

# **Entwicklung eines Terahertzspektrometers auf Basis von Terahertzquantenkaskadenlaser für hochauflösende Molekularspektroskopie**

vorgelegt von  
Dipl.-Phys.  
René Eichholz  
geb. in Potsdam

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Dähne  
Gutachter: Prof. Dr. H.-W. Hübers  
Gutachter: Prof. Dr. W. T. Masselink

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 23.02.2016

Berlin 2016



## **Kurzfassung**

Im THz-Bereich befindet sich eine Vielzahl von spektralen Signaturen von Ionen, Atomen und Molekülen. Diese charakteristischen Eigenschaften können für viele potentielle Anwendungsmöglichkeiten genutzt werden, z.B. im Bereich der Sicherheit, Medizin, Materialprüfung und für astronomische Untersuchungen. QCL sind seit einigen Jahren eine der vielversprechendsten Strahlungsquellen für hochauflösende Spektroskopie im THz-Bereich, da es bislang an leistungsstarken Quellen, welche zudem eine große Bandbreite und ausreichende spektrale Auflösung besitzen, gefehlt hat.

In dieser Arbeit werden drei verschiedene Spektroskopietechniken mit QCL als Strahlungsquelle auf die Tauglichkeit für hochauflösende Molekülspektroskopie im THz-Bereich untersucht. Mehrere QCL sind umfangreich charakterisiert.

Erstmalig wird ein Spektrometerdesign mit THz-QCL verwendet und getestet, welches die räumliche Trennung der QCL-Moden mittels einem optischen Reflexionsgitters nutzt, welche auf einem Mikrobolometerarray abgebildet werden. Dadurch ist es möglich gewesen die Spektren für alle Lasermoden gleichzeitig aufzunehmen. Dadurch kann die Bandbreite des QCL komplett genutzt werden, was in einer Reduzierung der Messzeit resultiert. Der Spektrometereaufbau ist in der Lage eine minimal detektierbare Absorption von  $7 \times 10^3$  zu detektieren. Unter Verwendung von einem mit flüssigem Helium gekühlten Ge:Ga-Detektor verbessert sich dieses Ergebnis um fast zwei Größenordnungen auf etwa  $1 \times 10^5$ .

Das zweite vorgestellte Spektrometerdesign erlaubt es das Signal der einzelnen Moden zu messen, ohne jedoch die Moden räumlich zu trennen. Es kann gezeigt werden, dass es möglich ist die Strahlung zweier QCL miteinander auf einer Schottky-Diode zu mischen wodurch es möglich ist mehrere Mischsignale mit einem digitalen Fouriertransformationsspektrometer zeitgleich zu messen. Ein QCL wird als Lokaloszillator verwendet während der zweite QCL spektral durchgestimmt wird. Für mehrere LO-QCL-Ströme konnten mehrere Mischsignale zeitgleich beobachtet werden, wie auch spektrale Absorptionssignaturen des untersuchten Gases.

Der dritte befasst sich mit der Frequenzmodulationsspektroskopie. Durch die Modulation des QCL mit Frequenzen bis zu 50 MHz ist es möglich Parameter des zu untersuchenden Gases, wie der Gasdruck, die Druckverbreiterung und die Dopplerverbreiterung, sowie Parameter des verwendeten QCL, wie dem Amplitudenmodulations- und der Frequenzmodulationsindex zu bestimmen. Zudem konnte das Verhalten für verschiedene Modulationsfrequenzen im Bereich von 1 bis 50 MHz demonstriert und mit theoretischen Daten verglichen werden.

## Abstract

Many spectral signatures of ions, atoms and molecules have energies in the THz region. These characteristics can be used for applications in areas like security, medicine, material testing and for astronomy.

THz quantum cascade lasers are very promising radiation sources for high resolution spectroscopy in the THz region due to its broad bandwidth, high output power and high spectral resolution.

Three spectroscopy techniques are demonstrated in this thesis using THz QCL for high resolution spectroscopy in the THz region. Several QCL are characterized and used for the particular type of spectrometer. In addition, two mechanic stirling cooler are characterized. These cooler can be cooled down to 25 K und offers a sufficient cooling power for a temperature range up to 65 K using a QCL.

The first spectrometer uses a grating for the spatial separation of the QCL modes. Each laser mode is imaged onto a different region of a microbolometer array. 1f-spectra can be obtained by tuning the QCL current and no overlapping of the spectra of the laser modes is observed. All modes can be measured simultaneously and the full bandwidth of the QCL can be used. The bandwidth of a single mode covers 4-5 GHz, which correspond in a total bandwidth of 20 GHz. The spectrometer is capable to measure a minimum detectable absorption of  $7 \times 10^3$  with a microbolometer array and up to  $1 \times 10^5$  with a liquid helium cooled Ge:Ga detector.

The second setup also allows for the simultaneous detection of several laser modes, without special separation those. The radiation of two QCL was focused and mixed on a schottky diode. The mixing signal was analyzed with a digital Fourier transform spectrometer. One QCL was set to a fixed current and used a local oscillator, while the frequency of the second QCL was current tuned. The third part of the thesis deals with the investigation of frequency modulation spectroscopy with QCL. By modulating the QCL with frequencies up to 50 MHz it is possible to extract characteristic parameters of the substance under investigation, like gas pressure, the pressure broadening and the Doppler broadening as well as parameters of the QCL, like the amplitude- and frequency modulation index. The behavior of frequency modulation spectroscopy was demonstrated in a range of 1 up to 50 MHz and compared with theoretical spectra.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>i</b>
<b>1 Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen der THz-Spektroskopie</b>	<b>3</b>
2.1 Überblick über den THz-Frequenzbereich . . . . .	3
2.2 THz-Lücke . . . . .	4
2.3 Spektrallinien . . . . .	7
2.3.1 Natürliche Linienbreite . . . . .	7
2.3.2 Druckverbreiterung . . . . .	7
2.3.3 Dopplerverbreiterung . . . . .	8
2.4 THz-Quellen . . . . .	9
2.4.1 Schwarzkörperstrahlung . . . . .	9
2.4.2 Optisch gepumpte FIR-Laser . . . . .	10
2.4.3 Vervielfacherketten . . . . .	11
2.4.4 Photomischer . . . . .	12
2.4.5 Übersicht über THz-Quellen . . . . .	12
2.5 Detektion von THz-Strahlung . . . . .	13
2.5.1 Golayzelle . . . . .	14
2.5.2 Pyrodetektor . . . . .	15
2.5.3 Leistungsmesser . . . . .	15
2.5.4 Schottky-Diode . . . . .	16
2.5.5 Raumtemperaturbolometer - Mikrobolometerarrays . .	17
2.5.6 Photoleitende Ge:Ga-Detektoren . . . . .	18
2.5.7 Übersicht verschiedener THz-Detektoren . . . . .	18
2.6 THz-Spektroskopietechniken . . . . .	20
2.6.1 Wellenlängenmodulationsspektroskopie . . . . .	20
2.6.2 Heterodyndetektion . . . . .	22
2.6.3 Time-Domain-Spektroskopie . . . . .	23

<b>3</b>	<b>QCL im mechanischen Stirlingkühler</b>	<b>25</b>
3.1	Mechanische Stirlingkühler - Funktionsweise und Vorteile . . .	25
3.1.1	Ricor K535 . . . . .	26
3.1.2	Sunpower Cryotel GT . . . . .	27
3.2	QCL im Stirlingkühler . . . . .	28
3.3	THz-Quantenkaskadenlaser . . . . .	29
3.3.1	Historischer Überblick und Entwicklung . . . . .	29
3.3.2	Funktionsweise eines QCL . . . . .	30
	Chirped Superlattice (CSL) . . . . .	31
	Bound-to-Continuum . . . . .	31
	Resonant-Phonon . . . . .	31
3.3.3	QCL-Designs . . . . .	32
	Single-Plasmon-Wellenleiter . . . . .	32
	Metall-Metall-Wellenleiter . . . . .	33
3.3.4	QCL-Eigenschaften und Charakterisierung . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Multikanal THz-Gitterspektrometer</b>	<b>37</b>
4.1	QCL-Charakterisierung M4.2342 . . . . .	37
4.1.1	Strom-Spannungs-Kennlinie . . . . .	37
4.1.2	Schwelltemperatur . . . . .	38
4.1.3	Spektren . . . . .	39
4.1.4	Leistungsmessung . . . . .	41
4.2	Aufbau eines THz-Spektrometers . . . . .	41
4.2.1	Reproduzierbarkeit . . . . .	43
4.3	Modentrennung mittels Gittermonochromator . . . . .	45
4.3.1	Empfindlichkeit . . . . .	47
4.4	Empfindlichkeitsmessung mit Ge:Ga-Detektor . . . . .	48
4.4.1	Spektrales Verhalten des QCL . . . . .	51
4.4.2	Frequenzkalibrierung . . . . .	53
4.5	Simultane Messung mehrerer Lasermoden . . . . .	54
4.5.1	Aufbau . . . . .	55
4.5.2	Mikrobolometerkamera VarioCAM . . . . .	56
4.5.3	Software-Lock-In-Verstärker . . . . .	56
4.5.4	Messung mehrerer Lasermoden . . . . .	58
4.6	Verbesserung der Messempfindlichkeit . . . . .	61
4.7	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Heterodyne Detektion mit zwei QCL</b>	<b>67</b>
5.1	Theoretischer Hintergrund . . . . .	67
5.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	69
5.2.1	QCL-Charakterisierung M4.2650 A + B . . . . .	70
	Strom-Spannungs-Kennlinien . . . . .	71
	Spektren . . . . .	72
	Leistungsmessung . . . . .	75

5.3	Benötigte Leistung . . . . .	75
5.4	Heterodynmessungen . . . . .	75
5.5	Frequenzabstimmbarkeit und Frequenzsprünge . . . . .	80
5.6	Absorptionsmessungen . . . . .	82
5.7	Zusammenfassung . . . . .	83
<b>6</b>	<b>Frequenzmodulationsspektroskopie mit QCL</b>	<b>85</b>
6.1	Einleitung . . . . .	85
6.2	Theoretischer Hintergrund - FMS . . . . .	85
6.2.1	Amplituden- und Frequenzmodulationsindex . . . . .	87
6.2.2	Absorptions- und Dispersionsprofile . . . . .	88
6.2.3	Simulation der Absorptionsprofile . . . . .	90
6.3	Experimenteller Aufbau . . . . .	90
6.3.1	QCL-Charakterisierung . . . . .	91
	Strom-Spannungs-Kennlinien . . . . .	91
	Schwelltemperatur und Leistungsmessung . . . . .	91
	Spektren . . . . .	93
6.4	FM-Spektren ohne Phasenanpassung . . . . .	93
6.5	Phasenanpassung . . . . .	95
6.6	M/ $\beta$ -Messungen . . . . .	96
6.7	Bestimmung vom AM- und FM-Index . . . . .	99
6.8	Phasenmessungen . . . . .	99
6.9	Einfluss der Modulationsfrequenz auf die FM . . . . .	100
6.10	Abhängigkeit des Gasdruck auf die FM . . . . .	101
6.11	Tiefpassverhalten des QCL bei FMS . . . . .	102
6.11.1	Grundlagen zur Tiefpassverhalten des Systems . . . . .	102
6.11.2	Einfluss der Modulationsfrequenz . . . . .	103
6.11.3	Grenzfrequenzbestimmung . . . . .	105
6.12	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	106
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>109</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>112</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>112</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>113</b>
<b>A</b>	<b>Fotografien</b>	<b>123</b>
A.1	Zu Multikanal THz-Gitterspektrometer . . . . .	123
A.2	Zu Heterodyn Detektion mit zwei QCL . . . . .	124



---

# Einleitung und Motivation

Der Terahertzfrequenzbereich (THz) oder auch ferninfrarote Bereich (FIR) umfasst den Frequenzbereich von 300 GHz bis 6 THz was einer Wellenlänge von  $50 \mu\text{m}$  bis 1 mm entspricht [1]. Im THz-Bereich befindet sich eine Vielzahl von spektralen Signaturen von Ionen, Atomen und Molekülen, welche zentraler Bestandteil des Verständnisses der Zusammensetzung und Herkunft unseres Sonnensystems, der Evolution von Materie in der Galaxie und der Sternentstehungsgeschichte sind [2, 3]. Zudem ist die Beobachtung von kalten Objekten wie z.B. Brauen Zwergen möglich, welche nach dem Planckschen Strahlungsgesetz ihr Strahlungsmaximum im Ferninfrarotbereich besitzen [4]. Außerdem gibt es seit einiger Zeit ein stark gestiegenes Interesse an der weiteren Erschließung des THz-Bereiches, in der Hoffnung mit neuen Technologien, welche im THz-Bereich arbeiten, das aktuelle und zukünftige Sicherheitsverlangen zu erfüllen [5, 6].

Die Erschließung des THz-Bereiches war über viele Jahre durch den Mangel an hinreichenden Strahlungsquellen und Detektoren gehindert. Zudem haben nur wenige Spektroskopietechniken, wie z. B. die Spektroskopie mittels Fourier-Transform-Spektrometer und Heterodynspektroskopie den Einzug in den THz-Bereich gehalten. Im sichtbaren (VIS) und Infrarot-Bereich (IR) hingegen sind seit vielen Jahren eine Vielzahl der verschiedensten Spektroskopietechniken im Einsatz [7, 8, 9, 10, 11, 12]. Im THz-Bereich haben sich in den letzten Jahren einige wenige neue Spektroskopietechniken, wie z. B. Time-Domain-Spektroskopie und Photomischertechnologien etabliert [3, 13]. Zwei weitere im VIS und IR-Bereich verbreitete Spektroskopietechniken sind die Wellenlängenmodulations- und Frequenzmodulationsspektroskopie. Diese Techniken benötigen frequenzdurchstimmbare Strahlungsquellen. Durch die Entwicklung von Quantenkaskadenlaser (QCL), welche im THz-Bereich emittieren, bieten sich diese zwei Techniken exzellent zur Nutzung im THz-Bereich an. In beiden Fällen wird die Frequenz des Lasers moduliert, zum Beispiel durch die Nutzung eines externen Akusto-optischen Modulators oder durch Modulation des Betriebsstromes des Lasers. Im IR-

und VIS konnten mit dieser Technik detektorlimitierende Sensitivitäten von  $10^{-7}$  bis  $10^{-10}$  mit Bleisalzlazern und GaAlAs-Diodenlasern erreicht werden [14].

Im Rahmen dieser Dissertation werden QCL charakterisiert und auf ihre Fähigkeit als Strahlungsquellen für ein Terahertzspektrometer auf Basis von verschiedenen Spektroskopietechniken zur Charakterisierung und Identifikation von Feststoffen und Gasen untersucht. Dazu werden verschiedene Typen von Spektroskopietechniken mit QCL untersucht.

Zunächst werden in einem einführenden Kapitel die Grundlagen bezüglich des THz-Bereiches und der THz-Spektroskopie erklärt. Es wird ein Überblick über bestehende THz-Quellen und Detektoren geschaffen.

Anschließend folgt ein ausführlicher Überblick über QCL. Es wird ein kurzer Blick auf die historische Entwicklung und auf den aktuellen Stand von QCL geworfen. Es folgt eine umfangreiche Charakterisierung der verwendeten QCL. Diese war notwendig um die passenden QCL für die Experimente auszuwählen.

In Kapitel 4 wird das erste Spektrometerdesign vorgestellt. Es basiert auf einer Mikrobolometerkamera und einem optischen Gitter, welche genutzt wird um alle Lasermoden zunächst räumlich zu trennen, um diese anschließend simultan zu detektieren und somit einen großen Frequenzbereich in kurzer Zeit abzudecken und messen zu können. Dieses Spektrometer wurde ausführlich hinsichtlich seiner spektralen Empfindlichkeit, der Bandbreite, der benötigten Leistung und des eigens entwickelten Software-Lock-In-Verstärkers charakterisiert. Im darauffolgenden Kapitel 5 wird ein Design getestet, welches auf dem Heterodynprinzip basiert, wobei zwei QCL miteinander gemischt werden und das Mischsignal analysiert wird. Dadurch ist es möglich, das Signal der einzelnen Lasermoden unter Verwendung eines einzelnen Detektors zu messen. Es erfolgt eine Charakterisierung des Leistungsverhaltens dieses Spektrometertyps. Zudem wird auf die Vor- und Nachteile ausführlich eingegangen. In Kapitel 6 wird erstmalig ein THz-Absorptionsspektrometer für hochauflösende Molekularspektroskopie vorgestellt, welches die Frequenzmodulationsspektroskopie verwendet. Mit dieser Technik ist es möglich, charakteristische Eigenschaften des QCL abzuleiten sowie spektroskopische Parameter des zu untersuchenden Stoffes wie z. B. Druckverbreiterung und Dopplerverbreiterung zu bestimmen. Dazu wird das theoretische Modell genutzt, um die Spektren zu simulieren und diese mit den gemessenen Daten zu vergleichen.

Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung.

# Grundlagen der THz-Spektroskopie

## 2.1 Überblick über den THz-Frequenzbereich

Der THz-Bereich weist eine Vielzahl an spektralen Merkmalen auf, welche den verschiedensten physikalischen Prozessen zu Grunde liegen. Dazu gehören z. B. Rotationsübergänge von Molekülschwingungen von organischen Stoffen, Gitterschwingungen von Feststoffen, Intrabandübergänge von Halbleitern und Energielücken in Supraleitern [15]. Viele Anwendungen können diese Materialeigenschaften, welche auf THz-Strahlung ansprechen, ausnutzen.

Erdgebundene astronomische Beobachtungen sind auf Grund der starken Absorption durch Wasserdampf in der Atmosphäre im THz-Bereich in den meisten Gebieten der Erde nicht möglich. Jedoch ist es möglich in Regionen mit den passenden klimatischen Bedingungen wie zum Beispiel der Atacamawüste in Chile große optische Teleskope im THz-Bereich und Millimeterwellen-Bereich zu betreiben, wie das Cerro Chajnantor Atacama Telescope [16] und Atacama Large Millimeter Array [17].

Material	optische Eigenschaft
Wasser	hohe Absorption ( $\alpha \approx 250 \text{ cm}^{-1}$ bei 1 THz)
Metall	hohe Reflektivität ( $\approx 99,5\%$ bei 1 THz)
Plastik	geringe Absorption ( $\alpha \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ bei 1 THz) niedriger Brechungsindex ( $n \approx 1,5$ )
Halbleiter	geringe Absorption ( $\alpha \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ bei 1 THz) großer Brechungsindex ( $n \approx 3-4$ )

Tabelle 2.1: Optische Eigenschaften verschiedener Materialien im THz-Bereich [15].

THz-Strahlung hat die Eigenschaft unpolare Materialien zu durchdringen und kann somit für Anwendungen im Sicherheitsbereich verwendet werden, z.B. zur Personenkontrolle an Flughäfen und bei Großveranstaltungen. Man erhofft sich die spektralen Materialeigenschaften für die Detektion von Sprengstoffen und Drogen nutzen zu können. Diese Eigenschaft möchte man sich auch im Logistikbereich zur Kontrolle und Überprüfung von Briefsendungen und Paketen zu Nutze machen. Die größte Schwierigkeit hierbei ist einen hohen Durchsatz zu bewerkstelligen, bei einer gleichzeitig geringen Fehlerquote. Dies ist bis heute noch nicht gelungen, da verfügbare Systeme auf Grund ihrer Geschwindigkeit und des Preises nur in einem geringen Umfang eingesetzt werden können [18] oder eine zu hohe Fehlerquote aufweisen.

Diese erdgebundene THz-Fernüberwachung ist möglich, in der Regel jedoch auf einige Meter zwischen Quelle, zu beobachtendem Objekt und dem Detektor beschränkt [19]. In Kombination dazu kann die spektrale Signatur von organischen und biologischen Molekülen im THz-Bereich zur Identifikation dieser Stoffe, sowie zur Detektion und Analyse von pharmazeutischen Produkten, Sprengstoffen und Drogen genutzt werden.

Insgesamt kann basierend auf den optischen Eigenschaften von THz-Strahlung Materie in drei Gruppen unterteilt werden: Wasser, Metalle und Dielektrika [15]. Wasser weist ein starkes Dipolmoment auf und wirkt im THz-Bereich stark absorbierend. Metalle sind wegen der hohen elektrischen Leitfähigkeit stark reflektierend. Nicht polare und nicht metallische Materialien, wie zum Beispiel Papier, Plastik, Kleidung, Holz und Keramiken weisen eine starke Transparenz für THz-Strahlung auf (siehe Tabelle 2.1).

## 2.2 THz-Lücke

Trotz des großen Interesses an der Erschließung von THz-Strahlung ist dies über viele Jahre nicht möglich, oder nur sehr eingeschränkt gewesen. Deshalb spricht man von der THz-Lücke. Diese Lücke befindet sich zwischen dem Mikrowellenbereich und dem Infrarotbereich. Der Hauptgrund für die Probleme zur Nutzung der THz-Lücke liegen in der Herstellung von kostengünstigen, kompakten und leistungsstarken Sendern und Empfängern. Je nach Definition befindet sich die untere Frequenzgrenze zwischen 0,3 THz und 1 THz und die obere Grenze zwischen 5 THz und 10 THz [1] (siehe Abbildung 2.1). Im niederfrequenten Bereich des THz-Bereichs wird Strahlung hauptsächlich mittels Verstärker, Oszillatoren und Vervielfacherketten erzeugt und in hochfrequenten Bereichen in der Regel mittels Lasern. In vielen Quellen wird der Bereich der THz-Lücke angegeben, es wird aber selten auf den physikalischen Hintergrund eingegangen.

Die THz-Lücke kann mit sehr fundamentaler Physik erklärt und beschrieben werden. Auf der niederfrequenten Seite der Lücke kommt das

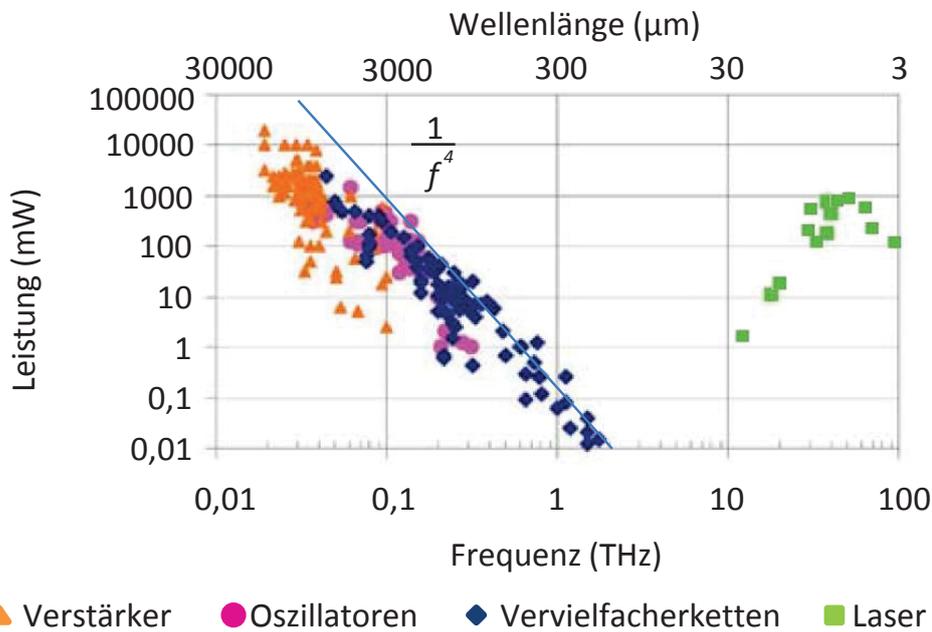


Abbildung 2.1: Ausgangsleistungen von verschiedenen THz-Quellen im THz-Bereich und die daraus resultierende THz-Lücke (nach [20]).

erweiterte Durchflutungsgesetz der Maxwell-Gleichungen, auch erweitertes Amperesches Gesetz (Gleichung 2.1) genannt zum Tragen und auf der höherfrequenten Seite die Bandlücke von Halbleitern.

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \epsilon_0 \frac{\delta \vec{E}}{\delta t} \quad (2.1)$$

Abhängig von dem Gerätetyp welcher verwendet wird, kann die Erzeugung ausschließlich durch die Gleichung 2.1 beschrieben werden. Die anderen drei Maxwell-Gleichungen beschreiben die Wellenausbreitung (Induktionsgesetz), statische Felder sowie Polarisation (Gaußsches Gesetz und Gaußsches Gesetz für Magnetfelder).

Es kann sehr einfach an einem elektrischen Schwingkreis mit der Einschaltzeit  $\tau$  gezeigt werden, dass bei hohen Frequenzen die Polarität des Systems zu schnell geändert wird und die Effizienz der Antenne sinkt. Ein solches System besitzt die Grenzfrequenz  $f_{3dB} = 1/(2\pi\tau)$ . Dies führt dazu, dass selbst bei einer Zeitkonstante von  $\tau = 200$  fs die Grenzfrequenz  $f_{3dB} < 1$  THz ist und die Ausgangsleistung somit oberhalb von 1 THz kontinuierlich mit  $1/f^4$  sinkt.

Für optische Bauelemente gelten diese Probleme hingegen nicht und werden nicht durch Einschaltzeiten und die Grenzfrequenz beschränkt. Diese Bauelemente können andererseits nur oberhalb der Bandlücke ( $E_G = E_L - E_V$ )

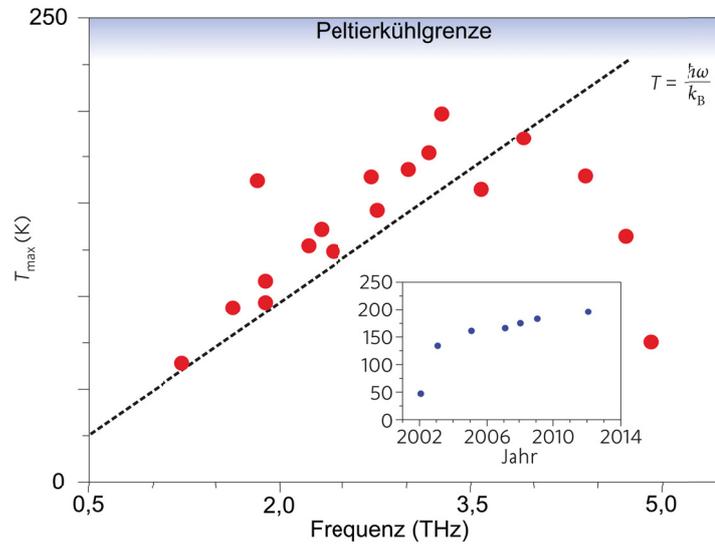


Abbildung 2.2: Maximale Betriebstemperatur von THz-QCL für den gepulsten Betrieb. Die gestrichelte Linie stellt die Gleichung  $T = \hbar\omega/k_B$  dar, welche als empirisches Limit angesehen wurde. Der Einsatz zeigt die zeitliche Entwicklung der maximalen Betriebstemperatur als Funktion der Zeit (nach [21]).

operieren, welche mit etwa 40 meV ( $\approx 10$  THz) bei schmalbandigen Bleisalzmaterialien zu finden ist.

Zudem wurde folgende Gleichung ursprünglich als empirisches Limit für optische Bauelemente, wie z. B. QCL, angesehen:

$$T = \frac{\hbar\omega}{k_B} \quad (2.2)$$

$\hbar\omega$  ist hierbei die Photonenenergie und  $k_B$  ist die Boltzmannkonstante.

Abbildung 2.2 zeigt die maximale Betriebstemperatur von gepulsten THz-QCL in einem Bereich von 1 THz bis 5 THz. In dem Frequenzbereich von 1 bis 3,5 THz nimmt  $T_{max}$  kontinuierlich oberhalb des empirischen Gesetzes 2.2 zu (gestrichelte Linie), welches als obere Grenze für THz-QCL angesehen wurde [22, 23]. Oberhalb von 3,5 THz nimmt  $T_{max}$  schrittweise durch thermisch aktivierte Emission von longitudinalen optischen Phononen ab [24, 25, 26]. Bei niedrigen Frequenzen wird die Leistungsfähigkeit durch thermische Anregung beeinträchtigt. Der Einsatz zeigt die zeitliche Entwicklung der maximalen Betriebstemperatur im Verlauf der letzten Jahre. Für QCL welche im Dauerstrichbetrieb (cw) arbeiten liegt diese Temperaturgrenze unterhalb der von gepulsten QCL.

## 2.3 Spektrallinien

Spektrallinien in diskreten Absorptions- oder Emissionsspektren sind nie genau monochromatisch. Selbst mit der sehr hohen Auflösung von Interferometern kann man eine spektrale Verteilung  $I(\nu)$  der absorbierten oder emittierten Intensität um eine zentrale Frequenz  $\nu_0 = (E_i - E_k)/h$  nicht beliebig auflösen. Die Form dieser Linien werden hauptsächlich durch Druck- und Dopplerverbreiterung hervorgerufen, wohin gegen die natürliche Linienverbreiterung bei atmosphärischen Drücken vernachlässigbar ist.

### 2.3.1 Natürliche Linienbreite

Die natürliche Linienbreite eines Moleküls wird durch die Energieunschärfe festgelegt, da nur diese Systeme eine Strahlung erzeugen können. Physikalische Systeme welche eine scharf definierte Energie besitzen sind hingegen zeitlich unveränderlich. Die daraus folgende mittlere Lebensdauer der Molekülzustände bewirkt eine Linienbreite, welche unabhängig von äußeren Einflüssen ist und nur durch die endliche Abstrahldauer des Moleküls entsteht. Für ein Lorentz-Profil gilt das normalisierte Intensitätsprofil [27]:

$$\int_0^{\infty} L(\omega - \omega_0) d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} L(\omega - \omega_0) d(\omega - \omega_0) = 1, \quad (2.3)$$

und das normalisierte Lorentz-Profil:

$$L_\omega(\omega) = \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}. \quad (2.4)$$

$\omega_0$  ist dabei die Kreisfrequenz der Resonanzfrequenz und  $\delta\omega_n = \gamma$ , bzw.  $\delta\nu_n = \gamma/2\pi$  die volle Halbwertsbreite (FWHM). Für die Dämpfungskonstante  $\gamma$  gilt:  $\tau = 1/\gamma$  und daraus wiederum ergibt sich die natürliche Linienbreite:

$$\delta\omega_n = A_i = 1/\tau, \text{ bzw. } \delta\nu_n = A_i/2\pi = 1/2\pi\tau, \quad (2.5)$$

wobei  $\tau$  die mittlere Lebensdauer des Ursprungszustandes ist.

### 2.3.2 Druckverbreiterung

Durch die Wechselwirkung zwischen Molekülen in einem Volumen kommt es zur Druckverbreiterung von Absorptionslinien. Diese kommt aufgrund von Zusammenstößen zwischen den Molekülen zustande. Dies bewirkt einen vorzeitigen Abbruch des Strahlungsaktes, anstatt wie sonst durch Stoßdämpfung. Für sehr hohe Drücke spricht man von Stoßverbreiterung, da dann die mittlere Zeit zwischen den Stößen die Frequenzunschärfe bestimmt und nicht mehr die Dauer des Strahlungsprozesses.

Die totale Übergangswahrscheinlichkeit für die Depopulation eines Energieniveaus  $E_i$  ist die Summe aus strahlungsinduzierter  $A_i^{rad}$  und kollisionsinduzierter  $A_i^{coll}$  Wahrscheinlichkeit [27]:

$$A_i = A_i^{rad} + A_i^{coll} \text{ mit } A_i^{coll} = N_B \sigma_i v \quad (2.6)$$

Durch Einfügen folgender Beziehungen:

$$v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}, \quad \mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}, \quad p_B = N_B kT \quad (2.7)$$

ergibt sich die totale Übergangswahrscheinlichkeit:

$$A_i = \frac{1}{\tau_s p} + a p_B \text{ mit } a = 2\sigma_{ik}, \quad (2.8)$$

wobei  $N_B$  die Anzahl der Stoßpartner,  $\sigma_i$  der Wirkungsquerschnitt,  $v$  die mittlere relative Teilchengeschwindigkeit,  $k$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die absolute Gastemperatur,  $M_A$  und  $M_B$  die molaren Stoffmassen und  $p_B$  der Gasdruck ist. Aus Gleichung 2.5 und 2.8 wird somit ersichtlich, dass die Druckverbreiterung  $\delta\omega$  direkt proportional zum Druck und einer Konstante, welche für jede Absorptionslinie unterschiedlich ist, beschrieben werden kann:

$$\delta\omega \propto a p_B. \quad (2.9)$$

Der Parameter  $a$  liegt hierbei in der Größenordnung von einigen 100 Pa/kHz [28, 29].

### 2.3.3 Dopplerverbreiterung

Die Linienbreite von Molekülen weist zudem eine Temperaturabhängigkeit auf. Diese Abhängigkeit bewirkt eine Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle und resultiert in der Dopplerverbreiterung.

Für eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung kann eine Dopplerverbreiterung angenommen werden, die einem gaußförmigen Linienprofil mit einer Halbwertsbreite entspricht [27]:

$$\begin{aligned} \delta\omega_D &= 2\sqrt{\ln 2} \frac{\omega_0 v_p}{c} = \left(\frac{\omega_0}{c}\right) \sqrt{8kT \ln 2 / m} \\ &= \left(\frac{2\omega_0}{c}\right) \sqrt{2RT \ln 2 / M} = 7,16 \times 10^{-7} v_0 \sqrt{\frac{T}{M}}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

und einem Linienprofil:

$$I(\omega) = I_0 \exp \left[ - \left( \frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0} v_p \right)^2 \right], \quad (2.11)$$

wobei  $v_p = (2kT/m)^{1/2}$  die wahrscheinlichste Geschwindigkeit eines Teilchen ist,  $k$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $R = N_A \cdot k$  die universelle Gaskonstante mit  $N_A$  der Avogadro-Konstante,  $m$  die Teilchenmasse des Moleküls ist und  $M$  die molare Masse des Stoffes ist.

An Gleichung 2.10 ist zu erkennen, dass für kleine molare Massen, hohe Temperaturen und große Frequenzen die Dopplerverbreiterung am größten ist. Für Methanol ( $32,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ist die Dopplerverbreiterung bei einer Frequenz von  $3,1 \text{ THz}$  und einer Temperatur von  $300 \text{ K}$   $6,8 \text{ MHz}$ .

## 2.4 THz-Quellen

Viele Jahre war der THz-Bereich nur unzureichend mit Strahlungsquellen erschlossen. Das führte dazu, dass mögliche Anwendungsbereiche nicht genutzt werden konnten und der Fokus auf einen anderen Bereichen des elektromagnetischen Spektrums gelegt wurde. Ein Beispiel hierfür ist die Personenkontrolle an Flughäfen, welche heutzutage auf niederenergetischer Röntgenstrahlung oder Mikrowellenstrahlung im GHz-Bereich zurückgreifen. Erst in den letzten 15-20 Jahren konnten kompakte und ausreichend leistungsstarke Strahlungsquellen entwickelt werden.

In diesem Abschnitt werden einige THz-Strahlungsquellen vorgestellt, welche historisch gesehen einen wichtigen Platz einnehmen (z.B. der Schwarzkörperstrahler und der FIR-Laser) und welche erst vor kurzer Zeit entwickelt wurden (QCL), beziehungsweise seit kurzem mit ausreichender Ausgangsleistung verfügbar sind (z.B. Vervielfacherketten und Photomixer).

### 2.4.1 Schwarzkörperstrahlung

Die emittierte Strahlung eines idealen Schwarzkörperstrahlers wird mit dem Planckschen Strahlungsgesetz beschrieben. Das Produkt der Zustandsdichte  $n(\nu)d\nu$  und der mittleren Energie pro Mode  $\bar{W}$  [30]

$$n(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu}{c^3} \quad (2.12)$$

$$\bar{W} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (2.13)$$

ergibt die spektrale Energiedichte:

$$U_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}, \quad (2.14)$$

wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist.

Die abgestrahlte Leistung  $\Delta P$  einer Fläche  $A$  in einem gegebenen Wellenlängenintervall  $\Delta\lambda$  bei der Wellenlänge  $\lambda$  kann mit folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\Delta P = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \Delta\lambda A. \quad (2.15)$$

Bei einer Zimmertemperatur von 300 K, einer Emissivität von 1 und einer Fläche von 1 cm<sup>2</sup> beträgt die gesamte abgestrahlte Leistung in einem Frequenzbereich von 3 THz bis 3,000 001 THz (1 MHz Bandbreite) 0,2 nW.

#### 2.4.2 Optisch gepumpte FIR-Laser

Optisch gepumpte Gaslaser waren viele Jahre die Hauptquelle für kohärente Dauerstrichstrahlung im THz-Bereich oberhalb von 0,3 THz [13]. Obwohl es viele neue Alternativen gibt, sind diese Laser noch in vielen Laboren vorhanden und im Einsatz. Das erste Lasersystem mit einem optisch gepumpten Gaslaser wurde 1970 von Chang und Bridges vorgestellt [31]. Diese Laser decken einen weiten Frequenzbereich von 0,15 bis 8 THz ab, in dem ausschließlich diskrete Linien ausgewählt werden können mit einer Ausgangsleistung im Bereich von einigen  $\mu\text{W}$  bis mehreren 100 mW.

Ein optisch gepumpter Laser basiert auf den Rotationsübergängen von Molekülen mit einem permanenten Dipolmoment. Die Moleküle werden durch den Pumplaser, üblicherweise ein CO<sub>2</sub>-Laser, vom Schwingungsgrundzustand in ein leeres Rotationsniveau eines energetisch höheren Niveaus optisch gepumpt. Typischerweise kommen bei optisch gepumpten Laser drei- oder mehratomige Moleküle zum Einsatz. Besetzungsinversion wird durch bestimmte Rotationsniveaus eines angeregten Vibrationszustandes erreicht, was einem Vier-Niveaulaser entspricht. Die Vielzahl von verschiedenen Molekülen, der großen Anzahl an Rotations- und Schwingungsniveaus und die Verfügbarkeit von über 200 verschiedenen CO<sub>2</sub>-Pumplaserlinien für verschiedene CO<sub>2</sub>-Laser (verschiedene Isotopologe) ermöglicht eine breites Spektrum von verschiedenen Laserlinien im THz-Bereich.

Um effektiv Pumpen zu können, muss das anzuregende Molekül ein starkes Dipolmoment aufweisen und eine kleine Rotationszustandssumme besitzen. Dies garantiert einen hohen Absorptionsquerschnitt für die IR-Strahlung des CO<sub>2</sub>-Lasers. Zudem sollte die Relaxationsrate der Schwingungen groß sein, um die Anzahl höher angeregte Zustände schnell zu reduzieren. Dies erlaubt zudem einen Betrieb bei höheren Gasdrücken, da nicht mehr die Außenwände der Gaszelle für die Abregung der Zustände verantwortlich sind.

In Tabelle 2.2 sind einige mögliche Moleküle für einen FIR-Laser mit der dazugehörigen Frequenz im THz-Bereich aufgelistet. Für einige Linien liegt der Wirkungsgrad bei bis zu einigen 10% und sehr große Ausgangsleistungen von einigen mW sind möglich. Die Strahlung eines FIR-Lasers wird typischerweise in einem Stehwellenresonator, bzw. einem Ringresonator erzeugt und die Frequenz kann durch einen beweglichen Spiegel oder ein Gitter se-

Molekül	Frequenz (THz)	Wellenlänge ( $\mu\text{m}$ )	CO <sub>2</sub> Pumplinie	THz-Leistung/ Pumpleistung (mW/W)
CH <sub>3</sub> OH	2,5227816	118,834	9P36	>1
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2,5464950	117,727	9R20	>1
CH <sub>3</sub> OH	3,1059368	96,522	9R10	0,1 - 1
<sup>13</sup> CH <sub>3</sub> OH	3,5138530	85,317	9P22	<0,1
CH <sub>3</sub> OH	4,251674	70,512	9P34	0,1 - 1
CH <sub>3</sub> OD	5,2456129	57,151	9P08	<0,1

Tabelle 2.2: Einige ausgewählte Moleküle und dazugehörige Laserlinien im THz-Bereich [13].

lektiert werden.

Der größte Vorteil dieser Technik ist die hohe Ausgangsleistung, die bei einzelnen Laserlinien zur Verfügung steht und eine relativ einfache Konstruktion, welche vor allem bei Raumtemperatur nutzbar ist. Jedoch war diese Art von Laser lange Zeit relativ platzaufwändig und benötigt eine hohe elektrische Leistung. Mittlerweile sind auch sehr kompakte Systeme erhältlich, welche heutzutage mit vielen alternativen THz-Quellen konkurrieren müssen. Zudem ist die Durchstimbarkeit sehr eingeschränkt, da nur spezifische Frequenzen der Laserlinien des genutzten Gases ausgewählt werden können.

### 2.4.3 Vervielfacherketten

Optische Quellen, welche auf der Erzeugung von Harmonischen basieren, erweitern den Wellenlängenbereich der Mikrowellentechnologie bis in den THz-Bereich. Dieser Typ von Quelle nutzt eine Aneinanderreihung mehrerer Vervielfacher, welche eine einzelne Quelle mit einer hohen Ausgangsleistung (etwa 100 mW) und einer relativ geringen Frequenz im Bereich von 30 - 100 GHz nutzt. Abbildung 2.3 zeigt schematisch das Verhalten einer Vervielfacherkette. Aufgrund der Nichtlinearität der Kennlinie der Vervielfacher ruft das sinusförmige Eingangssignal einen Strom hervor, welcher Oberwellengehalt aufweist. Die höheren Ordnungen produzieren dadurch Harmonische der Eingangsfrequenz. Die Ausgangsleistung nimmt jedoch mit jeder Vervielfachung um mindestens  $1/n^2$  ab, wobei  $n$  der jeweilige Vervielfachungsfaktor ist. Dadurch können im 100 - 300 GHz-Bereich Ausgangsleistungen von einigen 10 mW erreicht [32] und im THz-Bereich Ausgangsleistungen von wenigen  $\mu\text{W}$  erzeugt werden.

Diese THz-Quelle hat viele Vorteile. Zum einen kommen die Komponenten ohne bewegliche Teile aus, können leicht und kompakt gefertigt werden und sind ziemlich robust, was sie für Weltraumanwendungen tauglich macht [32, 33]. Dies wird dadurch unterstrichen, dass diese Detektoren sehr

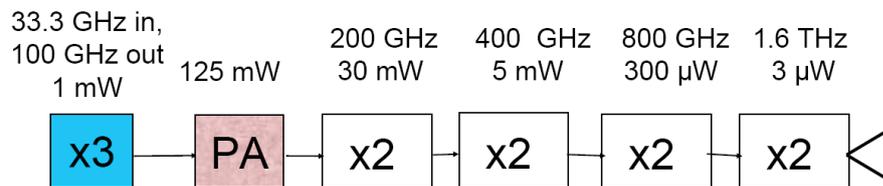


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer Vervielfacherkette. Eingangsfrequenz ist 33 GHz, welche zunächst auf 100 GHz mit 1mW verdreifacht und mit einem integrierten Verstärker auf 125 mW verstärkt wird. Die Gesamtvervielfachung hier beträgt 24, womit eine Ausgangsleistung von wenigen  $\mu\text{W}$  im THz-Bereich erreicht wird.

rauscharm sind und ohne kryogene Kühlung auskommen. Durch Durchstimmen der Grundfrequenz kann ein weiterer Frequenzbereich des vervielfachten Signals erreicht werden. Jedoch sind die verfügbaren Leistungen im THz-Bereich nur einige  $\mu\text{W}$  groß, was den möglichen Anwendungsbereich einschränkt.

#### 2.4.4 Photomischer

Zwei elektromagnetische Wellen mit verschiedenen Frequenzen erzeugen Summen- und Differenzfrequenzen innerhalb eines Bauelements mit nichtlinearer I-U-Kennlinie [34, 35]. Diese Frequenzmischung wird seit langem in der Radiotechnik verwendet.

Zur Erzeugung von THz-Strahlung werden in der Regel zwei IR-Laser oder VIS-Laser mit leicht zueinander verstimmt emittierten Wellenlängen ( $\lambda_1, \lambda_2$ ) verwendet, wobei die Frequenzdifferenz im THz-Bereich liegt [36].

Die Nutzung eines frequenzfesten THz-Gaslaser und einer Mikrowellenquelle erlaubt die Erzeugung von durchstimmbarer THz-Strahlung durch die Durchstimmbarekeit der Mikrowellenquelle [13].

Als nichtlineare Mischerelemente kommen LTGaAs-Schottkydioden, UTC-Dioden und Metal-Insulator-Metal-(MIM) Dioden zum Einsatz. Für THz-Gaslaser und Mikrowellenquellen werden Schottkydioden genutzt [13].

#### 2.4.5 Übersicht über THz-Quellen

In diesem Abschnitt wird rückblickend auf die aufgezählten THz-Quellen eingegangen und diese werden miteinander verglichen. Tabelle 2.3 listet einige THz-Quellen und einige typische Parameter, wie z. B. optische Ausgangsleistung, den möglichen abdeckbaren Frequenzbereich und die erreichbare Durchstimmbarekeit auf. Im Frequenzbereich von 1 - 5 THz sind QCL die beste Wahl für Molekülspektroskopie, da diese eine hohe Ausgangs-

Quelle	mittlere Leistung im THz-Bereich (mW)	Frequenz (THz)	Bandbreite (GHz)	Betriebs- modus
THz-QCL	1 - einige 10	1 - 5	< 50	cw, gepulst
Schwarz- körper- strahler	0,2 nW <sup>1</sup>	0,1 - 10	kontinuierlich	cw
FIR-Laser	0 - 150	0,3 - 10	diskrete Linien	cw, gepulst
Vervielfacher- ketten	mW - $\mu$ W (abnehmend mit $\sim 1/f^4$ )	0,1 - 1,5	10 - 15% von $\nu_0$	cw
Photomischer	10 nW	0,3 - 10	300 - 10000	cw

Tabelle 2.3: THz-Quellen mit charakteristischen Parametern (<sup>1</sup> bei 300 K und im Bereich von 3 - 3,000 001 THz).

leistung und eine ausreichende Durchstimbarkeit aufweisen. Schwarzkörperstrahler weisen nur eine sehr geringe Ausgangsleistung auf und erfordern dadurch eine sehr empfindliche Detektion. FIR-Laser weisen sehr hohe Ausgangsleistung auf, jedoch können nur diskrete Linien des verwendeten Gasgemisches genutzt und die Frequenz nicht kontinuierlich durchgestimmt werden. Vervielfacherketten bieten eine große Durchstimbarkeit und können einen weiten Frequenzbereich abdecken. Jedoch liefern diese nur bei relativ niedrigen Frequenzen ( $\sim$  einige 100 GHz) ausreichend optische Leistung, sodass man ab 1 THz nur noch Ausgangsleistungen im  $\mu$ W-Bereich erwarten kann. Für Photomixer kann auch ein weiter Frequenzbereich abgedeckt und eine große Durchstimbarkeit erreicht werden. Jedoch erzielt man durch die Frequenzmischung nur sehr geringe Ausgangsleistungen, wodurch wiederum sehr empfindliche Detektoren zur Verfügung stehen müssen.

## 2.5 Detektion von THz-Strahlung

Erst die Entwicklung von empfindlichen und schnellen Detektoren hat einen wichtigen Schritt zur Erschließung des THz-Bereiches ausgemacht. Dabei gab es zwei hauptsächliche Entwicklungen, erstens die Erweiterung der Mikrowellentechnik bis hin in den THz-Bereich, insbesondere von Heterodynsystemen und andererseits den Fortschritt bei Infrarotdetektoren hin zu größeren Wellenlängen. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Detektoren für den THz-Bereich kurz aufgeführt und beschrieben.

