlänge in den Emissionmonochromator, kann man ersteres direkt vermessen. Hat man den Anregungszweig fertig definiert, kann man diesen auf Weißlicht-Transmission (Null nm) stellen und mit Hilfe des Spiegels in der Probenposition ein "Leerspektrum" des Emissionszweigs aufnehmen. Dagegen kann man dann beliebige Filter oder Lösungen zwischen Spiegel und Monochromatoreingang stellen und vermessen. Weitere Möglichkeiten sind in der Lumineszenz-Anwendung unter L1.0.9.3 und .4 beschrieben.

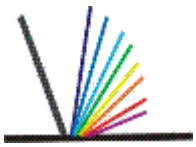
S1.4 Minimierung der Störmöglichkeiten durch Optimierung

Licht, das nicht in einem System vorhanden ist, kann nicht stören. Natürlich ist es bei Breitbandanwendungen nicht einfach, diese einfache Regel anzuwenden. Dazu ein Beispiel. Bei Anregungsspektroskopie (wie Lumineszenz) ist man an hoher Intensität und Leuchtdichte im Monochromatorausgang interessiert. Gerne wird dann eine Xenonquelle eingesetzt, um auch im UV noch anzuregen. Wie unter 5.1.3.3 die Grafik 116 zeigt, hat eine typische Xenonquelle oberhalb 400 nm etwa 10fache mittlere Leistung/nm im Vergleich zu 200-250 nm. Da Ordnungsfilterung "nach unten" in 1. Ordnung nicht nötig ist, wird man unterhalb von 300 nm kein Filter einlegen und so die volle Xenonstrahlung eintreten lassen. Mit Blick auf den Störlichtpegel im Ausgang ist das so ziemlich das Schlimmste, was man einem Monochromator antun kann. Hat man ein einstufiges Gerät mit 1/3 m Fokuslänge und 1200/mm-Gitter muss man mit Störlicht von bis zu 3 % unterhalb von 250 nm rechnen. Bei Methoden, die nicht hohe Anregungsleistung verlangen, sollte man auf die Xe-Quelle verzichten, denn die diversen Peaks tragen nochmals stark zu hohem Störpegel bei. Die

Kombination D_2-Halogen-Lampe bietet mehr Möglichkeiten, die im Spektrometer vorhandenen Wellenlängen effizient zu begrenzen. Dort, wo die Störung aufgrund der Streugesetze besonders stark ist, unterhalb von 300 nm, braucht man auch nur UV-Licht einzustrahlen. Oberhalb wird auf die Halogenlampe umgeschaltet. Erzeugt man so die gleiche Leuchtdichte/nm, die eine Xenonlampe bietet, ist zu erwarten, dass alleine durch die Trennung der Störpegel im UV um auf < 1/10 fällt. Obwohl die Lichtstreuung oberhalb von etwa 1 µm keine große Rolle mehr spielt, können die Strahlungsanteile > 1µm merkliche Störquellen darstellen, weil Störungen eben nicht nur Streuung sind, auch Reflexionen und thermische Störungen machen sich bemerkbar. Will man z.B. von 200 - 1000 nm messen, ist es keine schlechte Idee ein Kurzpassfilter mit z.B. 1200 nm Kante zu verwenden. Destilliertes Wasser hat diese Filterfunktion und nimmt dazu noch die Wärme auf. Wenn es nicht aus messtechnischen Gründen unvermeidlich ist, sollte man auch nicht die Strahlung einer D_2- und einer Halogenlampe kombinieren, was in der Anwendung natürlich bequemer ist. Tut man es doch, hat man ähnliche Verhältnisse wie beim Einsatz einer Xenonlampe. Klar, wenn man mit einem Parallel-Detektor 200-1000 nm auf einen Schlag messen muss, wird man es trotzdem tun.
Der absolute Anteil des Störlichts (anderer Wellenlängen) auf der jeweiligen Messwellenlänge in pW oder Photonen ist nicht der alles entscheidende Parameter. Wichtiger ist das Ansprechverhalten des Empfängers (Probe, Detektor) auf die gewünschte Wellenlänge und die Störwellenlängen. Hierzu ein weiteres Beispiel, das sich an das obere anschließt. Ein Absorptionsexperiment im Bereich 200-1000 nm wird mit einem UV-Si-Array-Detektor auf einen Schlag gemessen. Die Quelle ist eine kombinierte D_2-Halogen-Lampe. Aufgrund der geringen Dispersion nehmen wir an, dass der Spektrograph bei 200 nm einen Störlichtpegel von 1 % und bei 350 nm 0,1 % hat. Die Kombilichtquelle produziert bei 900 nm 20fach mehr Strahlstärke als bei 350 nm und einen 10fachen Pegel gegenüber 200 nm. Der Detektor soll bei 900 nm eine Effizienz von 0,5, bei 350 nm 0,2 und bei 200 nm 0,05 haben. Nehmen wir nun an, dass alle Komponenten, auch das Gitter alle Wellenlängen gleich gut transportieren. Dann ergibt sich für 900 nm ein relativer Ausgangs-Signal-Faktor 10, bei 350 nm der Faktor 0,2 und bei 200 nm der Faktor 0,5. Der Störlichtanteil bei 350 nm ist dann ganze 5% und bei 200 nm ist er 2%, oberhalb 400 nm fällt er schnell ab. Das heißt, dass bei einer Extinktionseinheit bereits ein Fehler von 50% bei 350 und von 20% bei 200 nm vorliegt. Gelingt es, die Systemeffizienz durch Gitterwahl und Filterung/Vergütung so zu optimieren, dass der maximale Transfer bei 350 nm liegt, gewinnt man Nutzsignal. So kann relativ leicht der Signalhub über die Wellenlänge auf Faktor 3..5 reduziert werden, was linear in das Fehlerverhältnis eingeht. Kann man darauf verzichten, de ganzen Bereich auf einen Schlag zu messen, und dabei evtl. noch das Gitter zu wechseln, ist es möglich den Gesamt-Störpegel überall auf < 1% zu drücken und so lineare Messungen bis etwa 1,5 Extinktion zu ermöglichen. Beispiele zur Optimierung sind auch in Grundlagen-5 Beleuchtung, 5.2.

Ende der Anwendung-6S1, Definition und Messung von Störlicht.

Dateiname: GL6_S1_Störlicht_D_V1203, 7 Seiten



Ende der Zusammenfassung der Grundlagen-6, Anwendungen.