### 2.5.1 Golayzelle

Die Golayzelle ist eine der ältesten Detektoren für THz-Strahlung [37]. Kommerziell erhältliche Golayzellen sind mit einem Eintrittsfenster aus TPX (Polymethylpenten), HDPE (High-Density Polyethylen) oder Diamant verfügbar, welches für THz-Strahlung eine hohe Transmission aufweist ( $\sim 80\%$  [38]). Hinter dem Fenster befindet sich ein mit Gas gefülltes Volumen und eine teildurchlässige Folie, welche sich durch die Strahlung erwärmt (siehe 2.4). Gleichzeitig erwärmt sich auch das Gas in der Zelle, expandiert und setzt eine Membran in Bewegung. Die Verformung der Membran wird auf der Rückseite optisch detektiert und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Heutzutage kann für die Beleuchtung eine LED und ein Linsensystem verwendet werden, welche das Licht auf die Membran lenkt. Dieses wird dort reflektiert und durch das Linsensystem auf einen Lichtdetektor gelenkt. Eine geringe Verformung der Membran kann in einer Intensitätsänderung des Detektors gemessen werden. Der optische Aufbau ist so sensitiv, dass 10 nm Änderung der Spiegelposition messbar sind.

Um Änderungen der Umgebungstemperatur ausgleichen zu können, ist die Gaszelle mit einer kleinen Öffnung versehen, welche mit einem Reservoir verbunden ist. Der Druckausgleich hat eine Zeitkonstante von einigen 10 ms, weshalb unterhalb einer Signalmodulation von 10 Hz das Rauschen des Detektors stark zunimmt. Die optimale Modulationsfrequenz liegt bei 15-30 Hz.

Golayzellen sind über einen weiten Spektralbereich einsetzbar. Sie sind jedoch nur für stabile Laborbedingungen geeignet, da die Membran sehr emp-

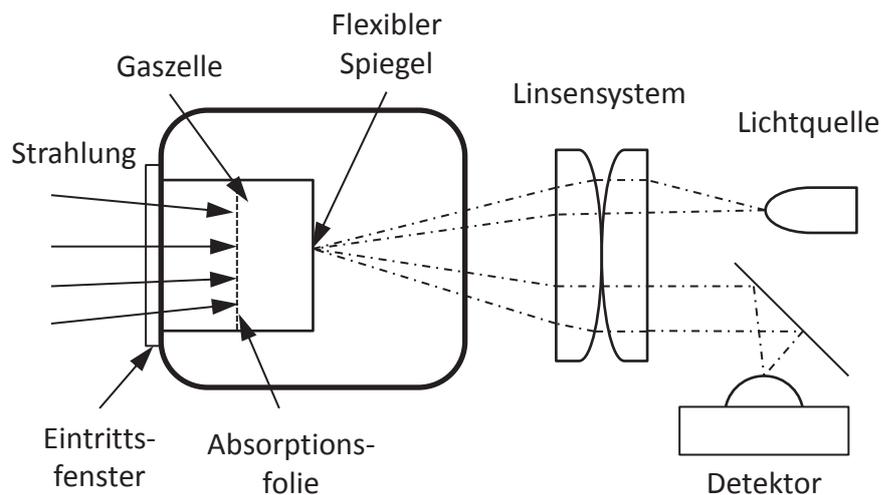


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau einer Golayzelle (nach [37]).

findlich auf Vibrationen und Schall reagiert.

### 2.5.2 Pyrodetektor

Pyroelektrische Detektoren nutzen den pyroelektrischen Effekt [39]. 10 von 32 Kristallsysteme (1, 2, m, mm2, 3, 3m, 4, 4mm, 6, 6mm) besitzen eine ausgezeichnete Achse, entlang derer ein permanentes elektrisches Dipolmoment besteht. Dieses führt dazu, dass senkrecht zu dieser Achse geschnittene Oberflächen elektrisch geladen sind. Dieser Effekt kann aber in der Regel nicht beobachtet werden, weil Streuladungen die Oberflächen neutralisieren. Wenn jedoch die Temperatur des Materials geändert wird, z. B. durch das Auftreffen gepulster Strahlung, ändert sich der Gitterabstand mit einer daraus resultierenden Änderung des Dipolmoments und der elektrischen Ladung. Diese Ladungsänderung kann durch die Herstellung eines Kondensators aus diesem Material festgestellt werden. Dazu wird normalerweise eine kleine Platte aus dem pyroelektrischen Material mit zwei Elektroden auf den gegenüberliegenden Seiten versehen, um eine Spannungsänderung messen zu können.

### 2.5.3 Leistungsmesser

Absolute Leistungsmessungen im THz-Bereich sind eine schwierige Herausforderung. Durch Streueffekte hervorgerufene Ungenauigkeiten des Strahles und Reflektionen am Detektor können zu Stehwellen führen.

Gute Ergebnisse für Leistungsmessungen können mit kalorimetrischen Leistungsmessern erreicht werden. Das klassische Design für THz-Kalorimeter wurde 1980 vorgestellt [40] und basiert auf einem Kalorimeter für den Millimeter-Wellenlängenbereich.

Das für die Charakterisierungen verwendete Leistungsmessgerät basiert auf dem photoakustischen Effekt [41]. Zwei parallele Fenster hergestellt aus TPX bilden eine abgeschlossene Gaszelle. Ein dünner Metallstreifen, welcher einen bestimmten Anteil der ankommenden Strahlung absorbiert, befindet sich zwischen den zwei TPX-Fenstern. Durch Modulation der eintreffenden Strahlung erfährt der Metallstreifen eine Schwankung in der Temperatur, wodurch eine Modulation des Druckes in der Gaszelle induziert wird. Diese Änderung kann mit einem Mikrofon detektiert und von einem Lock-In-Verstärker gemessen werden. Die modulierten Druckänderungen sind annähernd proportional zu der gesamten absorbierten Leistung. Unter der Annahme, dass der Wärmeeintrag durch das ohmsche Heizen des Metallstreifen und der eingestrahlten Leistung gleich sind, kann das Kalorimeter kalibriert werden. Dazu muss zusätzlich die frequenzabhängige Reflektion und Absorption des TPX-Fensters berücksichtigt werden, welche aus einer Datenbank entnommen wird.

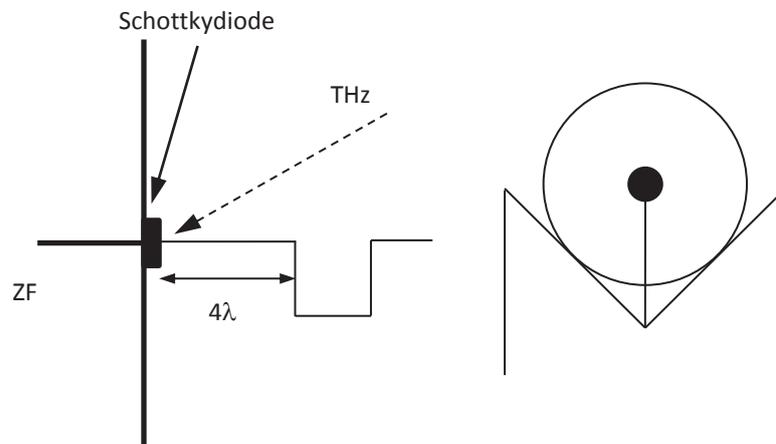


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer  $4\lambda$  Retroreflektor-Schottky-Diode.

Die Leistungsmessung der eintreffenden Strahlung sollte unter dem Brewster-Winkel erfolgen. Falls die zu messende Strahlung nicht linear polarisiert ist, müssen die zwei orthogonal linear polarisierten Anteile getrennt voneinander gemessen werden, z.B. indem ein Drahtgitter einen Anteil herausfiltert.

Kommerziell erhältliche Leistungsmesser sind für Frequenzen zwischen 30 GHz und 3 THz (Thomas Keating Ltd.) verfügbar. Typische Rauschleistungen (NEP) liegen bei etwa  $5 \mu\text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$  und erlauben Messungen in einem Leistungsbereich von  $10 \mu\text{W}$  bis maximal 200 mW [41].

#### 2.5.4 Schottky-Diode

Schottky-Dioden nutzen einen Metall-Halbleiter-Übergang, wodurch an der Grenzfläche eine Potenzialbarriere entsteht, die so genannte Schottkybarriere. Schottky-Dioden haben eine gleichrichtende Charakteristik und die Austrittsarbeit und Dotierung des Halbleiters wird so gewählt, dass in der Grenzschicht, der Verarmungszone, eine Verarmung von Elektronen stattfindet. Für den Stromfluss durch die Diode sind mehrere Effekte verantwortlich: Glühemission durch die Barriere, der Tunneleffekt, und durch Erzeugung und Rekombination von Elektronen innerhalb und außerhalb der Verarmungszone. Letzteres kann jedoch für THz-Mischerdioden vernachlässigt werden, da fast keine Löcher für Rekombinationen verfügbar sind. Glühemission oder der Tunneleffekt dominieren in Abhängigkeit von der Temperatur [42].

Abbildung 2.5 zeigt eine schematische Darstellung einer Schottky-Diode,

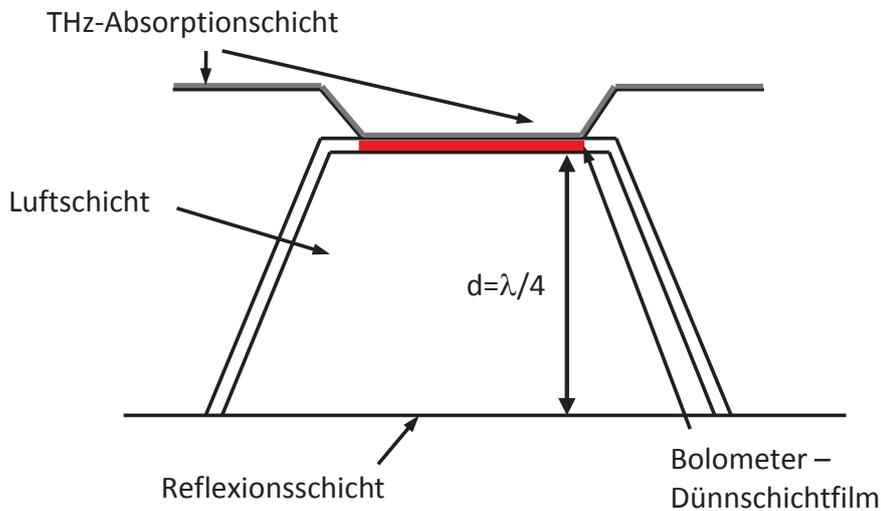


Abbildung 2.6: Schematische Abbildung eines einzelnen Pixels einer ungekühlten THz-Mikrobolometerkamera (nach [45]).

welche in den durchgeführten Experimenten verwendet wurde. Die Schottky-Diode besitzt einen  $90^\circ$  Retroreflektor in dessen Zentrum sich die Antenne befindet, welche mit der Schottky-Diode verbunden ist [43]. Die Antenne hat eine Länge von  $4\lambda$  und eine Dicke von  $15 \mu\text{m}$ , wobei  $\lambda$  die Wellenlänge ist, für welche die Schottky-Diode optimiert ist. Die Schottky-Diode ist weiterhin mit einem Koaxialkabel (SMA-Steckverbindung) verbunden, worüber das detektierte THz-Signal abgegriffen werden kann.

### 2.5.5 Raumtemperaturbolometer - Mikrobolometerarrays

Das Potenzial von Raumtemperaturbolometern und Mikrobolometerarrays wurde schon vor einiger Zeit demonstriert [44]. Diese Array-Detektoren basieren in der Regel auf amorphem Silizium oder einer Vanadiumoxid-Technologie welche in einem Wellenlängenbereich von  $7,5 - 14 \mu\text{m}$  die höchste Empfindlichkeit besitzen und für das in diesem Bereich vorhandene atmosphärische Fenster entwickelt wurden. Jedoch können diese Arrays auch für den THz-Bereich verwendet werden, auch wenn sie hierfür keine Optimierung besitzen. Erst seit einigen Jahren werden auch Mikrobolometerarrays speziell für den THz-Bereich entwickelt und optimiert [45] und sind kommerziell verfügbar.

Ein typisches Design für einen Pixel eines Mikrobolometerarrays ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die eintreffende Strahlung wird durch eine teilweise durchlässige Schicht absorbiert, während ein Teil der Strahlung diese Schicht

und den darunter liegenden 50 bis 200 nm dünnen Bolometerfilm durchdringt. Gemeinsam mit einem Spiegel bildet dieser hinter dem Bolometer eine resonante Kavität, welche für eine bestimmte Wellenlänge optimiert ist. Typische Pixelgrößen sind  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  mit  $320 \times 240$  Pixel oder  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$  mit  $640 \times 480$  Pixel in einem Array. Arrays mit größeren Pixeldichten sind auch verfügbar, kosten aber um einiges mehr als die ohnehin schon sehr teuren Mikrobolometerkameras.

Typische Videoraten liegen heutzutage im Bereich von bis zu 60 Hz für optimierte THz-Kameras [45].

### 2.5.6 Photoleitende Ge:Ga-Detektoren

Bleisalze besitzen die kleinste natürliche Bandlücke mit etwa 42 meV bzw. einer Wellenlänge von  $30 \mu\text{m}$  [46]. Jedoch besitzen einige dotierte Halbleiter wie Germanium und Silizium Donator- und Akzeptorniveaus, Energieniveaus welche im meV-Bereich liegen und somit zur Detektion von THz-Strahlung genutzt werden können. Eine der am eingehendsten untersuchten und genutzten Halbleiterdotierungen ist Ge:Ga welche schon 1965 vorgestellt wurde [47].

Dieser Detektor bietet eine gute Empfindlichkeit in einem Frequenzbereich von etwa 2,4 THz bis 7 THz [13, 48]. Durch das Anwenden eines Druckes von 0,6 GPa auf den Ge:Ga-Kristall konnte die Frequenzempfindlichkeit bis auf 1,5 THz gesenkt werden, was jedoch bei höheren Frequenzen zu einer Verringerung der Empfindlichkeit führt [48]. Kommerziell erhältliche Ge:Ga-Kristalle haben in Abhängigkeit der Kompensation Antwortzeiten zwischen 50 bis 500 ns. Zudem haben diese Detektoren ein sehr geringes NEP von bis zu  $10^{-13} \text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$ , was sie für astronomische Anwendungen interessant macht [49].

Der größte Nachteil dieses Detektors ist, dass er eine Kühlung auf kryogene Temperaturen benötigt, welche in der Regel mit flüssigem Helium erreicht wird. Dies macht diesen Detektor wegen der hohen Kosten für kommerzielle Zwecke uninteressant. Jedoch werden Ge:Ga-Detektoren in vielen Bereichen in der Forschung eingesetzt.

### 2.5.7 Übersicht verschiedener THz-Detektoren

In diesem Abschnitt werden kurz noch einmal die gängigsten Detektoren für THz-Strahlung beleuchtet.

Die Golayzelle ist einer der effizientesten Detektoren für Terahertz-Strahlung. Der Detektor hat eine sehr gute Empfindlichkeit bei Raumtemperatur und ein annähernd konstantes Antwortverhalten über den gesamten THz- und IR-Bereich [38]. Jedoch besitzt dieser Detektor wie alle thermischen Detektoren ein relativ langsames Ansprechverhalten.

Pyrodetektoren sind der Golayzelle sehr ähnlich. Die Ansprechzeit ist bei Py-

Detektor	Bandbreite (THz)	NEP (W/Hz <sup>1/2</sup> )	Ansprechzeit (ms)	Ansprechverhalten
Golayzelle	0,04 - 20	$1 \times 10^{-10}$	30	$1 \times 10^5$ V/W
Pyro-detektor	1,5 - 15		0,1	$0,5 \mu\text{A}/\text{W}$
Leistungsmesser	0,03 - 3	$5 \times 10^{-6}$	1	
THz-Bolometer	0,1 - 150 THz			
Ge:Ga	1,5 - 7 THz	$\times 10^{-17}$	$>50 \times 10^{-6}$	

Tabelle 2.4: Detektoren für THz-Strahlung mit charakteristischen Parametern. Für die freien Felder konnten keine konkreten Werte

rodetektoren jedoch abhängig von der Detektorfläche und erreicht Werte bis etwa  $100 \mu\text{s}$  [50].

Kalorimetrische Leistungsmesser gehören zu den Detektoren welche im Gegensatz zu den anderen thermische Detektoren direkte Leistungsmessungen erlauben [51]. Diese akustooptischen Detektoren können eine Ansprechzeit von bis zu 1 ms besitzen, typische Werte liegen jedoch im Bereich um 20 - 100 ms.

Schottky-Dioden erlauben bedeutend schnellere Messungen ( $\approx \text{ns}$ ), da die Antenne die elektromagnetische Welle direkt in ein elektrisches Signal umwandelt. Weil die Antennenstruktur in der Größe der eintreffenden Wellenlänge ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) aufgebaut ist, muss die Strahlung sehr gut und präzise fokussiert werden. Geringe Vibrationen der Strahlungsquelle können eine Verschiebung des Fokus auf dem Detektor hervorrufen, wodurch ein starkes Schwanken des Detektorsignales entsteht.

Raumtemperatur-THz-Bolometerarrays bieten die Möglichkeit Strahlcharakteristiken von THz-Quellen schnell zu vermessen. Es können Bildraten von bis zu 100 Hz erreicht werden.

Wie man erkennen kann bietet jeder dieser Detektoren seine individuellen Vorteile. Jedoch stellt man heute fest, dass für den THz-Bereich kein Detektor existiert, welcher alle wünschenswerten Eigenschaften wie eine hohe Geschwindigkeit, große Bandbreite und trotzdem eine hohe Empfindlichkeit bei Raumtemperatur besitzt. Zusätzlich kann es auch für bildgebende Verfahren wünschenswert sein, dass dieser Detektortyp als Multi-Pixel-Array aufgebaut ist.

Supraleitende Hot-Elektron-Bolometer wurden bisher nicht erwähnt obwohl dieser Detektortyp ein sehr schnelles Ansprechverhalten aufweist und rauscharm ist. Jedoch bedarf dieser Detektor kryogener Kühlung und ist somit für Forschungszwecke interessant, jedoch weniger für kommerzielle Zwecke geeignet.

## 2.6 THz-Spektroskopietechniken

### 2.6.1 Wellenlängenmodulationsspektroskopie

In diesem Abschnitt wird auf die Wellenlängenmodulationsspektroskopie (WMS) eingegangen, welche der allgemeine Fall der Frequenzmodulationsspektroskopie (FMS) ist. Diese wird in der Regel mit frequenzdurchstimmbaren Quellen angewandt, wie Laser oder MMIC (Monolithisch mikrowellenintegrierte Schaltkreise) [52, 53].

In Abbildung 2.7 ist schematisch dargestellt wie eine Absorptionslinie als Umwandler dient, um eine Modulation des Stromes und somit der Frequenz in eine Modulation der Transmission zu erzeugen, welche mit einem Detektor gemessen wird. Dieses Signal kann dann mit einem Lock-In-Verstärker bei der Referenzfrequenz, der Modulationsfrequenz, gemessen werden.

Zu sehen sind drei verschiedene Fälle bei denen die Modulationstiefe gleich

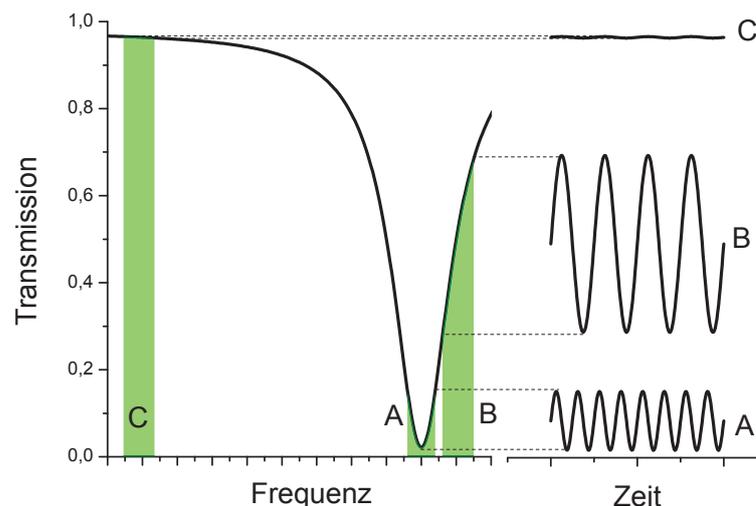


Abbildung 2.7: Simulation einer druckverbreiterten Absorptionslinie (links) und das optische Ausgangssignal bei einer sinusförmigen Modulation. Wenn der Laser um die Zentralfrequenz der Absorptionslinie (A), an der Flanke der Absorptionslinie (B) und wenn der Laser weit entfernt von einer Absorptionslinie (C) moduliert wird.

groß ist. Im ersten Fall (A) befindet sich die Laserfrequenz auf der Zentralfrequenz der Absorptionlinie und dadurch erfährt für jede volle Frequenzmodulation zwei Modulationen der Amplituden, wodurch eine Amplitudenmodulation mit der doppelten Frequenz der Modulationsfrequenz auftritt. Die Modulation an der Flanke der Absorptionslinie erzeugt ein maximales

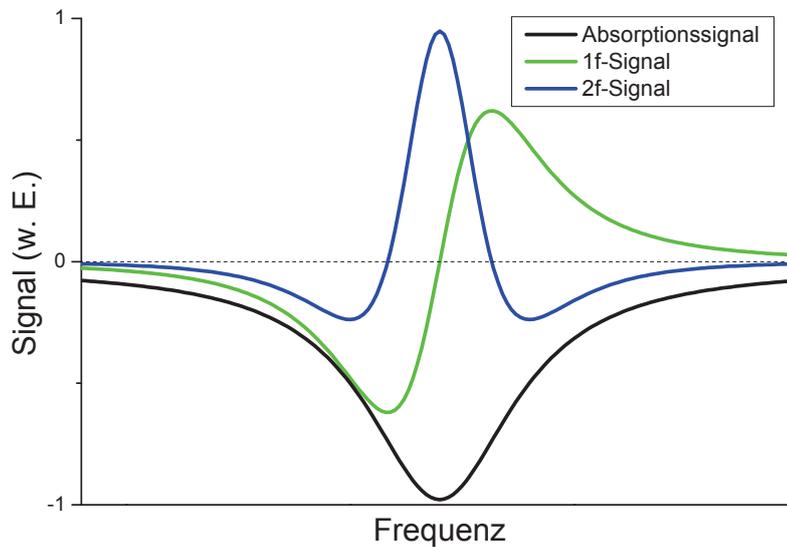


Abbildung 2.8: Lorentz-Absorptionsprofil mit dazugehörigem 1f- und 2f-Absorptionssignal.

Signal mit der gleichen Frequenz wie die Modulationsfrequenz (B). Im Falle einer Modulation des Lasers in einem Frequenzbereich in dem keine Absorptionslinie vorhanden ist (C) kommt es zu keiner, bzw. nur einer geringen Amplitudenmodulation. Diese kann durch Ausläufer einer Absorptionslinie hervorgerufen werden, durch eine Änderung der Ausgangsleistung des Lasers bei verschiedenen Strömen, welche durch die Frequenzmodulation hervorgerufen wird, oder durch Stehwellen, welche je nach Ausgangsfrequenz des Lasers unterschiedlich stark konstruktiv bzw. destruktiv miteinander interferieren und somit eine geringe Modulation des zu messenden Signals erzeugen. In der Regel sind die letzten zwei genannten Fälle die am bedeutendsten Fälle für THz-Spektroskopie.

Die Amplitudenmodulation wird dann mit einem Lock-In-Verstärker analysiert. Wenn die Laserfrequenz mit einer Modulation über die Absorptionslinie durchgestimmt wird, ist das resultierende amplitudenmodulierte Signal mit der Modulationssignal demoduliert und die erste Ableitung der Absorptionslinie kann erlangt werden. Das resultierende Signal ist auch als 1f-Signal bekannt (siehe Abb. 2.8). Ein Teil der Amplitudenmodulation ist mit der doppelten Modulationsfrequenz demoduliert, und das Signal des Lock-In-Verstärkers mit der Referenzfrequenz  $\omega_m$  wird als zweite Ableitung der Absorptionslinie ausgegeben 2.8. Dieses Signal ist auch als 2f-Signal bekannt.

Wichtige Parameter der Wellenlängenmodulationsspektroskopie sind die Modulationsfrequenz  $\omega_m$  und die Modulationstiefe  $\tilde{\omega}$ , welche auch in vielen Veröffentlichungen als Frequenzmodulationsindex  $\beta$  bezeichnet.

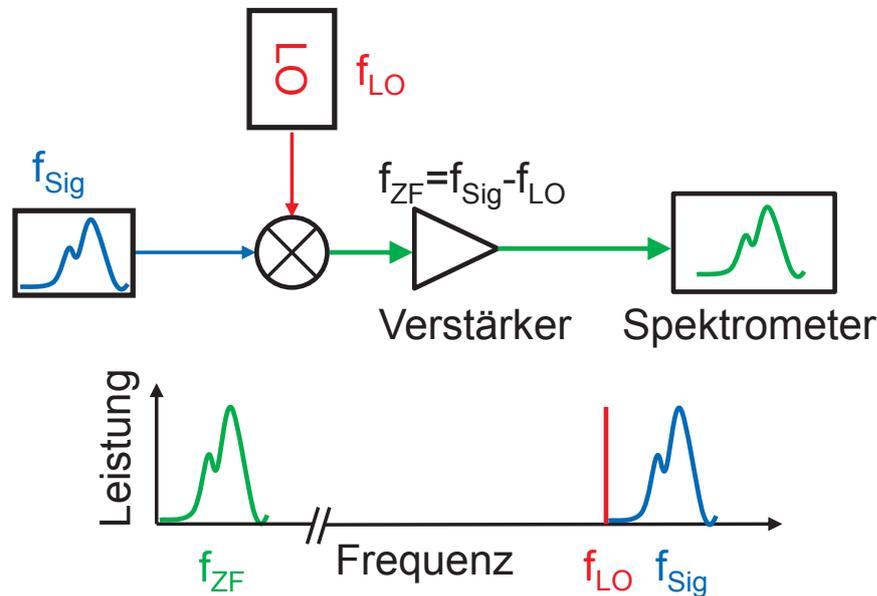


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Heterodynprinzipes und grafische Darstellung der Frequenzkonversion.

### 2.6.2 Heterodyndetektion

Eine weit verbreitete Spektroskopiertechnik ist die Heterodynspektroskopie, welche breite Anwendung in der Fernerkundung findet. Insbesondere zur Untersuchung der Erdatmosphäre, zur Detektion von Spurengasen aber auch zur Untersuchung von planetaren Atmosphären und Kometen.

Abbildung 2.9 zeigt die schematische Darstellung des Heterodynprinzips. Das zu detektierende Signal ist zu hochfrequent und kann mit verfügbarer Technik nicht weiterverarbeitet werden. Daher wird das Signal mit einer annähernd monochromatischen Strahlungsquelle (auch Lokaloszillator LO) in einen Mischer eingekoppelt. Der Mischer bildet das Differenzsignal der beiden Strahlungsquellen, welches in einem Frequenzbereich liegt, welcher mit kommerziellen Verstärkern verarbeitet werden kann. Die typische Differenzfrequenz oder auch Zwischenfrequenz ZF liegt im Bereich bis einige GHz. Mit einem Spektrometer (z.B. einem digitalen Fourierspektrometer - DFTS) kann das Signal in seine Frequenzanteile zerlegt werden.

Das Leistungsverhalten des Heterodynspektrometers wird dadurch nicht durch einzelne Komponenten wiedergegeben, sondern durch das Verhalten des gesamten System. So ist der beobachtbare Spektralbereich von der Bandbreite des Detektors abhängig, jedoch kann diese nur genutzt werden, wenn potenzielle Verstärker und das Spektrometer den gleichen Spektralbereich abdecken, damit die komplette Bandbreite genutzt werden kann.

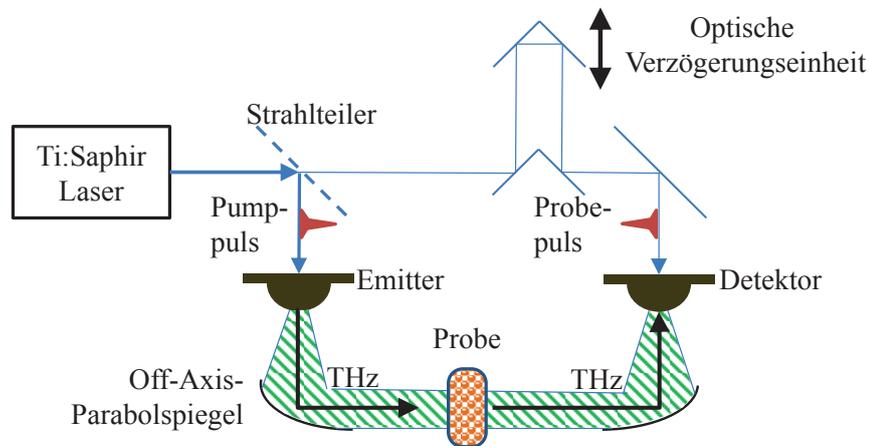


Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau eines THz-TDS-Systemes.

### 2.6.3 Time-Domain-Spektroskopie

Mit der Entwicklung von Sub-ps modengekoppelten Farbstofflasern in den 1970er Jahren und Femtosekundenlasern in den 1980er wurde ein Schritt für eine neue Technik zur Erschließung des THz-Bereiches gesetzt. Bei der Time-Domain-Spektroskopie (TDS) wird mittels eines sehr kurzen Pulses ( $< 100$  fs) ein breitbandiges THz-Signal erzeugt, welches dann zu spektroskopischen Zwecken genutzt werden kann. Zudem können mit dieser Technik mehr Informationen gewonnen werden als mit der Fourier-Transform-Spektroskopie (FTS), welche nur sensitiv für die Amplitude aber nicht für die Phase ist.

Abbildung 2.10 zeigt den am häufigsten verwendeten Aufbau für THz-TDS-Systeme. Optische Pulse mit einer zeitlichen Länge von ungefähr 100 fs, einer Wiederholrate von  $\sim 80$  MHz und einer Wellenlänge von  $\sim 800$  nm eines Ti:Saphir-Laser werden genutzt um eine photoleitende Antenne zu beleuchten. Dadurch emittiert die Antenne THz-Strahlung, welche mit einem Off-axis-Parabolspiegel kollimiert wird und mit einem zweiten Off-axis-Parabolspiegel auf eine zweite photoleitende Antenne fokussiert. Der Detektor wird mit einem Puls ausgelöst, welcher von dem optischen Pump-puls mit einem Strahlteiler getrennt wird und durchläuft eine optische Verzögerungseinheit. Dadurch kann die Wellenform des elektrischen Feldes der THz-Strahlung durch Durchstimmen der optischen Verzögerungseinheit gemessen werden. Eine Probe kann in den THz-Strahlengang positioniert und die Wellenformen mit und ohne Probe gemessen werden. Eine Fouriertransformation der gemessenen elektrischen Wellen liefert das Leistungsspektrum der gemessenen THz-Strahlung.



---

# QCL im mechanischen Stirlingkühler

## 3.1 Mechanische Stirlingkühler - Funktionsweise und Vorteile

THz-Quantenkaskadenlaser (QCL) müssen aufgrund der geringen Bandlücke der Energieniveaus zwischen denen stimulierte Emission stattfindet auf tiefe Temperaturen gekühlt werden. Bei Raumtemperatur würden diese Energieniveaus durch thermische Anregung bevölkert und Laseraktivität könnte nicht stattfinden.

Stirlingkühler können zur Kühlung von QCL genutzt werden. Diese arbeiten nach dem Prinzip des umgekehrten Stirlingmotors. Im Betrieb expandiert und komprimiert ein Kolben in einem Zylinder periodisch das darin enthaltene Gas. Dieses erfährt dadurch eine gleichmäßige periodische Temperaturschwankung. Mittels eines Verdrängerkolben wird das Gas periodisch umgelagert, was einen räumlich gerichteten Wärmetransport bewirkt. Dadurch findet die Kompression an einem anderen Ort statt als die Expansion des Gases.

Eine weitere Möglichkeit bietet der sogenannte Regenerator, ein gasdurchlässiges Material mit großer Wärmekapazität. Der Regenerator kühlt das Gas bei durchströmen, wenn das Gas in der komprimierenden Phase auf dem Weg zum kalten Ende ist. Dadurch erwärmt sich das Material und die Wärme wird in der expandierenden Phase, auf dem Weg zum warmen Ende, wieder an das Gas abgegeben. Im Durchschnitt ist eine Seite dadurch kälter als die andere und kann somit zur Kühlung genutzt werden.

Im Laufe der letzten Jahre konnten mit dieser Technik immer tiefere Temperaturen erreicht werden. Seit etwa 20 Jahren leisten Stirlingkühler in etwa gleichwertige Kühlleistungen wie andere Kryokühler, z.B. Pulsrohrkühler, welche schon seit den 1960er Jahren im Einsatz sind.

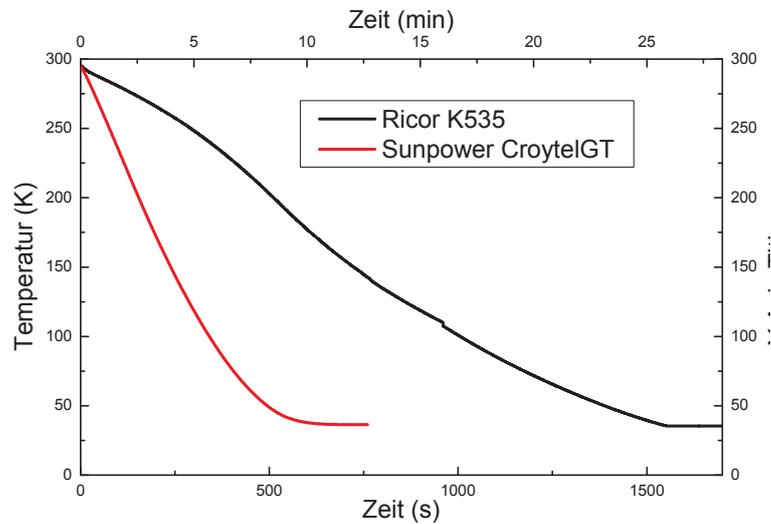


Abbildung 3.1: Abkühlkurven der Stirlingkühler Ricor K535 und Sunpower CryotelGT.

Für die Experimente wurden zwei verschiedene kommerziell erhältliche Kryokühler verwendet, in denen die Kältefinger bis zu einer Temperatur von 25 K herunter gekühlt werden können. Beide Kühler sind kompakte Stirlingkühler, welche über einen normalen Einphasenstromanschluss verwendet werden können. Dies vereinfacht ihre Einsatzfähigkeit erheblich gegenüber Dreiphasenwechselstrom (Starkstrom), welcher in der Regel für Pulsrohrkühler nötig ist.

### 3.1.1 Ricor K535

Der Kryokühler K535 von Ricor ist ein Stirlingkühler mit zwei Kolben, welche mit einer Frequenz von 45 Hz arbeiten. Der Kühler hat eine nominale Kühlkapazität von 7 W bei 65 K bei einer Umgebungstemperatur von 23°C. Das Gewicht des Kühlers beträgt 9,5 kg bei einer Dimension von  $32,1 \times 13,9 \times 27,4 \text{ cm}^3$ . Das Spannungsversorgungsgerät für den Kühler hat ein Gewicht von 2,6 kg bei einer Abmessung von  $10,2 \times 13,0 \times 33,6 \text{ cm}^3$ . Die maximale elektrische Leistungsaufnahme im Betrieb beträgt 400 W bei maximaler Kühlleistung. Die Kühlung des Kühlers selbst erfolgt über Kühlrippen an den Außenseiten der Kolben, sowie jeweils einen Lüfter [54].

Die Ansteuerung des Kühlers erfolgt über eine PC-Programm, welches mit LabVIEW geschrieben wurde. Dadurch kann jede beliebige Temperatur zwischen Raumtemperatur und 25 K erreicht werden.

Abbildung 3.1 zeigt die Abkühlkurve der verwendeten Kryokühler Ricor K535 und Sunpower Cryotel®GT (siehe 3.1.2). Der Kühler besitzt zwei Tem-

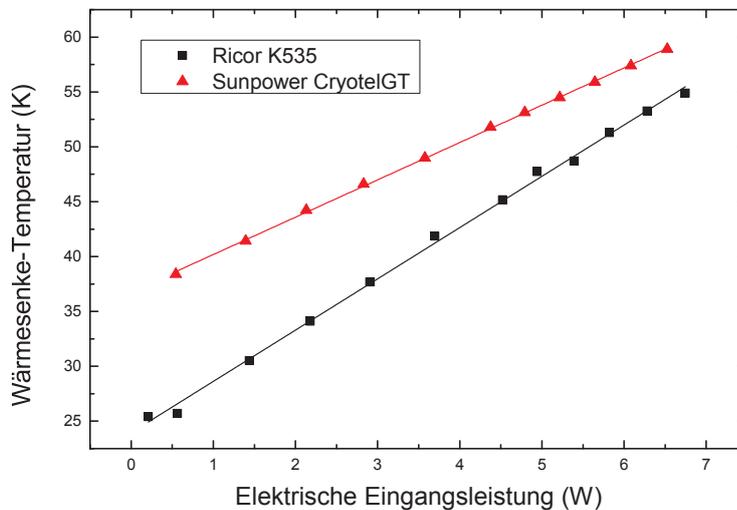


Abbildung 3.2: Gleichgewichtstemperatur als Funktion der Eingangsleistung der verwendeten Kühler.

peraturesensoren. Eine Silizium-Diode (Lakeshore Modell DT-670) befindet sich an der Unterseite des Kältefinders zur Bestimmung der Temperatur der Wärmesenke und näherungsweise des QCL. Ein zweiter Sensor befindet sich am anderen Ende der Kältefinders in unmittelbarer Nähe des Stirlingmotors und wird zur Regelung des Kühlers genutzt. Der Ricor-Kühler benötigt eine Zeit von etwa 25 min um den Kältefinger auf 35 K herunterzukühlen. Der Kältefinger des Kühler wird mit einem Vakuumgehäuse von der Umgebung abgeschottet und mit einer Vakuumpumpe auf einen Druck von etwa 0,1 Pa evakuiert. Dadurch wird die Wärmelast des Kühlers minimiert und damit kein Wasserdampf am QCL und am Austrittsfenster kondensiert wodurch die QCL-Strahlung stark absorbiert würde. Abbildung 3.2 zeigt die Gleichgewichtstemperatur des Kühlers in Abhängigkeit der elektrischen Eingangsleistung eines QCL. Die tiefstmögliche erreichbare Temperatur für den Kühler beträgt 25 K bei 0 W elektrischer Eingangsleistung des QCL. Der Temperaturanstieg ist über den kompletten Bereich in etwa linear mit einer Temperaturänderung pro elektrischer Eingangsleistung von 4,5 K/W.

### 3.1.2 Sunpower Cryotel GT

Der Kryokühler Cryotel®GT von Sunpower ist ein Stirlingkühler mit einem Kolben, welcher mit einer Frequenz von 60 Hz arbeitet. Der Kühler hat eine Kühlleistung von 16 W bei einer Temperatur von 77 K und einer Umgebungstemperatur von 23°C. Das Gewicht des Kühlers beträgt 3,1 kg und hat eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von 83 mm und einer Länge von

275,5 mm. Die maximale elektrische Eingangsleistung beträgt 240 W, womit der Kühler bis auf 36 K heruntergekühlt werden kann. Die Ansteuerung erfolgt bei diesem Kühler über ein selbstgeschriebenes LabVIEW-Programm. Die minimale elektrische Eingangsleistung beträgt 70 W, womit der Kühler den Kältefinger auf 46 K heruntergekühlen kann. Dadurch ist es möglich, eine gewünschte Temperatur zwischen 36 K und 46 K anzusteuern.

Der Kältefinger sowie der Kupferhalter auf dem der QCL befestigt ist wird wie bei dem Kühler von Ricor durch ein Vakuumgehäuse abgeschottet. Vor dem Kühlvorgang muss der Kühler auf etwa 0,1 Pa evakuiert werden.

Auf der Unterseite des QCL befindet sich eine Silizium-Diode (Lakeshore Modell DT-670), mit der die Temperatur der Wärmesenke gemessen werden kann. Der Sunpower-Kühler kann in einer Zeit von weniger als 10 min auf eine tiefstmögliche Temperatur von 36 K herunter gekühlt werden (siehe Abbildung 3.1). Dadurch kann dieser Kühler sehr viel schneller in Betrieb genommen werden. Jedoch ist die tiefstmögliche Temperatur bei 0 W elektrischer Eingangsleistung um etwa 10 K höher als bei dem Kühler von Ricor, womit im Betrieb generell eine höhere Endtemperatur erreicht wird. Jedoch fällt bei diesem Kühler der Temperaturanstieg bei zunehmender Eingangsleistung mit 3,4 K/W geringer aus als beim K535. Eine Interpolation der Temperaturanstiege beider Kühler ergibt, dass bei einer Temperatur von etwa 71 K und einer Eingangsleistung von 10 W ist die Leistung beider Kühler gleich. Für höhere Eingangsleistungen sollte der Sunpower-Kühler eine geringe Endtemperatur erreichen als der Ricor-Kühler.

Jedoch liegt dieser Bereich außerhalb des Leistungsbereiches der verwendeten QCL, welche maximal bis zu einer Temperatur von 70 K emittieren und eine maximale Eingangsleistung von etwa 7-8 W besitzen.

## 3.2 QCL im Stirlingkühler

Die QCL werden mit Indium auf einem goldbeschichteten Kupferhalter fixiert und auf einem weiteren größeren Kupferhalter befestigt (siehe Abbildung 3.3). Dieser Kupferhalter ist der Kältefinger in dem Stirling-Kühler. Der QCL, der Kupferhalter und der Kältefinger sind in einem Vakuumgehäuse eingeschlossen. Das Austrittsfenster für die QCL-Strahlung ist aus Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE) hergestellt und ist zur optischen Achse gekippt um Effekte durch Stehwellen zu verringern, und um Fabry-Pérot-typische Etalonneffekte und Rückreflexion in den Laser in diesem Aufbau zu minimieren. Das Vakuumgehäuse ist um das Austrittsfenster herum mit Eccosorb<sup>TM</sup> bedeckt um Stehwellen und unerwünschte Reflexionen zu minimieren. Zum Evakuieren des Vakuumgehäuses besitzt dieses einen verschließbaren Vakuumflansch.

Unterhalb des QCL befindet sich eine Silizium-Diode (Lakeshore Modell DT-670), mit der die Temperatur der Wärmesenke gemessen werden kann.

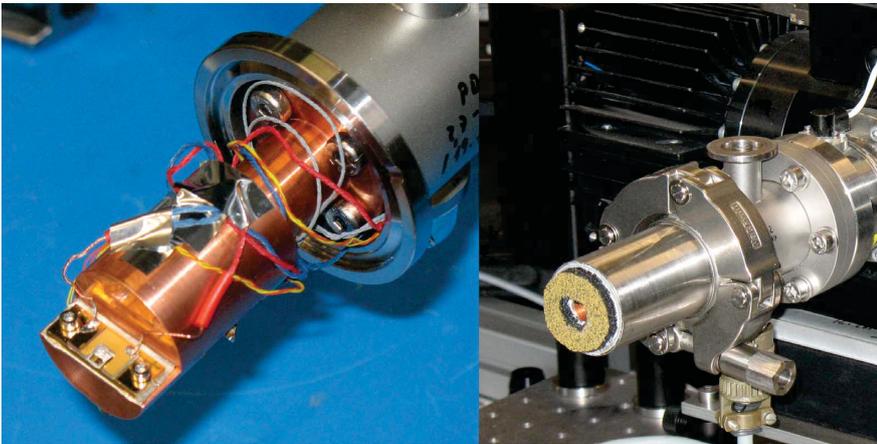


Abbildung 3.3: Links: Kupferhalter mit montierten QCL und dazugehöriger Stromverbindung. Auf der Unterseite nicht zu sehen befindet sich ein Temperatursensor. Rechts: Der Kältefinger eines Ricor-Kühlers mit durch das Vakuumgehäuse abgeschottet. Vorne links ist das Austrittsfenster mit Eccosorb<sup>TM</sup> zu erkennen.

### 3.3 THz-Quantenkaskadenlaser

QCL sind eine sehr vielversprechende Strahlungsquelle für viele Anwendungen im THz-Bereich. Diese Strahlungsquellen liefern eine Ausgangsleistung von einigen mW, sind schmalbandig und bieten eine große Durchstimmbarkeit, was sie für spektroskopische Anwendungen interessant macht. QCL haben drei bedeutende Unterschiede zu klassischen Diodenlasern. Nur Elektronen nehmen an dem Laserprozess teil. Dadurch sind QCL unipolare Bauelemente. Zweitens, der komplette Laserprozess ereignet sich ausschließlich zwischen Zuständen innerhalb des Leitungsbandes. Diese Zustände werden "Subbands" oder auch Minibänder genannt, welches QCL zu "Intersubband"-Laser macht. Drittens erlaubt es die Kaskadenstruktur der QCL, dass ein einzelnes Elektron viele Photonen erzeugt.

#### 3.3.1 Historischer Überblick und Entwicklung

Das theoretische Konzept für unipolare Laser basierend auf "intersubband"-Übergängen wurde von R. F. Kazarinov und R. A. Suris im Jahr 1971 formuliert [55]. Die experimentelle Umsetzung der ersten QCL mit einer Ausgangswellenlänge von  $4,2 \mu\text{m}$  gelang jedoch erst über 20 Jahre später J. Faist und seinen Mitarbeitern in den Bell Laboratories mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) [56]. Weitere acht Jahre dauerte es, bis A. Tredicucci und seine Mitarbeiter den ersten THz-QCL mit einer Ausgangsfrequenz von

4,4 THz herstellen, was einer Wellenlänge von ungefähr  $68 \mu\text{m}$  entspricht, und mit einer maximalen Ausgangsleistung von etwa 2 mW [57]. Dieser Laser basierte auf einem "Chirped superlattice"-QCL-Design (CSL-QCL) mit einem halbisolierenden "Surface-Plasmon"-Wellenleiter (Semi-Insulating Surface-Plasmon - SI-SP) (siehe 3.3.2).

### 3.3.2 Funktionsweise eines QCL

Ein QCL basiert auf einer periodischen Struktur (einige 10 bis 100 Perioden), welches aus einem Halbleitermaterial (GaAs/AlGaAs oder AlIn/AlGaIn) besteht, welches aus einer Vielzahl von Schichten (10-30) besteht. Das elektrische Potenzial zwischen diesen Schichten entspricht einer Treppenfunktion. Dieses Schichtsystem wird mittels MBE oder Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) hergestellt. Um eine Verstärkung der elektromagnetischen Strahlung innerhalb des QCL zu erlangen, müssen die Energieniveaus, Wellenfunktionen und Streuraten entsprechend entworfen sein, um Besetzungsinversion zwischen zwei Zuständen mit der Energie  $h\nu$  zu erlangen.

Innerhalb einer Schicht werden zunächst Elektronen in ein hochenergetisches Niveau injiziert (siehe Abbildung 3.4). Durch eine angelegte Spannung können diese durch die Potenzialbarriere tunneln, welche sich zwischen

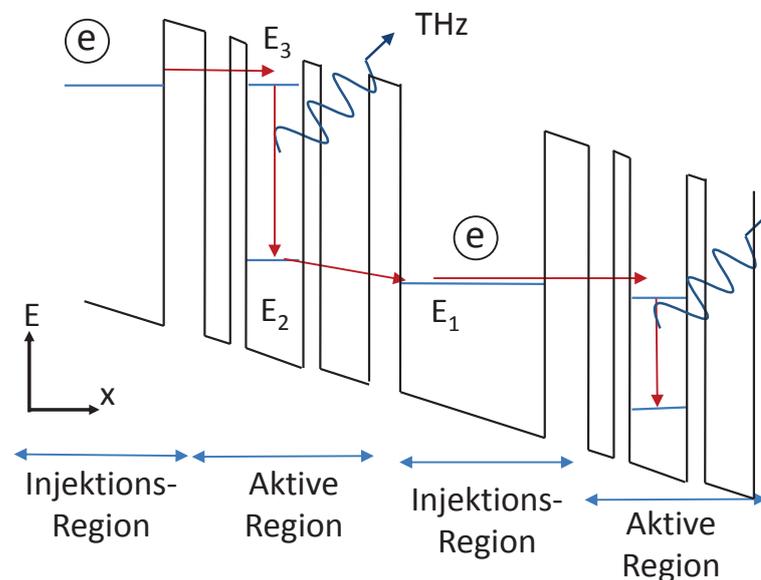


Abbildung 3.4: Schema des Energieniveau zweier Schichten, bestehend aus Injektionszone und aktiver Zone, eines QCL. Pro Schicht wird ein Photon pro durchlaufenden eines Elektron erzeugt.

der Injektionsregion und der aktiven Region befindet. Durch die angelegte Spannung kommt das in der Abbildung dargestellte Potenzialgefälle zustande. In der aktiven Region wird ein Photon bei der Relaxation von Niveau  $E_3$  zu  $E_2$  erzeugt und anschließend in ein niederenergetisches Niveau geführt. Die Zeitkonstante zwischen Niveau  $E_3$  zu  $E_2$  ist bedeutend größer als die Zeitkonstante von Niveau  $E_2$  zu  $E_1$ , sodass in Niveau  $E_3$  eine Besetzungsinversion auftritt und Laseraktivität eintreten kann. Von Niveau  $E_1$  wird das Elektron durch quantenmechanisches Tunneln in die nächste Schicht gelangen. Dort befindet es sich in einem energetisch niedrigen Niveau, jedoch innerhalb des Schichtsystems in einem hochenergetischem Niveau und kann erneut einen Teil seiner Energie in Form von Strahlung abgeben.

### Chirped Superlattice (CSL)

Bei diesem QCL-Design wird durch Kopplung mehrerer Quantentöpfe im Gitter beim Anlegen eines entsprechenden elektrischen Feldes sogenannte Minibänder von Zuständen erzeugt. Analog zum klassischen Band-zu-Band-Übergang findet der strahlende Übergang vom niedrigsten Zustand des höherenergetischen Minibandes in den höchsten Zustand des niederenergetischen Zustandes statt. Besetzungsinversion erfolgt durch Elektronenstreuung zwischen eng gekoppelten Zuständen des Minibandes (intra-miniband-Streuung). Elektronen relaxieren dann in das unterste Niveau des Minibands und lassen das niederenergetischere Niveau des Strahlungsübergangs relativ unbesetzt.

Dieses Design wird heutzutage weniger genutzt, da sich zwei weitere Designs, das Bound-to-Continuum (BTC) und Resonant-Phonon (RP) aus dem CSL herausgebildet haben und welche mittlerweile dominieren.

### Bound-to-Continuum

Dieses Design ähnelt dem des CSL, der untere strahlende Zustand und der Abbau der Besetzung dieses Zustandes sind identisch, jedoch wird der höherenergetische Zustand so designt, dass dieser einem gebundenen Defektzustand entspricht. Das führt dazu, dass die Lebenszeit der oberen Zustände erhöht wird. Zudem wird der Injektionsprozess effizienter, da die Injektionszustände stärker mit den oberen Zuständen koppeln als mit den unteren Zuständen des Minibandes. Dadurch weist dieses Design ein verbessertes Temperatur- und Leistungsverhalten auf als das CSL-Design.

### Resonant-Phonon

Schlüsselement dieses Designs ist ein breite Tunnelresonanz des unteren strahlenden Zustandes mit dem angeregten Zustand des benachbarten Quantentopfes, dass die Wellenfunktion sich über mehrere Quantentöpfe

ausbreitet. Als Resultat erhält der untere strahlende Zustand einen starken Überlapp mit der Injektionszone und erfährt einen Abbau der Besetzung im Sub-ps-Bereich durch LO-Phononenstreuung. Der Überlapp der Injektionszone mit dem höherenergetischen Zustand ist jedoch so gering, dass dieser eine Lebensdauer von mehreren ps erfährt.

Da diesem Design ein Miniband fehlt, ist die Oszillatorstärke geringer als beim BTC-Design. Jedoch kann die Resonatorlänge gegenüber dem BTC typischerweise um die Hälfte reduziert werden, sodass die Verstärkung bedeutend größer ist ( $g \propto L^{-1}$ ). Zudem wurden Hybridstrukturen entwickelt welche Phononen-Unterstützte-Zustandsentvölkerungen mit optischen Übergängen des BTC-Design besitzen. Diese werden als "Interlaced"-Strukturen bezeichnet. Deren Einfluss sind ziemlich beschränkt, jedoch konnte der Betrieb von besonders großen Wellenlängen erreicht werden.

### 3.3.3 QCL-Designs

Das Design ist entscheidend für viele wichtigen optischen und elektrischen Eigenschaften eines QCL. Dieses wird für den jeweiligen Einsatzzweck angepasst, da man je nach Anwendung einen Kompromiss z. B. zwischen Strahlprofil, optischer Ausgangsleistung, Laserschwellstrom und Herstellungskomplexität eingehen muss.

Durch die starke Absorption von Strahlung im THz-Bereich durch freie Ladungsträger wurden einzigartige THz für THz-QCL entwickelt. In diesem Abschnitt werden zwei Typen von Wellenleitern vorgestellt, welche für THz-QCL zum Einsatz kommen.

Laserwellenleiter werden in der Regel durch ihren Absorptionskoeffizienten  $\alpha_w$  beschrieben, welcher die Absorption und Streuung in dem Wellenleiter angibt, dem Eingrenzungsfaktor  $\Gamma$ , welcher den Überlapp der Lasermode mit der aktiven Region angibt und dem Auskopplungskoeffizienten  $\alpha_m$ , welcher die Verluste durch die optische Auskopplung an den Spiegelflächen beschreibt. Diese Faktoren beschreiben den benötigten Gain  $g_{th}$ , um die Laserschwelle zu erreichen. Dies wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\Gamma g_{th} = \alpha_w + \alpha_m \quad (3.1)$$

#### Single-Plasmon-Wellenleiter

Ein Single-Plasmon-Wellenleiter hat eine hochdotierte Schicht unterhalb der aktiven Region, welche sich zusammen mit auf einem halbleitenden GaAs-Substrat befindet (Abbildung 3.5a). Dies resultiert in einer zusammenhängenden Oberflächenplasmon-Mode, welche sich zwischen der Oberseite befindet und bis in das Substrat hineinreicht.

Der Begrenzungsfaktor für diesen Wellenleiter liegt typischerweise in einem Bereich von  $\Gamma = 0,1 - 0,5$ . Dadurch können relativ breite Laserstreifen zum

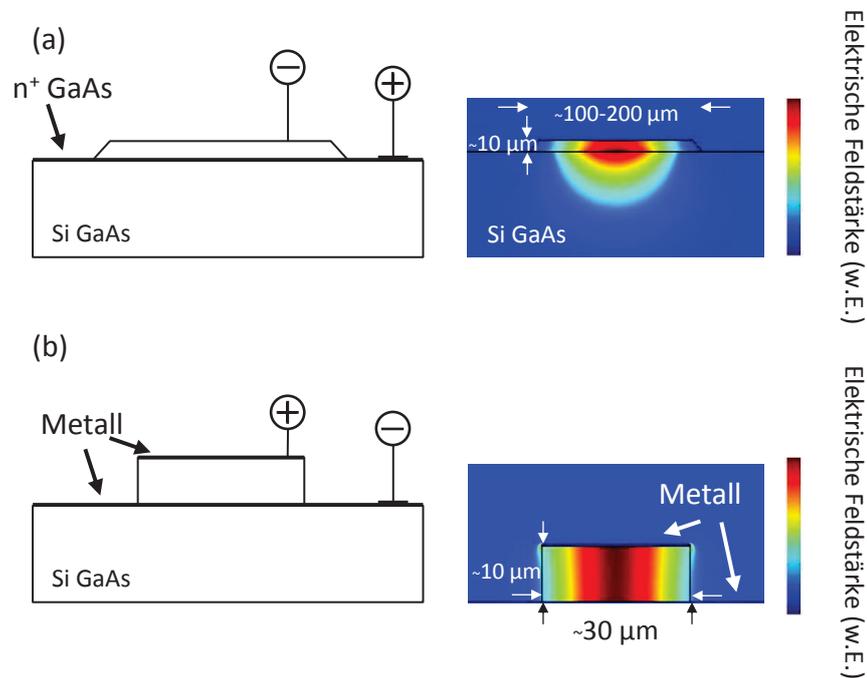


Abbildung 3.5: THz-QCL-Wellenleiter, links Schnitt durch den QCL, rechts: Typisches 2D-Intensitätsprofil für a) einen Single-Plasmon-Wellenleiter und b) einen Metall-Metall-Wellenleiter (nach [58]).

Einsatz kommen, ohne dass mehrere laterale Moden anschwingen. Die negative Seite daran ist, dass Streifen mit einer Breite unter  $100 \mu\text{m}$  dazu tendieren die Moden in das Substrat zu zwingen, was den minimalen Querschnitt limitiert [58].

Vorteile dieses Wellenleitertypes sind die guten optischen Eigenschaften wie das Strahlprofil und eine relativ hohe optische Ausgangsleistung bis zu  $1 \text{ W}$  [59].

### Metall-Metall-Wellenleiter

Der Metall-Metall-Wellenleiter nutzt Metallschichten, welche sich unmittelbar unter und über der epitaxial gewachsenen aktiven Region befinden, wodurch diese nahezu vollständig eingegrenzt wird ( $\Gamma \approx 1$ ) [22, 58, 60].

Abbildung 3.5b zeigt schematisch den Querschnitt eines Metall-Metall-Wellenleiters und das dazugehörige elektrische Feld, welches durch die Metallschichten nicht ins Substrat eindringen kann. Metall-Metall-Wellenleiter haben eine hohe Facettenreflektivität von  $0,5-0,9$  (in Abhängigkeit von der Wellenleiterdimension relativ zur Wellenlänge). Diese geringeren Spiegelverluste weisen bessere Temperatureigenschaften, wie z. B. niedrige Schwell-

Bezeichnung	M4.2342	M4.2243B	M4.2650 A+B
Maße ( $\mu\text{m}^2$ )	100×1161	100×1620	120×1378
Frequenzbereich (THz)	3,3 - 3,45	3,05 - 3,2	3,25 - 3,55
Modenabstand (GHz)	~31,6 GHz	~23,3	~27,5
Optische Ausgangsleistung (mW)	bis 4,5	bis 2	bis 4

Tabelle 3.1: Auflistung der verwendeten QCL mit charakteristischen Parametern.

stromdichte und hohe mögliche Betriebstemperaturen bis zu 200 K [24, 61, 62] auf, wohingegen die Strahleigenschaften wie optische Ausgangsleistung und Strahlprofile nicht die besten sind. Die geringe Ausgangsleistung kann durch die hohe Facettenreflektivität erklärt werden. Zudem weist dieser Wellenleitertyp eine erhöhte Komplexität bezüglich der Fertigung auf [63].

### 3.3.4 QCL-Eigenschaften und Charakterisierung

In dem folgenden Kapitel wurden je nach Anforderung an die optischen Eigenschaften verschiedene QCL verwendet. Eine komplette Auflistung der verwendeten QCL mit charakteristischen Parametern ist in Tabelle 3.1 zu sehen. Diese Parameter wurden durch umfangreich Charakterisierungen der QCL gewonnen. Dazu gehören die Strom-Spannungskennlinien, die Spektren der Laser, die optische Ausgangsleistung und die Schwelltemperatur, bis zu welcher der QCL eine Emissionssignal aufweist. Die Charakterisierungen der QCL sind in den entsprechenden Kapiteln enthalten.

Für das in Kapitel 4 vorgestellte Experiment war ein QCL (M4.2342) mit einer hohen optischen Ausgangsleistung und einem Spektrum mit mehreren Moden, welche über einen Durchstimmbereich von einigen GHz verfügen, nötig.

Das Experiment aus Kapitel 5 benötigte hingegen zwei Laser (M4.2650 A+B) welche bei einer annähernd identischen Frequenz emittieren und über einem weiten Strombereich das Ausgangssignal auf viele Moden gleichzeitig verteilt.

Das dritte und letzte Experiment in Kapitel 6 benötigte einen Laser (M4.2243B) mit geringen Anforderungen an die optischen, elektrischen und temperaturbezogenen Eigenschaften, weshalb ein Laser verwendet wurde, welcher entbehrlicher war als die anderen QCL.

**Spektrale Durchstimmbarkeit** THz-QCL decken einen spektralen Bereich von 1,2 bis 5 THz ab [23]. In diesem spektralen Bereich kann nicht jede beliebige Frequenz angesteuert werden, sondern ist bei QCL mit Fabry-Pérot-Resonator durch das Verstärkungsprofil, dessen Länge und effektiven Brechungsindex bestimmt. So können gleichzeitig bis 10 longitudinale Lasermode in Verstärkungsprofil des QCL liegen und emittiert werden, welche sich über einen Frequenzbereich von 1,2 THz erstrecken [64]. Der Modenabstand wird hauptsächlich durch die geometrische Länge des QCL bestimmt, welcher in einem Bereich von 20 bis 35 GHz liegt [54, 65].

Je nach Anforderung an den Verwendungszweck des QCL kann es sinnvoll sein, dass der QCL ausschließlich auf einer Lasermode emittiert. In diesem Fall kann ein Laser mit Distributed-Feedback-Resonator (DFB) verwendet werden, wodurch nur eine Mode verstärkt wird.

Für spektroskopische Zwecke kann die Frequenzdurchstimmbarkeit des QCL genutzt werden. Zwei der gängigsten Methoden zur Frequenzdurchstimmbarkeit werden über eine Temperatur-, bzw. Stromänderung des QCL erreicht. Für Stromdurchstimmung liegen typische Werte der Frequenzänderung im zwischen 1 MHz/mA bis einigen 10 MHz/mA, und für Temperaturdurchstimmung im Bereich von einigen 10 MHz/K bis wenige 100 MHz/K. Dadurch kann in der Regel ein Frequenzbereich von einigen GHz pro Lasermode durchgestimmt werden [65, 29].

**Strom-Spannungs-Kennlinie** Eine typische Strom-Spannungs-Kennlinie eines QCL bei kryogenen Temperaturen lässt sich grob in drei Bereiche unterteilen. Erstens, zu niedrige Ströme bzw. Spannungen reichen nicht aus, um die nötige Verstärkung im Lasermedium zu erreichen und die Verluste auszugleichen. Zweitens, ab einem kritischen Strom beziehungsweise kritischen Feldstärke im Lasermedium werden ausreichend Photonen erzeugt, dass die Verluste ausgeglichen werden können und die Laserschwelle überwunden wird. Mit steigender Spannung können mehr Photonen erzeugt werden und die Laserleistung steigt zunächst stark an, um dann im Arbeitsbereich mehr oder weniger auf einem konstanten Level zu verharren. Mit zunehmender Spannung treten Instabilitäten und Leckströme ein, welche den Laservorgang über einen relativ kleinen Strombereich einbrechen lassen und schließlich komplett zum Erliegen bringen (zu sehen im nächsten Kapitel Abbildung 4.1 ab 650 mA). Ab diesem Punkt steigt die Spannung im Vergleich zum operativen Bereich in Abhängigkeit des Stromes sehr stark an, jedoch findet keine Laseraktivität mehr statt.

Die Form und Struktur der Kennlinie variiert von QCL zu QCL aufgrund unterschiedlicher Band-Entwürfe sowie Herstellungstoleranzen während der Molekularstrahlepitaxie. Aber auch Kennlinien von QCL welche aus einem Wafer hergestellt wurden, weisen unterschiedliche Charakteristika auf.



---

# Multikanal THz-Gitterspektrometer

Die wichtigsten Eigenschaften eines Spektrometers sind dessen spektrales Auflösungsvermögen, welches ein Maß für die Fähigkeit ist schwache Absorption nachweisen zu können, seine Frequenzbandbreite, welche festlegt welche Stoffe, auf Grund der in diesem Frequenzbereich liegenden Absorptionslinien, gemessen und damit identifiziert werden können, und seine Langzeitstabilität.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Aufbau, der Charakterisierung und alle auftretenden Fragestellungen eines THz-Spektrometers. Das Kapitel beginnt zunächst mit einer Charakterisierung des verwendeten QCL.

## 4.1 QCL-Charakterisierung M4.2342

Dieser QCL wurde wegen dessen hoher Ausgangsleistung und der Modencharakteristik, die er besitzt verwendet. Mehrere Lasermoden sollen auf einem Mikrobolometerarray abgebildet werden, weshalb eine hohe Ausgangsleistung nötig ist. Die Abmessung des Resonators betragen  $B \times L \times H$   $100 \times 1161 \times 15 \mu\text{m}^3$ .

### 4.1.1 Strom-Spannungs-Kennlinie

Abbildung 4.1 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie und Strom-Licht-Kennlinie des QCL für verschiedene Starttemperaturen von 30 - 65 K während des Durchstimmens des Stromes. Die Endtemperaturen bei den Scans waren 47 K bei 30 K und 71 K bei 65 K Starttemperatur. Das Emissionssignal des QCL wurde mit einer Golayzelle gemessen. Ein einzelner Stromwert wurde mit einer Integrationszeit von 300 ms mit einem Lock-In-Verstärker (Stanford Research Modell SR830) aufgenommen und einer zusätzlichen Wartezeit von 300 ms, zur Vermeidung von Integrationsartefakten aufgrund

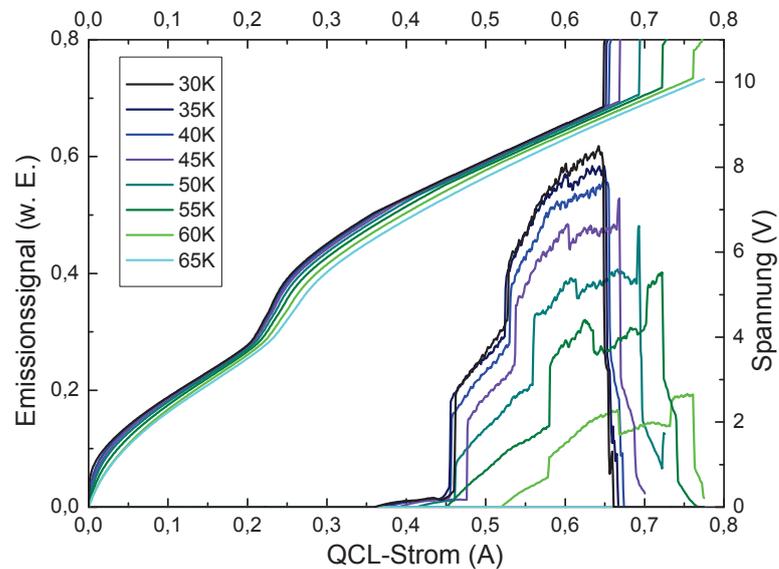


Abbildung 4.1: Strom-Spannung und Strom-Licht-Kennlinie.

der Zeitkonstante des Detektors, aufgenommen. Eine komplette Kennlinie wurde in einer Zeit von etwa 7 min aufgenommen, was den Temperaturanstieg während einer Messung erklärt. Zu erkennen ist, dass sich die Laserschwelle mit höheren Temperaturen zu höheren Strömen verschiebt, jedoch auch bis zu höheren Strömen Laseremission auftritt. Die geringste Laserschwelle konnte bei einer Temperatur von 30 K und einem Strom von etwa 360 mA bei einer Spannung von 6,9 V gemessen werden. Die Stufen in dem Ausgangssignal können durch Modensprünge erklärt werden, da sich der Laserverstärkung mit einer Stromdurchstimmung ändert und so eine andere Mode bevorzugt verstärkt wird.

#### 4.1.2 Schwelltemperatur

Das Ausgangssignal ist in Abbildung 4.2 als Funktion der Temperatur für verschiedene QCL-Ströme zu sehen. Nachdem der Laser zunächst auf eine Temperatur von 32 K heruntergekühlt wurde, wurde der Stirlingkühler ausgeschaltet. Durch den Wärmeeintrag erhöhte sich dann kontinuierlich die Temperatur und die Emissionssignal wurde als Funktion der Temperatur gemessen. Zu sehen ist, dass die Schwelltemperatur mit dem Betriebsstrom des Lasers ansteigt. Dies hängt mit dem Anstieg des Lasergains zusammen, welcher größer ist als die temperaturbedingten Verluste. Bei Strömen ab etwa 650 mA konnte für niedrige Temperaturen keine Laseremission gemessen werden, während ab einer Temperatur von etwa 45 K eine Emission auftritt. Dies ist auch gut in der Strom-Licht-Kennlinie (Abbildung 4.1) zu erkennen.

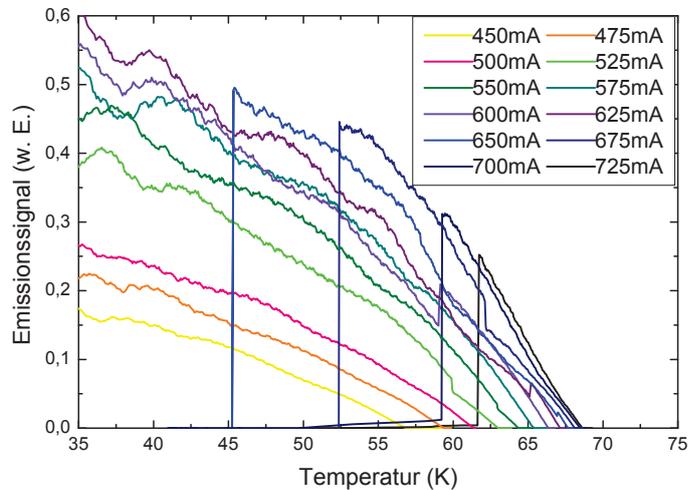


Abbildung 4.2: Temperatur-Licht-Kennlinie zur Bestimmung der Schwelltemperatur.

Für niedrige Temperaturen setzt die Laseremission ab einem Strom von etwa 660 - 670 mA aus, während für höhere Temperaturen in diesem Strombereich noch Laseraktivität auftritt. In diesem Bereich wird der Anstieg der Laserverstärkung durch die thermisch induzierten Verluste innerhalb des Lasers ausgeglichen.

Es muss aber auch beachtet werden, dass für hohe Betriebsströme eine höhere Spannung benötigt wird und somit der Wärmeeintrag stark ansteigt. Dadurch steigt die Temperatur in der ein thermisches Gleichgewicht herrscht und somit kann es durchaus Sinn machen einen niedrigeren QCL-Strom zu wählen um den Wärmeeintrag zu mindern und dadurch eine niedrigere Endtemperatur im thermodynamischen Gleichgewicht zu erreichen.

### 4.1.3 Spektren

Abbildung 4.3 zeigt die Spektren des QCL bei einem Strom von 450, 550 und 650 mA und einer Temperatur von 40,6, 46 bzw. 53,2 K. Der Laser emittiert in einem Frequenzbereich von etwa 3,25 THz bis 3,45 THz mit einem Modenabstand von etwa 31,6 GHz. Durch Erhöhung des Betriebsstromes werden Lasermoden mit höheren Frequenz bevorzugt emittiert. Bei allen Betriebsströmen werden jeweils mehrere Moden gleichzeitig emittiert. Der Modenabstand wird durch den optischen Resonator festgelegt, welcher durch die Lasergeometrie bestimmt wird.

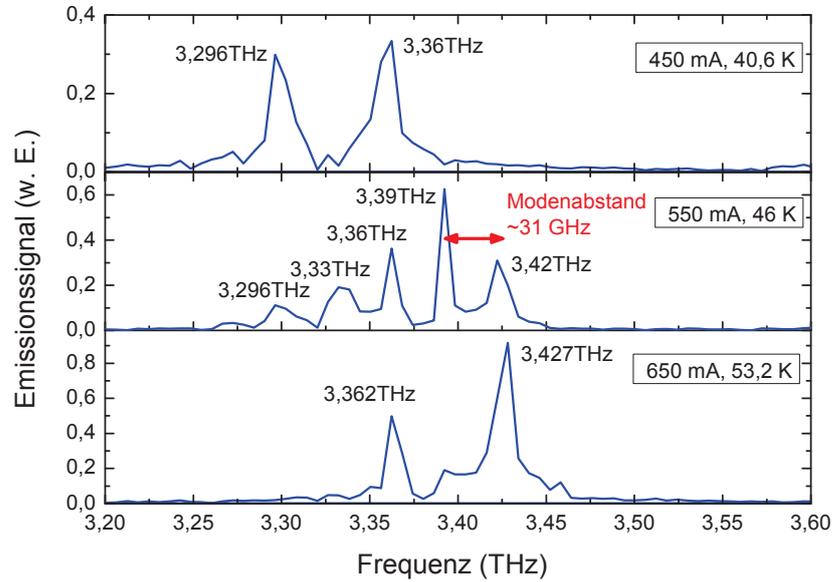


Abbildung 4.3: Spektrum des QCL M4.2342 bei verschiedenen Betriebsströmen von 450-650 mA.

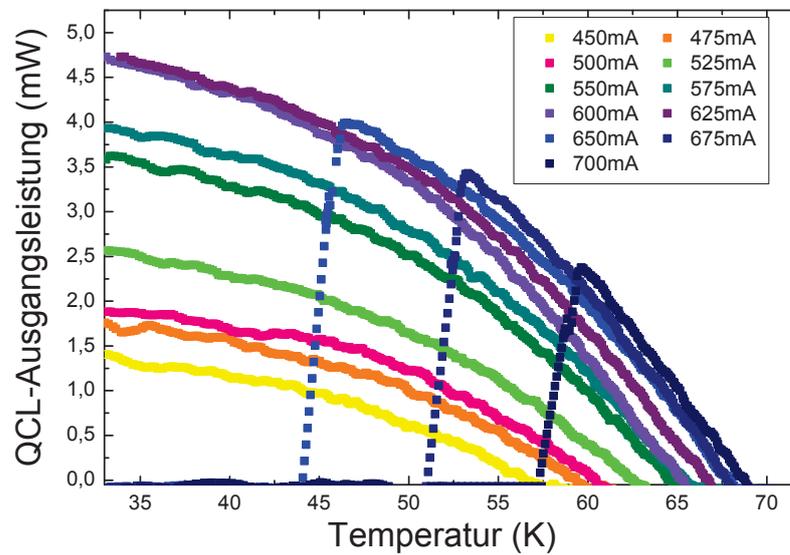


Abbildung 4.4: Optische Ausgangsleistung bei verschiedenen Betriebsströmen.

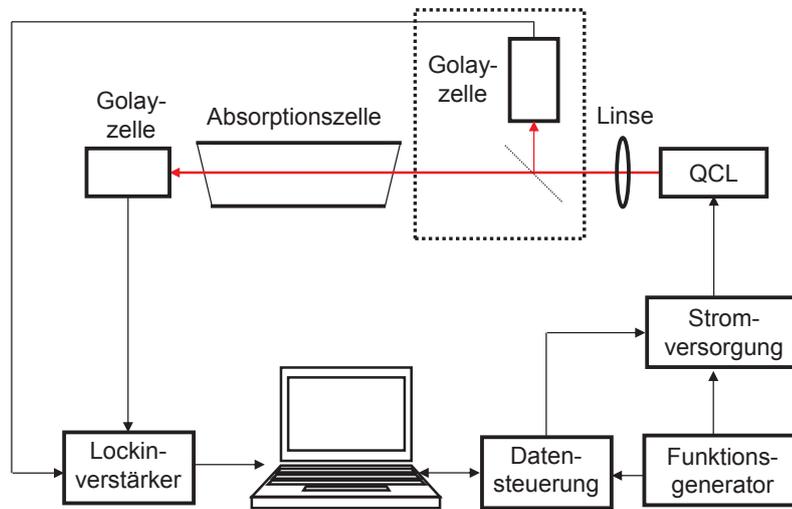


Abbildung 4.5: Aufbau eines einfachen Absorptionsspektrometers mit einem QCL.

#### 4.1.4 Leistungsmessung

Abbildung 4.4 zeigt die Ausgangsleistung des QCL als Funktion des QCL-Strom. Die maximale optische Ausgangsleistung beträgt etwa 4,5 mW bei einem QCL-Strom von 625 mA und einer Temperatur von 35 K. Bei höheren Strömen emittiert der Laser auch, jedoch erst ab einer Temperatur von 45 K, was aus Abbildung 4.4, sowie auch aus Abbildung 4.1 und 4.2 ersichtlich wird. In Abbildung 4.1 ist zu erkennen, dass der QCL für höhere Temperaturen über einen größeren Strombereich emittiert, was mit der Charakteristik von Abbildung 4.2 und 4.4 übereinstimmt.

## 4.2 Aufbau eines THz-Spektrometers

Abbildung 4.5 zeigt einen einfachen Aufbau eines Terahertz-Absorptionsspektrometers. Die Hauptkomponenten sind der QCL, eine 27 cm lange Absorptionszelle und eine Golayzelle als Detektor. Der verwendete QCL emittiert mehrere Lasermoden bei einer Frequenz von etwa 3,4 THz (siehe 4.1.3). Die Feintuning der Laserfrequenz wird durch Durchstimmen des DC-Betriebsstroms mit einer batteriebetriebenen oder kommerziell erhältlichen Stromversorgung erzielt. Die Stromversorgung kann mit einem PC gesteuert werden und ein zusätzlicher AC-Strom kann zu dem DC-Anteil zugefügt werden, um Wellenlängenmodulationsspektroskopie zu ermöglichen. Die Strahlung des QCL wurde mit einer aus Polymethylpenten gefertigten Linse auf die Golayzelle fokussiert und mit einem Zerhacker

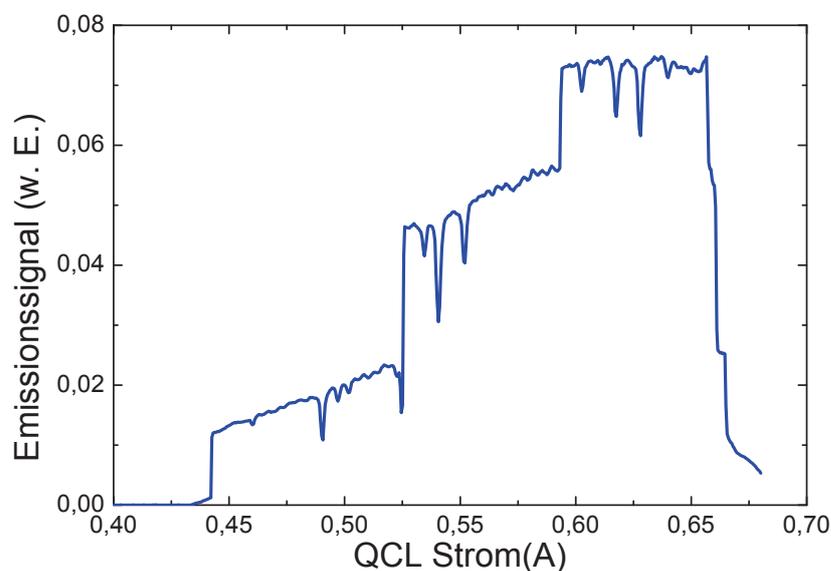


Abbildung 4.6: Transmissionsspektrum von Methanol bei einer Frequenz von etwa 3,4 THz eines multimoden QCL.

optisch moduliert. Das durch die Absorptionszelle gemessene Transmissionsignal wurde mit einem Lock-in-Verstärker analysiert.

Ein entsprechendes Spektrum ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Zu sehen ist das mit der Golayzelle gemessene Absorptionsspektrum von  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Methanol) bei einem Druck von 1 hPa. Die Integrationszeit für ein einzelnes spektrales Element betrug 300 ms mit einer Wartezeit von 300 ms wodurch das komplette Spektrum in 134 s aufgenommen wurde. Man erkennt die Strom-Leistungs-Kennkurve welche mit dem Absorptionssignal der verschiedenen Absorptionslinien überlagert wird. Das ziemlich komplexe Absorptionsspektrum entsteht durch den Multi-Moden-Betrieb des Lasers, da jede einzelne Lasermode ein eigenes Spektrum erzeugt. Durch die Charakteristik von  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit dessen vielen Absorptionslinien ist eine genaue Kenntnis der genauen Frequenz und Frequenzdurchstimmrate des QCL nötig.

Bei der Bestimmung der Laserfrequenz und QCL-Charakteristik treten einige Schwierigkeiten auf:

- Die Position einer Absorptionslinie ist abhängig vom QCL-Strom und der QCL-Temperatur
- Lasermoden können bei identischen Messbedingungen unterschiedlich bevorzugt werden. Dadurch kann es vorkommen, dass Absorptionslinien in Spektren einmal erscheinen und bei der nächsten Messung nicht erscheinen.

- Absorptionslinien können durch die Multi-Moden-Charakteristik der QCL nicht einer Lasermode und somit auch nicht einer Frequenz zugeordnet werden
- Die Ausgangsleistung als Funktion des Laserstromes ist ohne Temperaturstabilisierung des QCL nicht reproduzierbar, was hauptsächlich mit Punkt 2 korreliert.

Alternativ kann wie in Abbildung 4.5 ein Gitter in den Strahlengang vor der Absorptionszelle eingesetzt werden, wodurch ein Teil der Strahlung auf eine zweite Golayzelle gelenkt wird. Mit dieser Golayzelle kann gleichzeitig das Referenzsignal gemessen werden.

### 4.2.1 Reproduzierbarkeit

Ein wichtiger Faktor beim Durchstimmen des QCL und der Aufnahme von Spektren ist eine gleichbleibende Frequenzdurchstimmung. Dies ist jedoch nicht trivial und selbst bei identischen Anfangsbedingungen kann es vorkommen, dass eine reproduzierbare Frequenzdurchstimmung nicht erreicht wird. Abbildung 4.7 a) zeigt drei normierten Spektren von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei einer Frequenz von 3,4 THz. Die schwarze Kurve wurde als erste aufgenommen. Zwischen der zweiten und dritten Messung wurde eine Pause von 10 min eingehalten, damit die Wärmesenke ein thermodynamisches Gleichgewicht erreichen kann. Für alle drei Messungen waren die Messbedingungen, wie Schrittweite des Betriebsstromes, Durchstimmbereich, und Integrationszeit für jedes einzelne spektrale Element identisch. Die Kühlertemperatur wurde für alle Messungen zu Beginn auf 34 K gesetzt (siehe 4.7b). Man kann im Strombereich von etwa 550 mA und 630 mA mehrere Absorptionslinien erkennen, welche jedoch nicht wie zu erwarten wäre sich beim gleichen Stromwert befinden. Im Bereich um 550 mA befinden sich für zwei Messungen die Absorptionslinien an der gleichen Position, während die dritte Messung eine Verschiebung der Position der Absorptionslinie aufweist. Dies korreliert eindeutig mit der Temperatur, welche bei der ersten Messung nicht so schnell ansteigt, da die Wärmesenke zunächst den Temperatureintrag durch den QCL ausgleicht. Wenn sich Absorptionslinien an einer Position befinden kann jedoch nicht trivialerweise davon ausgegangen werden, dass sich bei einem erneuten Durchstimmen der Laserfrequenz diese Absorptionslinien an der gleichen Position befinden. Dies kann man gut an den Absorptionslinien im Strombereich von 630 mA erkennen. Die blaue und rote Kurve besitzen bei 630 mA eine eindeutige Verschiebung der Position. In Abbildung 4.7b) ist die Temperatur der Wärmesenke in Abhängigkeit des Betriebsstromes des QCL aufgetragen. Es ist gut zu erkennen, dass alle drei Messungen bei annähernd der gleichen Anfangstemperatur begonnen haben. Die Genauigkeit wird durch die interne Temperaturstabilisierung des Stirlingkühlers festgelegt. Jedoch weist eine Messung (schwarze Kurve)

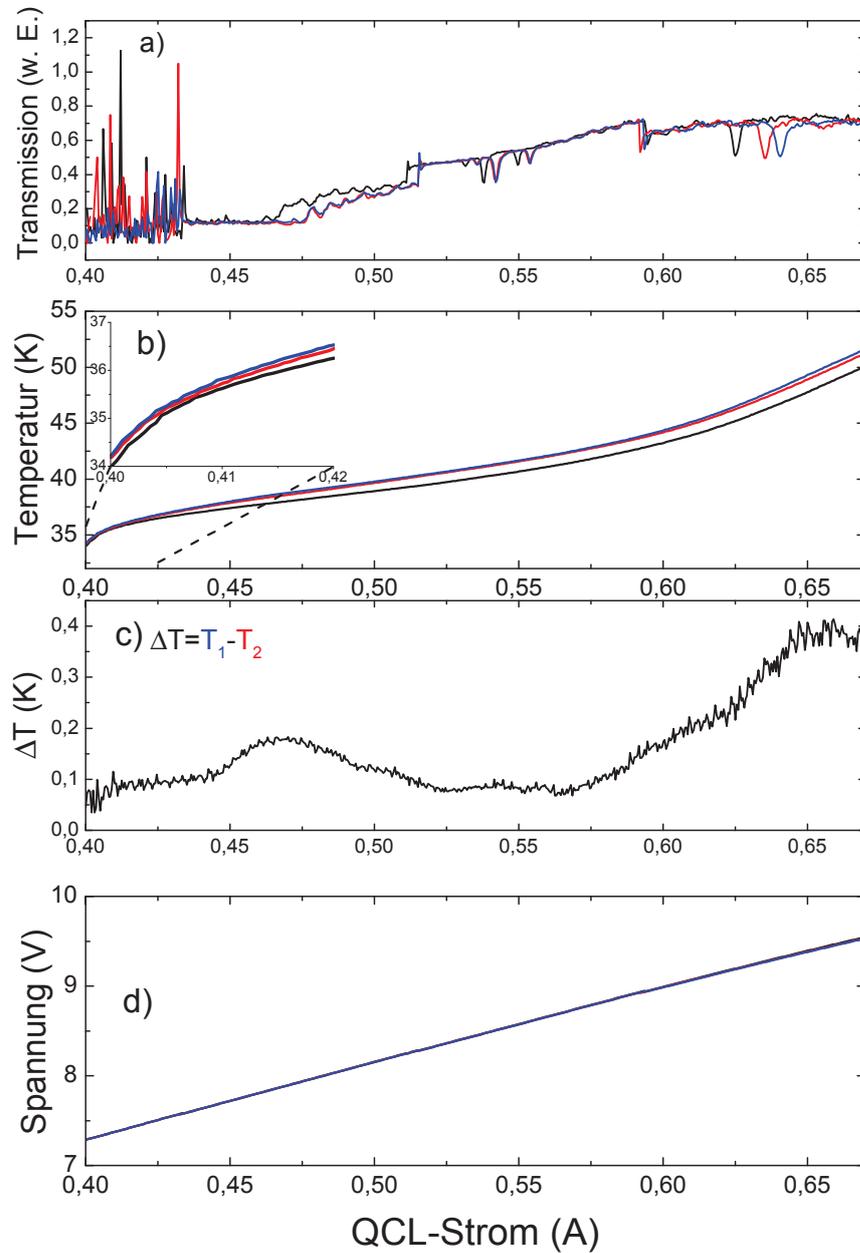


Abbildung 4.7: Messung zur Reproduzierbarkeit des Durchstimmverhaltens eines QCL, drei Messungen mit identischen Messbedingungen: (a) Strom-Licht-Kennlinien mit mehreren  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Absorptionslinien, (b) Strom-Temperatur-Kennlinie, (c) Temperaturdifferenz zwischen der in rot dargestellten Messung und der in blau dargestellten Messung in (d) Strom-Spannungs-Kennlinie.

schon nach kurzer Zeit eine eindeutige Temperaturdifferenz zu den zwei anderen Messungen (rot und blau) auf. Dadurch kann zudem die geringe Laserschwelle bei 460 mA statt 480 mA erklärt werden (siehe a). Erst bei höheren Strömen kann auch eine Temperaturdifferenz zwischen den anderen beiden Messungen beobachtet werden. Die Temperaturdifferenz zwischen der schwarzen Kurve und den anderen zwei Messungen kann durch den Temperatursausgleich der Wärmesenke erklärt werden. Mit einer Temperaturstabilisierung des QCL können diese Effekte jedoch ausgeglichen werden und es entsteht keine unvorhersehbare Messbedingung mehr.

In Abbildung 4.7 c) ist die Temperaturdifferenz zwischen der zweiten Messung (rot) und der dritten Messung (blau) in Abhängigkeit des Betriebsstromes aufgetragen. Die Differenz ist zunächst innerhalb der zu Beginn der Messung bestehenden Abweichung und bleibt bis zu einem Stromwert von 575 mA innerhalb von 0,2 K Temperaturdifferenz. Ab diesem Bereich nimmt die Differenz mit zunehmendem Betriebsstrom schnell zu, wodurch die unterschiedlichen Positionen der Absorptionslinien in Abbildung 4.7 a) erklärt werden können. Abbildung 4.7 d) zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie für alle drei Messungen. Über den gesamten Strombereich kann ein annähernd identischer Spannungsanstieg beobachtet werden. Somit kann angenommen werden, dass der Wärmeeintrag für alle Messungen identisch ist. Trotz dessen ist es nicht möglich gewesen identische Messungen zu produzieren.

Aufgrund geringfügig unterschiedlicher Messbedingungen kann folglich ein komplett unterschiedliches Messverhalten geschaffen werden. Daher ist es nicht möglich beim Durchstimmen des Stromes eine bestimmte Strom-Frequenz-Charakteristik anzunehmen, solange keine Temperaturstabilisierung des QCL angewendet wird. Durch diese ist es möglich die Temperatur der Wärmesenke mit einer Genauigkeit von 5 mK konstant zu stabilisieren.

Jedoch ist es möglich, eine komplette Strom-Temperatur-Frequenz-Charakterisierung des QCL zu erstellen, wodurch eine Frequenzkalibrierung nur unter Kenntnis des Betriebsstromes und der Temperatur durchführbar ist (siehe Abschnitt 4.4.2).

### 4.3 Modentrennung mittels Gittermonochromator

Um das im vorherigen Abschnitt beschriebene Problem der nicht eindeutigen Frequenzzuordnung der Absorptionslinien zu umgehen, wurde der Aufbau mit einem Gittermonochromator erweitert. Dadurch kann die räumliche Trennung der Lasermoden erzielt werden (siehe Abbildung 4.8a) und es ist möglich, die Spektren für jede einzelne Lasermode aufzunehmen. Zudem wird es möglich, die gemessenen Absorptionslinien einem Referenzspektrum zuzuordnen und eine Frequenzkalibrierung vorzunehmen. Zu-

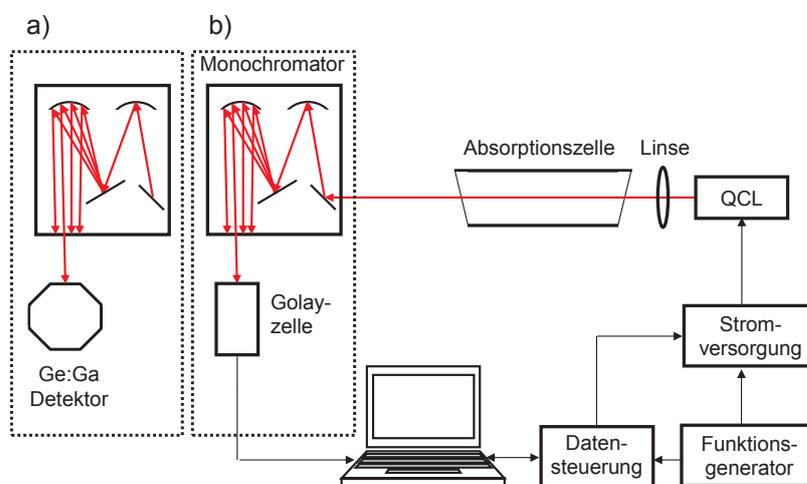


Abbildung 4.8: Aufbau eines Absorptionsspektrometers mit einem Multi-Moden QCL. Die räumliche Trennung der Lasermoden erfolgt mit einem Gittermonochromator. Zur Detektion der getrennten Moden steht a) ein Ge:Ga-Detektor oder b) eine Golayzelle zur Verfügung.

sätzlich wurde der Aufbau erweitert, dass Wellenlängenmodulationsspektroskopie angewendet werden kann. Dazu wird mit einem Funktionsgenerator eine geringe AC-Strommodulation erzeugt und dem DC-Anteil hinzugefügt. Abbildung 4.9 zeigt die Strom-Licht-Kennlinien der verschiedenen voneinander getrennten Lasermoden. Dazu wird das Gitter des Monochromators so ausgerichtet, dass jeweils eine Lasermode auf den Austrittsspalt des Monochromators trifft und das Signal mit einer Golayzelle gemessen wird. Es können Spektren für vier verschiedene Lasermoden in einem Frequenzbereich von 3,36 THz ( $89,2 \mu\text{m}$ ) bis 3,46 THz ( $86,5 \mu\text{m}$ ) gemessen werden. Die Integrationszeit jedes spektralen Elements beträgt 300 ms mit einer Wartezeit zwischen jedem Messpunkt von 300 ms bei einer Schrittweite von 0,5 mA, sodass ein komplettes Spektrum einer Lasermode in 234 s aufgenommen wird. Jede Lasermode wird nacheinander vermessen. Dazu wird einerseits die Gaszelle evakuiert (gestrichelte Linie), um eine Normierung vornehmen zu können und andererseits mit 2 hPa  $\text{CH}_3\text{OH}$  gefüllt (durchgezogene Linie) und die entsprechenden Spektren gemessen.

Ein Normierung kann somit durchgeführt werden, jedoch macht dies wie man in Abbildung 4.9 sieht aus zwei Gründen wenig Sinn. Zum einen unterscheidet sich die optische Ausgangsleistung der Untergrundmessung insbesondere bei Mode 2 im Strombereich von 525 bis 575 mA und bei Mode 4 zwischen 600 und 660 mA mit der Messung der gefüllten Gaszelle.

Zum anderen ist an Mode 1 im Bereich um 525 mA deutlich zu erkennen, dass der Modensprung nicht bei dem selben Stromwert erfolgt und somit

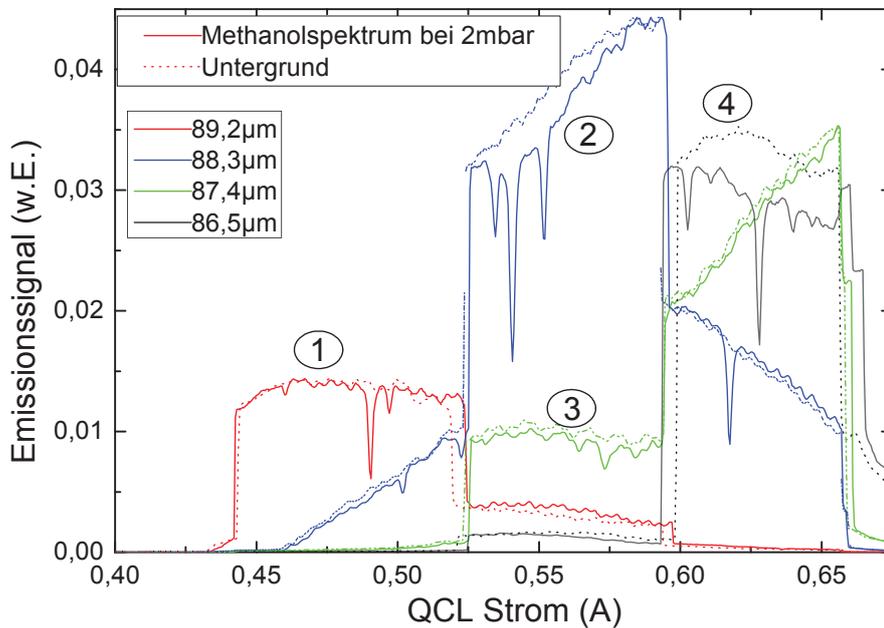


Abbildung 4.9: Spektren von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei 2 hPa der einzelnen Lasermoden, welche mit einem Gittermonochromator räumlich getrennt wurden.

nicht sicher gestellt werden kann, ob die Frequenzdurchstimmung identisch ist. Dieser Effekt ist auch bei den Moden 2 bis 4 zu erkennen, jedoch ist dieser bei diesen Moden weniger ausgeprägt.

Bei Mode 1 im Bereich um 440 mA und bei Mode 3 im Bereich um 590 mA konnte dieser Effekt jedoch nicht beobachtet werden und die Ungenauigkeit entspricht hier der Schrittweite von 0,5 mA.

### 4.3.1 Empfindlichkeit

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Spektrometers wurde für die Absorptionslinien das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) bestimmt

$$\frac{S}{N} = \frac{\Delta A}{\Delta N} \quad (4.1)$$

Dabei ist  $\Delta A$  das Absorptionssignal und  $\Delta N$  die Standardabweichung des Rauschens, welche in der unmittelbaren Nähe einer Absorptionslinie bestimmt wurde. Um auch das Absorptionssignal bestimmen zu können, muss  $\Delta A \geq \Delta N$  sein, d.h. das Absorptionssignal muss größer als das Rauschsignal sein.

In Tabelle 4.1 sind die SNR der identifizierten Absorptionslinien aufgelistet. Es konnte ein maximales SNR von 35 für die stärkste Absorptionslinie

Linienposition - Mitte (mA)	Mode	Absorptions- Signal (w.E.)	SNR
460	1	0,0008	2
490	1	0,0075	14
497	1	0,0075	4
502	2	0,0015	3
522	2	0,0018	4
534	2	0,006	13
540	2	0,016	35
552	2	0,008	19
573	3	0,0018	3
602	4	0,0052	6
617	2	0,0086	19
628	4	0,012	13
640	4	0,0023	3

Tabelle 4.1: Signal-Rausch-Verhältnisse ausgewählter Absorptionslinien von CH<sub>3</sub>OH.

der Lasermode, welche in einem Bereich um 3,395 THz emittiert, bestimmt werden.

#### 4.4 Empfindlichkeitsmessung mit Ge:Ga-Detektor

Zur Bestimmung der maximalen Sensitivität des Systems wird die Golayzelle als Detektor durch einen photoleitenden Ge:Ga-Detektor ersetzt, welcher mit flüssigen Helium gekühlt wird. Dazu wird eine einzelne Lasermode mit dem Monochromator ausgewählt. Eine Feinabstimmung der Laserfrequenz wird wieder mittels Durchstimmen des Betriebsstromes des QCL erreicht. Ein 4,5 GHz breites Spektrum von CH<sub>3</sub>OH und der Vergleich von verschiedenen Detektionstechniken ist in Abbildung 4.10 bei einer QCL-Temperatur von 46 K dargestellt. Die Frequenz dieses Spektrums wird durch Änderung des QCL-Stromes in Schritten von 0,25 mA durchgestimmt. Dies entspricht in etwa Frequenzschritten von 5 MHz. Die Integrationszeit für jedes einzelne spektrale Element ist 40  $\mu$ s, wodurch ein komplettes Spektrum in einer Zeit von nur 36 ms aufgenommen wird. Dies entspricht mehr als einer Periode mit der der Stirlingkühler arbeitet (45 Hz), was einer Periodendauer von 22 ms entspricht. Dadurch kann die Störung, welche durch die Vibration des Kühlers entsteht, minimal gehalten werden und ein besseres SNR wird erreicht.

Die oberste Grafik zeigt das direkte Transmissionssignal durch die Absorptionzelle. Das Signal weist eine Änderung der Ausgangsleistung des QCL mit dem Strom auf, was zu einer starken Variation der Basislinie führt.

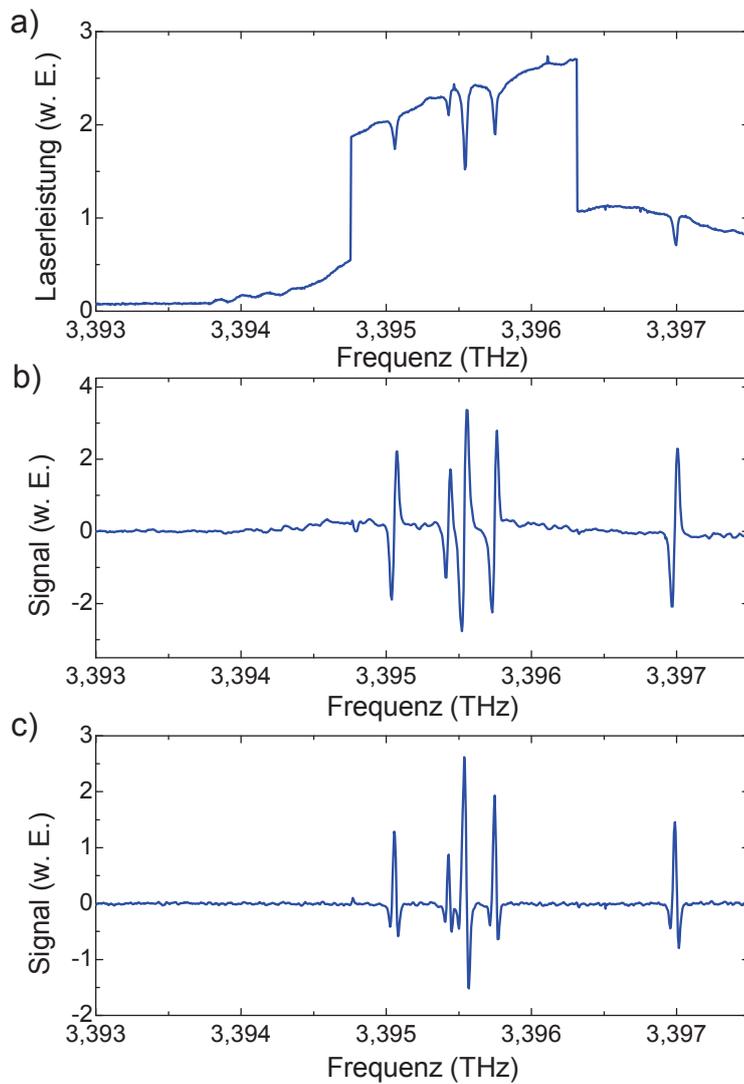


Abbildung 4.10: Vergleich von direkter Absorptionsspektroskopie, 1f-Detektion und 2f-Detektion von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei einem Druck von 1 hPa und einer Temperatur von 46 K.

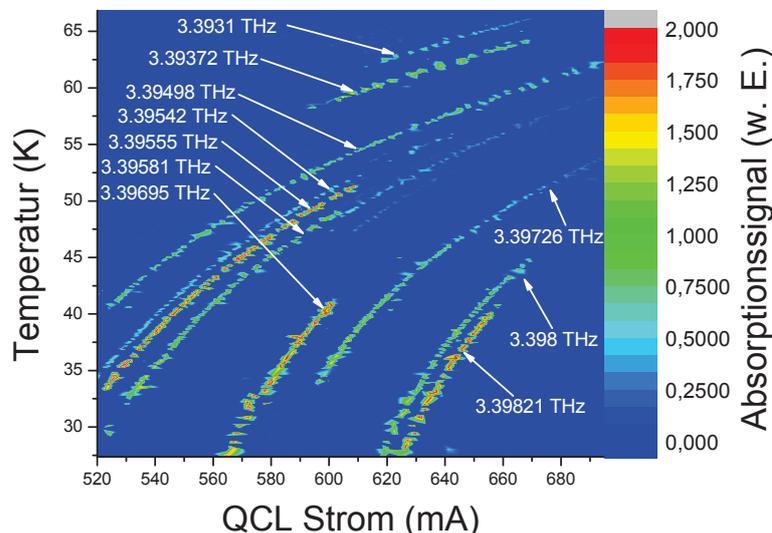


Abbildung 4.11: 2f-Absorptionssignal in Abhängigkeit von Temperatur und Strom bei einer Frequenz von etwa 3,4 THz. Die Kurven stellen Absorptionslinien von  $\text{CH}_3\text{OH}$  dar, welche durch Vergleich mit einem Referenzspektrum ermittelt wurden.

Zudem sind zwei Stufen bei 3,3948 und 3,3963 THz zu erkennen, welche durch Modensprünge und Änderung des elektrischen Feldes im QCL zustande kommen [66]. Die stärkste Linie hat eine Absorption von etwa 35% (4.10 a). Das mittlere Spektrum wurde mittels WM-Spektroskopie aufgenommen. Die Strommodulation hat hierbei 1,7 mA ( $\sim 20$  MHz) bei einer Modulationsfrequenz von 10 kHz betragen. Durch die 1f-WMS erscheinen die Absorptionslinien mit einem Hintergrund welcher nicht über den kompletten Durchstimmbereich auf Null geht (4.10 b). Der unterste Graph zeigt das 2f-WMS-Signal. Der Hintergrund verschwindet komplett und nur unregelmäßige Fluktuationen sind noch sichtbar (4.10 c).

Die Sensitivität des Spektrometers kann durch Messung der Ausgangsleistung der einzelnen Mode bestimmt werden sowie der größten Absorption im Absorptionssignal und im amplitudenmodulierten Signal. Die Ausgangsleistung beträgt im Bereich der stärksten Absorptionslinie bei rund 3,3955 THz  $200 \mu\text{W}$ . Das SNR beträgt in diesem Frequenzbereich zwischen 20 und 100 für die verschiedenen Absorptionslinien. Dies entspricht bei einer Integrationszeit von 1 s einer minimal detektierbaren Absorption von  $\delta_{min} \sim 10^{-5}$ . Dieser Wert ist etwa drei Größenordnungen geringer als der erwartete Wert von  $10^{-8}$  der minimal detektierbaren Absorption nach Gleichung 4.2:

$$\delta_{min} = \frac{2}{M} \frac{NEP \sqrt{B}}{P_S}, \quad (4.2)$$

wobei NEP die eintreffende Signal-Leistung auf den Detektor ist, die dessen Rauschleistung gleicht, B die Bandbreite des Detektors, M die Modulation und  $P_S$  die Leistung der Strahlungsquelle.

Eine genauere Begutachtung der Störungen zeigt, dass diese hauptsächlich durch stehende Wellen zustande kommen. Die Amplitude der Störung beträgt etwa 0,5% der Absorptionslinie und begrenzt das SNR. Das Beseitigen der Stehwellen würde das SNR um mindestens eine Größenordnung und die minimal detektierbare Absorption sich insoweit verbessern, dass Instabilitäten in der Ausgangsleistung des QCL der limitierende Faktor im System werden würde.

#### 4.4.1 Spektrales Verhalten des QCL

Zudem erlaubt die Nutzung eines schnellen Ge:Ga-Detektors eine genaue Untersuchung des Frequenzverhaltens einer einzelnen QCL-Mode. Abbildung 4.11 zeigt von Mode 2 das gemessene 2f-Absorptionssignal von  $\text{CH}_3\text{OH}$  als Funktion von Strom und Temperatur. Dazu wurde zu Beginn der Messung der Stirlingkühler ausgeschaltet, wodurch sich während der Messung der Spektren der QCL stetig erwärmt hat. Die Abbildung besteht aus insgesamt 90 2f-Einzelspektren wie in Abbildung 4.10 zusehen. Während sich die Temperatur von 25 K auf 70 K erhöht hat, wurde der Strom wiederholend von 400 bis 700 mA durchgestimmt. Zu erkennen sind mehrere Linien, welche zu bestimmten Absorptionslinien gehören. Die Linien konnten mit einem Referenzspektrum abgeglichen und eindeutig identifiziert werden (siehe Tabelle 4.2). Dadurch konnte eine Frequenzkarte erstellt werden, welche in Abbildung 4.12 zu sehen ist. Es ist zu erkennen, dass die Frequenzdurchstimmung nicht linear ist, weder für die Temperatur noch für den Strom. Indem man die Normale zu den Äquipotentiallinien der Frequenz betrachtet, kann man abschätzen wann Strom- bzw. Temperaturdurchstimmbarkeit dominieren. Für niedrige Ströme ist die Temperaturdurchstimmbarkeit zunächst gering und liegt im Bereich -100 MHz/K. Mit zunehmenden Temperaturen zu nimmt diese jedoch stark zu und erreicht im Bereich 55-65 K -300 MHz/K. Die Stromdurchstimmbarkeit ist für geringe Temperaturen bis 40 K zunächst gering und liegt zwischen 10 und 20 MHz/mA und steigt für höhere Ströme an auf 20-30 MHz/mA.

Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur die Frequenzänderung negativ ist und die emittierte Frequenz verringert wird, wohin die mit zunehmenden Strom eine höhere Ausgangsfrequenz erzeugt wird. Unter gewissen Umständen kann es somit vorkommen, dass trotz zunehmenden Strom und ansteigender Temperatur keine Frequenzänderung der QCL-Strahlung eintritt.

Frequenz (THz)	Quantenzahlen $(n',K',J')^{v'} \leftarrow (n'',K'',J'')^{v''}$	Symmetrie	Linie Nr. (aus [67])
3,3931	P(0,12;19) $\leftarrow$ (0,11;18)	E	613
3,39372	3 mögliche Linien		614,615,616
3,39498	P(1,8;9) $\leftarrow$ (0,9;10)	E	618
3,39542	P(1,3+;28) $\leftarrow$ (1,2+;27)	A	619
3,39555	P(1,6;13) $\leftarrow$ (1,5;13)	E	620
3,39581	2 mögliche Linien		621,622
3,39695	P(1,6;12) $\leftarrow$ (1,5;12)	E	623
3,398	P(1,6;11) $\leftarrow$ (1,5;11)	E	624
3,39821	P(1,7;24) $\leftarrow$ (1,2+;27)	A	625

Tabelle 4.2: Identifizierte Absorptionslinien der Lasermode 2 und deren Quantenzahlen.  $n$  ist hierbei die Quantenzahl der Torsion,  $J$  ist die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses und  $K$  dessen Projektion entlang der Rotationsachse (nach [67]).

Die Stromdurchstimmbarkeit kann durch den Stark-Effekt beschrieben werden, welcher eine Aufspaltung der Minibänder des QCL bewirkt. Für den linearen Stark-Effekt erwartet man eine Frequenzverschiebung welche proportional zur angelegten Spannung ist, während man eine quadratische Verschiebung für den quadratischen Stark-Effekt erwartet. Es ist davon auszugehen, dass beide Effekte zur Durchstimmbarkeit beitragen.

#### 4.4.2 Frequenzkalibrierung

In Abschnitt 4.2.1 wurde auf das Verhalten der Emissionsfrequenz des QCL in Abhängigkeit des Betriebsstromes und der Temperatur eingegangen. Es konnte gezeigt werden, dass sich das Messverhalten für verschiedene Messungen unter identischen Bedingungen ändern kann und das Frequenzverhalten im Voraus nicht abschätzbar ist. Mit dem in Abschnitt 4.4 vorgestellten Aufbau und der Möglichkeit ein komplettes Strom-Temperatur-Verhalten eines QCL zu bestimmen, ist es möglich nur durch Kenntnis des Betriebsstromes und der Temperatur die Ausgangsfrequenz des QCL eindeutig zu bestimmen.

In Abbildung 4.13 a sind zwei Messungen mit verschiedenen Absorptionslinien dargestellt. Der Frequenzbereich welcher in beiden Messungen durchgestimmt wird ist in etwa der selbe. Jedoch sind im Strombereich um 640 mA die Positionen der Absorptionslinien leicht zueinander verschoben, was durch eine geringe Temperaturdifferenz zwischen den beiden Laser erklärt wird.

Eine eindeutige Frequenzkalibrierung wird durch eine lineare Interpolation

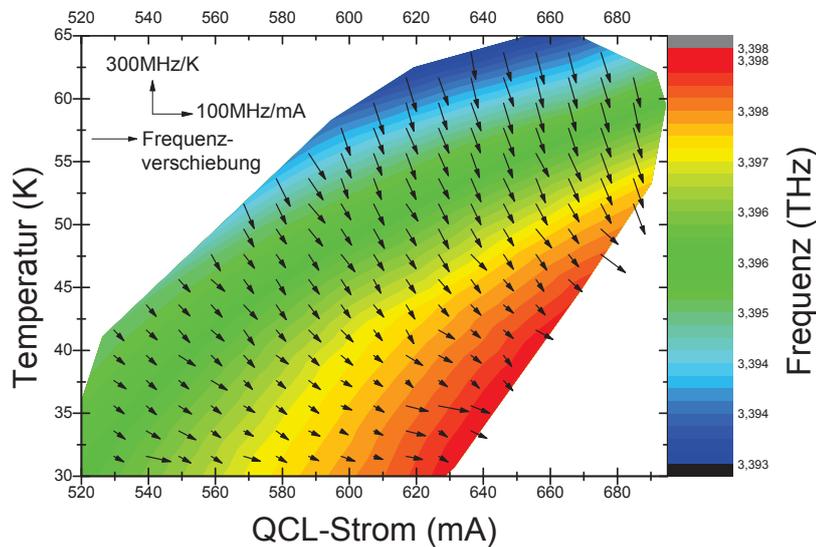


Abbildung 4.12: Temperatur-Strom-Frequenz-Charakteristik einer einzelnen Lasermode um 3,4 THz. Die Vektoren zeigen die Strom- bzw. Temperaturdurchstimmbarkeit an. Der horizontale Anteil kommt ausschließlich durch die Stromdurchstimmbarkeit zustande, während der vertikale Anteil die Temperaturdurchstimmbarkeit darstellt.

der Temperatur und des Stromes, wie in Abbildung 4.12 dargestellt, vorgenommen. Dadurch kann für die beiden zunächst unterschiedlichen Messungen eine identische Frequenzzuordnung erfolgen welche, wie auch in Abbildung 4.13 b sichtbar, sehr gut übereinstimmt. Nach der Kalibrierung liegt jede einzelne Absorptionslinie für die zwei Messungen an der gleichen Position. Ohne die Bestimmung des Strom-Temperatur-Frequenz-Verhaltens des QCL wäre dies nicht möglich gewesen.

Der Strombereich in dem der Laser emittiert (siehe Abbildung 4.7) ist bedeutend größer als der in Abbildung 4.13. Der dargestellte Ausschnitt ist der maximale verfügbare Bereich der interpoliert und dargestellt werden kann. Dieser Bereich wird durch die austretenden Absorptionslinien limitiert. In Bereichen in denen Laseremission stattfindet sich jedoch keine Absorptionslinien befinden, kann eine Extrapolation der Frequenz nicht stattfinden und wird dadurch beschränkt.

## 4.5 Simultane Messung mehrerer Lasermoden

Um die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Schwierigkeiten zu lösen und alle Moden gleichzeitig aufzunehmen, wurde ein Ansatz mit ei-

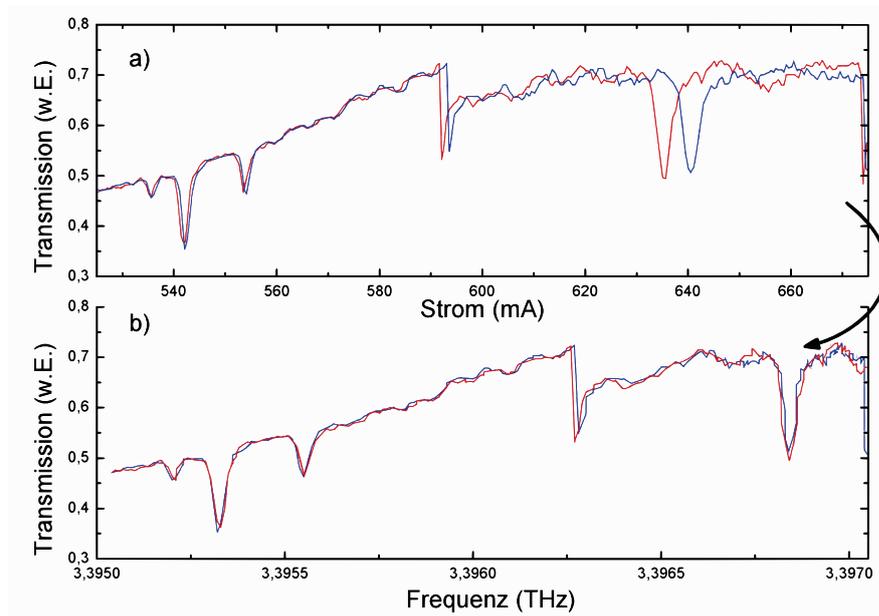


Abbildung 4.13: Frequenzkalibrierung unter Berücksichtigung der Temperatur und des QCL-Stromes. Der Temperaturverlauf ist wie in Abbildung 4.7 im Bereich von 35 bis 50 K.

nem Gitterspektrometer gewählt, welcher in vielen anderen Bereich wie der IR- und THz-Astronomie schon lange angewendet wird [68]. Die Nutzung breitbandiger Gitterspektrometer wurde durch die Entwicklung von Zeilen- und Matrixdetektorenarrays angeregt, wie zum Beispiel Charged-Coupled-Device (CCD). Mit diesem Multi-Pixel-Detektoren kann jedes spektrale Element auf einen einzelnen Pixel abgebildet werden. Dadurch kann simultan ein sehr breitbandiger spektraler Bereich aufgenommen werden. Dadurch wird die in der Monochromator eingekoppelte Leistung effektiver genutzt als bei einem Monochromator, da bei diesem immer nur ein kleiner Frequenzbereich gemessen wird und der Großteil des Spektrum herausgeschnitten wird.

Zudem erlaubte dies die Entwicklung von Spektrometern welche keine beweglichen Teile mehr besitzen, da das Gitter nicht mehr gedreht werden muss. Leistungsfähige Gitterspektrometer in der THz-Astronomie nutzen mehrere hunderte mit flüssigem Helium gekühlte photoleitende Detektoren. Die spektrale Information wird dabei in eine Dimension des Detektorarray aufgeteilt, während die andere Dimension die räumliche Information beinhaltet [68].

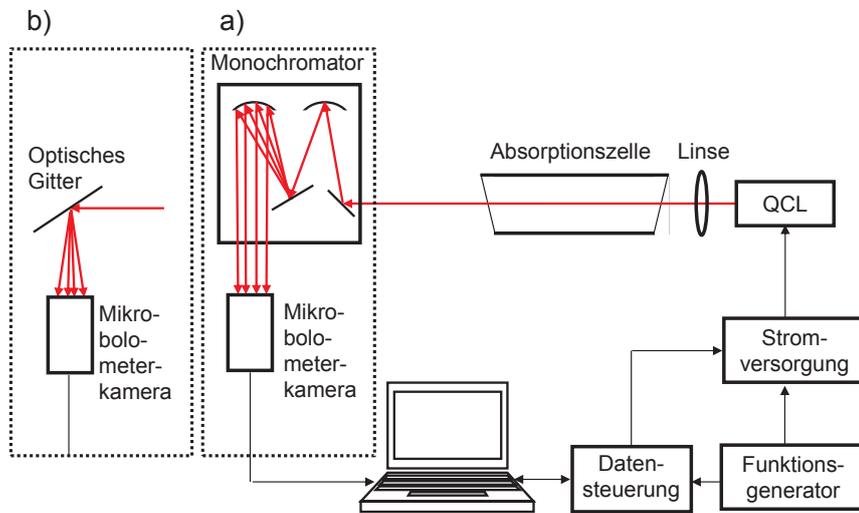


Abbildung 4.14: Schematischer Aufbau zur Detektion räumlich getrennter Lasermoden: a) Trennung der Moden erfolgt mittels einem Gittermonochromator, b) Trennung erfolgt mittels einem optischen Gitter.

#### 4.5.1 Aufbau

Der Aufbau dieses Spektrometers ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Hauptkomponenten sind der QCL, eine 27 cm lange Absorptionszelle, ein Gittermonochromator (Acton Modell SP2300) und eine Infrarotkamera von Infratec GmbH (Modell VarioCAM<sup>®</sup> hr head 600). Diese Mikrobolometerkameras haben ein großes Potenzial für bildgebende THz-Anwendungen [69], sowie für hochauflösende THz-Spektroskopie [65].

Wieder wird dem DC-Anteil des QCL-Stromes ein geringer AC-Strom mit bis zu 5 Hz hinzugefügt, um Wellenlängenmodulationsspektroskopie nutzen zu können. Die Modulationsfrequenz wird hierbei durch die maximale Bildrate von 50 Hz der Mikrobolometerkamera beschränkt 4.5.2. Frequenzdurchstimmung des QCL erfolgt durch Durchstimmen des QCL-Stromes. Der Strahl des QCL wird mit einer Linse aus TPX auf den Eintrittsspalt des Monochromators fokussiert. Die Absorptionszelle befindet sich zwischen Linse und Eintrittsspalt des Monochromators. Der Gittermonochromator nutzt ein Czerny-Turner-Aufbau mit einem Blaze-Gitter mit 8 Linien/mm (Blaze-Wellenlänge 112  $\mu\text{m}$ ). Die Breite des Eintrittsspalt es kann variabel bis zu 4 mm mit einer Mikrometerschraube geöffnet werden. Der Austrittsspalt wurde komplett entfernt, wodurch eine 17 mm breite Auftrettsöffnung bleibt, durch welche die THz-Strahlung räumlich spektral aufgelöst wird. Dies erlaubt die simultane Detektion von mehreren Lasermoden ohne weitere Bauelemente zwischen dem Monochromator und der Mikrobolometerkamera. Zur simultanen Detektion aller Lasermoden wurde ein Programm in Lab-

VIEW geschrieben, womit der Bereich um jede einzelne Mode ausgewählt werden kann, und über die Intensität integriert wird. Der festgelegte Bereich für eine einzelne Lasermode ist bei dem Aufbau mit dem Monochromator ein Quadrat von  $40 \times 40$  (siehe Abb. 4.17), während der gewählte Bereich beim Aufbau mit dem optischen Gitter auf  $15 \times 15$  Pixel (siehe Abb. 4.19) verkleinert werden kann. Diese Intensität stellt das Eingangssignal des Software-Lock-in dar und wird von diesem analysiert. Das 1f-WMS-Signal des Spektrums kann gemessen werden und wurde zur späteren Auswertung genutzt. Obwohl auch das 2f-WMS-Signal gemessen werden konnte hat sich gezeigt, dass für dieses ein wesentlich schlechteres SNR erzielt wurde. Ein Grund dafür ist, dass das 2f-WMS eine höhere Samplingrate erfordert, bzw. einen geringeren Abstand zwischen den einzelnen spektralen Elementen (siehe 2.6.1). Mit der durch die Mikrobolometerkamera beschränkten Bildrate von 50 Hz und der Modulation von 5 Hz ist es nur möglich gewesen 1f-WMS zu nutzen, da für 2f-WMS eine längere Messzeit nötig wäre.

#### 4.5.2 Mikrobolometerkamera VarioCAM

Die genutzte Mikrobolometerkamera VarioCAM<sup>®</sup> hr head 600 von Infratec GmbH ist mit einer Objektivlinse aus Ge und mit einem Mikrobolometerarray mit  $640 \times 480$  Pixel bestückt. Das Array besitzt eine Größe von  $16 \times 12$  mm<sup>2</sup>, eine Pixelgröße von  $25 \times 25$  μm<sup>2</sup> und ist aus amorphen Silizium hergestellt. Die Kamera ist für den mittleren Infrarotbereich (MIR) optimiert (8-14 μm). Die Kamera wird über einen Firewire-Anschluss mit einer Bildrate von bis zu 50 Hz ausgelesen.

Um die Kamera auch im THz-Bereich nutzen zu können, wurde die Ge-Linse entfernt, sodass die THz-Strahlung direkt auf das Bolometerarray trifft. Die Bildrate von 50 Hz, bzw. eine Aufnahmezeit von 20 ms setzt sich aus einer Integrationszeit von 8 ms und anschließend 12 ms für die interne Datenverarbeitung der Kamera zusammen.

#### 4.5.3 Software-Lock-In-Verstärker

Um die Güte des entwickelten Programms zu bestimmen, ist es nötig den Software-Lock-in-Verstärker mit einem kommerziellen Hardware-Lock-in-Verstärker (Stanford Research Modell SR850) zu vergleichen. Dazu wird das SNR für beide Lock-in-Verstärker, sowie die Einschwingzeit für verschiedene Zeitkonstanten in einem Bereich von 30 ms bis zu 1 s bestimmt. Das Rauschen des verwendeten Software-Lock-in-Verstärkers und des Hardware-Lock-in-Verstärkers ist in Abbildung 4.15 über den Lock-in-Filter für verschiedene Integrationszeiten dargestellt. Dazu wurde ein mit 5 Hz modulierte Signal eines Frequenzgenerators in den Hardware-Lock-in-Verstärker eingespeist, bzw. mit einem DAQ-Pad eingelesen und dann durch den Software-Lock-in-Verstärker verarbeitet. Das Rauschen wurde durch Bestimmung der Stan-

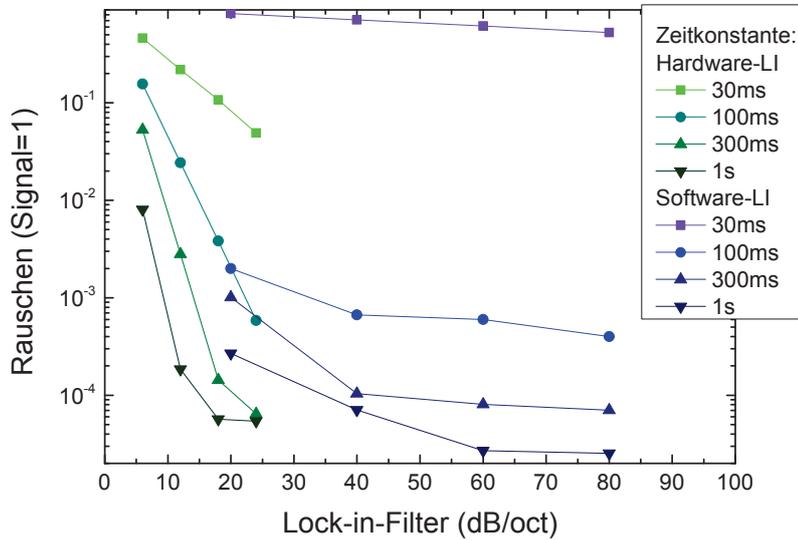


Abbildung 4.15: Vergleich der Rauscheigenschaften zwischen Hardware- und Software-Lock-in für verschiedene Lock-in-Einstellungen.

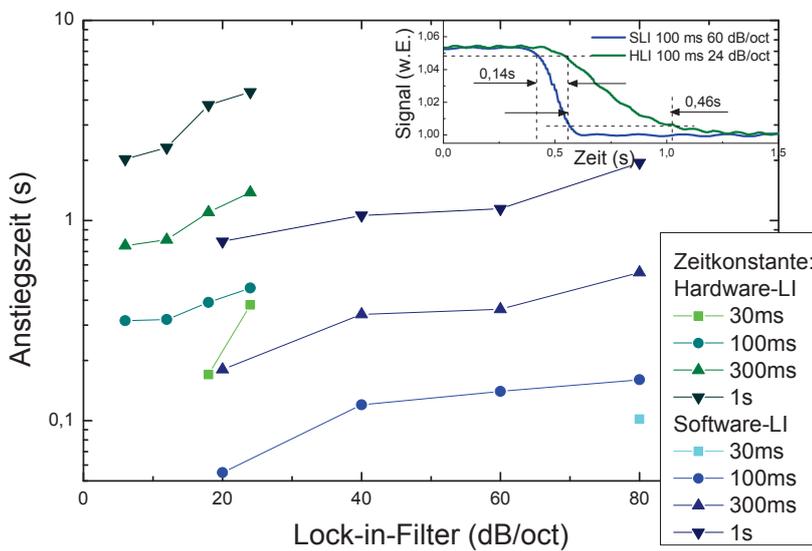


Abbildung 4.16: Vergleich der Anstiegszeit von Hardware- und Software-Lock-in für verschiedene Lock-in-Einstellungen.

Standardabweichung des Signals ermittelt. Zu erkennen ist, dass die Hardware-Variante bei niedrigen Filtereinstellungen ein besseres Verhalten aufweist als die Software-Variante. Der Hardware-Lock-in-Verstärker kann jedoch nur mit einem Filter bis zu 24 dB/oct betrieben werden, und der Software-Lock-in erst ab 20 dB/oct aufwärts, wodurch bessere SNR-Werte mit der Software-Variante zu erlangen sind. Für ein optimales SNR wurde eine Filter-Einstellung von 40 dB/oct und eine Integrationszeit von 300 ms gewählt. Zur Bestimmung der Anstiegszeit in Abhängigkeit des Lock-in-Filters und der Integrationszeit wurde das Amplitudensignal des Funktionsgenerators geändert und die Anstiegszeit  $T_r$  bestimmt:

$$T_r = t_{0,9} - t_{0,1}. \quad (4.3)$$

Dabei konnte festgestellt werden, dass die Anstiegszeiten des Software-Lock-in etwa einen Faktor 7 geringer sind als die des Hardware-Lock-in. Dies resultiert jedoch in dem vorher beschriebenen geringen SNR. Für Integrationszeiten von 30 ms konnte die Anstiegszeit nicht für alle Filter-Einstellungen bestimmt werden, da in diesen Fällen sowohl der Hardware-, als auch der Software-Lock-in nicht mehr auf die Referenzfrequenz gelockt werden können.

#### 4.5.4 Messung mehrerer Lasermoden

Das mit der Mikrobolometerkamera gemessene Emissionsspektrum des QCL am Austrittsspalt des Monochromators ist in Abbildung 4.17 für drei verschiedene Betriebsströme und Temperaturen dargestellt. Insgesamt wurden vier Lasermoden detektiert. Die absolute Leistung jeder einzelnen Lasermode und die relative Leistungsverteilung zwischen den Moden hängen vom Betriebsstrom und der Temperatur ab. Die Leistung des QCL erhöht sich zunächst mit dem Betriebsstrom. Gleichzeitig besitzen Moden mit höheren Frequenzen bei höherem Betriebsstrom mehr Leistung. Dies gilt nur bis zu einem Punkt bei dem eine kritische Stromstärke überschritten ist und die Laserleistung innerhalb eines sehr kleinen Strombereiches einbricht, bis der Laser keine Emission mehr aufweist. Die Leistungen der einzelnen Moden wurde mit einer Golayzelle kalibriert. Dazu wurde zunächst die gesamte Leistung des QCL mit einem Leistungsmesser (TK-Powermeter [41]) gemessen und anschließend die Gesamtleistung aller Moden sowie die Teilleistung der Einzelmoden mit einer Golayzelle. Aus dem Verhältnis der gemessenen Signale der Golayzelle und der des Leistungsmessers konnte so die Leistung für jede einzelne Lasermode bestimmt werden. Bei 450 mA und 30 K ist die Leistung in etwa 0,1 mW, während bei 550 mA und 31 K bzw. 650 mA und 35 K in etwa 0,3 mW am Austrittsspalt des Monochromators gemessen wurden. Das Gitter des Monochromators wurde so ausgerichtet, dass alle Lasermoden den Austrittsbereich verlassen. Die Frequenzauflösung mit der die

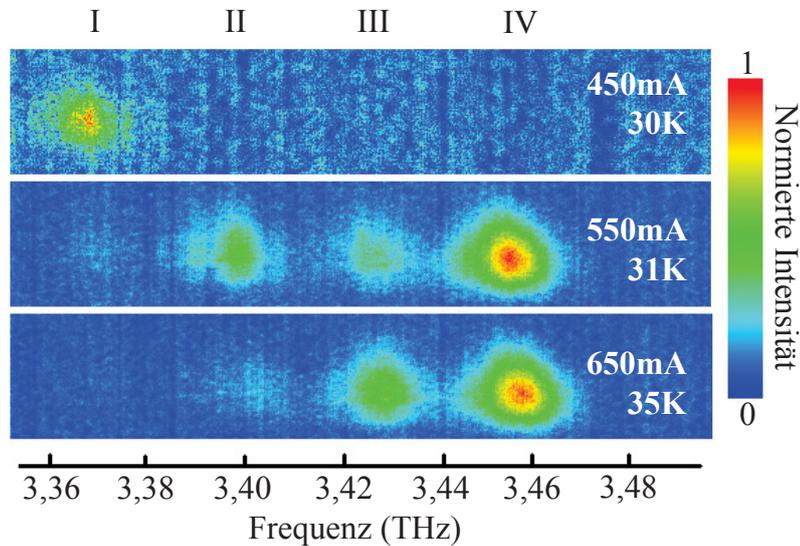


Abbildung 4.17: Emissionsmoden des Multi-Moden-QCL aufgenommen mit einer Mikrobolometerkamera wie in Abbildung 4.14 a) dargestellt. Die Betriebsseigenschaften des QCL sind auf der rechten Seite angegeben.

Lasermoden auf der Mikrobolometerkamera unterschieden werden können, betrug etwa 15 GHz bei einem Frequenzabstand der vier longitudinalen Moden von etwa 31 GHz.

Um die spektroskopischen Möglichkeiten dieses Aufbaus zu beurteilen, wurden Spektren von  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit einem Druck von etwa 1 hPa in der Gaszelle aufgenommen. Bei diesem Druck ist die Halbwertsbreite (FWHM) der Absorptionslinien bei 3 THz in etwa 25 MHz.

Der Betriebsstrom wurde in Schritten von 0,65 mA durchgestimmt. Die Integrationszeit des Software-Lock-in wurde auf 500 ms und einen Roll-off-Filter von 40 dB/oct eingestellt. Der AC-Strom hatte eine Modulationsfrequenz von 5 Hz (zehn mal geringer als die Bildrate der Kamera) und eine Amplitude von 1,7 mA. Abbildung 4.18 zeigt die 1f-Methanolspektren für die einzelnen Lasermoden. In dem aufgenommenen spektralen Bereich befinden sich mindestens 2 Laserlinien, welche zur Frequenzkalibrierung genutzt werden konnten. Zudem sind die ermittelten SNR-Werte der einzelnen Absorptionslinien angegeben. Die Standardabweichung des Rauschen ist für alle Spektren identisch was darauf schließen lässt, dass dieses durch die Mikrobolometerkamera begrenzt ist.

Um den Einfluss der Laserleistung auf die Gesamtleistung der Systems zu bewerten, wurde das SNR der stärksten Absorptionslinien für jede Mode betrachtet. Diese Linien haben in etwa die gleiche Absorptionsintensität (innerhalb eines Faktor 1,5 [70]). Das SNR skaliert mit der Leistung der Moden

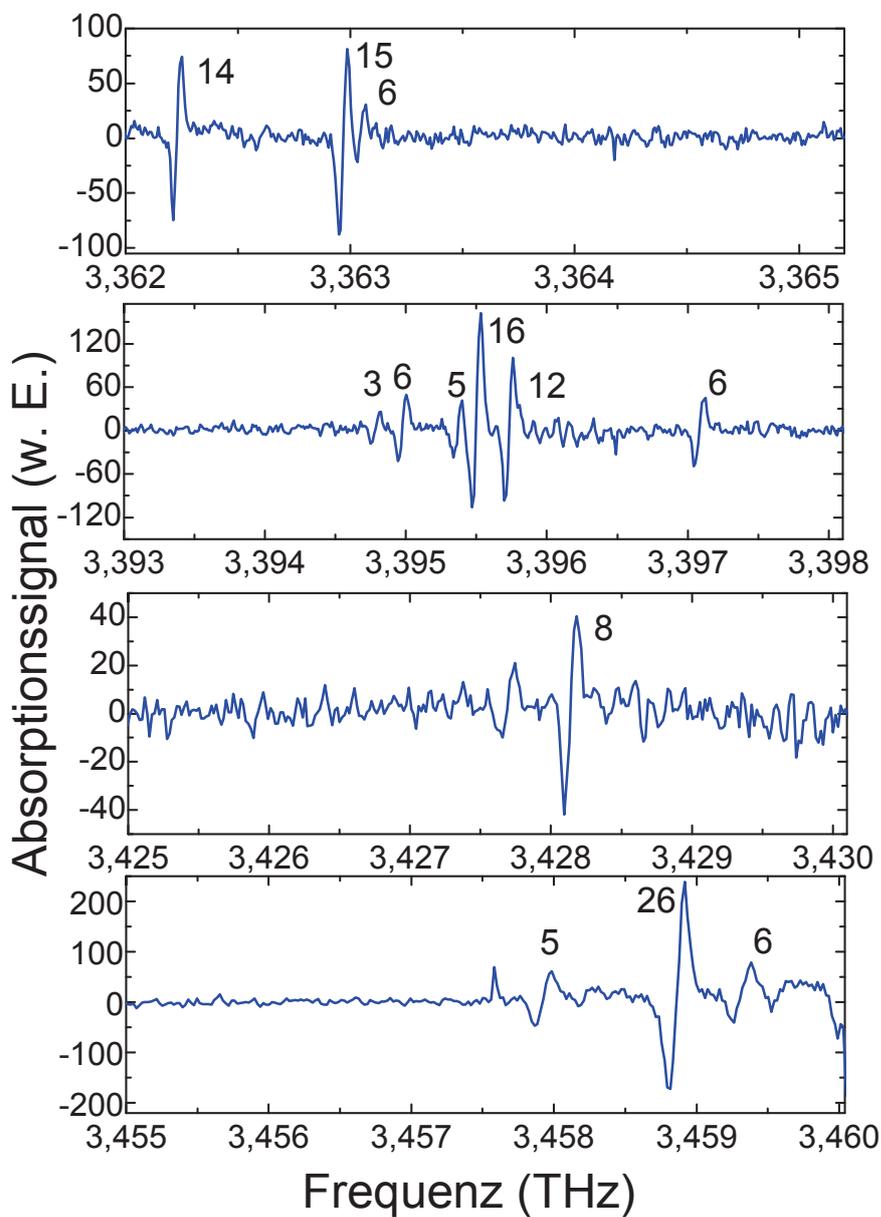


Abbildung 4.18: 1f-Methanolspektren bei einem Druck von 1 hPa für die Moden I, II, III und IV (von oben nach unten). Alle Spektren für die vier Moden wurden simultan gemessen. Die angegebenen Nummern geben die Werte für das SNR wieder.

Mode	Frequenz (THz)	max. Leistung (mW)
1	3,363	0,1
2	3,395	0,3
3	3,428	< 0,1
4	3,459	0,3

Tabelle 4.3: Maximale Leistung der Lasermoden.

(siehe Tabelle 4.3). Hierbei ist zu sehen, dass insbesondere für Mode 3 die geringe verfügbare Laserleistung zu dem niedrigen SNR führt.

Mit den ermittelten Daten ist es möglich die Frequenzdurchstimmbarkeit für die einzelnen Lasermoden zu ermitteln, jedoch ist diese identisch mit der im vorher beschriebenen Abschnitt und durch die zusätzliche Temperaturabhängigkeit bedeutend umfangreicher. Die Durchstimmbarkeit für die verschiedenen Lasermoden liegt im Bereich von 12 MHz/mA und 31 MHz/mA. Die gemessene Halbwertsbreite der Absorptionslinie variiert zwischen 30 MHz für geringe Frequenzen um 3,363 THz und ungefähr 100 MHz für Linien bei hohen Frequenzen um 3,459 THz. Bei 1 hPa wird die Linienbreite für Rotationsübergänge von CH<sub>3</sub>OH hauptsächlich durch Druckverbreiterung verursacht und beträgt in etwa 25 MHz [28, 71]. Die Dopplerverbreiterung von CH<sub>3</sub>OH bei 300 K beträgt 5,5 MHz. Zusätzliche Verbreiterungseffekte durch den Aufbau können durch die Frequenzmodulation erzeugt werden. Diese beträgt 20 MHz bei 3,363 THz und die endliche Schrittweite der Frequenzdurchstimmung trägt etwa 8 MHz Ungenauigkeit bei. Bei 3,459 THz betragen diese Werte 53 MHz durch die Frequenzmodulation, bzw. 20 MHz durch die Schrittweite beim Durchstimmen. Diese zusätzlichen Beiträge führen zur beobachteten Linienbreite.

## 4.6 Verbesserung der Messempfindlichkeit

Um die Sensivität des Spektrometers weiter zu verbessern, wurde der Monochromator durch ein optisches Gitter ersetzt. Dadurch konnte der Aufbau noch kompakter gestaltet werden.

Der Aufbau dieses Spektrometers ist in Abbildung 4.14 b) dargestellt. Das verwendete Gitter besitzt 9,8 Linien/mm und hat einen Blazewinkel von 20°. Die spektrale Auflösung mit dem Gitter auf der Mikrobolometerkamera beträgt etwa 10 GHz. Die weiteren Komponenten sind bis auf den Gittermonochromator identisch geblieben.

Abbildung 4.19 zeigt das Emissionsspektrum in etwa 10 cm Entfernung zum Gitter. Zu erkennen sind bis zu 6 Moden, wobei die Moden I bis IV die gleichen Moden sind wie im Abschnitt zuvor. Die zusätzlichen zwei Moden treten nur bei sehr hohen QCL-Strömen auf und sind nur für einen

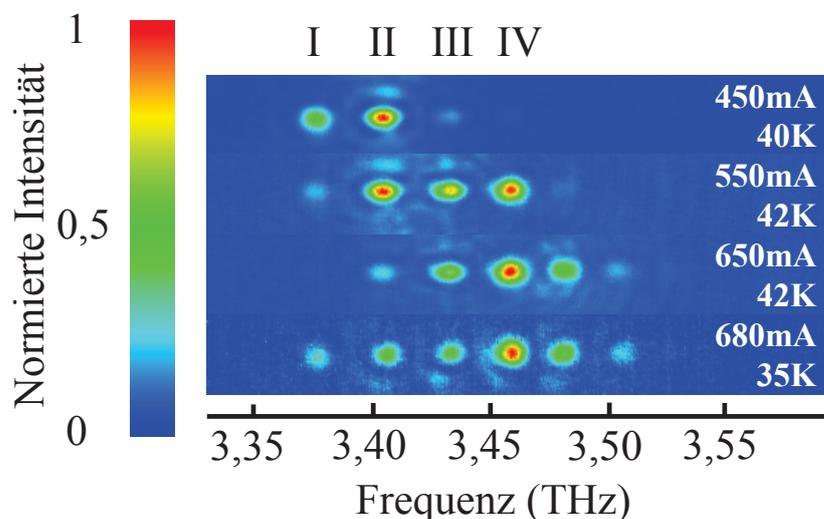


Abbildung 4.19: Emissionsmoden des Multi-Moden-QCL aufgenommen mit einer Mikrobolometerkamera wie in Abbildung 4.9b) dargestellt. Der Arbeitspunkt (Strom und Temperatur) des QCL ist auf der rechten Seite angegeben.

Strombereich von einigen wenigen mA aktiv und daher nicht zu spektroskopischen Zwecken nutzbar.

Zudem ist ein deutlich höherer Kontrast der Moden zum Hintergrund zu erkennen. Dies liegt daran, dass die Moden durch die Nutzung eines handlichen Gitters bedeutend besser auf das Mikrobolometerarray fokussiert werden konnten.

Die Leistung der stärksten Mode bei dem jeweiligen Stromwert beträgt 0,4 mW bei 450 mA, 0,6 mW bei 550 mA, 0,7 mW bei 650 mA und 0,8 mW bei 680 mA. Zur Evaluierung der spektroskopischen Fähigkeiten des Aufbaues wurden 1f-Spektren von  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit einem Druck von etwa 1 hPa aufgenommen, welches einer Linienbreite von etwa 25 bis 30 MHz bei 3,4 THz entspricht. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Die durch die Gaszelle transmittierte Leistung wurde wieder als Funktion des Betriebsstromes des QCL gemessen, welcher in Schritten von 0,65 mA mit einer Integrationszeit von 500 ms durchgestimmt wurde. Dies entspricht in etwa Frequenzschritten von 10 MHz, wobei eine Modulation von 1,7 mA (entspricht etwa 20 MHz für Mode I und 35 MHz für Mode IV) hinzugefügt wurde. Durch die erhöhte Leistungsdichte auf der Mikrobolometerkamera konnte eine höhere Modulationsfrequenz von 10 Hz gewählt werden. Dies entspricht einem fünftel der Bildrate der Mikrobolometerkamera. Die stärkere Fokussierung auf der Kamera hat es möglich gemacht, dass ein kleinerer Bereich auf der Kamera zur Integration der Lasermoden gewählt

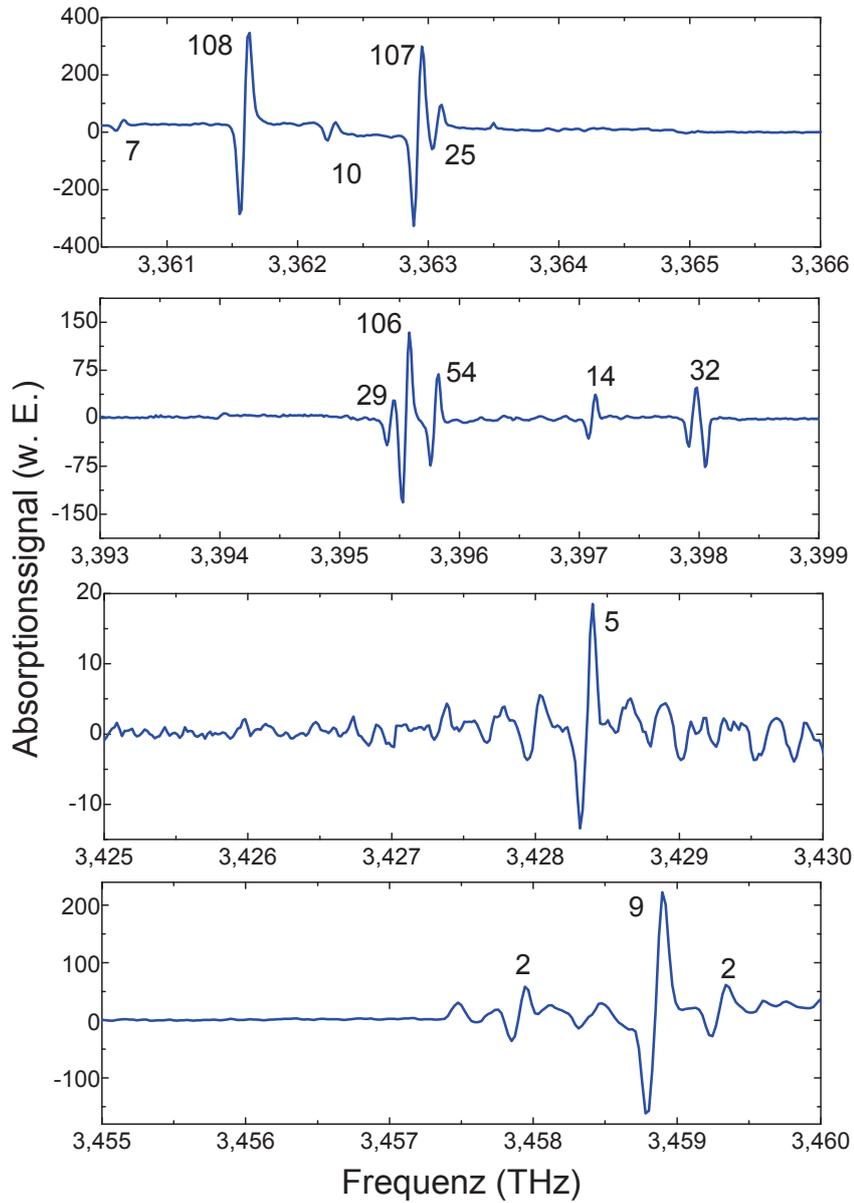


Abbildung 4.20: Spektren von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei 1 hPa für 4 Moden wie in Abbildung 4.19. Alle Spektren wurden gleichzeitig aufgenommen. Die Werte neben den Absorptionslinien stellen die ermittelten SNR-Werte dar.

werden konnte, und so das durch die Kamera hervorgerufenen Rauschen deutlich verringert werden konnte.

Die selektierte Fläche des Kameraarrays beträgt für jede Mode etwa  $15 \times 15$  Pixel ( $\sim 225$  Pixel), wohingegen die ausgewählte Fläche mit dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Aufbau etwa  $40 \times 40$  Pixel ( $\sim 1600$  Pixel) entspricht. Dies ist etwa  $1/7$  der ursprünglichen Fläche.

Das SNR aller beobachteten Lasermoden ist mit optischem Gitter anstatt des Gittermonochromators um etwa einen Faktor 6-7 größer. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit der verringerten Intergrationsfläche. Die Absorption der stärksten Absorptionslinie mit einem SNR von etwa 100 in Mode 2 entspricht einer minimal detektierbaren Absorption von  $7 \times 10^{-3}$ . Dies ist etwa zwei Größenordnungen geringer als mit einem Ge:Ga-Detektor und wird hauptsächlich durch das ungekühlte Mikrobolometerarray und die geringere Modulationsfrequenz limitiert.

## 4.7 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel konnte erfolgreich ein breitbandiges THz-Spektrometer ohne bewegliche Teile auf Basis eines Multi-Moden-QCL demonstriert werden. Zur räumlichen Trennung der Lasermoden wurde ein optisches Gitter bzw. ein Gittermonochromator genutzt. Die QCL-Strahlung wurde schließlich auf das Detektorarray einer Mikrobolometerkamera fokussiert. Eine Absorptionszelle, welche zwischen QCL und dem optischen Gitter bzw. Monochromator platziert wurde, konnte mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  befüllt werden. Mit diesem Aufbau ist es möglich, alle Fabry-Pérot-Moden simultan zu messen und die entsprechenden Absorptionsspektren von  $\text{CH}_3\text{OH}$  um  $3,4$  THz als Funktion des Betriebsstromes aufzunehmen. Die Frequenzabdeckung des Spektrometers entspricht bei vier Lasermoden mit jeweils etwa  $5$  GHz, insgesamt  $20$  GHz.

Die maximale Empfindlichkeit dieses Spektrometers wurde mit der Mikrobolometerkamera sowie einem mit flüssigem Helium gekühlten Ge:Ga-Detektor bestimmt.

Einige Verbesserungen können in Betracht gezogen werden um die Empfindlichkeit des Spektrometers um einige Größenordnungen zu verbessern. Zum einen sollte ein Detektorarray verwendet werden, welches für den THz-Bereich optimiert ist. Das schließt einerseits optimierte Geometrie der Pixel, sowie des ganzen Detektorarrays ein, welches für den THz-Bereich in etwa einer Pixelgröße von  $100 \mu\text{m}$  entspricht und damit zudem die Ausleselektronik erheblich entlasten kann. Eine notwendige Optimierung betrifft jedoch nicht nur diese Detektorarrays sondern alle THz-Detektoren. Diese weisen in der Regel ein befriedigendes Verhältnis zwischen Empfindlichkeit und Geschwindigkeit auf oder benötigen eine Kühlung auf kryoge-

ne Temperaturen (Ge:Ga-Detektor und Hot-Electron-Bolometer), was diese Detektoren für Forschungszwecke interessant macht. Jedoch sind auf Graphen und Nanowire-Feld-Effekt-Transistoren basierende Raumtemperatur-THz-Detektoren sehr vielversprechend um einen neuen Zweig von THz-Detektoren zu erschließen [72, 73]. Zudem sollte durch optimierte Optiken eine bessere Fokussierung der Lasermoden möglich sein und das SNR dadurch deutlich verbessert werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung ist die Erweiterung der Frequenzdurchstimmbarkeit des QCL. Das genutzte Mikrobolometerarray bietet eine Detektorfläche von  $16 \times 12 \text{ mm}^2$  zur Abbildung der Lasermoden. Jedoch wird nur ein geringer Teil dessen genutzt. Die Lasermoden konnten bis zu einem Durchmesser von etwa  $600 \text{ }\mu\text{m}$  auf das Array fokussiert werden. Um Überlappungen der Lasermoden zu umgehen wurden diese in einem Abstand von etwa  $0,9 \text{ mm}$  zueinander abgebildet. Somit können maximal 10 Lasermoden in einer Reihe abgebildet werden. Detektorarrays sind ausgezeichnet geeignet für die Verwendung eines Echellegitters. Mit diesem Spektrometer könnten bis zu acht Reihen auf das Mikrobolometer abgebildet werden, wodurch insgesamt bis zu 80 Lasermoden Platz finden können. Unter der Annahme einer maximalen Durchstimmbarkeit jeder Lasermode von ungefähr  $10 \text{ GHz}$  wird mit solch ein Spektrometer eine Bandbreite von bis zu  $800 \text{ GHz}$  erreicht werden. Dies erfordert jedoch einen optimierten QCL mit einem angemessenen Modenabstand und einer passenden Frequenzdurchstimmbarkeit sowie einem breiten Verstärkungsmedium.



---

# Heterodyne Detektion mit zwei QCL

In diesem Kapitel wird eine Spektrometerrückbau untersucht, welcher es erlaubt mit einem einzelnen Detektor mehrere Lasermoden simultan zu messen, wodurch es ermöglicht werden kann mehrere Spektren gleichzeitig aufzunehmen. Dazu wird die Strahlung von zwei QCL auf einen Mischer fokussiert, welcher ein Mischsignal erzeugt. Wenn beide QCL im selben Frequenzbereich emittieren und eine geringfügig unterschiedliche Ausgangsfrequenz besitzen, kann ein Frequenzkamm erzeugt werden. Dieser kann genutzt werden, um die Intensität der einzelnen Moden gleichzeitig zu messen und ein Absorptionsspektrometer zu realisieren.

## 5.1 Theoretischer Hintergrund

Die Funktionsweise dieses Spektrometertyps ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt. Die beiden QCL emittieren mehrere Lasermoden mit Ausgangsfrequenzen im THz-Bereich, welche sich durch die Geometrie des Resonators nur um einige 10 MHz voneinander unterscheiden. Da die Ausgangsfrequenz der QCL zu hoch ist, um diese mit einem Spektrumanalysator zu messen, wird die Strahlung beider Laser miteinander gemischt. Dazu wird die Strahlung beider Laser miteinander auf einen Mischer fokussiert, und das Mischsignal kann als elektrisches Signal im MHz-Bereich mit einem Spektrumanalysator gemessen werden.

Die Laserleistung eines QCL (im Folgenden als LO-QCL bezeichnet) wird mit einer Genauigkeit von 5 mK durch die Temperaturstabilisierung konstant gehalten. Beim Durchstimmen der Frequenz des zweiten QCL, dessen Strahlung die Absorptionzelle durchquert, ändert sich das Ausgangssignal der Schottky-Diode entsprechend der eintreffenden Laserintensität, welche durch einer Absorptionslinie gemindert wurde (siehe Abb. 5.2).

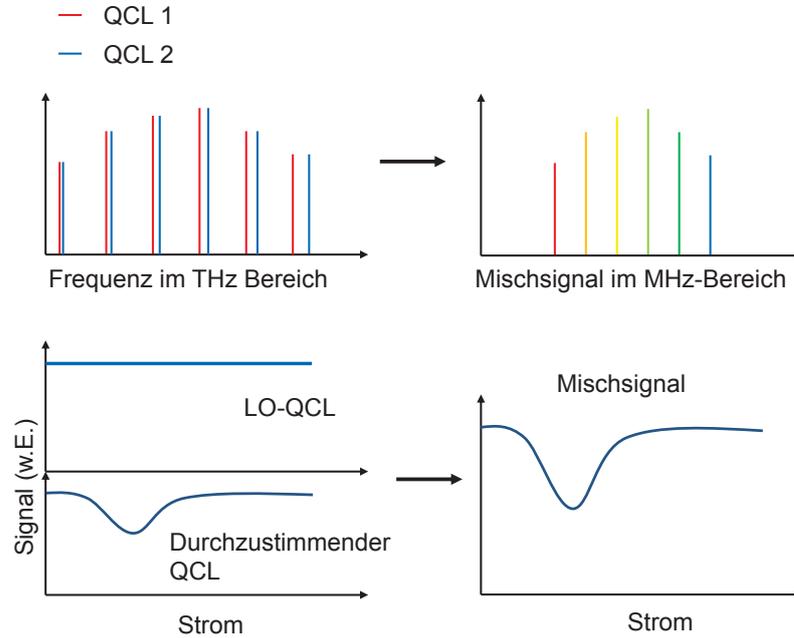


Abbildung 5.1: Schematische Funktionsweise eines Heterodyn-QCL-Spektrometers. Oben: Zwei THz-QCL mit geringfügig zueinander verschobener Frequenz werden gemischt. Das resultierende Mischsignal liegt im MHz-Bereich. Unten: Beim LO-QCL wird der Strom, die Frequenz und idealerweise die Ausgangsleistung konstant gehalten. Der Strom des zweiten QCL wird durchgestimmt und erfährt eine teilweise Abschwächung durch eine Absorptionslinie. Das resultierende Mischsignal ist das Produkt beider einzelner Signale.

Die eintreffende Laserleistung des durchzustimmenden QCL ändert sich mit dem Betriebsstrom, sowie für den Fall dass die Laserfrequenz einer Lasermode des durchzustimmenden QCL identisch mit der Frequenz einer Absorptionslinie des zu untersuchenden Gases ist.

Die Intensität  $I$  des Mischsignales ist für zwei Eingangssignale  $E_{LO} = \cos(\omega_{LO}t)$  und  $E_{sig} = \cos(\omega_{sig}t + \phi)$  [74]:

$$\begin{aligned}
 I &\propto (E_{sig}\cos(\omega_{sig}t + \phi) + E_{LO}\cos(\omega_{LO}t))^2 \\
 &\propto E_{sig}^2(1 + \cos(2\omega_{sig}t + 2\phi)) + E_{LO}^2(1 + \cos(2\omega_{LO}t)) \quad (5.1) \\
 &+ E_{sig}E_{LO}[\cos((\omega_{sig} + \omega_{LO})t + \phi) + \cos((\omega_{sig} - \omega_{LO}t + \phi)].
 \end{aligned}$$

Das Ausgangssignal hat hochfrequente Anteile ( $2\omega_{sig}$  und  $2\omega_{LO}$ ) und zwei Mischprodukte mit der Summenfrequenz ( $\omega_{sig} + \omega_{LO}$ ) beziehungsweise einen Anteil mit der Differenzfrequenz ( $\omega_{sig} - \omega_{LO}$ ). Die Intensität des Differenzfrequenzterm ist von Interesse und ist proportional zum Produkt der

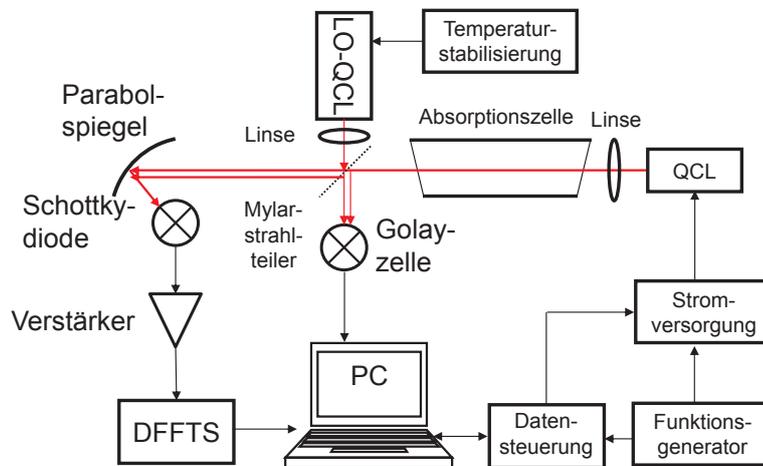


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau eines Heterodynspektrometers auf Basis von zwei QCL.

Amplituden der Eingangssignale.

Wenn die Intensität jeder Lasermode des durchzustimmenden QCL über den kompletten Durchstimmbereich konstant ist, kann angenommen werden, dass auch die Intensität des Mischsignals für jede einzelnen Lasermode konstant ist (siehe Abbildung 5.1). Wenn jedoch eine Lasermode des durchzustimmenden QCL durch eine Medium absorbiert wird, verringert sich die Intensität des Mischsignals wie in Gleichung 5.1 angegeben. Im Fall eines zu untersuchenden Gases wie zum Beispiel Methanol ist es daher möglich, eine Abschwächung des Intensitätssignales zu beobachten. Diese Abschwächung ist als Funktion des Betriebsstromes des QCL die Form einer Absorptionslinie zu messen.

## 5.2 Experimenteller Aufbau

In Abbildung 5.2 ist der schematische Aufbau dieses Spektrometertyp dargestellt. Die Hauptkomponenten sind zwei QCL, welche sich in jeweils einem mechanischen Stirlingkühler befinden und bei einer Frequenz von etwa 3,3 THz emittieren. Der QCL dessen Frequenz durchgestimmt wird befindet sich dabei in einem Kryokühler Cryotel GT von Sunpower, während sich der LO-QCL in einem Kühler von K535 von Ricor befindet. Dabei fungiert ein QCL als Lokaloszillator, dessen Frequenzen der Lasermoden nicht durchgestimmt werden und somit während der Messung des Mischsignals durch die Verwendung einer Temperaturstabilisierung (Cryocon Modell 24C) über konstant bleibt. Die Stabilisierung erfolgt mit einem Heizelement, welches mit einem PID-Regler angesteuert wird. Der Strom des zweiten QCL

wird hingegen durchgestimmt um eine Frequenzdurchstimmung zu erreichen. Die Temperatur dieses QCL wird nicht mit einer Temperaturstabilisierung konstant gehalten, da beim schnellen Durchstimmen des QCL der Wärmeeintrag bei hohen Betriebsströmen einige Watt beträgt und das entsprechende thermodynamische Gleichgewicht im Bereich um 60 K liegt und die Ausgangsleistung bedeutend geringer ist als im Bereich um 40 K.

Die Strahlung beider QCL wird mit je einer Linse mit einer Brennweite von etwa 5 cm kollimiert und mit einem Parabolspiegel mit einer Brennweite von 7 cm auf eine Schottky-Diode fokussiert. Die Länge zwischen Facette des QCL und der Schottky-Diode beträgt 81 cm. Diese Schottky-Diode besitzt einen Retroreflektor, ist Whisker kontaktiert und für eine Wellenlänge von  $370 \mu\text{m}$  optimiert. Beide QCL emittieren vertikal polarisierte Strahlung. Die Strahlung des LO-QCL wird mit einem Strahlteiler aus einer  $75 \mu\text{m}$  dicken Mylarfolie auf den Strahlengang des zweiten QCL gekoppelt. Der Strahlteiler transmittiert etwa 60% der Strahlung des durchzustimmenden QCL und reflektiert etwa 40% der Strahlung des LO-QCL. Zwischen Gitter und durchzustimmenden QCL befindet sich eine 20 cm lange Gaszelle, welche mit einem zu untersuchenden Gas befüllt werden kann. Soweit nicht anders angegeben ist dies in der Regel Methanol. In diesem Aufbau sind die beiden QCL im ersten und zweiten Zweig, während sich im dritten Zweig die Schottky-Diode befindet. Im vierten Zweig des Aufbaues befindet sich hinter dem Strahlteiler zusätzlich eine Golayzelle mit der ein Absorptionsspektrum zur Identifikation der Position von Absorptionslinien aufgenommen werden kann.

Die Schottky-Diode ist mit einer ESD-Schutzfolie umhüllt wodurch der Anteil der von der Schottky-Diode empfangenden elektromagnetischen Störungen im Bereich bis 1,5 GHz größtenteils abgeschirmt wird. Durch eine kleine Öffnung in der ESD-Folie kann die THz-Strahlung auf die Schottky-Diode treffen. Das Ausgangssignal der Schottky-Diode wird mit einer Bias-Tee (Pasternack Modell PE1606) von Bias-Strom der Schottky-Diode getrennt und mit zwei Low-Noise-Verstärker (Miteq Modell AFS4-00100600-13-10P-4 und JS2-00100200-08-10P) verstärkt und in ein digitales Fourierspektrometer (Radiometer Physics Modell RPG-FFTS) eingespeist. Die Verstärker werden mit einem DC-Stromversorgungsgerät (Modell PSM 2/2A) betrieben und besitzen eine Verstärkung von 36 dB (AFS4-00100600-13-10P-4) bzw. 33 dB. Das digitale Fourierspektrometer (dFFTS) besitzt 8192 Kanäle, welche einen Frequenzbereich von 0 bis 1500 MHz abdecken.

### 5.2.1 QCL-Charakterisierung M4.2650 A + B

Bei den zwei verwendeten QCL ist es wichtig, dass die Ausgangsfrequenz aller Moden annähernd identisch ist, da diese miteinander gemischt werden. Dazu wurde bei der Prozessierung die Resonatorlänge so gewählt, dass diese sich für beide QCL nur um einige  $\mu\text{m}$  unterscheidet. Dadurch war es möglich

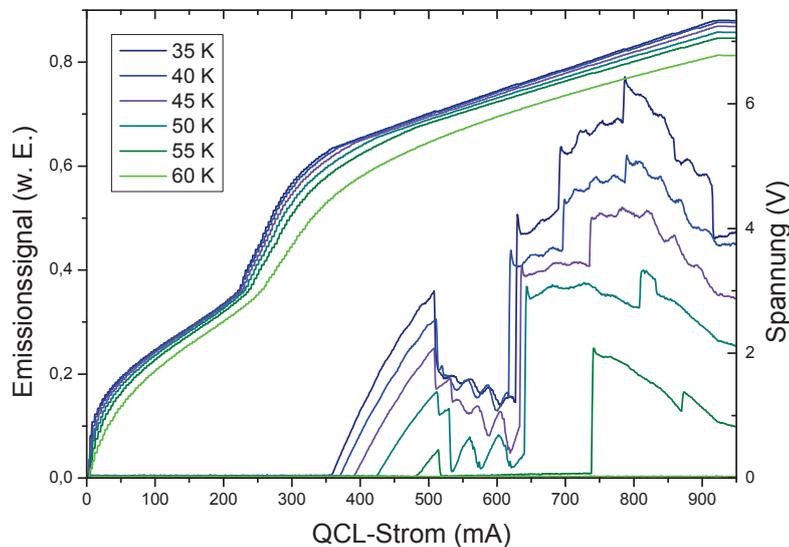


Abbildung 5.3: Strom-Spannungs- und Strom-Licht-Kennlinie für den QCL M4.2650 A.

eine soweit identische Ausgangsfrequenz zu erlangen, um diese miteinander zu mischen und Heterodynspektroskopie durchzuführen. Die Abmessungen des QCL-Resonators betragen  $120 \times 1378 \mu\text{m}^2$  für beide QCL.

### Strom-Spannungs-Kennlinien

In Abbildung 5.3 ist die Strom-Spannungs-Kennlinie des LO-QCL M4.2650 A zu sehen. Der QCL emittiert über einen großen Strombereich von etwa 350 mA bei 35 K bis zu über 950 mA.

In der Kennlinie sind einige große Sprünge der Ausgangsleistung zu erkennen, was auf Modensprünge hindeutet. Dies wird auch durch einen Vergleich mit dem Spektrum des Lasers in Abbildung 5.5 ersichtlich. Im Bereich um 450 mA emittierte der Laser deutlich mehr Strahlung als im Bereich um 550 mA. Dies ist auch in den Spektren zu erkennen. Bei 550 mA hat sich die Frequenz des Lasers geändert und eine andere Lasermode wird bevorzugt emittiert. Zudem ist das Signal des Spektrum deutlich geringer als bei 450 mA. Für höhere Betriebsströme als 620 mA steigt die Ausgangsleistung in der Strom-Licht-Kennlinie stark an und auch hier ist im Spektrum wieder. Für Temperaturen oberhalb von 55 K ist nur noch über einen begrenzten Strombereich ein Ausgangssignal zu messen. Bei einer Temperatur von 60 K ist kein optisches Signal mehr messbar.

In Abbildung 5.4 ist die Strom-Spannungs-Kennlinie des QCL M4.2650 B zu sehen. Dieser QCL emittiert in etwa dem gleichen Strombereich wie der LO-

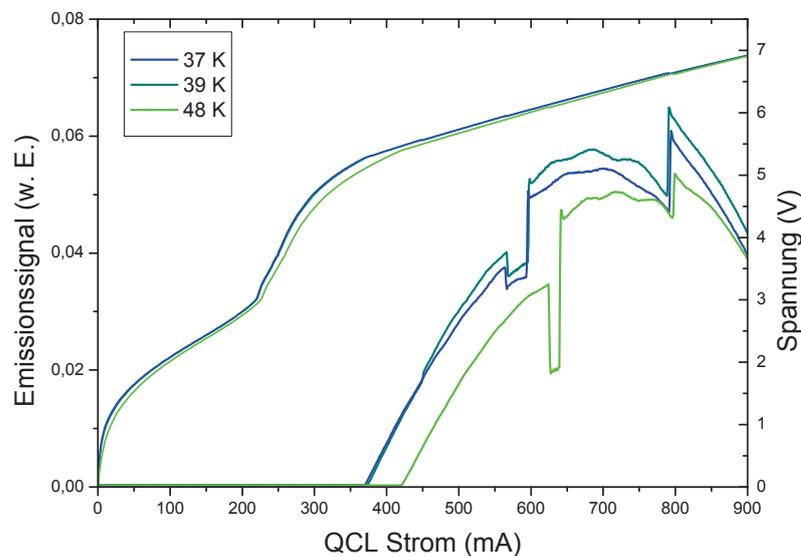


Abbildung 5.4: Strom-Spannungs- und Strom-Licht-Kennlinie für den QCL M4.2650 B.

QCL. In der Strom-Licht-Kennlinie sind wieder Sprünge in der Ausgangsleistung zu beobachten. Ein Vergleich mit dem Spektrum dieses Laser in Abbildung 5.6 lässt wieder erkennen, dass es sich bei den Sprüngen um eine Änderung der Ausgangsfrequenz zu einer anderen Lasermode handelt. So treten die Sprünge auf wenn sich die Laserfrequenz ändert und eine andere Lasermode bevorzugt emittiert wird. Zudem

### Spektren

Abbildung 5.5 und 5.6 zeigen die Spektren der QCL welche für das Mischexperiment verwendet wurden. Die Differenzfrequenz der Maxima der einzelnen Lasermode von beiden Lasern beträgt in etwa 500 MHz. Diese Differenz ist für die Experimente ausreichend, da die verwendeten QCL in der Regel eine Durchstimmbarkeit von einigen GHz besitzen und somit sichergestellt werden kann, dass die Zwischenfrequenz sich innerhalb der benötigten 1,5 GHz befindet.

Abbildung 5.7 zeigt die Überlagerung der Spektren beider QCL bei identischen Betriebsstrom. Es ist zu erkennen, dass die Lasermode beider Laser bei gleichen Betriebsstrom eine fast identische Ausgangsfrequenz besitzen. Das Emissionsprofil beider QCL weist je nach QCL-Strom eine Mischung aus Einzelmodenbetrieb (500 mA, 550 mA) und Multimodenbetrieb (600, 750, 800 mA) auf. Jedoch ist für manche Betriebsströme im Multimodenbetrieb eine einzelne Lasermode stark bevorzugt während die restlichen Lasermode

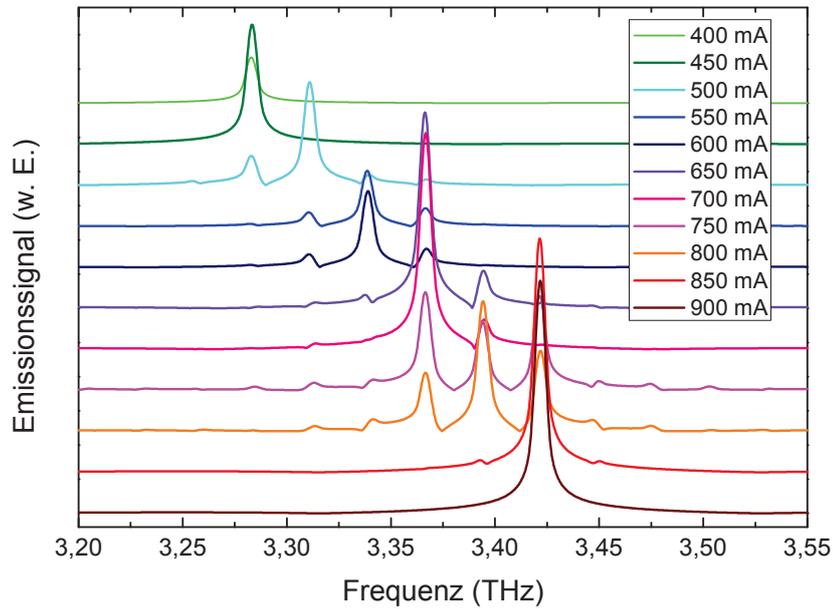


Abbildung 5.5: Spektrum des LO-QCL M4.2650 A für verschiedene Betriebsströme.

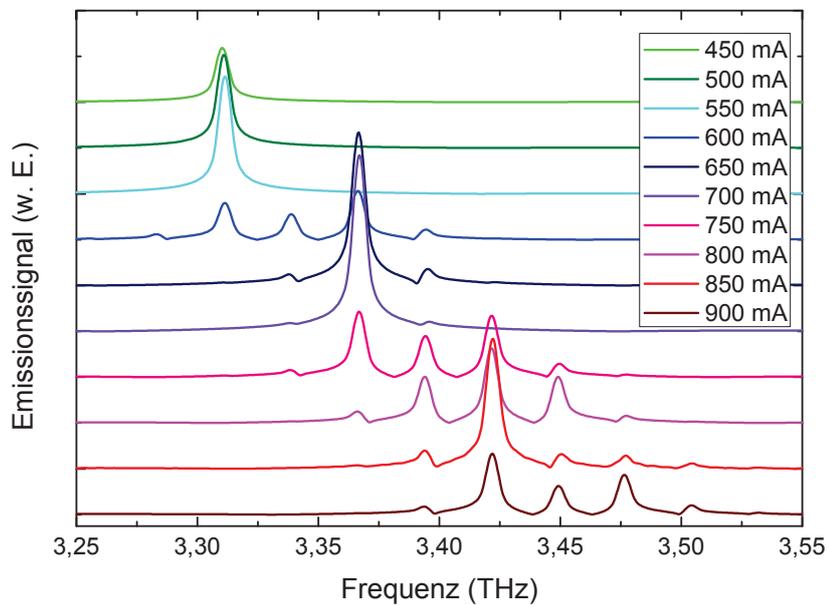


Abbildung 5.6: Spektrum des durchzustimmenden QCL M4.2650 B für verschiedene Betriebsströme.

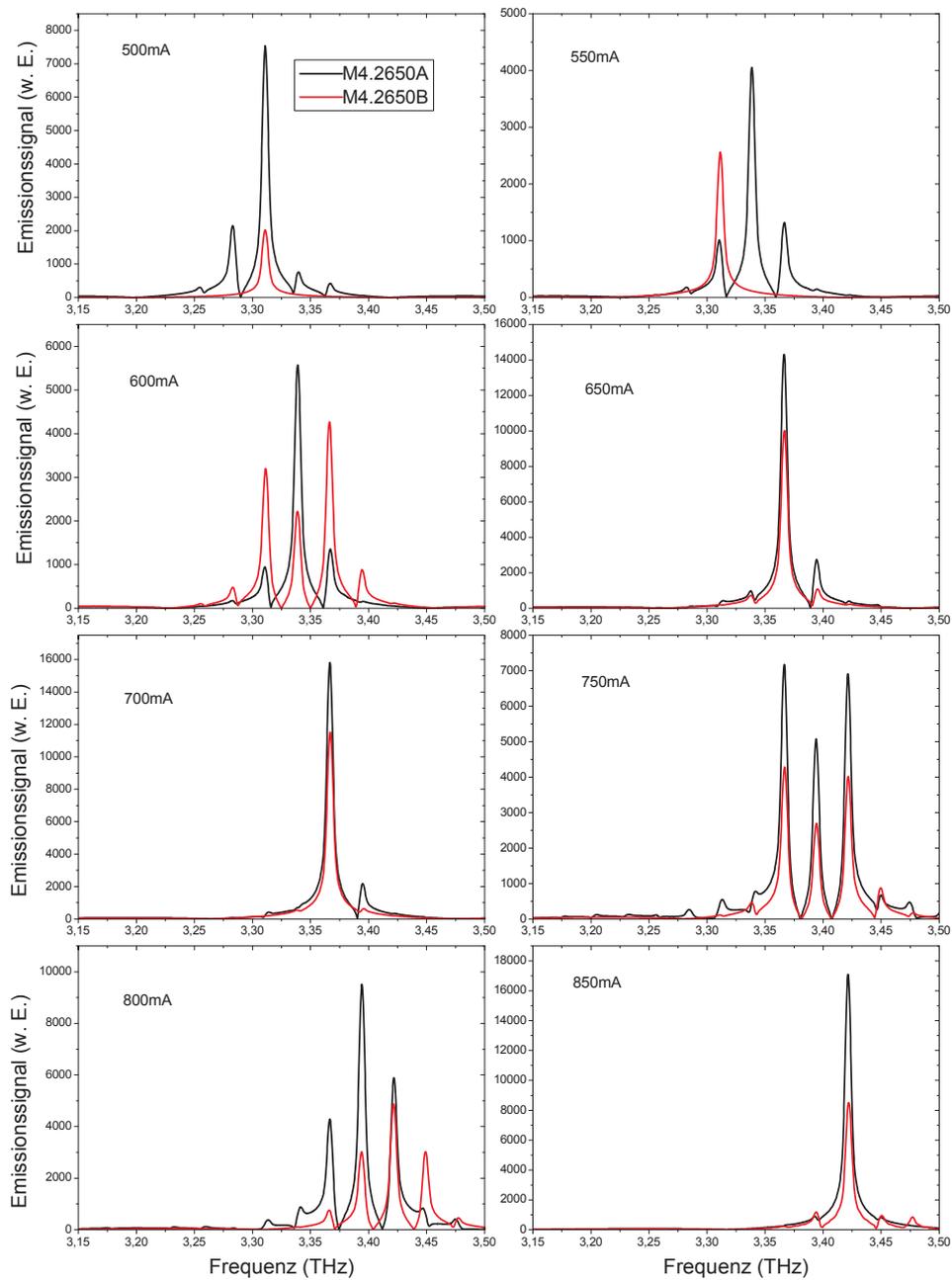


Abbildung 5.7: Vergleich der Spektren der QCL M4.2650 A und B bei identischen Betriebsströmen zwischen 500 und 850 mA.

eine sehr geringe Emission aufweisen (700, 850 mA).

Hieraus kann grob abgeschätzt werden bei welchem Strom welche Lasermoden mit annähernd identischer Ausgangsfrequenz emittieren. In diesem Fall kann ein Mischsignal erwartet werden, dass eine Zwischenfrequenz innerhalb der 1,5 GHz besitzt. In einem Strombereich von 500 bis 700 mA ist mit Ausnahme um 600 mA nur ein intensives Mischsignal zu erwarten. Im Bereich um 750 und 800 mA sind dann die Mischsignale von mehreren Lasermoden zu erwarten.

### Leistungsmessung

Die optische Ausgangsleistung wurde für beide QCL bestimmt. Für den im Sunpower-Kühler (M4.2650 B) befindlichen QCL beträgt die maximale optische Ausgangsleistung bei 550 mA 1,4 mW, bei 650 mA 3,3 mW und 4 mW bei 750 mA bei jeweils einer Temperatur von 38 K. Für den LO-QCL im Ricor-Kühler (M4.2650 A) beträgt die maximale optische Ausgangsleistung 1,7 mW bei 550 mA, 3,1 mW bei 650 mA und 3,8 mW bei 750 mA und einer Temperatur von jeweils 38 K.

## 5.3 Benötigte Leistung

Das Signal des Mischproduktes am Ausgang der Schottky-Diode ist sehr klein und wird aus diesem Grund mit zwei rauscharmen Verstärkern verstärkt. Die Elektronik des digitalen FFTS ist sehr empfindlich gegenüber zu hohen Eingangsleistungen und kann zur Zerstörung des dFFTS führen. Daher ist die Ausgangsleistung mit einem Powermeter (Anritsu Modell ML2437A) bestimmt worden.

Die Grenze für das maximale Eingangssignal des FFTS liegt bei 0 dBm. Das Signal der Schottky-Diode ohne eintreffende QCL-Strahlung beträgt mit angeschlossenen Verstärkern -1,5 dBm und mit angeschaltetem QCL  $-0,82 \pm 0,2$  dBm. Sicherheitshalber wird das Signal hinter den Verstärkern durch einen am Eingang des dFFTS befindlichen Abschwächer auf -12,28 dBm bei einem Betriebsstrom beider QCL von 650 mA verringert.

## 5.4 Heterodynmessungen

Abbildung 5.8 zeigt zwei Spektren des dFFTS. Die Spektren wurde bei einem LO-QCL-Strom von 700 mA und bei einem Strom von 761 mA (a) bzw. 787 mA (b) des QCL welcher durchgestimmt wird aufgenommen. Im oberen Teil sind die Spektren zu sehen wie sie mit dem dFFTS aufgenommen wurden. Es ist zu erkennen dass die Spektren keine konstante Basislinie aufweisen. Trotz dessen können in den zwei Spektren eindeutig mehrere Signal erkannt werden, die dem Mischsignal der Moden zugeordnet werden kann. In Ab-

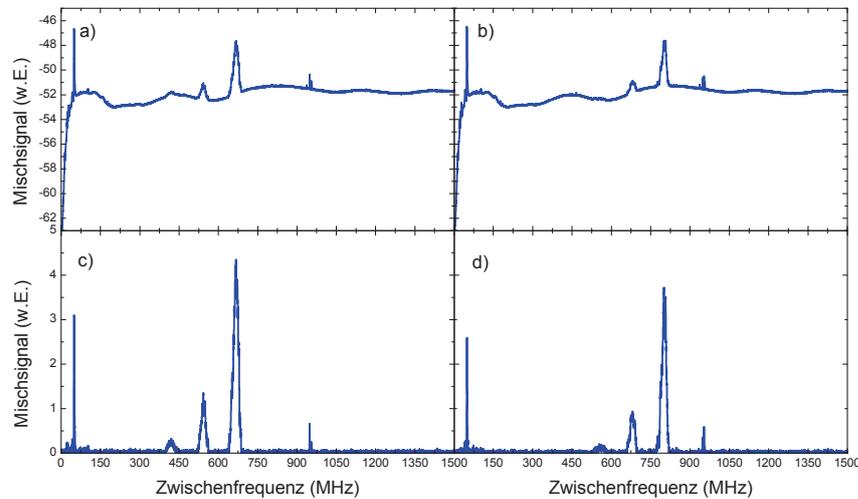


Abbildung 5.8: Oben: Zwei Spektren des DFFTS mit Mischsignalen beider QCL bei einem Betriebsstrom von 761 mA (a) und 787 mA (b). Der LO-QCL-Strom beträgt für beide Spektren 700 mA. Unten: Die Spektren wurden um ihre Basislinie korrigiert (761 mA (c) und 787 mA (d)).

Abbildung 5.8a) sind zwei Merkmale bei 550 MHz und 650 MHz sichtbar. In Abbildung 5.8b) sind auch zwei Merkmale bei etwa 650 und 800 MHz zu erkennen. Im unteren Teil der Abbildung c) und d) sind die gleichen Spektren zu sehen, jedoch wurden diese um die Basislinie korrigiert. Dadurch ist es möglich jeweils ein weiteres Mischsignal bei etwa 400 MHz (c) bzw. 500 MHz (d) zu erkennen. Die Signale bei 50 und 950 MHz sind Störungen die nicht zu eliminieren waren. In Deutschland sind die Frequenzbänder eindeutig festgelegt und somit ist es möglich die Signale dem entsprechenden Anwendungsbereich zuzuordnen. Das Signal bei 50 MHz gehört zu dem Amateurfunk, welcher im Bereich von 50 - 52 MHz liegt. Das Signal bei 950 MHz kann dem GSM-Standard für Mobilfunknetze zugeordnet werden.

In den Abbildungen 5.9 und 5.10 sind die gemessenen Heterodynsignale in Abhängigkeit des QCL Betriebsstrom und der mit dem dFFTS gemessenen Zwischenfrequenz für verschiedene Ströme des LO-QCL aufgetragen. Die dargestellten Daten bestehen aus vielen einzelnen Spektren. Die Integrationszeit für ein einzelnes Spektrum beträgt 233 ms und die Stromschrittweite des durchzustimmenden QCL wurde zu 1 mA gewählt. Ein Strombereich von 500 mA wird somit in etwa 117 s durchgestimmt währenddessen 501 Spektren mit jeweils 8192 spektralen Elementen aufgezeichnet werden. Gelb-rot dargestellt ist zu erkennen wie sich beim Durchstimmen des QCL das Signal der Zwischenfrequenz ändert. Dies ist für alle Betriebsströme des

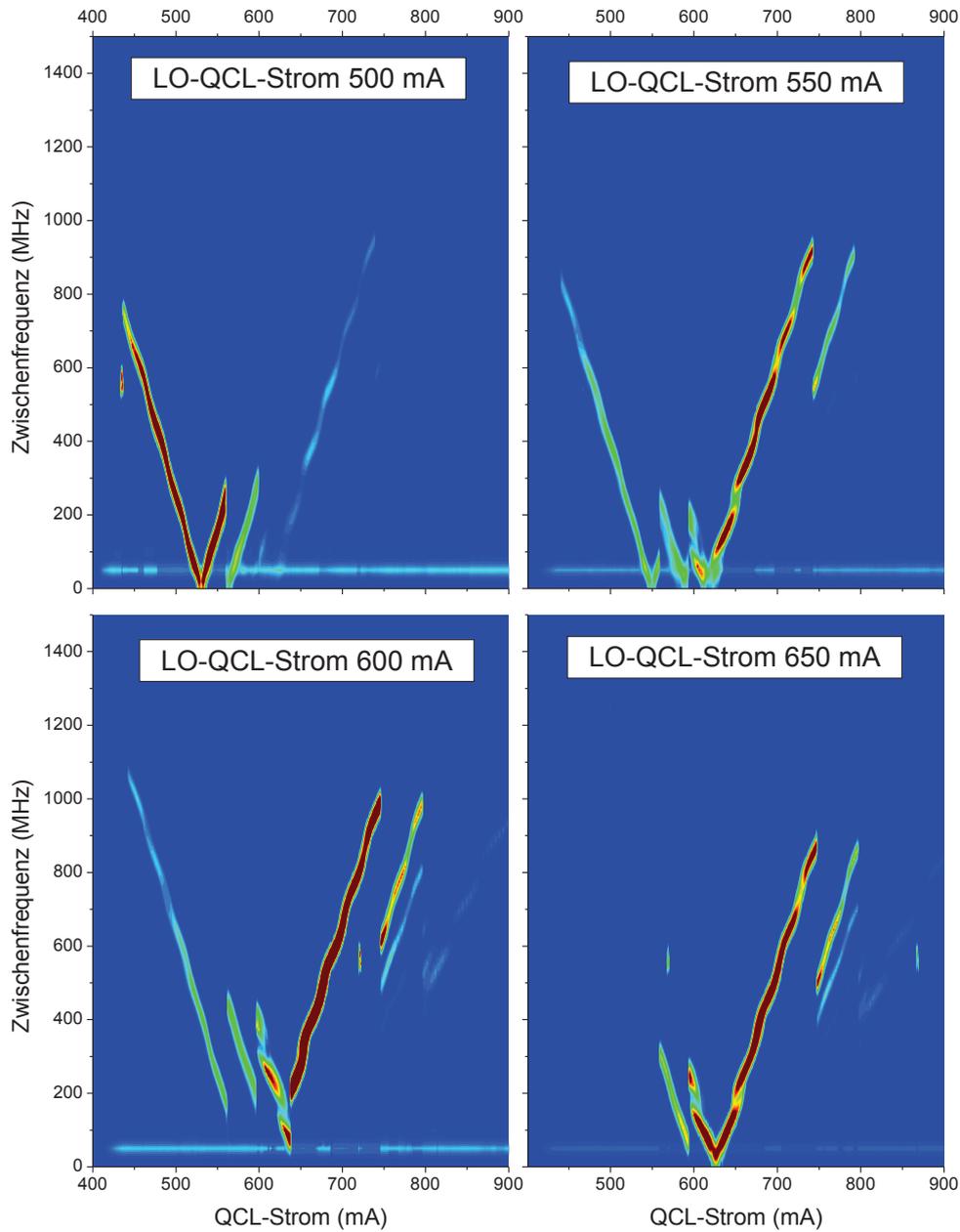


Abbildung 5.9: Mischsignal für verschiedene LO-QCL-Betriebsströme im Bereich von 500 bis 650 mA in Abhängigkeit des Betriebsstromes des durchzustimmenden QCL und der Zwischenfrequenz. Die Farbskalierung entspricht der Intensität des Mischsignales (von niedrig zu hoch: blau, grün, gelb, rot).

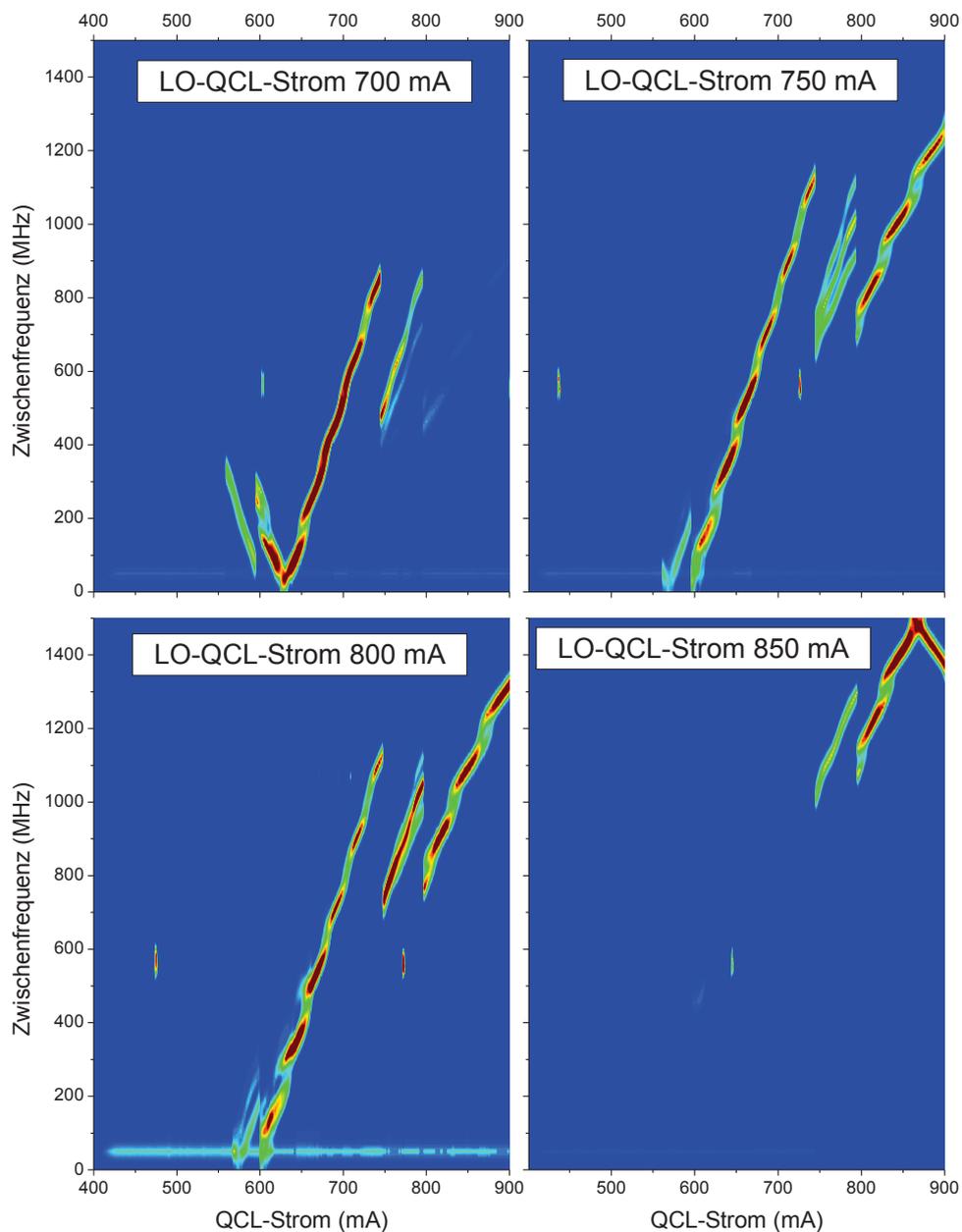


Abbildung 5.10: Mischsignal für verschiedene LO-QCL-Betriebsströme im Bereich von 700 bis 850 mA in Abhängigkeit des Betriebsstromes des durchzustimmenden QCL und der Zwischenfrequenz. Die Farbskalierung entspricht der Intensität des Mischsignals (von niedrig zu hoch: blau, grün, gelb, rot).

LO-QCL zu beobachten. Mit zunehmenden Strom des LO-QCL verschiebt sich der Bereich in dem ein Mischsignal gemessen werden kann generell zu höheren Strömen. Die Ausgangsfrequenz des durchzustimmenden QCL erhöht sich mit steigendem Betriebsstrom. Die Zwischenfrequenz nimmt für alle Messungen, mit Ausnahme von 850 mA, bei niedrigen Strömen ab, um dann bei höheren Strömen zuzunehmen. Das deutet darauf hin, dass sich im Bereich der niedrigen Ströme das untere Seitenband befindet und im Bereich der höheren Ströme mit zunehmender Zwischenfrequenz das obere Seitenband. Die gewählten Stromschritte für den LO-QCL betragen 50 mA. Für niedrige LO-QCL-Betriebsströme kann beobachtet werden wie sich der Bereich in dem das untere Seitenband zum oberen Seitenband hin wechselt um ziemlich genau diese 50 mA verschiebt. Bei höheren LO-QCL-Strömen wird dies nicht mehr beobachtet da eine zusätzliche Frequenzverschiebung durch die Temperaturänderung auf Grund einer größeren elektrischen Eingangsleistung erfolgt.

In den Grafiken sind für alle Betriebsströme Sprünge der Zwischenfrequenz zu beobachten, z.B. für den LO-Strom von 500 mA bei 560 mA oder für alle Messungen bei etwa 600 mA. Ein Vergleich mit der Strom-Licht-Kennlinie in Abb. 5.4 macht deutlich, dass die Sprünge beider Grafiken miteinander übereinstimmen. Auf diese Sprünge und die Frequenzdurchstimmbarkeit wird genauer im nächsten Abschnitt eingegangen.

Das Spektrometerdesign verfolgt der Ansatz, dass mehrere Lasermoden gleichzeitig zur Spektroskopie genutzt werden können. In Abschnitt 5.2.1 sind die verwendeten Laser umfangreich charakterisiert worden. Es konnte gezeigt werden, dass mehrere Lasermoden beider Laser gut überlappen. Bei den Messungen in Abbildung 5.9 und 5.10 kann jedoch beobachtet werden, dass für die meisten LO-QCL-Ströme nur jeweils eine Lasermode pro Laser eine Mischfrequenz in dem beobachtbaren Frequenzbereich besitzt. Für die LO-QCL-Ströme von 750 mA und 800 mA sind im Bereich um 750 mA mehrere Mischprodukte verschiedener Lasermoden zu beobachten. Eine genaue Begutachtung der aufgenommenen Spektren offenbart, dass das Gain-Profil bei dem Laser M4.2650B bei identischem Betriebsstrom gegenüber dem anderen QCL zu höheren Frequenzen verschoben ist. Zudem emittieren beide Laser für viele Betriebsströme eine sehr intensive Lasermode auf einer Frequenz, während andere Lasermoden ein vielfaches schwächer emittieren. Dies erklärt wieso teilweise nur ein Mischprodukt für bestimmte LO-QCL-Ströme beobachtet werden kann.

Da die Frequenz des LO-QCL weitgehend konstant gehalten wird, kommt die Frequenzverschiebung der Zwischenfrequenz ausschließlich durch den durchzustimmenden QCL zustande. Daher kann dieser Aufbau auch zur Charakterisierung der Durchstimmbarkeit der verwendeten QCL genutzt werden.

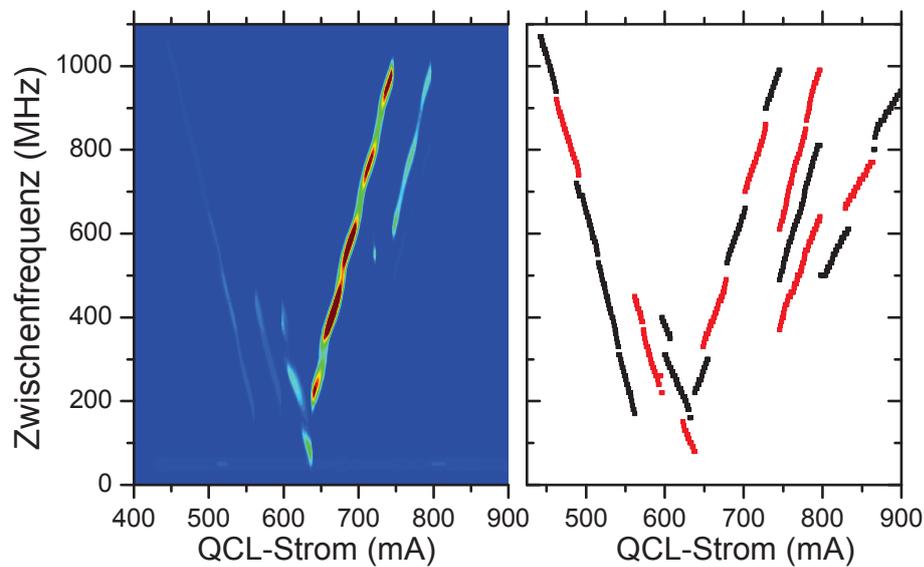


Abbildung 5.11: Links: Zwischenfrequenzsignal in Funktion des Stromes. Die Farbskalierung entspricht der Intensität des Mischsignales (von niedrig zu hoch: blau, grün, gelb, rot). Rechts: Maximum des Mischsignales als Funktion des Stromes. Die roten und schwarzen Kurven weisen auf unterschiedliche Moden des externen Resonators hin.

## 5.5 Frequenzabstimmbarkeit und Frequenzsprünge

Im linken Teil von Abbildung 5.11 ist das vom 3,4 THz QCL erzeugte Signal als Funktion des Betriebsstromes dargestellt bei einem LO-QCL-Strom von 600 mA dargestellt. Die Integrationszeit für ein einzelnes Spektrum beträgt 233 ms und die Schrittweite der Betriebsstromes des durchzustimmenden QCL beträgt 1 mA. Auf der rechten Seite ist die extrahierte Position der intensivsten Mischsignale dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Zwischenfrequenz nicht kontinuierlich durchgestimmt wird, sondern an mehreren Stellen um einige 10 MHz von einander getrennt sind und die Form einer Stufe besitzt. Dies tritt unter anderem im Strombereich von 650 mA bis 750 mA auf. Zusätzlich sind Verschiebungen der Frequenz um einige 10 MHz bis einige 100 MHz zu erkennen, z.B. bei 560 mA, 600 mA und 746 mA. Eine Übersicht über die Frequenzverschiebungen ist in Tabelle 5.1 zu sehen.

Die Frequenzverschiebungen im Bereich von 650 mA bis 750 mA treten periodisch alle 25 mA auf. Die entspricht einer Änderung der Zwischenfrequenz um 186 MHz. Die Länge zwischen Facette des QCL und der Schottky-Diode beträgt 81 cm, welche einen externen Resonator bilden. Daher ist es anzunehmen, dass die optische Rückkopplung in den QCL diese Frequenzverschiebung bewirkt.

Die Frequenzverschiebung liegt bei niedrigen Strömen zwischen 460 und 600

Strom (mA)	Frequenzsprung (MHz)	Strombereich (mA)	Durchstimmbarkeit (MHz/mA)
462	30	442-462	6,4±0,1
490	19	463-491	5,9±0,1
562	270	488-562	7,7±0,1
597	181	562-597	6,6±0,1
600	100	597-607	4,6±0,1
630	83	600-633	4,3±0,1
638	143	623-638	4,4±0,1
652	68	638-655	4,8±0,1
678	45	649-677	5,0±0,1
702	47	679-702	5,2±0,1
728	49	702-728	5,6±0,1
746	390,508,626	728-746	5,2±0,1
798	144,310,493	746-797	5,1±0,1
831	64	746-797	6,4±0,1
865	62	746-797	7,6±0,1
		798-833	3,6±0,2
		829-864	3,2±0,1
		865-900	3,1±0,3

Tabelle 5.1: Links: Übersicht über alle "Sprünge" und "Stufen" der Zwischenfrequenz mit entsprechender Stromposition. Rechts: Frequenzdurchstimmung

mA im Bereich von 19 bis 30 MHz, und nimmt mit höheren Strömen auf 70 MHz bei 650 mA zu. Bei höheren Strömen nimmt die Verschiebung auf unter 50 MHz bei 730 mA ab. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei niedrigen Strömen durch die geringe Ausgangsleistung des QCL die Rückkopplung relativ gering ist. Im Bereich um 650 mA ist die Leistung des QCL am größten und somit auch die Rückkopplung. Mit weiter zunehmenden Strom steigt die Temperatur des QCL, wodurch die effektive Frequenzdurchstimmbarkeit abnimmt.

Der zweite Effekt der Frequenzverschiebung über bis zu einigen 100 MHz kommt durch Modensprünge zustande. Dieser Effekt tritt auf, wenn sich das Verstärkungsprofil des QCL durch die Änderung der angelegten Spannung ändert und die bevorzugt emittierenden Lasermoden wechseln.

Die Frequenzdurchstimmbarkeit liegt bei niedrigen Strömen um 450 mA bei 6,4 MHz/mA variiert bis 600 mA um etwa  $\pm 1$  MHz/mA. Nach einem Modensprung bei 600 mA liegt die Frequenzdurchstimmbarkeit bei etwa 4,5 MHz/mA und nimmt bis 728 mA auf bis zu 5,6 MHz/mA zu. Ab diesem Stromwert können 3 intensive Mischsignale gemessen werden, welche unterschiedliche Durchstimmraten von 5,1, 6,4 und 7,6 MHz/mA besitzen. Für

Ströme oberhalb 800 mA liegt die effektive Frequenzdurchstimmrate bei etwas mehr als 3 MHz/mA. Dies entspricht von allen charakterisierten QCL der niedrigste Wert. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass diese Änderung durch die Temperatur wie auch durch den Strom bedingt wird.

## 5.6 Absorptionsmessungen

Zur Nutzung dieser Spektroskopiemethode sind die Intensitäten der Mischsignale für verschiedene LO-QCL-Ströme in Abhängigkeit des Betriebsstromes bestimmt worden. In Abbildung 5.12 ist das Signal des Mischproduktes, sowie das entsprechende 1f-Absorptionssignal und das mit einer Golayzelle aufgenommene Absorptionssignal aufgetragen. Das 1f-Spektrum wurde unabhängig mit einer Modulationsfrequenz von 10 kHz, einer Integrationszeit von 150 ms und einer Stromschrittweite von 1 mA bei einem Gasdruck von 180 Pa  $\text{CH}_3\text{OH}$  aufgenommen. Eine Messung des Mischsignals beider QCL wurde mit einer mit 500 Pa  $\text{CH}_3\text{OH}$  befüllten Absorptionzelle durchgeführt, sowie eine weitere Messung im entleerten Zustand der Absorptionzelle mit 26 Pa Restgas. Das Absorptionssignal wird zeitgleich zur Identifikation der Position potenzieller Absorptionslinien mit einer Golayzelle im vierten Zweig des Aufbaues aufgezeichnet.

In dem 1f-Spektrum in Abbildung 5.12a) und dem mit der Golayzelle aufgenommenen Spektrum sind mehrere Absorptionslinien bei 540 mA, 700 mA, 730 mA und 775 mA gemessen worden. Im Bereich 540 mA kann die Absorptionslinie nicht im Mischsignal der Schottky-Diode gemessen werden. Dies liegt an dem fehlenden Mischsignal, wie in Abbildung 5.9 sichtbar ist. Im Bereich 700 mA bis 775 mA auftretende Absorptionslinien sind in dem Intensitätssignal des Mischproduktes direkt erkennbar. Im Vergleich mit der Referenzmessung mit entleerter Gaszelle kann nur die mittlere Absorptionslinie bei 730 mA direkt erkannt werden, da diese ein starkes Absorptionssignal aufweist. Die zwei Linien bei 700 mA und 775 mA können nicht direkt erkannt werden, da die Intensität der Referenzmessung zur Messung mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  verschoben ist.

In Abbildung 5.12b) ist das Mischsignal und das mit Golayzelle gemessene Spektrum bei einem LO-QCL-Strom von 800 mA dargestellt. Wieder sind mehrere Absorptionslinien erkennbar, diesmal sowohl in dem Signal der Golayzelle und dem Mischsignal des dFFTS. Die Leermessung und die Messung mit gefüllter Absorptionzelle weisen eine deutlich geringere Verschiebung der Intensität auf. Es ist möglich mehrere Absorptionslinien im Mischsignal bei 700 mA, 730 mA und 775 mA zu erkennen.

Für weitere Messungen mit unterschiedlichen LO-QCL-Strömen konnten ebenfalls Absorptionslinien beobachtet werden. Jedoch ist es nicht möglich diese Absorptionslinien einer exakten Frequenz zuzuordnen. Dazu ist es nötig die Mischsignale einer Lasermode zuzuordnen um eine Frequenzzuord-

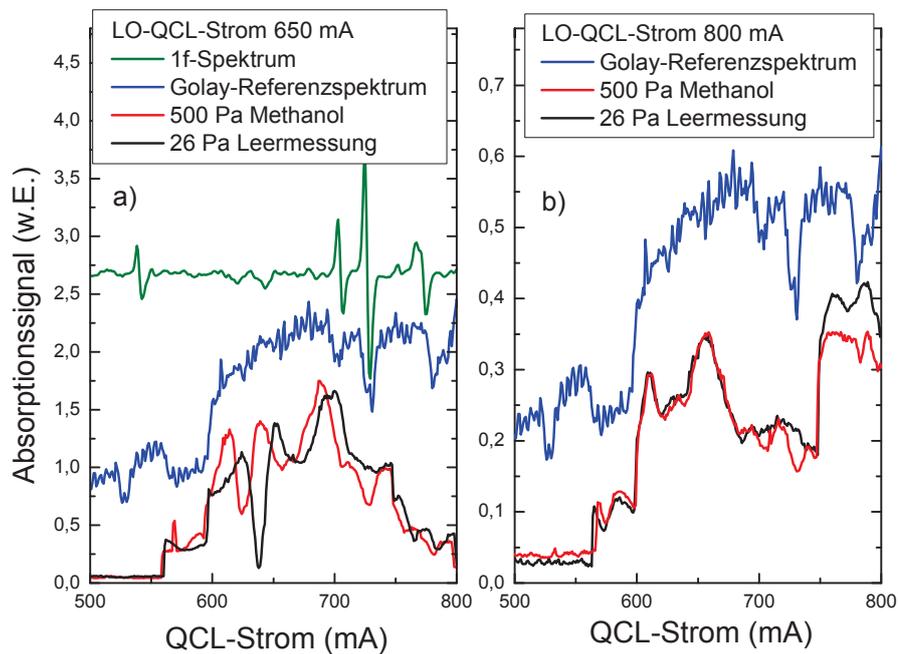


Abbildung 5.12: a): Intensität des Mischsignals als Funktion des QCL-Stromes für eine Messung mit 500 Pa Methanol gefüllter Absorptionzelle (rot) und geleerter Gaszelle mit 26 Pa (schwarz) bei einem LO-QCL-Strom von 650 mA. In grün dargestellt das 1f-Spektrum sowie blau das Absorptionssignal zur Identifikation der Position der Absorptionslinien. b): Intensität des Mischsignals als Funktion des QCL-Stromes für eine Messung mit 500 Pa Methanol gefüllter Absorptionzelle und geleerter Gaszelle bei einem LO-QCL-Strom von 800 mA.

nung von einigen GHz zu erreichen, sowie durch Vergleich mit einem Referenzspektrum die genauen Frequenzen der beobachteten Absorptionslinien zu bestimmen. Dies ist nicht möglich, da die wenigen beobachteten Absorptionslinien für diesen Zweck nicht ausreichen.

## 5.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde qualitativ ein Spektrometertyp untersucht, welches das Mischsignal von zwei auf eine Schottky-Diode fokussierte THz-QCL generiert und einen Frequenzkamm erzeugt. Die Frequenz dieses Signales liegt im MHz-Bereich und konnte mit einem schnellen digitalen Fourier-spektrometer gemessen werden. Dieses ist nötig um die verschiedenen Lasermoden des Frequenzkamm messen zu können. Es konnte gezeigt werden wie sich die Zwischenfrequenz des Mischsignals bei Durchstimmen eines QCL an-

dert, während der Betriebsstrom, beziehungsweise die Frequenz des anderen QCL mittels einer Temperaturstabilisierung konstant gehalten wird. Dieser QCL wird als Lokaloszillator (LO) verwendet. Durch extrapolieren der Signalintensität des Mischsignales als Funktion des Betriebsstromes des durchzustimmenden QCL konnte ein Absorptionsspektrum von Methanol aufgenommen werden. Durch Vergleich mit einer Referenzmessung ohne Absorption durch Methanol konnten mehrere Abschwächungen des Mischsignales beobachtet werden, welche als Absorptionslinien identifiziert wurden.

Für einige Betriebsströme des LO-QCL konnten zudem mehrere Mischsignale bei gleichem Strom gemessen werden. Diese entstehen durch die gleichzeitige Überlagerung mehrerer verschiedener Lasermoden. Beim Auftreten mehrerer gleichzeitiger Mischsignale ist eines der Signale deutlich intensiver als die weiteren, was die Erkennung eines Absorptionssignales zudem deutlich erschwert.

Obwohl die zwei QCL ausschließlich für das durchgeführte Experiment hergestellt wurden und auf eine identische Frequenz beider QCL in der Produktion Wert gelegt wurde, gibt es durch unvermeidliche Herstellungsabweichungen eine Frequenzabweichung des Gainprofils von einigen GHz wodurch unterschiedliche Lasermoden bei identischem Betriebsstrom bevorzugt werden. Zwei QCL mit identischem Gainprofil und dadurch resultierenden Frequenzverhalten wären für diesen Spektrometertyp besser geeignet. Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung dieses Spektrometers ist die Verwendung einer längeren Absorptionszelle und die resultierende stärkere Absorption von Absorptionslinien würde die Identifikation dieser deutlich vereinfachen. Dies war aufgrund des kompakten Aufbau im Zuge dieser Arbeit nicht möglich.

Insgesamt kann dieser Spektrometertyp als sehr innovativ angesehen werden, da mit einem einzelnen Detektor viele Lasermoden gleichzeitig spektroskopiert werden können und keine Überlappung dieser stattfindet. Jedoch gibt es noch einige Aspekte die verbessert werden müssen um diesen Spektrometertyp in vollem Umfang der Möglichkeiten nutzen zu können.

---

# Frequenzmodulationsspektroskopie mit QCL

## 6.1 Einleitung

Dieses Kapitel legt seinen Fokus auf der Frequenzmodulationsspektroskopie (FMS) mit QCL, insbesondere der qualitativen Analyse von Daten, welche mit dieser Methode gemessen wurden. FMS ist eine vielversprechende Alternative zur klassischen Absorptions- und Wellenlängenmodulationsspektroskopie (WMS). Diese Techniken sind relativ einfach zu handhaben, und erlauben Absorptionsmessungen mit einem hohen dynamischen Bereich ( $10^{-6}$  bis  $10^{-10}$ ). Die hohe Modulationsfrequenz dieser Technik ermöglicht es, einen großen Teil des Rauschens zu unterdrücken, da für die meisten Rauschtypen eine geringe Leistungsdichte für hohe Frequenzen angenommen werden kann. FMS ist eine Methode, welche ein Spezialfall der WMS ist. Bei dieser wird eine durchstimmbare Strahlungsquelle verwendet, welche durch einen Modulator ihre Trägerfrequenz ändert. Dies kann z.B. durch einen externen opto-akustischen Modulator oder durch Modulation des Betriebsstromes des Lasers geschehen. Bei der WMS wird in der Regel eine zur Linienbreite der zu untersuchenden spektralen Absorptionslinie geringe Modulationsfrequenz verwendet, wohin gegen bei der FMS die Modulationsfrequenz größer als die Linienbreite ist.

## 6.2 Theoretischer Hintergrund - FMS

Ein einfacher Aufbau für FMS beinhaltet einen durchstimmbaren Laser, eine Absorptionszelle, einen Detektor und einen phasenempfindlichen Gleichrichter (Lock-in-Verstärker-LIA) (siehe Abb. 6.1). Die Strahlung des Lasers durchquert die Absorptionszelle, welche das zu untersuchende Gas enthält und trifft dahinter auf einen schnellen Detektor. Durch Modulation der La-

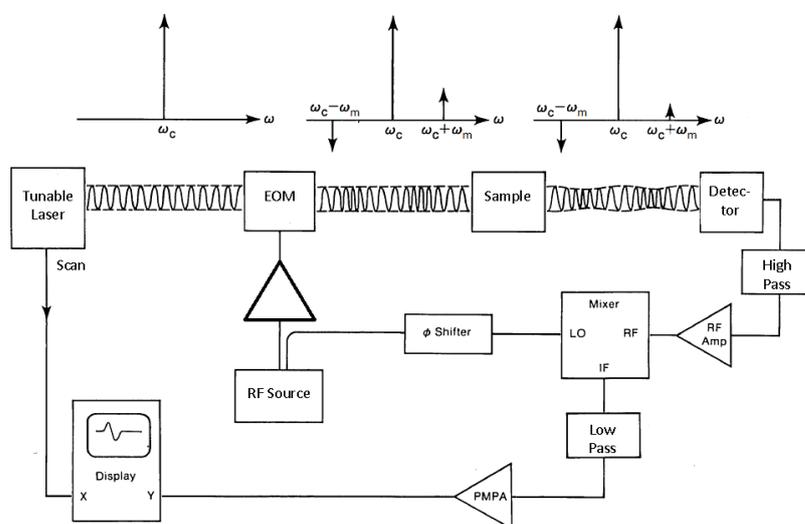


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Prinzip von FM-Spektroskopie nach [75].

serfrequenz und Verwendung eines Lock-in-Verstärkers kann das Signal bei der Modulationsfrequenz  $\omega_m$  gemessen werden. Molekulare Absorptionslinien haben im THz-Bereich typische Halbwertsbreiten (FWHM) von einigen MHz bei einem Druck von 100 Pa. Typische Druckverbreitungskoeffizienten für Methanol liegen bei 230 bis 290 kHz/Pa [28]. Die Dopplerverbreiterung entspricht bei 3 THz etwa 6 MHz für Methanol, wo hingegen die Druckverbreiterung bei einigen hPa schon mehrere 10 MHz erreichen kann. Um FMS nutzen zu können, müssen der Detektor sowie der Lock-In-Verstärker technisch im Stande sein, mit diesen hohen Frequenzen von einigen 10 MHz umgehen zu können.

FMS kann mit THz-QCL durch einfache Modulation des Betriebsstroms des Lasers erreicht werden. Wie bei den meisten Halbleiterlasern ändert sich dadurch gleichzeitig auch die Frequenz der emittierten Strahlung. Die Strommodulation bewirkt in diesem Fall jedoch nicht nur eine Frequenzmodulation (FM), sondern auch eine Amplitudenmodulation (AM) der Laseremission. Dies hängt damit zusammen, dass die Laserintensität vom Halbleiterlaser als Funktion des Betriebsstromes in der Regel nicht konstant ist, sondern geringfügig variiert. In diesem Fall kann das elektrische Feld beschrieben werden durch [76, 77];

$$E(t) = E_0[1 + M \sin(\omega_m t + \Psi) \exp(i\omega_0 t + i\beta \sin(\omega_m t))], \quad (6.1)$$

wobei  $E_0$  das elektrische Feld des Lasers ist,  $\omega_0$  die Trägerfrequenz des Lasers,  $\omega_m$  die Modulationsfrequenz,  $M$  der AM-Index,  $\beta$  der FM-Index, und  $\Psi$  der Phasenunterschied zwischen AM und FM. Solange AM und FM klein

sind, enthält das elektrische Feld des Lasers eine starke Trägerfrequenz  $\omega_0$  und zwei schwache Seitenbänder bei  $\omega_{\pm 1} = \omega_0 \pm \omega_m$  (siehe Abb. 6.1).

Angenommen die Absorptionsverluste und Phasenverschiebung, welche durch die Moleküle in der Absorptionszelle verursacht werden, sind gering, führt die Kombination für AM und FM zu folgendem Ausdruck für die Laserintensität welche auf den Detektor trifft [76, 77, 78]:

$$\begin{aligned} I(t) \sim & I_0[1 + \beta(\delta_{-1} - \delta_1) \cos(\omega_m t) \\ & + M(2 - 2\delta_0 - \delta_{-1} - \delta_1) \sin(\omega_m t + \Psi) \\ & + M(\Phi_{-1} - \Phi_1) \cos(\omega_m t + \Psi) \\ & + \beta(\Phi_{-1} + \Phi_1 + 2\Phi_0) \sin(\omega_m t)]. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Das Signal besteht aus einem In-Phase-Term ( $\sim \cos \omega_m t$ ) und einem Quadratur-Term ( $\sim \sin \omega_m t$ ), welche mit einem Lock-In-Verstärker detektiert werden können. Durch das korrekte Einstellen der Phase am Lock-In-Verstärker können ein oder mehrere der vier zeitabhängigen Terme aus Gleichung 6.2 ausgewählt werden. Zum Beispiel falls  $\Psi = 0$  oder  $\pi/2$  gewählt wird, kann ein reines Absorptions- und Phasensignal beobachtet werden, während im allgemeinen Fall  $\Psi \neq 0$  oder  $\pi/2$  das detektierte Signal Anteile vom Absorptions- und Phasenterm enthält.

Für ein besseres Verständnis der Signalbeiträge durch FM und AM ist es vorteilhaft, die puren Fälle für FM und AM zu betrachten. In dem Fall in dem ausschließlich FM herrscht ( $M=0$ ), ist der zeitabhängig Teil der Intensität auf dem Detektor:

$$I^{FM}(t) = I_0\beta[(\delta_{-1} - \delta_1) \cos \omega_m t + (\Phi_{-1} + \Phi_1 - 2\Phi) \sin \omega_m t]. \quad (6.3)$$

Für den Fall reiner AM ( $\beta = 0$ ) vereinfacht sich Gleichung 6.2 zu:

$$I^{AM}(t) = I_0M[(2 - 2\delta_0 - \delta_{-1} - \delta_1) \sin(\omega_m t + \Psi) + (\Phi_{-1} + \Phi_1) \cos(\omega_m t + \Psi)]. \quad (6.4)$$

### 6.2.1 Amplituden- und Frequenzmodulationsindex

Der Amplitudenmodulationsindex  $M$  ist verbunden mit der maximalen Intensitätsänderung relativ zur Intensität bei  $\omega_m$  [79]. Da die Intensität das Quadrat des elektrischen Feldes ist, ist die Intensität

$$I(t) = I_0[1 + 2M \sin(\omega_m t)], \quad (6.5)$$

wobei  $I_0$  die detektierte Intensität bei  $\omega_0$  ist, so dass

$$M = \frac{|I_0 - I_{max}|}{2I_0}. \quad (6.6)$$

Der Frequenzmodulationsindex ist folgendermaßen definiert:

$$\beta = \frac{\omega_m}{\tilde{\omega}}, \quad (6.7)$$

mit der Modulationstiefe  $\tilde{\omega}$ , welche einem konstanten Modulationsstrom, bzw. bei einer konstanten Modulationsspannung entspricht. Man kann hieraus erkennen, dass  $\beta = 1$  ist, wenn die Modulationsfrequenz genau der Modulationstiefe  $\tilde{\omega}$  entspricht.

### 6.2.2 Absorptions- und Dispersionsprofile

In vielen Fällen haben die spektralen Absorptionslinien ein Lorentz-Profil oder können damit hinreichend gut genähert werden. Die Linienformen der entsprechenden FM-Spektroskopiesignale hängen entscheidend von dem Verhältnis der Seitenbandabstände zur Lorentz-Linienbreite ab. Daher ist es vorteilhaft eine geeignete spektrale Abhängigkeit der dimensionslosen Abschwächung  $\delta$  und der Phasenverschiebung  $\Phi$  zu definieren [78]:

$$\delta(\omega) = \delta_{peak} \left( \frac{1}{R^2(\omega) + 1} \right), \quad (6.8)$$

$$\Phi(\omega) = \delta_{peak} \left( \frac{R(\omega)}{R^2(\omega) + 1} \right). \quad (6.9)$$

Hierbei ist  $\delta_{peak}$  die Maximalabsorption in der Linienmitte und  $R(\omega)$  eine normalisierte Frequenzskala welche definiert wird durch:

$$R(\omega) = \frac{\omega - \Omega}{\Delta\Omega/2}. \quad (6.10)$$

$\Omega$  ist die Frequenz der Mitte der Absorptionslinie und  $\Delta\Omega$  ist die Halbwertsbreite (FWHM) der Absorptionslinie. Daraus ergibt sich  $\delta(\Omega) = \delta_{peak}$  und  $\Phi(\Omega) = 0$ . Die Gleichungen 6.8 - 6.10 definieren somit  $\delta_j = \delta(\omega_j)$  und  $\Phi_j = \Phi(\omega_j)$  für jede spektrale Komponente des optischen FM-Spektrums. Die Indizes  $j = 0, \pm 1$  bezeichnen die Werte bei den Frequenzen  $\omega_0$  und  $\omega_0 \pm \omega_m$ . Das Einsetzen dieser Werte in Gleichung 6.2 ergibt eine vollständige Definition der FM-Linienform wenn  $\omega_0$  oder  $\omega_m$  durchgestimmt wird. Für Absorptionslinien mit Gauß-Profil oder Voigt-Profil müssen die Gleichungen 6.8 und 6.9 dementsprechend angepasst bzw. ersetzt werden.

Alle weitere Betrachtungen werden jedoch unter der Annahme eines Lorentz-Profiles durchgeführt.

In der Regel ist es angebracht die Seitenbänder durch Durchstimmen der Trägerfrequenz  $\omega_0$  über die Absorptionslinie zu scannen, und gleichzeitig die Modulationsfrequenz  $\omega_m$  konstant zu halten.

Typische Linienformen für FM-Spektroskopie welche für Lorentz-ähnliche

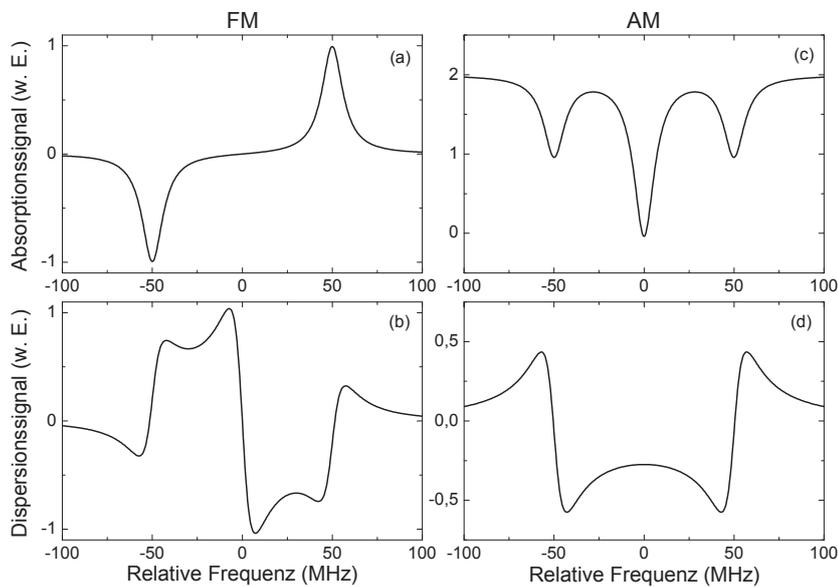


Abbildung 6.2: Berechnete Linienformen einer molekularen Absorptionslinie mit einem Lorentz-Profil mit der Halbwertsbreite von 14 MHz bei einer Modulationsfrequenz von 50 MHz. (a) In-Phase und (b) Quadratur-Signal für eine FM. (c) In-Phase und (d) Quadratur-Signal für reine AM.

Absorptionslinie erwartet werden sind in Abbildung 6.2(a) (In-Phase-Term) und 6.2(b) (Quadratur-Term) zusehen. Diese wurde mit einer Modulationsfrequenz von 50 MHz nach Gleichung 6.3 für (A), bzw. 6.4 für (b) berechnet. Charakteristische Eigenschaften der FM-Spektren sind: (1) Das Hintergrundsignal ist für alle Phaseneinstellungen am Lock-In-Verstärker *Null* und (2) die Linienformen haben Symmetrien um die Frequenz der Absorptionslinie. Der Abstand zwischen den zwei Peaks im FM-Spektrum (In-Phase) entspricht genau  $2\omega_m$ . Der erste Peak entsteht, weil durch Erhöhen der Frequenz des QCL das obere FM-Seitenband die Absorptionslinie zuerst abtastet (Merkmal bei +50 MHz in Abbildung 6.2(a)). Das zweite Merkmal erscheint bei -50 MHz, wenn das untere FM-Seitenband die Absorptionslinie passiert. Das entgegengesetzte Vorzeichen der beiden Peaks ist typisch für FM (Abbildung 6.2(a), siehe Abschnitt 2.6.1). Das Quadratursignal zeigt drei charakteristische Merkmale des Dispersionssignals für FM (siehe Abbildung 6.2(b)). Das zentrale Merkmal erscheint wenn, die Trägerfrequenz in Resonanz mit der Absorptionslinie ist, während die anderen 2 erscheinen, wenn das obere oder untere Seitenband in Resonanz ist.

Die entsprechenden Linienprofile für AM sind in Abbildung 6.2(c) und 6.2(d) dargestellt, welche sich deutlich von denen von FM unterscheiden. Das In-Phase-Signal (6.2(c)) enthält drei charakteristische Merkmale. Zwei von diesen bei  $\pm 50$  MHz werden durch die Seitenbänder generiert, während das

zentrale Merkmal durch die Trägerfrequenz erzeugt wird. Das Quadratursignal enthält zwei überlagernde Anteile welche auftreten, wenn das untere und obere Seitenband über die Absorptionslinie gestimmt werden.

### 6.2.3 Simulation der Absorptionsprofile

Zur Abschätzung der Güte der zu messenden Spektren und Linienprofile, die bei der FM-Spektroskopie entstehen, wurde ein Simulationsprogramm in LabVIEW geschrieben welches folgende Eingangsparameter nutzte: Modulationsfrequenz des QCL, Zentralfrequenz, Halbwertsbreite und Amplitude der Absorptionslinie sowie die Phase zwischen In-Phase-Signal und Quadratur-Signal. Mit diesem Programm war es möglich die Linienprofile hinsichtlich der Eingangsparameter zu simulieren und gemessene Spektren anzufitten und im Umkehrschluss die materialspezifischen (Druck- und Dopplerverbreiterung) und laserspezifischen (AM-Index, FM-Index und das Tiefpassverhalten) Parameter abzuleiten. Die Druck und Dopplerverbreiterung konnte dabei durch Messung der druckabhängigen Halbwertsbreite von gemessenen Absorptionslinien bestimmt werden (siehe Abschnitt 6.10). Eine genaue Beschreibung zur Bestimmung des AM- und FM-Index erfolgt in Abschnitt 6.7, während das Tiefpassverhalten des Systems in Abschnitt 6.11 untersucht wird.

## 6.3 Experimenteller Aufbau

In Abbildung 6.3 ist der Aufbau für FM-Spektroskopie schematisch dargestellt. Der Betriebsstrom für den QCL wird über eine kommerziell erhältliche Stromquelle bereitgestellt (ILX Modell LDX-3232). Die Strahlung des QCL wird mit einer Linse aus Polymethylenpenten (TPX<sup>®</sup>) kollimiert und durch

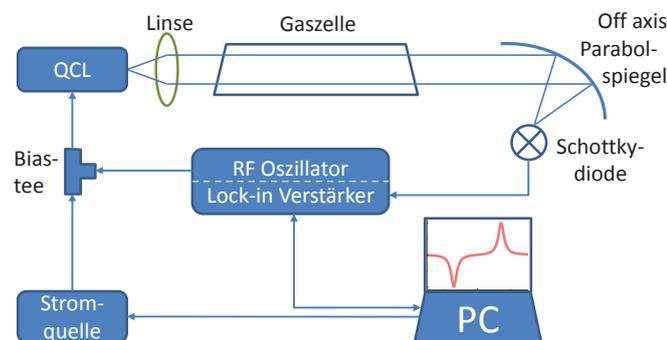


Abbildung 6.3: Experimenteller Versuchsaufbau für FM-Spektroskopie.

eine Absorptionszelle geführt. Ein Off-Axis-Parabol-Spiegel wird genutzt, um die Strahlung auf eine Schottky-Diode zu fokussieren [43]. Die Absorptionszelle hat eine Länge von 31 cm mit 1 mm dicken Fenstern aus HDPE. Beide Fenster sind zur optischen Achse gekippt um Stehwellen zu minimieren. Der Druck in der Gaszelle ist mit einem kapazitiven Manometer gemessen worden. Die Schottky-Diode wurde aus GaAs hergestellt und besitzt eine Winkelreflektorantenne. Die Durchstimmung der QCL-Emissionsfrequenz erfolgte über den Stromes. Für jede Lasermode ist eine maximale Frequenzdurchstimmbarkeit von etwa 3 GHz erreicht worden.

Der Betriebsstrom des QCL wird mit einem kleinen sinusförmigen Strom mit einer Modulationsfrequenz von bis zu 50 MHz überlagert. Dazu wird ein Bias-Tee (Pasternack Modell PE1606) verwendet. Die Modulationsspannung wird mit dem Lock-In-Verstärker erzeugt (Zurich Instrumentes Modell HF2LI). Es werden Modulationsamplituden von bis zu 4 mA verwendet, was einer Modulationstiefe von bis zu 32 MHz entspricht. Dieser Wert liegt im Bereich der maximal zu erwartenden Halbwertsbreite (FWHM) einer Absorptionslinie von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei etwa 3,1 THz und einem Druck von einigen 100 hPa. Das Signal der Schottky-Diode wird mit dem selben LIA gemessen. Ein Computer wird zur Regelung des Betriebsstrom des QCL sowie zur Datenaufnahme genutzt.

### 6.3.1 QCL-Charakterisierung

Die aktive Region des QCL M4.2243 B basiert auf einem Hybriddesign, welches einen Intersubbandübergang für die Ladungsträgerinjektion nutzt, welcher resonant mit den longitudinalen optischen Phononen ist. Der Laser emittiert bei einer Ausgangsfrequenz von 3,1 THz, hat einen 1,62 mm langen Fabry-Pérot-Resonator und einen Surface-Plasmon Wellenleiter. Beide Laserfacetten der Kavität sind unbeschichtet.

#### Strom-Spannungs-Kennlinien

Abbildung 6.4 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien und die Strom-Licht-Kennlinien für den QCL M4.2243 B für verschiedene Temperaturen. Die Endtemperaturen bei den Scans waren 41,6 K bei 35 K und 60,4 K bei 60 K Starttemperatur. Das Emissionssignal des QCL wurde mit einer Golayzelle gemessen. Ein einzelner Stromwert wurde mit einer Integrationszeit von 100 ms mit einem Lock-In-Verstärker (Stanford Research Modell SR830) aufgenommen und einer zusätzlichen Wartezeit von 100 ms aufgenommen. Eine komplette Kennlinie wurde in einer Zeit von etwa 160 sek aufgenommen.

#### Schwelltemperatur und Leistungsmessung

Der Kühler wurde zunächst auf eine Temperatur von 35 K herunter gekühlt und dann ausgeschaltet, um die Ausgangsleistung als Funktion der Tempe-

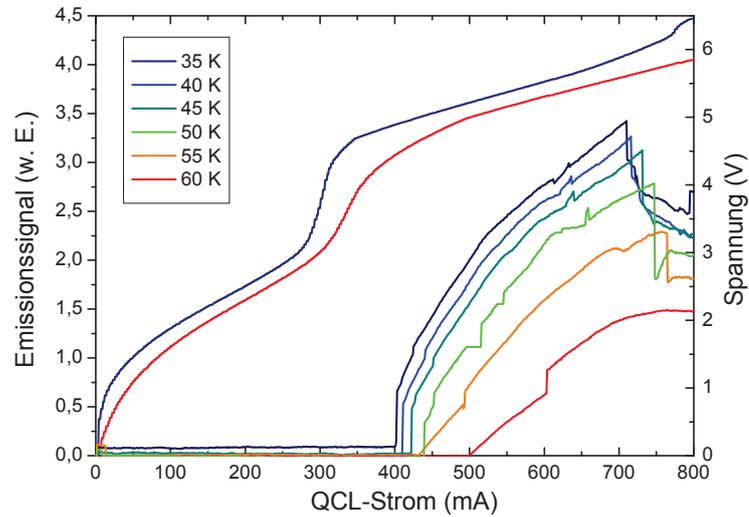


Abbildung 6.4: Strom-Spannungs-Kennlinie und Strom-Lichtkurve für den QCL M4.2243 B für verschiedene Starttemperaturen (Anstieg während der Messung), welcher für die Frequenzmodulationsexperimente genutzt wurde.

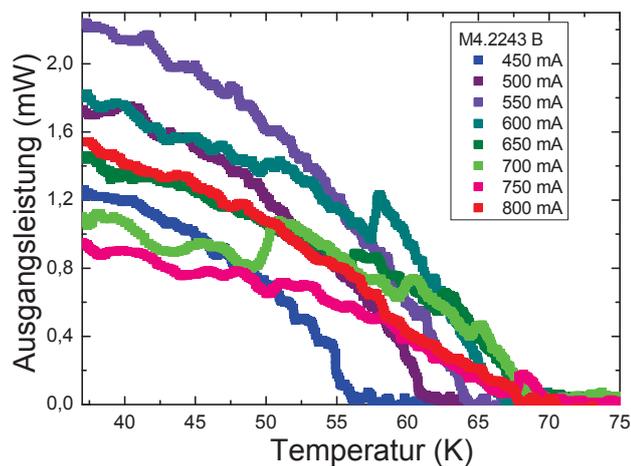


Abbildung 6.5: Ausgangsleistung und Schwelltemperatur für den QCL M4.2243 B für verschiedene Ströme.

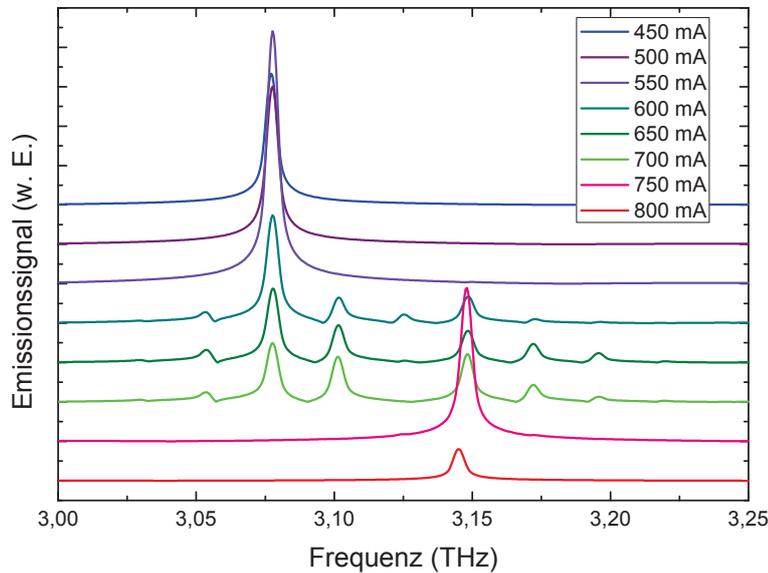


Abbildung 6.6: QCL-Spektrum gemessen mit einem Bruker VERTEX 80v.

ratur zu messen (siehe Abbildung 6.5). Die maximale Betriebstemperatur beträgt für einen QCL-Strom von 450 mA etwa 55 K und bei einem Betriebsstrom von 800 mA etwas weniger als 70 K.

Die maximale Leistung des Lasers beträgt etwa 2,2 mW bei einem Strom vom 550 mA und einer Temperatur von ca. 35 K. Jedoch kann bei diesem Strom nur eine maximale Betriebstemperatur von 65 K erreicht werden.

### Spektren

Abbildung 6.6 zeigt die Spektren des QCL M4.2243 B für verschiedene Betriebsströme im Bereich von 450 - 800 mA in 50 mA-Schritten. Der Modenabstand des QCL beträgt 23,3 GHz.

## 6.4 FM-Spektren ohne Phasenanpassung

Auf der rechten Seite von Abbildung 6.7 ist ein typisches FM-Spektrum von  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit einem Druck von 100 Pa, einer Modulationsfrequenz von 50 MHz und einer Modulationsspannung von 250 mV vom Frequenzgenerator dargestellt. Zum Vergleich ist im linken Teil von Abbildung 6.7 ein 1f- und ein 2f-Spektrum vom  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei einem Druck vom 80 Pa, einer Modulationsfrequenz von 1 MHz und einer Modulationsspannung von 40 mV dargestellt. Alle 3 Spektren wurden mit einer Integrationszeit von 47 ms und einer Wartezeit von 50 ms aufgezeichnet, wodurch ein komplettes Spektrum

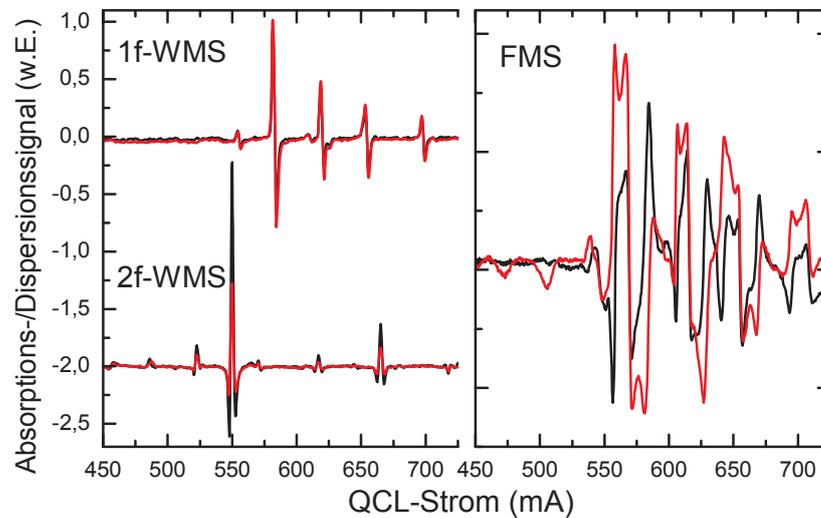


Abbildung 6.7: Links: Typisches 1f- und 2f-WM-Spektrum. Rechts: Typisches FM-Spektrum von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei 3,0758 THz. Das Spektrum wurde durch Durchstimmen des QCL-Stromes gemessen. Die Phase des LIA wurde nicht angepasst, wodurch In-Phase- und Quadraturanteile in jeweils beiden x- und y-Kanälen enthalten sind.

in 80 s aufgezeichnet wird. Im 1f-WM-Spektrum können 6 Absorptionslinien erkannt werden, während im 2f-Spektrum ebenfalls 6 Absorptionslinien zu sehen sind. Die Positionen und Amplituden der Absorptionslinien im 2f-Spektrum unterscheiden sich eindeutig zum 1f-Spektrum, obwohl die Dauer und der durchzustimmende Strombereich der Messung identisch waren. Auch wurden beider Messungen bei der gleichen Kühlertemperatur gestartet. Dies lässt darauf hindeuten, dass das Modenprofil bei beiden Messungen, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, unterschiedlich ist. Im FM-Spektrum sind vier Absorptionslinien in einem etwa 275 mA weitem Durchstimmbereich zu erkennen, was etwa einem Frequenzbereich von 2 GHz entspricht. Das Spektrum wurde durch Durchstimmen des QCL-Stromes in 0,5 mA-Schritten gemessen, was einer Schrittweite von etwa 6 MHz entspricht. Der Druck in der Gaszelle wurde mit 100 Pa so gewählt, dass die Absorptionslinien ein ausreichend starkes Absorptionssignal liefern, jedoch die Linienbreite unterhalb der maximal möglichen Modulationsfrequenz von 50 MHz liegt. Die Absorptionslinien sind hierbei nicht einfach zu erkennen und voneinander zu trennen. Daher ist es vorteilhaft, eine Phasen Anpassung am Lock-in-Verstärker vorzunehmen.

Im FM-Spektrum unterscheidet sich das Signal des x- und y-Kanal des LIA sehr. Dies kommt zustande, da in beiden Kanälen jeweils In-Phase- und Quadraturanteile enthalten sind. Im Vergleich mit dem 1f- und 2f-Spektren ist zu

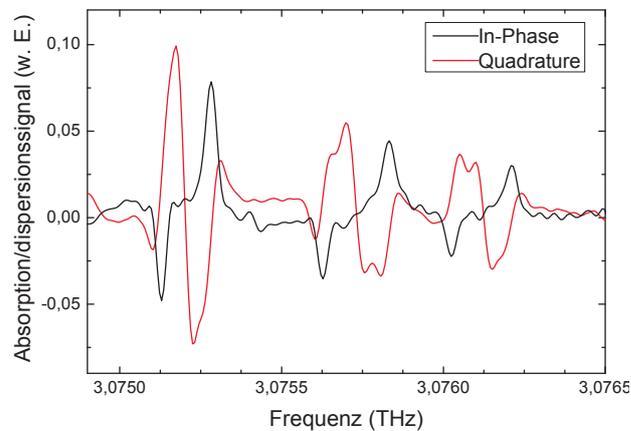


Abbildung 6.8: Typisches FM-Spektrum von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei 3,0758 THz. Das Spektrum wurde durch Durchstimmen des QCL-Stromes gemessen. Die Phase des LIA wurde so angepasst, dass In-Phase- und Quadratur-Term voneinander getrennt sind.

erkennen, dass sich hier der x-Kanal nur durch die Amplitude vom y-Kanal unterscheidet, jedoch die Form des Signals für beide Kanäle identisch ist.

## 6.5 Phasenanpassung

Durch Einstellen der Phase des LIA kann man den In-Phase- und Quadratur-Term voneinander trennen. Ein entsprechendes Spektrum mit vier Absorptionslinien ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Für diese Messung wird die Phase so eingestellt, dass das reine Absorptionssignal im In-Phase- und das Dispersionssignal im Quadratur-Kanal beobachtet wird. Drei Absorptionslinien sind in einem etwa 1,5 GHz weitem Frequenzbereich zu sehen. Das Spektrum wird durch Durchstimmen des QCL-Stromes in Schritten von 0,5 mA (entsprechend 6 MHz Frequenzschritten der Trägerfrequenz), bei einer Modulationsfrequenz von 50 MHz und einer Modulationsspannung von 250 mV gemessen. Die absolute Frequenzkalibrierung wurde durch Vergleich mit einer  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Referenzmessung durchgeführt, was zusätzlich die Bestimmung der Frequenzdurchstimmbarkeit des QCL erlaubt. Dieser Wert liegt bei den beobachteten Absorptionslinien bei etwa 8 MHz/mA. Verglichen mit anderen QCL ist dies ein relativ geringer Wert, bzw. liegt an der unteren Grenze der Durchstimmbarkeit. Zu beachten ist, dass die Durchstimmbarkeit nicht perfekt linear ist wenn ein großer Frequenzbereich betrachtet wird. Jedoch kann für einen kleinen Strombereich, welcher etwa die Breite einer Absorptionslinie abdeckt, eine annähernd perfekte Linearität angenommen werden [80]. Es wurde für jedes spektrale Element eine Integrationszeit des

Linienposition - Mitte (mA)	Differenz (mA)	Frequenzdurchstimm- barkeit (MHz/mA)
586	11,9	8,36
627	16,3	6,15
658	14,6	6,83
697	14,9	6,68

Tabelle 6.1: Position der Absorptionslinie und entsprechende Frequenzkalibrierung.

LIA von 47 ms gewählt. Dies hat zu einer Messdauer von etwa 17 s für das komplette Spektrum geführt. Die Frequenzdurchstimmbarkeit in Folge der Änderung des Stromes ist bedeutend größer als die temperaturbedingte Frequenzänderung, welche ca. 100 MHz/K ist. Für eine 1,5 GHz breite spektrale Abtastung wurde ein Temperaturanstieg von 0,4 K der Wärmesenke gemessen. Daher ist es sicher anzunehmen, dass für eine einzelne Absorptionslinie die Frequenzänderung ausschließlich durch Stromdurchstimmung erfolgt, während temperaturbedingte Effekte durch Erwärmung des QCL für einen Scan vernachlässigt werden können.

Eine zweite Möglichkeit für eine Frequenzkalibrierung, welche einzigartig mit der FM-Spektroskopie angewendet werden kann, ist die Kalibrierung über das In-Phase-Signal bei dem beide Absorptionsmerkmale einen Frequenzunterschied von  $2\omega_m$  aufweisen müssen. In Tabelle 6.1 sind die Positionen und die entsprechende Frequenzabstimmbarkeit aufgelistet. Zu erkennen ist, dass die Frequenzdurchstimmbarkeit an jedem Arbeitspunkt des QCL unterschiedlich ist. Es gibt eine generelle Tendenz, dass die Durchstimmbarkeit mit höheren Strömen abnimmt. Jedoch nimmt die Frequenzdurchstimmbarkeit nicht kontinuierlich ab, sondern hat um den Bereich der Absorptionslinie bei 627 mA einen Ausreißer. Diese Absorptionslinie gehört jedoch zu einer anderen Lasermode, wodurch die Durchstimmbarkeit dennoch kontinuierlich abnimmt.

## 6.6 M/ $\beta$ -Messungen

Das Anfitzen von Gleichung 6.2 an das gemessene Spektrum einer einzelnen Absorptionslinie erlaubt die Bestimmung mehrerer charakteristischer Parameter eines Lasers und des beobachteten Stoffes, bzw. Moleküls. Bezüglich des QCL können der AM-Index  $M$  und der FM-Index  $\beta$  bestimmt werden. Bezüglich des zu untersuchenden Stoffes kann die Frequenz- und Linienbreite der Absorptionslinien bestimmt werden.

Abbildung 6.9 zeigt eine Absorptionslinie von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei einem Druck von 1 hPa, welche mit FM-Spektroskopie gemessen wurde und der dazugehörige Fit nach Gleichung 6.2. Die Modulationstiefe des Stromes wurde auf

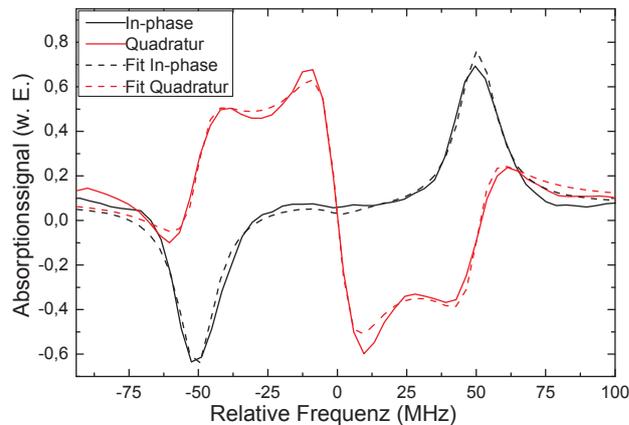


Abbildung 6.9: Gemessene und angefitete Daten für den In-Phase- und Quadraturterm von einer Absorptionslinie von  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit FM-Spektroskopie mit einer Modulationsfrequenz von 50 MHz bei einer Trägerfrequenz von 3,0752 THz. Die Merkmale für die In-Phase-Messung sind 100 MHz voneinander getrennt.

1,6 mA gesetzt, was einer Modulationsfrequentztiefe von 15 MHz entspricht. Die Phase des LIA wurde so angepasst, dass der Absorptionsterm und der Dispersionsterm des FM-Signals voneinander getrennt sind und jeweils in dem In-Phase und Quadratur-Signal erscheinen.

Der Abstand zwischen dem zwei Spitzen im In-Phase-Signal entspricht  $2\omega_m$ . Das Anfiten erlaubt die Bestimmung des Verhältnisses des AM- und FM-Indexes, jedoch nicht jeden Wert einzeln. Das Verhältnis  $M/\beta$  aus Abbildung 6.9 konnte mit  $M/\beta = 0,07 \pm 0,03$  bestimmt werden. Dies zeigt, dass FM in dem gemessenen Signal dominiert und AM nur einen geringen Anteil am Signal liefert. Das erscheint plausibel, da die Änderung der Ausgangsleistung des QCL bei einer Modulation von 1,6 mA und bei einem QCL-Strom von 540 mA in der Größenordnung von 2 % liegt. Die FM bei einem Modulationsstrom vom 1,6 mA beträgt etwa 15 MHz, was zu einer fast vollständigen Modulation der Absorptionslinie führt. Die Änderung der transmittierten Leistung beträgt etwa 10 % bei einem Druck von 1 hPa. Eine genauere Bestimmung, bzw. Abschätzung dieses Wertes ist nur schwer möglich, da mit einem einzelnen Detektor nicht bestimmt werden kann, wieviel Leistung in den weiteren Lasermoden enthalten ist als in der Mode, welche mit ihrer Frequenz die Frequenz der Absorptionslinie trifft.

Abbildung 6.10 zeigt die ermittelten  $M/\beta$ -Verhältnisse für verschiedene Strompositionen der Absorptionslinien. Diese Werte wurden durch Anfiten von Gleichung 6.2 an eine Reihe von 60 gemessenen Spektren bestimmt. Diese Spektren wurden unter den gleichen Bedingungen gemessen, wie das

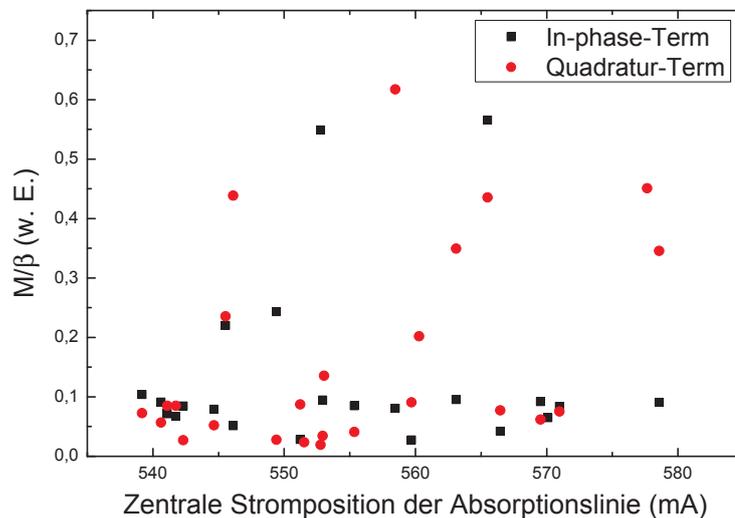


Abbildung 6.10:  $M/\beta$ -Verhältnisse für verschiedene Linienpositionen der untersuchten Absorptionslinien.

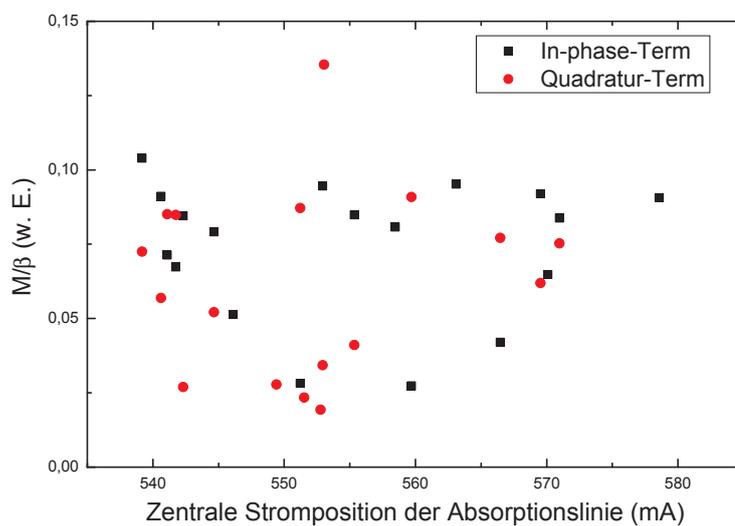


Abbildung 6.11:  $M/\beta$ -Verhältnisse für verschiedene Linienpositionen der untersuchten Absorptionslinien.

Spektrum in Abbildung 6.8. Zu erkennen ist, dass das  $M/\beta$ -Verhältnis generell bedeutend kleiner als 1 ist. Dies entspricht der Erwartung, wie in Abbildung 6.8 zusehen ist. Die Linienform entspricht allgemein eher dem der FM (zu vergleichen mit Abbildung 6.2) und nur ein kleiner Teil im Spektrum, welcher in der Mitte der Absorptionslinie zu erkennen ist, kommt durch die AM. Der Großteil der bestimmten  $M/\beta$ -Verhältnisse liegt in einem Bereich von 0,025 und 0,1 (siehe Abbildung 6.11).

Dies entspricht bei einer FM der Linienbreite, welche in diesem Fall bei  $8,6 \pm 0,2$  MHz (FWHM) liegt, einer Amplitudenänderung von 2,5% bis 10%.

## 6.7 Bestimmung vom AM- und FM-Index

Um die genauen Werte von  $M$  und  $\beta$  zu bestimmen, wurde das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) an dem Maximum der Absorptionslinie als Funktion des FM-Index  $\beta$  bestimmt. Der FM-Index wurde durch Änderung der Amplitude des Modulationsstromes von  $50 \mu\text{A}$  bis  $4 \text{ mA}$  variiert. Nach den Berechnungen von Copper [81] sollte die beste Sensitivität bei einem FM-Index von ungefähr 1,15 beobachtet werden können. Der optimale Wert von  $\beta$  hängt von  $M$  und von der Linienbreite des Moleküls ab. Im Allgemeinen entspricht der optimale Wert  $\beta$  der Halbwertsbreite (FWHM) der Absorptionslinie.

In den Messungen konnte das beste SNR bei einem Druck von  $40 \text{ Pa}$  und einer Modulationsfrequenz von  $50 \text{ MHz}$  mit einem Modulationsstrom von etwa  $1,8 \text{ mA}$  erreicht werden. Das bedeutet, dass der FM-Index 1,15 bei einer Modulation von  $1,8 \text{ mA}$  ist, und 1 bei einer Modulation von  $1,56 \text{ mA}$ . Daraus ergibt sich ein AM-Index von  $0,07 \pm 0,03$ .

Somit zeigt sich auch, dass die Leistungsänderung von 2 % der unteren Grenze der Amplitudenmodulation aus Abbildung 6.12 a) entspricht. Die höheren Werte können durch Ungenauigkeiten während der Anfitprozedur entstehen, wobei trotz dessen eine eindeutige Tendenz zu erkennen ist.

## 6.8 Phasenmessungen

Messungen mit unterschiedlichen Phaseneinstellungen am Lock-In-Verstärker haben ergeben, dass die FM/AM-Phasenverschiebung  $\Psi$  zwischen  $-\pi$  und  $\pi$  variiert und keinem bestimmten Muster unterliegt (Abbildung 6.12 b). Dies ist identisch mit dem was für Blei-Salz-Diodenlaser beobachtet wurde [81]. Jedoch sind diese Ergebnisse unterschiedlich zu anderen Messungen, bei denen eine konstante Phase gemessen werden konnte [76, 77].

Jedoch muss man hierbei sagen, dass die exakte Bestimmung der Phase nur schwer möglich ist, da der AM-Index im Verhältnis zum FM-Index immer klein ist, und dadurch kleine Ungenauigkeiten beim Anfitten zu großen

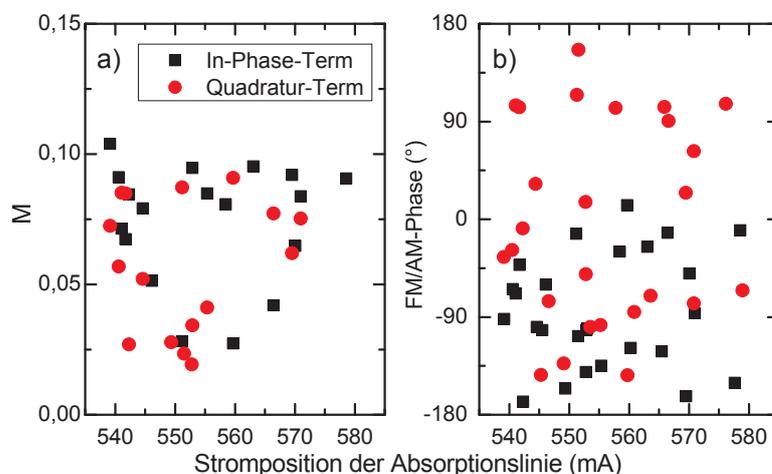


Abbildung 6.12: a) AM-Index bei verschiedenen Positionen der Absorptionslinie in Abhängigkeit des QCL-Stromes. b) Ermittelte Phasendifferenz  $\Psi$  zwischen FM und AM.

Änderungen in dem berechneten Phasenterm führen können. Daher ist es unwahrscheinlich zu bestimmen, dass die Phase immer einen festen Wert annimmt, wie in [76, 77] berichtet.

## 6.9 Einfluss der Modulationsfrequenz auf die FM

Wie schon erwähnt kann der Abstand von 100 MHz (bei einer Modulationsfrequenz von 50 MHz) der zwei Hauptmerkmale des In-Phase-Signals zur Frequenz-Strom-Kalibrierung des QCL um eine Absorptionslinie herum mit hoher Genauigkeit genutzt werden. Eine Limitierung wird durch die Linienbreite der Absorptionslinie gegeben. Dies ist in Abbildung 6.13 zu sehen, welche die Linienform einer experimentell gemessenen Absorptionslinie mit FM-Spektroskopie in Abhängigkeit von verschiedenen Modulationsfrequenzen im Bereich von 1 - 50 MHz zeigt. Der Druck in der Gaszelle wurde so gewählt, dass die Absorptionslinie eine Linienbreite von etwa 28 MHz (FWHM) besitzt. Bis etwa 10 MHz Modulationsfrequenz tritt annähernd keine Veränderung der Position des Hauptmerkmals auf. Erst für höhere Frequenzen oberhalb der Linienbreite kann eine Verschiebung der zwei Absorptionsmerkmale beobachtet werden, welche  $2\omega_m$  entspricht.

Zusätzlich sind die theoretischen Werte der Positionen der Hauptmaxima eingezeichnet. Diese wurden für eine Linienbreite von 28 MHz berechnet und stimmen sehr gut mit den beobachteten Daten überein.

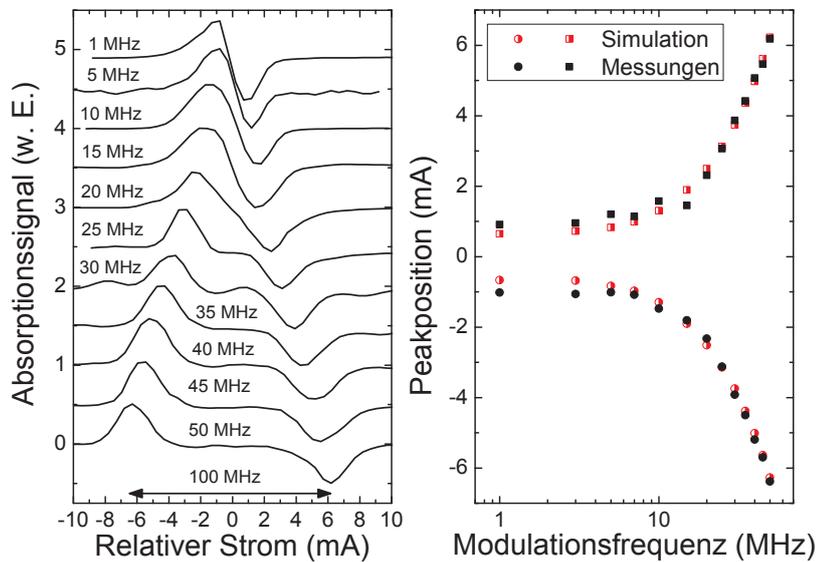


Abbildung 6.13: (a) Experimentell bestimmte FM-Absorptionslinienformen für verschiedene Modulationsfrequenzen (Versetzung zur Anschaulichkeit). Die Linienbreite beträgt etwa 28 MHz. (b) Experimentelle (schwarz) und theoretische Werte (rot) für die Positionen der Hauptmaxima der Absorptionslinie als Funktion der Modulationsfrequenz.

## 6.10 Abhängigkeit des Gasdruck auf die FM

Auch der gewählte Druck in der Absorptionszelle wirkt sich auf das FM-Linienprofil aus und kann somit für spektroskopische Messungen genutzt werden. In erster Linie bewirkt das Verändern des Druckes zugleich auch die Halbwertsbreite der zu untersuchenden Absorptionslinie. Dies verursacht zusätzlich eine Verschiebung der Grenzfrequenz bezüglich der Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen WMS und FMS. Wie vorher schon erwähnt kann bei einem zu geringen Verhältnis zwischen Modulationsfrequenz und Linienbreite ein Anfitzen an das FM-Linienprofil nicht erfolgen. Daher legt die Modulationsfrequenz den maximalen Druck des zu untersuchenden Stoffes fest.

Es wurde die Linienbreite einer  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Linie bei etwa 3,0752 THz als Funktion des Druckes in einem Bereich von 20 bis 180 Pa mit einer Modulationsfrequenz von 50 MHz gemessen. Abb. 6.14 zeigt die gemessene Linienbreite für die In-Phase- und Quadraturkomponente als Funktion des Druckes. Die gemessenen Werte zeigen eine lineare Abhängigkeit über den ganzen Druckbereich. Die gemessene Druckverbreiterung ist ähnlich für beide Kanäle mit einem durchschnittlichen Wert von  $(339 \pm 9)$  kHz/Pa, was gut mit Literaturwerten übereinstimmt [80].

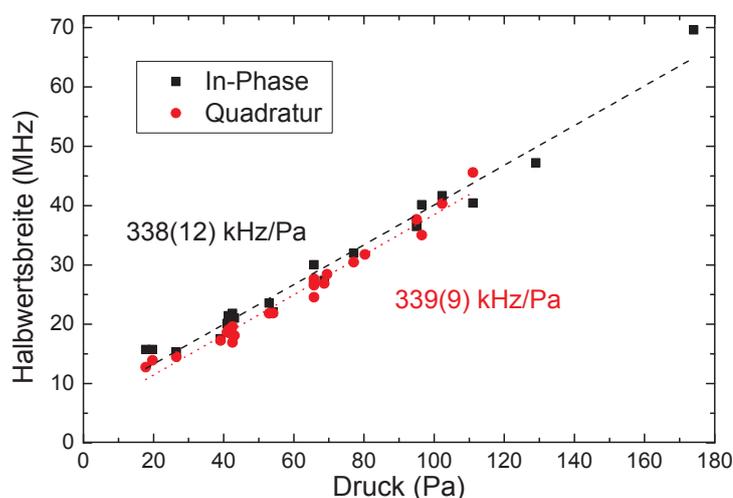


Abbildung 6.14: Halbwertsbreite einer  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Absorptionslinie als Funktion des Druckes.

Die Dopplerverbreiterung konnte mit  $(6,6 \pm 0,9)$  MHz für die In-Phase- und  $(4,7 \pm 0,7)$  MHz für die Quadraturkomponente bestimmt werden, was in guter Übereinstimmung mit der erwarteten Dopplerverbreiterung von 6,7 MHz ist.

## 6.11 Tiefpassverhalten des QCL bei FMS

Das Funktionsweise eines QCL ist eine sehr komplexe Angelegenheit und bis heute noch nicht vollkommen verstanden. So sind zum Beispiel "Sprünge" der Lasermoden oder Hystereseeffekte bei Temperatur- und Stromdurchstimmbarkeit teilweise sehr unvorhersagbar, jedoch für spektroskopische Anwendungen sehr wichtig zu verstehen. Die beiden genannten Effekte können aber auch genutzt werden, um zum Beispiel einen höheren Durchstimmbereich eines QCL zu erreichen.

In diesem Abschnitt wird das Tiefpassverhalten des Systems mit dem QCL untersucht. Dazu kann man sich die Eigenschaft zu Nutze machen, dass mit höheren Modulationsfrequenzen und konstanter Modulationstiefe das Absorptionssignal kleiner wird.

### 6.11.1 Grundlagen zur Tiefpassverhalten des Systems

Der Aufbau des QCL mit seinen elektrischen Verbindungen kann als Tiefpass angesehen werden, welcher ein moduliertes Signal bis zu einer Grenzfrequenz  $f_c$  annähernd ungeschwächt passieren lässt und höhere Frequenzen dagegen dämpft. Dabei nehmen wir an, dass dieses System eine Widerstand-

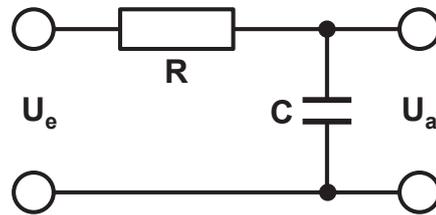


Abbildung 6.15: Schaltbild eines Tiefpasses 1. Ordnung.

Kondensator-Kombination (RC-Glied) darstellt (Abb. 6.15). Wird eine modulierte Eingangsspannung  $U_e$  an den QCL angelegt, erfährt dieser für hohe Modulationsfrequenzen durch dessen Kapazität  $C$  eine gedämpfte Spannung  $U_a$ . Zusätzlich ist noch der Leitungswiderstand  $R$  der Versorgungskabel und der QCL zu beachten. Für die frequenzabhängige abgeschwächte Spannung gilt:

$$U_a = U_e \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega CR)^2}} \quad (6.11)$$

mit der Kreisfrequenz  $\omega$ :

$$\omega = 2\pi\omega_m \quad (6.12)$$

und der Grenzfrequenz  $f_c$ :

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} \quad (6.13)$$

Für das modulierte Signal bedeutet dies, dass die effektive Modulationstiefe  $\tilde{\omega}$  in Spannung bzw. Strom mit zunehmender Modulationsfrequenz abnimmt, und somit auch die Frequenzänderung der Ausgangsfrequenz des QCL, welche proportional zur Stromänderung, bzw. Spannungsänderung ist. Die verringerte Modulationstiefe bewirkt zugleich ein verringertes Absorptionssignal und daraus kann mit Gleichung 6.11 die Tiefpasscharakteristik bestimmt werden.

### 6.11.2 Einfluss der Modulationsfrequenz

Die Abbildungen 6.16 und 6.17 zeigen das maximale Absorptionssignal als Funktion der angelegten Modulationsspannung für verschiedene Modulationsfrequenzen. Zu erkennen ist, wie sich die Signalamplitude mit zunehmender Modulationsfrequenz verringert. Eine Erhöhung der angelegten Modulationsspannung und dadurch der Modulationstiefe (2.6.1,[81]) bewirkt hingegen eine Erhöhung der maximalen Signalamplitude. Dieser Anstieg ist jedoch begrenzt und hat sein Maximum bei einem Frequenzmodulationsindex  $\beta \sim 1,15$ . Dieser Wert ist für die verschiedenen

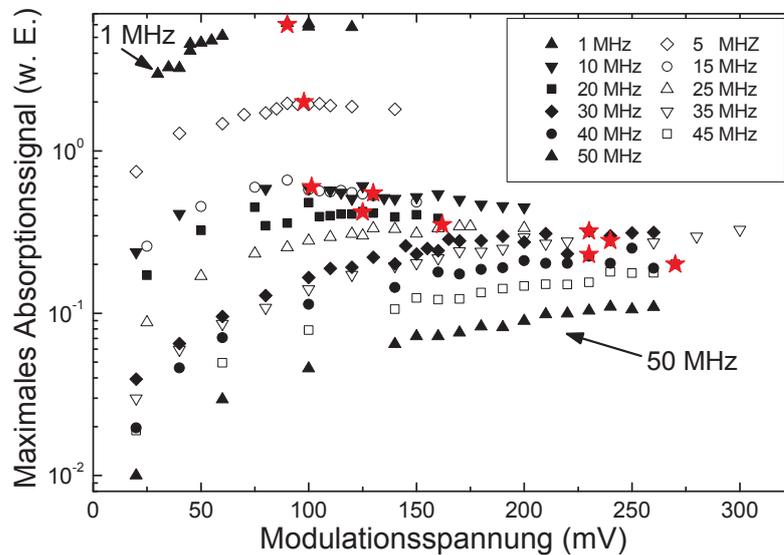


Abbildung 6.16: Maximales Absorptionssignal als Funktion der Modulationsspannung - LIA-x-Kanal.

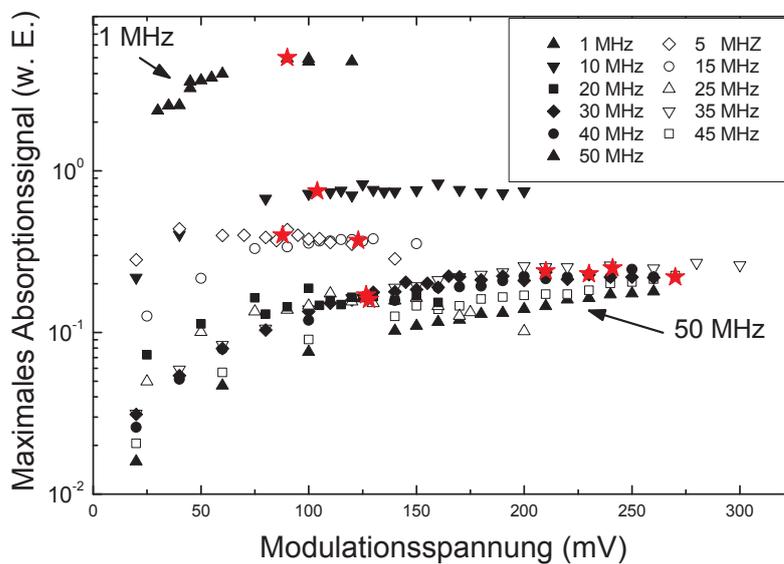


Abbildung 6.17: Maximales Absorptionssignal als Funktion der Modulationsspannung - LIA-y-Kanal.

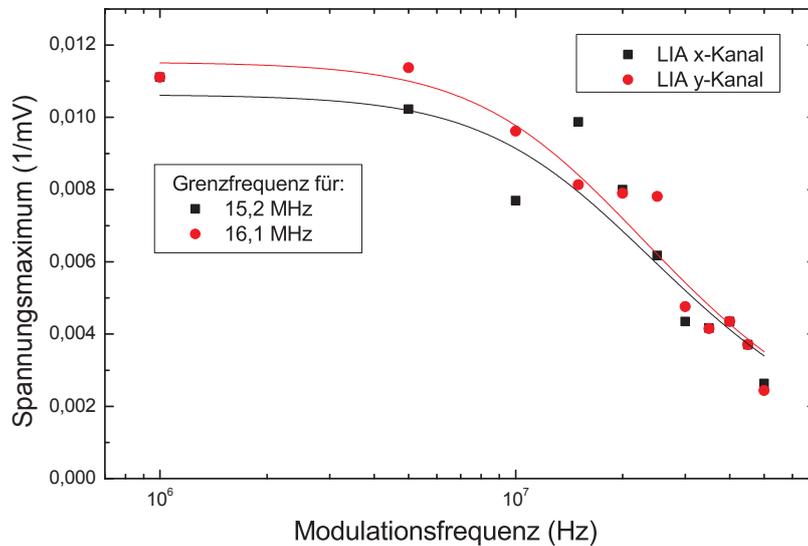


Abbildung 6.18: Tiefpassverhalten des verwendeten QCL mit den zugehörigen Fits für den x- und y-Kanal des LIA.

Modulationsfrequenzen als roter Stern eingezeichnet und diese können zur Bestimmung des Tiefpassverhaltens des QCL genutzt werden, da die Modulationstiefe an diesem Punkt für alle Modulationsfrequenzen identisch ist. Zu erkennen ist, dass für niedrige Modulationsfrequenzen bis etwa 10 - 15 MHz keine signifikante Erhöhung der Modulationsspannung nötig ist, um ein optimales Absorptionssignal zu erhalten. Für Modulationsfrequenzen oberhalb von 15 MHz muss die Modulationsspannung erhöht werden, damit eine ausreichende Modulationstiefe erreicht wird.

### 6.11.3 Grenzfrequenzbestimmung

Die inverse Modulationsspannung für die Werte maximalem Absorptionssignales ist als Funktion der Modulationsfrequenz in Abbildung 6.18 eingezeichnet. Zu sehen ist, dass für höhere Modulationsfrequenzen die anzulegende inverse Spannung aufgrund des Tiefpassverhaltens des QCL stark abnimmt, beziehungsweise das anzulegende Modulationssignal stark zunimmt. Eine Annäherung mit Gleichung 6.11 ergibt eine Grenzfrequenz von 15,2 MHz für das Signal des x-Kanal des Lock-in-Verstärkers, beziehungsweise 16,1 MHz für das Signal des y-Kanal des Lock-in-Verstärkers.

## 6.12 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel erfolgte eine ausführliche Untersuchung der Frequenzmodulationsspektroskopie mit QCL. Das theoretische Modell für Frequenzmodulationsspektroskopie ist mit experimentellen Messungen verglichen worden. Dieses Modell berücksichtigt einen Absorptionsterm und einen Dispersionssterm für verschiedene Absorptionslinien bei einer Frequenz von etwa 3,4 THz. Der Vergleich der Theorie mit den experimentell gewonnenen Daten ergibt eine sehr gute Übereinstimmung.

Zudem konnte gezeigt werden, dass diese Technik mehrere Untersuchungen des zu messenden Mediums sowie des verwendeten Lasers erlaubt. So ist eine Druckverbreiterung von  $(339 \pm 9)$  kHz/Pa für eine Absorptionslinie von Methanol bei einer Frequenz von 3,0752 THz bestimmt worden. Die Dopplerverbreiterung bei dieser Frequenz konnte mit  $(6,6 \pm 0,9)$  MHz für die In-Phase- und  $(4,7 \pm 0,7)$  MHz für die Quadraturkomponente bestimmt werden, was in guter Übereinstimmung zu der erwarteten Dopplerverbreiterung von 6,7 MHz ist.

Es konnte auch mit einer Methode gezeigt werden, mit der es möglich ist die Grenzfrequenz des Systems aus QCL, Zuleitungen und Pads des QCL zu bestimmen. Die gemessene Grenzfrequenz ist 15,2 MHz für das Signal des x-Kanal, beziehungsweise 16,1 MHz für das Signal des y-Kanal des Lock-in-Verstärkers.

Jedoch konnte keine Verbesserung des SNR durch die Frequenzmodulation erzielt werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei den hohen Modulationsfrequenzen die meisten Rauschtypen stark unterdrückt wurden. Die gemessenen Spektren weisen trotz dessen alle starkes Rauschen auf. Durch den mechanischen Stirlingkühler erfährt der QCL eine geringe kontinuierliche Vibration und Verschiebung der Position. Die Schottky-Diode weist eine hohe Empfindlichkeit gegenüber kleinen Justageabweichungen auf. Die Vibrationen des QCL führen sehr wahrscheinlich dazu, dass der Fokus auf der Schottky-Diode nicht konstant ist und dass dies der Grund für die starken Störungen ist.

Eine Möglichkeit dieses Problem zu beheben ist die Vibrationen zu unterdrücken, beziehungsweise komplett zu eliminieren. Kühlung des QCL mit flüssigen Stickstoff ist eine potentielle Option, wobei ein ausreichendes Reservoir an Stickstoff zur Verfügung stehen muss, dass der QCL durchgehend gekühlt werden kann. Der verwendete QCL emittiert jedoch nur bis zu einer Temperatur von maximal 70 K, wodurch diese Option nicht genutzt werden kann. Eine zweite Option ist die Nutzung von Peltier-Elementen zur Kühlung des QCL. Momentan stehen jedoch noch keine THz-QCL zur Verfügung, welche bei Temperaturen von über 200 K betrieben werden können.

Eine weitere Option ist die Nutzung von einem Detektor, welche eine ausreichend große Detektorfläche besitzt, dass die Störung durch Verschiebung des Fokus ausgeglichen werden kann. Da dieser Detektor sehr schnell sein muss,

kommen heutzutage nur Ge:Ga-Detektoren und "Hot electron bolometer" in Betracht. Diese Detektoren müssen jedoch auf kryogene Temperaturen gekühlt werden, was deren Einsatzfähigkeit stark eingrenzt. Alternativ können auch QCL als selbstmischende Detektoren verwendet werden [82, 83].



---

## Zusammenfassung

QCL sind seit einigen Jahren eine der vielversprechendsten Strahlungsquellen für hochauflösende Spektroskopie im THz-Bereich, da es bislang an leistungsstarken Quellen, welche zudem eine große Bandbreite und ausreichende spektrale Auflösung besitzen, gefehlt hat.

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Spektroskopietechniken mit QCL als Strahlungsquelle auf die Tauglichkeit für hochauflösende Molekülspektroskopie im THz-Bereich hinreichend untersucht.

Mehrere QCL sind umfangreich charakterisiert und je nach Anforderungen an die zu untersuchenden Spektrometertypen ausgewählt worden. Zudem wurden zwei verschiedene mechanischen Stirlingkühler charakterisiert und untersucht. Diese können auf Temperaturen bis zu 25 K heruntergekühlt werden und bieten somit ausreichend Spielraum zum Betrieb innerhalb der benötigten Temperaturen bis etwa 65 K. Die durchschnittliche optische Ausgangsleistung der QCL ist abhängig vom Betriebsstrom sowie dessen Temperatur und beträgt je nach Laser zwischen 1 und 4,5 mW am optimalen Arbeitspunkt.

Spektroskopische Messungen mit Lasern vorzunehmen, welche mehrere Moden emittieren, ist nicht trivial, da die Absorptionslinien einem gemessenen Absorptionsspektrum der Regel nicht einer bestimmten Lasermode und somit Frequenz zugeordnet werden können.

Daher wurde ein Spektrometerdesign verwendet und getestet, welches die räumliche Trennung der QCL-Moden mittels einem optischen Reflexionsgitters nutzt, welche auf einem Mikrobolometerarray abgebildet werden. Dadurch konnte das 1f-Spektrum für jede einzelne Mode aufgenommen werden und keine Überlappung der Spektren erfolgte. Zudem ist es durch Nutzung dieser Methode möglich gewesen, die Spektren für alle Moden gleichzeitig aufzunehmen. Es ist möglich die gesamte Bandbreite des QCL zu nutzen was in einer Reduzierung der Messzeit resultiert. Die gemessene Bandbreite einer einzelnen Lasermode beträgt in etwa 4-5 GHz und für eine Anzahl von vier Lasermoden ergibt sich eine komplette Bandbreite von

etwa 20 GHz. Jedoch muss erwähnt werden, dass diese Bandbreite nicht kontinuierlich ist, da der Modenabstand der verwendeten QCL in der Regel zwischen 25 bis 35 GHz beträgt und somit ein weiter Frequenzbereich nicht durch den QCL abgedeckt werden kann.

Die gemessenen 1f-Spektren haben für einzelne Absorptionslinien ein maximales SNR bis etwa 100, was einer minimal detektierbaren Absorption von  $7 \times 10^{-3}$  entspricht. Die Verwendung von einem mit flüssigem Helium gekühlten Ge:Ga-Detektor verbessert dieses Ergebnis um fast zwei Größenordnungen auf etwa  $1 \times 10^{-5}$ . Jedoch kann mit diesem Detektor nur das Signal einer einzelnen Mode gemessen werden, da Arrays dieses Detektortyps sehr teuer sind.

Das zweite Spektrometerdesign erlaubt es das Signal der einzelnen Moden zu messen, ohne jedoch die Moden räumlich zu trennen. Es konnte qualitativ gezeigt werden, dass es möglich ist die Strahlung zweier QCL miteinander zu mischen. Durch die Emission von mehreren Lasermoden beider Laser wird ein Frequenzkamm als Mischsignal erzeugt. Dieses Mischsignal liegt im Frequenzbereich bis etwa 1,5 GHz und kann mit einem digitalen Fourierspektrometer gemessen werden. Dadurch ist es möglich mehrere Mischsignale zeitgleich zu messen. Ein QCL wird als Lokaloszillator verwendet und bei einem festen Betriebsstrom und einer festen Emissionsfrequenz betrieben, während die Frequenz des zweiten QCL durchgestimmt wird. Die Extrapolation der Intensität dieser Mischsignale als Funktion des Betriebsstromes erlaubt es ein Absorptionsspektrum zu messen. Für mehrere LO-QCL-Ströme konnten mehrere Mischsignale zeitgleich beobachtet werden. In dem Mischsignal konnte die Absorption mehrerer Absorptionslinien gemessen werden. Durch die geringe Anzahl von beobachtbaren Absorptionslinien sowie durch intensive Stehwellen, konnten keine Identifikation der Absorptionslinien durchgeführt werden.

Der dritte und letzte Teil befasst sich mit der Frequenzmodulationsspektroskopie. Durch die Modulation des QCL mit sehr hohen Frequenzen ist es theoretisch möglich einen weiten Frequenzbereich des Rauschen zu unterdrücken und ein besseres Signal als mit anderen Spektroskopietechniken zu erlangen. Es wurde ein Programm zur Simulation der Absorptions- und Dispersionsspektren geschrieben. Dadurch konnten die gemessenen Spektren mit den theoretischen Spektren verglichen und angefüllt werden. Dies erlaubt die Extrapolation von Parametern des zu untersuchenden Gases, wie der Gasdruck, die Druckverbreiterung und die Dopplerverbreiterung, sowie Parameter des verwendeten QCL, wie dem Absorptions- und der Modulationsindex.

Zudem konnte das Verhalten für verschiedene Modulationsfrequenzen im Bereich von 1 bis 50 MHz demonstriert und mit theoretischen Daten verglichen werden. Zusätzlich wurde eine Methode demonstriert mit der es möglich ist, im Tieftemperaturbetrieb das Tiefpassverhalten des Systems unter Nutzung der Frequenzmodulationsspektroskopie zu untersuchen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen demonstrieren die Fähigkeiten von Terahertz-QCL als Strahlungsquellen für hochauflösende Molekularspektroskopie. Die vorgestellten Methoden bieten zudem viele Möglichkeiten für weitere Verbesserungen, wodurch es in Zukunft möglich sein wird, spektroskopische Messungen von noch nicht erreichter Empfindlichkeit im Terahertz-Bereich zu erlauben.

---

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Ausgangsleistungen von verschiedenen THz-Quellen im THz-Bereich und die daraus resultierende THz-Lücke (nach [20]). . . .	5
2.2	Maximale Betriebstemperatur von THz-QCL für den gepulsten Betrieb. Die gestrichelte Linie stellt die Gleichung $T = \hbar\omega/k_B$ dar, welche als empirisches Limit angesehen wurde. Der Einsatz zeigt die zeitliche Entwicklung der maximalen Betriebstemperatur als Funktion der Zeit (nach [21]). . . . .	6
2.3	Schematische Darstellung einer Vervielfacherkette. Eingangsfrequenz ist 33 GHz, welche zunächst auf 100 GHz mit 1mW verdreifacht und mit einem integrierten Verstärker auf 125 mW verstärkt wird. Die Gesamtvervielfachung hier beträgt 24, womit eine Ausgangsleistung von wenigen $\mu$ W im THz-Bereich erreicht wird. . .	12
2.4	Schematischer Aufbau einer Golayzelle (nach [37]). . . . .	14
2.5	Schematische Darstellung einer $4\lambda$ Retroreflektor-Schottky-Diode.	16
2.6	Schematische Abbildung eines einzelnen Pixels einer ungekühlten THz-Mikrobolometerkamera (nach [45]). . . . .	17
2.7	Simulation einer druckverbreiterten Absorptionslinie (links) und das optische Ausgangssignal bei einer sinusförmigen Modulation. Wenn der Laser um die Zentralfrequenz der Absorptionslinie (A), an der Flanke der Absorptionslinie (B) und wenn der Laser weit entfernt von einer Absorptionlinie (C) moduliert wird. . . .	20
2.8	Lorentz-Absorptionsprofil mit dazugehörigem 1f- und 2f-Absorptionssignal. . . . .	21
2.9	Schematische Darstellung des Heterodynprinzipes und grafische Darstellung der Frequenzkonversion. . . . .	22
2.10	Schematischer Aufbau eines THz-TDS-Systemes. . . . .	23
3.1	Abkühlkurven der Stirlingkühler Ricor K535 und Sunpower CryotelGT. . . . .	26

3.2	Gleichgewichtstemperatur als Funktion der Eingangsleistung der verwendeten Kühler. . . . .	27
3.3	Links: Kupferhalter mit montierten QCL und dazugehöriger Stromverbindung. Auf der Unterseite nicht zu sehen befindet sich ein Temperatursensor. Rechts: Der Kältefinger eines Ricor-Kühlers mit durch das Vakuumgehäuse abgeschottet. Vorne links ist das Austrittsfenster mit Eccosorb <sup>TM</sup> zu erkennen. . . . .	29
3.4	Schema des Energieniveau zweier Schichten, bestehend aus Injektionszone und aktiver Zone, eines QCL. Pro Schicht wird ein Photon pro durchlaufenden eines Elektron erzeugt. . . . .	30
3.5	THz-QCL-Wellenleiter, links Schnitt durch den QCL, rechts: Typisches 2D-Intensitätsprofil für a) einen Single-Plasmon-Wellenleiter und b) einen Metall-Metall-Wellenleiter (nach [58]). .	33
4.1	Strom-Spannung und Strom-Licht-Kennlinie. . . . .	38
4.2	Temperatur-Licht-Kennlinie zur Bestimmung der Schwelltemperatur. . . . .	39
4.3	Spektrum des QCL M4.2342 bei verschiedenen Betriebsström von 450-650 mA. . . . .	40
4.4	Optische Ausgangsleistung bei verschiedenen Betriebsströmen. .	40
4.5	Aufbau eines einfachen Absorptionsspektrometer mit einem QCL.	41
4.6	Transmissionsspektrum von Methanol bei einer Frequenz von etwa 3,4 THz eines multimoden QCL. . . . .	42
4.7	Messung zur Reproduzierbarkeit des Durchstimmverhaltens eines QCL, drei Messungen mit identischen Messbedingungen: (a) Strom-Licht-Kennlinien mit mehreren CH <sub>3</sub> OH-Absorptionslinien, (b) Strom-Temperatur-Kennlinie, (c) Temperaturdifferenz zwischen der in rot dargestellten Messung und der in blau dargestellten Messung in (d) Strom-Spannungs-Kennlinie.	44
4.8	Aufbau eines Absorptionsspektrometer mit einem Multi-Moden QCL. Die räumliche Trennung der Lasermoden erfolgt mit einem Gittermonochromator. Zur Detektion der getrennten Moden steht a) ein Ge:Ga-Detektor oder b) eine Golayzelle zur Verfügung. . .	46
4.9	Spektren von CH <sub>3</sub> OH bei 2 hPa der einzelnen Lasermoden, welche mit einem Gittermonochromator räumlich getrennt wurden. .	47
4.10	Vergleich von direkter Absorptionsspektroskopie, 1f-Detektion und 2f-Detektion von CH <sub>3</sub> OH bei einem Druck von 1 hPa und einer Temperatur von 46 K. . . . .	49
4.11	2f-Absorptionssignal in Abhängigkeit von Temperatur und Strom bei einer Frequenz von etwa 3,4 THz. Die Kurven stellen Absorptionslinien von CH <sub>3</sub> OH dar, welche durch Vergleich mit einem Referenzspektrum ermittelt wurden. . . . .	50

4.12	Temperatur-Strom-Frequenz-Charakteristik einer einzelnen Lasermode um 3,4 THz. Die Vektoren zeigen die Strom- bzw. Temperaturdurchstimbarkeit an. Der horizontale Anteil kommt ausschließlich durch die Stromdurchstimbarkeit zustande, während der vertikale Anteil die Temperaturdurchstimbarkeit darstellt. . . . .	52
4.13	Frequenzkalibrierung unter Berücksichtigung der Temperatur und des QCL-Stromes. Der Temperaturverlauf ist wie in Abbildung 4.7 im Bereich von 35 bis 50 K. . . . .	53
4.14	Schematischer Aufbau zur Detektion räumlich getrennter Lasermoden: a) Trennung der Moden erfolgt mittels einem Gittermonochromator, b) Trennung erfolgt mittels einem optischen Gitter. . . . .	55
4.15	Vergleich der Rauscheigenschaften zwischen Hardware- und Software-Lock-in für verschiedene Lock-in-Einstellungen. . . . .	57
4.16	Vergleich der Anstiegszeit von Hardware- und Software-Lock-in für verschiedene Lock-in-Einstellungen. . . . .	57
4.17	Emissionsmoden des Multi-Moden-QCL aufgenommen mit einer Mikrobolometerkamera wie in Abbildung 4.14 a) dargestellt. Die Betriebseigenschaften des QCL sind auf der rechten Seite angegeben. . . . .	59
4.18	1f-Methanolspektren bei einem Druck von 1 hPa für die Moden I, II, III und IV (von oben nach unten). Alle Spektren für die vier Moden wurden simultan gemessen. Die angegebenen Nummern geben die Werte für das SNR wieder. . . . .	60
4.19	Emissionsmoden des Multi-Moden-QCL aufgenommen mit einer Mikrobolometerkamera wie in Abbildung 4.9 b) dargestellt. Der Arbeitspunkt (Strom und Temperatur) des QCL ist auf der rechten Seite angegeben. . . . .	62
4.20	Spektren von CH <sub>3</sub> OH bei 1 hPa für 4 Moden wie in Abbildung 4.19. Alle Spektren wurden gleichzeitig aufgenommen. Die Werte neben den Absorptionslinien stellen die ermittelten SNR-Werte dar. . . . .	63
5.1	Schematische Funktionsweise eines Heterodyn-QCL-Spektrometers. Oben: Zwei THz-QCL mit geringfügig zueinander verschobener Frequenz werden gemischt. Das resultierende Mischsignal liegt im MHz-Bereich. Unten: Beim LO-QCL wird der Strom, die Frequenz und idealerweise die Ausgangsleistung konstant gehalten. Der Strom des zweiten QCL wird durchgestimmt und erfährt eine teilweise Abschwächung durch eine Absorptionslinie. Das resultierende Mischsignal ist das Produkt beider einzelner Signale. . . . .	68
5.2	Schematischer Aufbau eines Heterodynspektrometers auf Basis von zwei QCL. . . . .	69

---

5.3	Strom-Spannungs- und Strom-Licht-Kennlinie für den QCL M4.2650 A. . . . .	71
5.4	Strom-Spannungs- und Strom-Licht-Kennlinie für den QCL M4.2650 B. . . . .	72
5.5	Spektrum des LO-QCL M4.2650 A für verschiedene Betriebsströme.	73
5.6	Spektrum des durchzustimmenden QCL M4.2650 B für verschiedene Betriebsströme. . . . .	73
5.7	Vergleich der Spektren der QCL M4.2650 A und B bei identischen Betriebsströmen zwischen 500 und 850 mA. . . . .	74
5.8	Oben: Zwei Spektren des DFFTS mit Mischsignalen beider QCL bei einem Betriebsstrom von 761 mA (a) und 787 mA (b). Der LO-QCL-Strom beträgt für beide Spektren 700 mA. Unten: Die Spektren wurden um ihre Basislinie korrigiert (761 mA (c) und 787 mA (d)). . . . .	76
5.9	Mischsignal für verschiedene LO-QCL-Betriebsströme im Bereich von 500 bis 650 mA in Abhängigkeit des Betriebsstromes des durchzustimmenden QCL und der Zwischenfrequenz. Die Farbskalierung entspricht der Intensität des Mischsignales (von niedrig zu hoch: blau, grün, gelb, rot). . . . .	77
5.10	Mischsignal für verschiedene LO-QCL-Betriebsströme im Bereich von 700 bis 850 mA in Abhängigkeit des Betriebsstromes des durchzustimmenden QCL und der Zwischenfrequenz. Die Farbskalierung entspricht der Intensität des Mischsignales (von niedrig zu hoch: blau, grün, gelb, rot). . . . .	78
5.11	Links: Zwischenfrequenzsignal in Funktion des Stromes. Die Farbskalierung entspricht der Intensität des Mischsignales (von niedrig zu hoch: blau, grün, gelb, rot). Rechts: Maximum des Mischsignales als Funktion des Stromes. Die roten und schwarzen Kurven weisen auf unterschiedliche Moden des externen Resonators hin. . . . .	80
5.12	a): Intensität des Mischsignales als Funktion des QCL-Stromes für eine Messung mit 500 Pa Methanol gefüllter Absorptionszelle (rot) und geleerter Gaszelle mit 26 Pa (schwarz) bei einem LO-QCL-Strom von 650 mA. In grün dargestellt das 1f-Spektrum sowie blau das Absorptionssignal zur Identifikation der Position der Absorptionslinien. b): Intensität des Mischsignales als Funktion des QCL-Stromes für eine Messung mit 500 Pa Methanol gefüllter Absorptionszelle und geleerter Gaszelle bei einem LO-QCL-Strom von 800 mA. . . . .	83
6.1	Schematische Darstellung des Prinzip von FM-Spektroskopie nach [75]. . . . .	86

6.2	Berechnete Linienformen einer molekularen Absorptionslinie mit einem Lorentz-Profil mit der Halbwertsbreite von 14 MHz bei einer Modulationsfrequenz von 50 MHz. (a) In-Phase und (b) Quadratur-Signal für eine FM. (c) In-Phase und (d) Quadratur-Signal für reine AM. . . . .	89
6.3	Experimenteller Versuchsaufbau für FM-Spektroskopie. . . . .	90
6.4	Strom-Spannungs-Kennlinie und Strom-Lichtkurve für den QCL M4.2243 B für verschiedene Starttemperaturen (Anstieg während der Messung), welcher für die Frequenzmodulationsexperimente genutzt wurde. . . . .	92
6.5	Ausgangsleistung und Schwelltemperatur für den QCL M4.2243 B für verschiedene Ströme. . . . .	92
6.6	QCL-Spektrum gemessen mit einem Bruker VERTEX 80v. . . . .	93
6.7	Links: Typisches 1f- und 2f-WM-Spektrum. Rechts: Typisches FM-Spektrum von CH <sub>3</sub> OH bei 3,0758 THz. Das Spektrum wurde durch Durchstimmen des QCL-Stromes gemessen. Die Phase des LIA wurde nicht angepasst, wodurch In-Phase- und Quadraturanteile in jeweils beiden x- und y-Kanälen enthalten sind. . . . .	94
6.8	Typisches FM-Spektrum von CH <sub>3</sub> OH bei 3,0758 THz. Das Spektrum wurde durch Durchstimmen des QCL-Stromes gemessen. Die Phase des LIA wurde so angepasst, dass In-Phase- und Quadratur-Term von einander getrennt sind. . . . .	95
6.9	Gemessene und angefittete Daten für den In-Phase- und Quadraturterm von einer Absorptionslinie von CH <sub>3</sub> OH mit FM-Spektroskopie mit einer Modulationsfrequenz von 50 MHz bei einer Trägerfrequenz von 3,0752 THz. Die Merkmale für die In-Phase-Messung sind 100 MHz voneinander getrennt. . . . .	97
6.10	M/ $\beta$ -Verhältnisse für verschiedene Linienpositionen der untersuchten Absorptionslinien. . . . .	98
6.11	M/ $\beta$ -Verhältnisse für verschiedene Linienpositionen der untersuchten Absorptionslinien. . . . .	98
6.12	a) AM-Index bei verschiedenen Positionen der Absorptionslinie in Abhängigkeit des QCL-Stromes. b) Ermittelte Phasendifferenz $\Psi$ zwischen FM und AM. . . . .	100
6.13	(a) Experimentell bestimmte FM-Absorptionslinienformen für verschiedene Modulationsfrequenzen (Versetzung zur Anschaulichkeit). Die Linienbreite beträgt etwa 28 MHz. (b) Experimentelle (schwarz) und theoretische Werte (rot) für die Positionen der Hauptmaxima der Absorptionslinie als Funktion der Modulationsfrequenz. . . . .	101
6.14	Halbwertsbreite einer CH <sub>3</sub> OH-Absorptionslinie als Funktion des Druckes. . . . .	102
6.15	Schaltbild eines Tiefpasses 1. Ordnung. . . . .	103

6.16	Maximales Absorptionssignal als Funktion der Modulationsspannung - LIA-x-Kanal. . . . .	104
6.17	Maximales Absorptionssignal als Funktion der Modulationsspannung - LIA-y-Kanal. . . . .	104
6.18	Tiefpassverhalten des verwendeten QCL mit den zugehörigen Fits für den x- und y-Kanal des LIA. . . . .	105
A.1	Foto des Aufbaus zur räumlichen Trennung der QCL-Moden. Rechts ist der QCL zu sehen, dessen Strahlung mit einer Linse fokussiert wird. Die Gaszelle wird mit Methanol befüllt. Mittig ist das optische Gitter zu sehen, welches die Lasermoden spektral trennt. Im Vordergrund ist die Mikrobolometerkamera zu sehen, mit welcher die Moden detektiert werden. . . . .	123
A.2	Foto des Aufbaues zur Mischung von zwei QCL auf einer Schottky-Diode. 1) Stirling-Kühler mit durchzustimmender QCL, 2) Absorptionzelle, 3) Mylar-Strahlteiler, 4) LO-QCL, 5) Parabolspiegel, 6) digitales Fourierspektrometer. . . . .	124
A.3	Foto des Aufbaues zur Mischung von zwei QCL auf einer Schottky-Diode. 1) Schottky-Diode, 2) zwei rauscharme Verstärker, 3) Versorgungsgerät für Verstärker, 4) Stromversorgung für Schottky-Diode, 5) digitales Fourierspektrometer, 6) PC zur Datenaufnahme. . . . .	125

---

## Tabellenverzeichnis

2.1	Optische Eigenschaften verschiedener Materialien im THz-Bereich [15]. . . . .	3
2.2	Einige ausgewählte Moleküle und dazugehörige Laserlinien im THz-Bereich [13]. . . . .	11
2.3	THz-Quellen mit charakteristischen Parametern ( <sup>1</sup> bei 300 K und im Bereich von 3 - 3,000 001 THz). . . . .	13
2.4	Detektoren für THz-Strahlung mit charakteristischen Parametern. FÄ <sub>¼</sub> r die freien Felder konnten keine konkreten Werte . . . . .	19

---

3.1	Auflistung der verwendeten QCL mit charakteristischen Parametern. . . . .	34
4.1	Signal-Rausch-Verhältnisse ausgewählter Absorptionslinien von $\text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	48
4.2	Identifizierte Absorptionslinien der Lasermode 2 und deren Quantenzahlen. $n$ ist hierbei die Quantenzahl der Torsion, $J$ ist die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses und $K$ dessen Projektion entlang der Rotationsachse (nach [67]). . . . .	52
4.3	Maximale Leistung der Lasermoden. . . . .	61
5.1	Links: Übersicht über alle "Sprünge" und "Stufen" der Zwischenfrequenz mit entsprechender Stromposition. Rechts: Frequenzdurchstimmung . . . . .	81
6.1	Position der Absorptionslinie und entsprechende Frequenzkalibrierung. . . . .	96

---

## Literaturverzeichnis

- [1] *Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik: Benennung der Wellenlängenbereiche*. DIN 5031 Teil 7, 1984
- [2] KULESA, Craig: Terahertz spectroscopy for astronomy: From comets to cosmology. In: *Terahertz Science and Technology, IEEE Transactions on* 1 (2011), Nr. 1, S. 232–240
- [3] MCINTOSH, Alexander I. ; YANG, Bin ; GOLDUP, Stephen M. ; WATKINSON, Michael ; DONNAN, Robert S.: Terahertz spectroscopy: a powerful new tool for the chemical sciences? In: *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012), 2072-2082. <http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15277G>. – DOI 10.1039/C1CS15277G
- [4] AZZAM, Ala'a A. ; YURCHENKO, Sergei N. ; TENNYSON, Jonathan ; MARTIN-DRUMEL, Marie-Aline ; PIRALI, Olivier: Terahertz spectroscopy of hydrogen sulfide. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 130 (2013), Nr. 0, 341 - 351. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.05.035>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.05.035>. – ISSN 0022-4073. – {HITRAN2012} special issue
- [5] FEDERICI, John F. ; SCHULKIN, Brian ; HUANG, Feng ; GARY, Dale ; BARAT, Robert ; OLIVEIRA, Filipe ; ZIMDARS, David: THz imaging and sensing for security applicationsexplosives, weapons and drugs. In: *Semiconductor Science and Technology* 20 (2005), Nr. 7, S. S266
- [6] SIEGEL, Peter H.: THz technology: An overview. In: *International Journal of High Speed Electronics and Systems* 13 (2003), Nr. 02, S. 351–394
- [7] SMEKAL, Adolf: Zur Quantentheorie der Dispersion. In: *Naturwissenschaften* 11 (1923), Nr. 43, 873-875. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01576902>. – DOI 10.1007/BF01576902. – ISSN 0028-1042

- [8] GRAVES, PR ; GARDINER, DJ: *Practical Raman Spectroscopy*. 1989
- [9] WENDLANDT, Wesley W. ; HECHT, Harry G.: *Reflectance spectroscopy*. Bd. 80. Interscience New York, 1966
- [10] CREMERS, David A. ; YUEH, Fang-Yu ; SINGH, Jagdish P. ; ZHANG, Hansheng: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Elemental Analysis*. Wiley Online Library, 2006
- [11] MIZIOLEK, Andrzej W. ; PALLESCHI, Vincenzo ; SCHECHTER, Israel: *Laser induced breakdown spectroscopy*. Cambridge University Press, 2006
- [12] LAKOWICZ, Joseph R.: *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2007
- [13] BRÜNDERMANN, E. ; HÜBERS, H.W. Hübers ; KIMMITT, M.F.G.: *Terahertz Techniques*. Springer, 2012 (Springer Series in Optical Sciences). [http://books.google.de/books?id=1\\_h3PgAACAAJ](http://books.google.de/books?id=1_h3PgAACAAJ). – ISBN 9783642025914
- [14] GEHRTZ, Manfred ; BJORKLUND, Gary C. ; WHITTAKER, Edward A.: Quantum-limited laser frequency-modulation spectroscopy. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 2 (1985), Sep, Nr. 9, 1510–1526. <http://dx.doi.org/10.1364/JOSAB.2.001510>. – DOI 10.1364/JOSAB.2.001510
- [15] LEE, Yun-Shik: *Principles of Terahertz Science and Technology*. Springer, 2009
- [16] CCAT: *Cerro Chajnantor Atacama Telescope*. [www.ccatobservatory.org](http://www.ccatobservatory.org). Version: 02 2015
- [17] ALMA: *Atacama Large Millimeter/submillimeter Array*. <http://www.almaobservatory.org>. Version: 02 2015
- [18] IPM, Fraunhofer: *Terahertz-Spektrometer*. <http://www.ipm.fraunhofer.de/content/dam/ipm/de/PDFs/produktblaetter/MC/terahertz-spektrometer.pdf>. Version: 02 2015
- [19] HEINZ, Erik ; MAY, Torsten ; BORN, Detlef ; ZIEGER, Gabriel ; PEISELT, Katja ; ZAKOSARENKO, Vyacheslav ; KRAUSE, Torsten ; KRÜGER, André ; SCHULZ, Marco ; BAUER, Frank ; MEYER, Hans-Georg: *Progress in passive submillimeter-wave video imaging*. <http://dx.doi.org/10.1117/12.2054481>. Version: 2014
- [20] WOOLARD, D. L. ; BROWN, E. R. ; PEPPER, Michael ; KEMP, M.: Terahertz Frequency Sensing and Imaging: A Time of Reckoning Future Applications? In: *Proceedings of the IEEE* 93 (2005), Oct, Nr. 10, S. 1722–1743. <http://dx.doi.org/10.1109/JPROC.2005.853539>. – DOI 10.1109/JPROC.2005.853539. – ISSN 0018–9219

- [21] SIRTORI, Carlo ; BARBIERI, Stefano ; COLOMBELLI, Raffaele: Wave engineering with THz quantum cascade lasers. In: *Nature Photonics* 7 (2013), September, S. 691–701. <http://dx.doi.org/10.1038/NPHOTON.2013.208>. – DOI 10.1038/NPHOTON.2013.208
- [22] WILLIAMS, Benjamin ; KUMAR, Sushil ; HU, Qing ; RENO, John: Operation of terahertz quantum-cascade lasers at 164 K in pulsed mode and at 117 K in continuous-wave mode. In: *Optics express* 13 (2005), Nr. 9, S. 3331–3339. <http://dx.doi.org/10.1364/OPEX.13.003331>. – DOI 10.1364/OPEX.13.003331. – ISSN 1094–4087
- [23] KUMAR, Sushil ; CHAN, Chun Wang I. ; HU, Qing ; RENO, John L.: A 1.8-THz quantum cascade laser operating significantly above the temperature of  $\hbar\omega/kB$ . In: *Nature Physics* 7 (2011), Nr. 2, S. 166–171
- [24] WADE, A. ; FEDOROV, G. ; SMIRNOV, D. ; KUMAR, S. ; WILLIAMS, B. S. ; HU, Q. ; RENO, J. L.: Magnetic-field-assisted terahertz quantum cascade laser operating up to 225 K. In: *Nature Photonics* 3 (2008), Nr. 1, 41–45. <http://dx.doi.org/10.1038/NPHOTON.2008.251>. – DOI 10.1038/NPHOTON.2008.251. – ISSN 1749–4885
- [25] SIRTORI, C.: Quantum Cascade Lasers: Breaking energy bands. In: *Nature Photonics* 3 (2009), 13–15. <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2008.262>. – DOI 10.1038/nphoton.2008.262
- [26] In: CHASSAGNEUX, Y. ; WANG, Q. J. ; KHANNA, S. P. ; STRUPIECHONSKI, E. ; COUDEVYLLE, J. R. ; LINFIELD, E. H. ; DAVIES, A. G. ; CAPASSO, F. ; BELKIN, M. A. ; COLOMBELLI, R.: *Limiting factors to the temperature performance of THz quantum cascade lasers based on the resonant-phonon depopulation scheme*. 2012, S. 83–92
- [27] DEMTRÖDER, W. ; DEMTRÖDER, W. (Hrsg.): *Laser Spectroscopy*. Bd. 1. 4. Springer Verlag, 2008
- [28] HÜBERS, H.-W. ; PAVLOV, S. G. ; RICHTER, H. ; SEMENOV, a. D. ; MAHLER, L. ; TREDICUCCI, a. ; BEERE, H. E. ; RITCHIE, D. A.: High-resolution gas phase spectroscopy with a distributed feedback terahertz quantum cascade laser. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), Nr. 6, 061115. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2335803>. – DOI 10.1063/1.2335803. – ISSN 00036951
- [29] EICHHOLZ, Rene ; RICHTER, H. ; WIENOLD, M. ; SCHROTTKE, L. ; HEY, R. ; GRAHN, H. T. ; HÜBERS, H.-W.: Frequency modulation spectroscopy with a THz quantum-cascade laser. In: *Optics Express* 21 (2013), Nr. 26, S. 32199–32206. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.21.032199>. – DOI 10.1364/OE.21.032199

- [30] PLANCK, Max: Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum. In: *Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft* 2 (1900), Nr. 17, S. 237–245
- [31] CHANG, T. Y. ; BRIDGES, T. J.: Laser action at 452, 496, and 541  $\mu\text{m}$  in optically pumped CH<sub>3</sub>F. In: *Optics Communications* 1 (1970), Nr. 9, S. 423–426. [http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018\(70\)90169-0](http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018(70)90169-0). – DOI 10.1016/0030-4018(70)90169-0. – ISSN 00304018
- [32] NEUMAIER, P. F.-X. ; RICHTER, H. ; STAKE, J. ; ZHAO, H. ; TANG, A.-Y. ; DRAKINSKIY, V. ; SOBIS, P. ; EMRICH, A. ; HULSMANN, A. ; JOHANSEN, T. K. ; BRYLLERT, T. ; HANNING, J. ; KROZER, V. ; HUBERS, H.-W.: Molecular Spectroscopy With a Compact 557-GHz Heterodyne Receiver. In: *Terahertz Science and Technology, IEEE Transactions on* 4 (2014), July, Nr. 4, S. 469–478. <http://dx.doi.org/10.1109/TTHZ.2014.2326554>. – DOI 10.1109/TTHZ.2014.2326554. – ISSN 2156–342X
- [33] WARD, John ; MAIWALD, Frank ; CHATTOPADHYAY, Goutam ; SCHLECHT, Erich ; MAESTRINI, Alain ; GILL, John ; MEHDI, Imran: 1400 - 1900 GHz Local Oscillators for the Herschel Space Observatory. In: *14th International Symposium on Space Terahertz Technology*, 2003
- [34] TANI, Masahiko ; GU, Ping ; HYODO, Masaharu ; SAKAI, Kiyomi ; HIDAKA, Takehiko: Generation of coherent terahertz radiation by photomixing of dual-mode lasers. In: *Optical and Quantum Electronics* 32 (2000), Nr. 4-5, 503-520. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1007070931314>. – DOI 10.1023/A:1007070931314. – ISSN 0306–8919
- [35] KLEINE-OSTMANN, T. ; KNOBLOCH, P. ; KOCH, M. ; HOFFMANN, S. ; BREEDE, M. ; HOFMANN, M. ; HEIN, G. ; PIERZ, K. ; SPERLING, M. ; DONHUIJSEN, K.: Continuous-wave THz imaging. In: *Electronics Letters* 37 (2001), November, 1461-1463(2). [http://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/el\\_20011003](http://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/el_20011003). – ISSN 0013–5194
- [36] GÖBEL, Thorsten ; STANZE, Dennis ; GLOBISCH, Björn ; DIETZ, Roman J. B. ; ROEHLE, Helmut ; SCHELL, Martin: Telecom technology based continuous wave terahertz photomixing system with 105 decibel signal-to-noise ratio and 3.5 terahertz bandwidth. In: *Opt. Lett.* 38 (2013), Oct, Nr. 20, 4197–4199. <http://dx.doi.org/10.1364/OL.38.004197>. – DOI 10.1364/OL.38.004197
- [37] GOLAY, Marcel J. E.: A Pneumatic Infra-Red Detector. In: *The Review of Scientific Instruments* 18 (1947), May, Nr. 5, S. 357–362
- [38] TYDEX: *Golay Cells*. [http://www.tydexoptics.com/en/products/thz\\_optics/golay\\_cell/](http://www.tydexoptics.com/en/products/thz_optics/golay_cell/). Version: 12 2014

- [39] COOPER, J.: A fast-response pyroelectric thermal detector. In: *Journal of Scientific Instruments* 39 (1962), Nr. 9, S. 467–472
- [40] VOWINKEL, B.: Broad-band calorimeter for precision measurement of millimeter and submillimeter-wave power. In: *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* 29 (1980), S. 183–189
- [41] WYLDE, Richard: *Absolute Terahertz Power/Energy Meter*. Online. <http://www.terahertz.co.uk/images/tki/PMETER/manual321.pdf>. Version: 2014
- [42] RHODERICK, E. H. ; WILLIAMS, R. H.: *Metal-semiconductor contacts*. Clarendon Press, 1988 (Monographs in electrical and electronic engineering). <http://books.google.de/books?id=0zcoAQAAMAAJ>
- [43] PEATMAN, W. C. B. ; WOOD, P. A. D. ; PORTERFIELD, D. ; CROWE, T. W. ; ROOKS, M. J.: Quarter-micrometer GaAs Schottky barrier diode with high video responsivity at  $118 \mu\text{m}$ . In: *Applied Physics Letters* 61 (1992), Nr. 3, S. 294–296
- [44] LEE, Alan Wei M. ; HU, Qing: Real-time, continuous-wave terahertz imaging by use of a microbolometer focal-plane array. In: *Optics Letters* 30 (2005), Nr. 19, 2563–2565. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16208900>
- [45] ODA, Naoki: Uncooled bolometer-type Terahertz focal plane array and camera for real-time imaging. In: *Comptes Rendus Physique* 11 (2010), August, Nr. 7-8, 496–509. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crhy.2010.05.001>. – DOI 10.1016/j.crhy.2010.05.001. – ISSN 16310705
- [46] BAUER, G. C. ; KRIECHBAUM, M. ; SHI, Z. ; TACKE, M.: IV-VI QUANTUM WELLS FOR INFRARED LASERS. In: *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials* 04 (1995), Nr. 02, 283–312. <http://dx.doi.org/10.1142/S0218863595000124>. – DOI 10.1142/S0218863595000124
- [47] MOORE, W. J. ; SHENKER, H.: A high-detectivity gallium-doped germanium detector for the  $40\text{--}120 \mu\text{m}$  region. In: *Infrared Physics* 5 (1965), Nr. 3, S. 99–106. [http://dx.doi.org/10.1016/0020-0891\(65\)90012-6](http://dx.doi.org/10.1016/0020-0891(65)90012-6). – DOI 10.1016/0020-0891(65)90012-6. – ISSN 00200891
- [48] KAZANSKII, A. G. ; RICHARDS, P.L. ; HALLER, E.E.: Far-infrared photoconductivity of uniaxially stressed germanium. In: *Applied Physics Letters* 31 (1977), Oct, Nr. 8, S. 496–497. <http://dx.doi.org/10.1063/1.89755>. – DOI 10.1063/1.89755. – ISSN 0003–6951
- [49] FUJIWARA, Mikiyo ; HIROMOTO, Norihisa: Ge:Ga Far-infrared Photoconductor with a Low Ga Concentration of  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . In: *Japanese Journal*

- of *Applied Physics* 36 (1997), Sep, Nr. 7R, 4262. <http://dx.doi.org/doi:10.1143/JJAP.36.4262>. – DOI doi:10.1143/JJAP.36.4262
- [50] PYROSENSOR: *THz - Single Element - Detectors*. [http://www.pyrosensor.de/thz\\_single\\_e.html](http://www.pyrosensor.de/thz_single_e.html). Version: 12 2014
- [51] INSTRUMENTS, TK: *Absolute Terahertz Power/Energy Meter*. [http://www.terahertz.co.uk/index.php?option=com\\_content&view=article&id=140&Itemid=443](http://www.terahertz.co.uk/index.php?option=com_content&view=article&id=140&Itemid=443). Version: 12 2014
- [52] WERLE, Peter: A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 54 (1998), Nr. 2, 197 - 236. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(97\)00227-8](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(97)00227-8). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(97\)00227-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(97)00227-8). – ISSN 1386-1425
- [53] SCHMALZ, K. ; MAO, Y. ; BORNGRÄBER, J. ; NEUMAIER, P. ; HÜBERS, H.-W.: Tunable 245 GHz transmitter and receiver in SiGe technology for gas spectroscopy. In: *Electronics Letters* 50 (2014), June, 881-882(1). <http://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/el.2014.0625>. – ISSN 0013-5194
- [54] RICHTER, H. ; GREINER-BAER, M. ; PAVLOV, S. G. ; SEMENOV, A. D. ; WIENOLD, M. ; SCHROTTKE, L. ; GIEHLER, M. ; HEY, R. ; GRAHN, H. T. ; HUEBERS, H.-W.: A compact, continuous-wave terahertz source based on a quantum-cascade laser and a miniature cryocooler. In: *Optics Express* 18 (2010), Nr. 10, S. 10177-10187
- [55] KAZARINOV, R. F. ; SURIS, R. A.: POSSIBILITY OF THE AMPLIFICATION OF ELECTROMAGNETIC WAVES. In: *Soviet Physics: Semiconductors* 5 (1971), Nr. 4, S. 707-709
- [56] FAIST, J. ; CAPASSO, F. ; SIVCO, D. L. ; SIRTORI, C. ; HUTCHINSON, A. L. ; CHO, A. Y.: Quantum Cascade Laser. In: *Science* 264 (1994), Nr. 5158, S. 553-556. <http://dx.doi.org/10.1126/science.264.5158.553>. – DOI 10.1126/science.264.5158.553. – ISBN 0036-8075
- [57] KÖHLER, Rüdiger ; TREDICUCCI, Alessandro ; BELTRAM, Fabio ; BEERE, Harvey E. ; LINFIELD, Edmund H. ; DAVIES, A. G. ; RITCHIE, David A. ; IOTTI, Rita C. ; ROSSI, Fausto: Terahertz semiconductor-heterostructure laser. In: *Nature* 417 (2002), Nr. 6885, S. 156-159. <http://dx.doi.org/10.1109/CLEO.2002.1034500>. – DOI 10.1109/CLEO.2002.1034500. – ISBN 1-55752-706-7
- [58] WILLIAMS, Benjamin S.: Terahertz quantum-cascade lasers. In: *Nature Photonics* 1 (2007), Nr. 9, S. 517-525

- [59] VALAVANIS, A. ; ZHU, Jingxuan ; FREEMAN, J. ; LI, Lianhe ; CHEN, Li ; DAVIES, A.G. ; LINFIELD, E.H. ; DEAN, P.: Terahertz quantum cascade lasers with >1 W output powers. In: *Electronics Letters* 50 (2014), Nr. 4, 309–311. <http://dx.doi.org/10.1049/el.2013.4035>. – DOI 10.1049/el.2013.4035. – ISSN 0013–5194
- [60] WALTHER, Christoph ; SCALARI, Giacomo ; FAIST, Jérôme ; BEERE, Harvey ; RITCHIE, David: Low frequency terahertz quantum cascade laser operating from 1.6 to 1.8 THz. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), Nr. 23, 231121. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2404598>. – DOI 10.1063/1.2404598. – ISSN 00036951
- [61] FATHOLOLOUMI, S. ; DUPONT, E. ; CHAN, C. W. I. ; WASILEWSKI, Z. R. ; LAFRAMBOISE, S. R. ; BAN, D. ; MÁTYÁS, A. ; JIRAUSCHEK, C. ; HU, Q. ; LIU, H. C.: Terahertz quantum cascade lasers operating up to 200 K with optimized oscillator strength and improved injection tunneling. In: *Optics Express* 20 (2012), Nr. 4, S. 3866–3876. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.20.003866>. – DOI 10.1364/OE.20.003866. – ISSN 1094–4087
- [62] BELKIN, M. A. ; KHANNA, S. P. ; FAN, J. A. ; HORMOZ, S. ; LACHAB, M. ; CAPASSO, F. ; DAVIES, A. G. ; LINFIELD, E. H.: Terahertz frequency quantum cascade lasers operating up to 178 K with copper metal-metal waveguides. In: *2008 33rd International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves* 16 (2008), S. 3242–3248. <http://dx.doi.org/10.1109/ICIMW.2008.4665866>. – DOI 10.1109/ICIMW.2008.4665866. ISBN 978–1–4244–2119–0
- [63] WILLIAMS, Benjamin S.: *Terahertz QCLs with two-phonon depopulation and high-power QCLs*. Presentation. [http://www.rle.mit.edu/2006qcl/documents/Williams\\_000.pdf](http://www.rle.mit.edu/2006qcl/documents/Williams_000.pdf). Version: September 2007
- [64] SCALARI, G. ; AMANTI, M. I. ; WALTHER, C. ; TERAZZI, R. ; BECK, M. ; FAIST, J.: Broadband THz lasing from a photon-phonon quantum cascade structure. In: *Opt. Express* 18 (2010), Apr, Nr. 8, 8043–8052. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.18.008043>. – DOI 10.1364/OE.18.008043
- [65] EICHHOLZ, Rene ; RICHTER, H. ; PAVLOV, S. G. ; WIENOLD, M. ; SCHROTTKE, L. ; HEY, R. ; GRAHN, H. T. ; HÜBERS, H.-W.: Multi-channel terahertz grating spectrometer with quantum-cascade laser and microbolometer array. In: *Applied Physics Letters* 99 (2011), Nr. 14, 141112. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3645635>. – DOI 10.1063/1.3645635. – ISSN 00036951
- [66] WIENOLD, M. ; SCHROTTKE, L. ; GIEHLER, M. ; HEY, R. ; ANDERS, W. ; GRAHN, H.T.: Low-voltage terahertz quantum-cascade lasers based on LO-phonon-assisted interminiband transitions. In: *Electronics Letters*

- 45 (2009), Nr. 20, 1030. <http://dx.doi.org/10.1049/el.2009.1371>. – DOI 10.1049/el.2009.1371. – ISSN 00135194
- [67] MORUZZI, G. ; RIMINUCCI, P. ; STRUMIA, F. ; CARLI, B. ; CARLOTTI, M. ; LEES, R.M. ; MUKHOPADHYAY, I. ; JOHNS, J.W.C. ; WINNEWISSER, B.P. ; WINNEWISSER, M.: The spectrum of {CH<sub>3</sub>OH} between 100 and 200 cm<sup>-1</sup>: Torsional and forbidden transitions. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 144 (1990), Nr. 1, 139 - 200. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852\(90\)90313-F](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852(90)90313-F). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852\(90\)90313-F](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852(90)90313-F). – ISSN 0022-2852
- [68] POGLITSCH, A. ; WAELKENS, C. ; GEIS, N. ; FEUCHTGRUBER, H. ; VANDENBUSSCHE, B. ; RODRIGUEZ, L. ; KRAUSE, O. ; RENOTTE, E. ; HOOFF, C. van ; SARACENO, P. ; CEPA, J. ; KERSCHBAUM, F. ; AGNÈSE, P. ; ALI, B. ; ALTIERI, B. ; ANDREANI, P. ; AUGUERES, J.-L. ; BALOG, Z. ; BARL, L. ; BAUER, O. H. ; BELBACHIR, N. ; BENEDETTINI, M. ; BILLOT, N. ; BOULADE, O. ; BISCHOF, H. ; BLOMMAERT, J. ; CALLUT, E. ; CARA, C. ; CERULLI, R. ; CESARSKY, D. ; CONTURSI, A. ; CRETEN, Y. ; DE MEESTER, W. ; DOUBLIER, V. ; DOUMAYROU, E. ; DUBAND, L. ; EXTER, K. ; GENZEL, R. ; GILLIS, J.-M. ; GRÖZINGER, U. ; HENNING, T. ; HERREROS, J. ; HUYGEN, R. ; INGUSCIO, M. ; JAKOB, G. ; JAMAR, C. ; JEAN, C. ; JONG, J. de ; KATTERLOHER, R. ; KISS, C. ; KLAAS, U. ; LEMKE, D. ; LUTZ, D. ; MADDEN, S. ; MARQUET, B. ; MARTIGNAC, J. ; MAZY, A. ; MERKEN, P. ; MONTFORT, F. ; MORBIDELLI, L. ; MÜLLER, T. ; NIELBOCK, M. ; OKUMURA, K. ; ORFEI, R. ; OTTENSAMER, R. ; PEZZUTO, S. ; POPESSO, P. ; PUTZEYS, J. ; REGIBO, S. ; REVERET, V. ; ROYER, P. ; SAUVAGE, M. ; SCHREIBER, J. ; STEGMAIER, J. ; SCHMITT, D. ; SCHUBERT, J. ; STURM, E. ; THIEL, M. ; TOFANI, G. ; VAVREK, R. ; WETZSTEIN, M. ; WIEPRECHT, E. ; WIEZORREK, E.: The Photodetector Array Camera and Spectrometer (PACS) on the Herschel Space Observatory. In: *Astronomy and Astrophysics* 518 (2010), Juli, L2. <http://dx.doi.org/10.1051/0004-6361/201014535>. – DOI 10.1051/0004-6361/201014535. – ISSN 0004-6361
- [69] BRÜNDERMANN, E. ; RÄNSCH, J.: Erste THz-Videos mit einer Siliziumbasierten IR-Kamera. In: *Photonik* 38 (2006), Nr. 6, S. 60-63
- [70] MORUZZI, G. ; STRUMIA, F. ; CARNESECCHI, P. ; CARLI, B. ; CARLOTTI, M.: High resolution spectrum of CH<sub>3</sub>OH between 8 and 100cm<sup>-1</sup>. In: *Infrared Physics* 29 (1989), Nr. 1, 47 - 86. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0020-0891\(89\)90008-0](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0020-0891(89)90008-0). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/0020-0891\(89\)90008-0](http://dx.doi.org/10.1016/0020-0891(89)90008-0). – ISSN 0020-0891
- [71] MINGUZZI, P. ; TONELLI, M. ; CARRARA, G. ; LIETO, A. D.: {CH<sub>3</sub>OH} and {CH<sub>3</sub><sup>81</sup>Br} self-broadening measurements with a millimeter-wave Stark interferometer. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 109 (1985),

- Nr. 2, 395 - 401. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852\(85\)90322-4](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852(85)90322-4). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852\(85\)90322-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852(85)90322-4). – ISSN 0022-2852
- [72] VITIELLO, Miriam S. ; COQUILLAT, Dominique ; VITI, Leonardo ; ERCOLANI, Daniele ; TEPPE, Frederic ; PITANTI, Alessandro ; BELTRAM, Fabio ; SORBA, Lucia ; KNAP, Wojciech ; TREDICUCCI, Alessandro: Room-Temperature Terahertz Detectors Based on Semiconductor Nanowire Field-Effect Transistors. In: *Nano Letters* 12 (2012), Nr. 1, 96-101. <http://dx.doi.org/10.1021/nl2030486>. – DOI 10.1021/nl2030486. – PMID: 22149118
- [73] RAVARO, M. ; LOCATELLI, M. ; VITI, L. ; ERCOLANI, D. ; CONSOLINO, L. ; BARTALINI, S. ; SORBA, L. ; VITIELLO, M. S. ; DE NATALE, P.: Detection of a 2.8 THz quantum cascade laser with a semiconductor nanowire field-effect transistor coupled to a bow-tie antenna. In: *Applied Physics Letters* 104 (2014), Nr. 8, -. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.4867074>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1063/1.4867074>
- [74] DELANGE, OE: Optical heterodyne detection. In: *Spectrum, IEEE* 5 (1968), Nr. 10, S. 77-85
- [75] BJORKLUND, Gary C.: Frequency-modulation spectroscopy: a new method for measuring weak absorptions and dispersions. In: *Optics Letters* 5 (1980), Januar, Nr. 1, 15. <http://dx.doi.org/10.1364/OL.5.000015>. – DOI 10.1364/OL.5.000015. – ISSN 0146-9592
- [76] GEHRTZ, M. ; LENTH, W. ; YOUNG, A. T. ; JOHNSTON, H. S.: High-frequency-modulation spectroscopy with a lead-salt diode laser. In: *Optics letters* 11 (1986), März, Nr. 3, 132. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19730556>. – ISSN 0146-9592
- [77] LENTH, W.: High Frequency Heterodyne Spectroscopy with Current-Modulated Diode Lasers. In: *IEEE Journal of Quantum Electronics* 20 (1984), September, Nr. 9, S. 1045-1050
- [78] BJORKLUND, G. C. ; LEVENSON, M. D. ; LENTH, W. ; ORTIZ, C.: Frequency modulation (FM) spectroscopy. In: *Applied Physics B Photophysics and Laser Chemistry* 32 (1983), November, Nr. 3, 145-152. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00688820>. – DOI 10.1007/BF00688820. – ISSN 0721-7269
- [79] SILVER, J. A.: Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection: theory and comparison among experimental methods. In: *Applied optics* 31 (1992), Nr. 6, S. 707-717

- [80] HÜBERS, H. ; EICHHOLZ, R. ; PAVLOV, S. G. ; RICHTER, H.: High Resolution Terahertz Spectroscopy with Quantum Cascade Lasers. In: *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* 34 (2013), Nr. 3-4, S. 325–341. <http://dx.doi.org/10.1007/s10762-013-9973-7>. – DOI 10.1007/s10762-013-9973-7
- [81] COOPER, D. E. ; WARREN, R. E.: Frequency modulation spectroscopy with lead-salt diode lasers: a comparison of single-tone and two-tone techniques. In: *Applied optics* 26 (1987), Nr. 17, S. 3726–3732
- [82] DEAN, Paul ; LIM, Yah L. ; VALAVANIS, Alex ; KLIESE, Russell ; NIKOLIĆ, Milan ; KHANNA, Suraj P. ; LACHAB, Mohammad ; INDJIN, Dragan ; IKONIĆ, Zoran ; HARRISON, Paul ; RAKIĆ, Aleksandar D. ; LINFIELD, Edmund H. ; DAVIES, A. G.: Terahertz imaging through self-mixing in a quantum cascade laser. In: *Opt. Lett.* 36 (2011), Jul, Nr. 13, 2587–2589. <http://dx.doi.org/10.1364/OL.36.002587>. – DOI 10.1364/OL.36.002587
- [83] VALAVANIS, A. ; DEAN, P. ; LIM, Yah L. ; ALHATHLOOL, R. ; NIKOLIC, M. ; KLIESE, R. ; KHANNA, S.P. ; INDJIN, D. ; WILSON, S.J. ; RAKIC, A.D. ; LINFIELD, E.H. ; DAVIES, G.: Self-Mixing Interferometry With Terahertz Quantum Cascade Lasers. In: *Sensors Journal, IEEE* 13 (2013), Jan, Nr. 1, S. 37–43. <http://dx.doi.org/10.1109/JSEN.2012.2218594>. – DOI 10.1109/JSEN.2012.2218594. – ISSN 1530-437X

---

## Fotografien

### A.1 Zu Multikanal THz-Gitterspektrometer

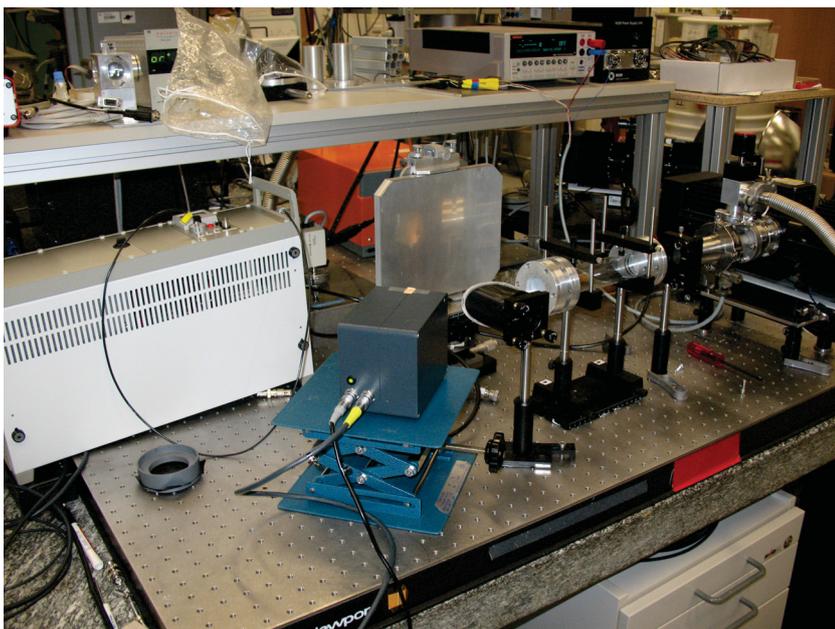


Abbildung A.1: Foto des Aufbaus zur räumlichen Trennung der QCL-Moden. Rechts ist der QCL zu sehen, dessen Strahlung mit einer Linse fokussiert wird. Die Gaszelle wird mit Methanol befüllt. Mittig ist das optische Gitter zu sehen, welches die Lasermoden spektral trennt. Im Vordergrund ist die Mikrobolometerkamera zu sehen, mit welcher die Moden detektiert werden.

## A.2 Zu Heterodyn Detektion mit zwei QCL

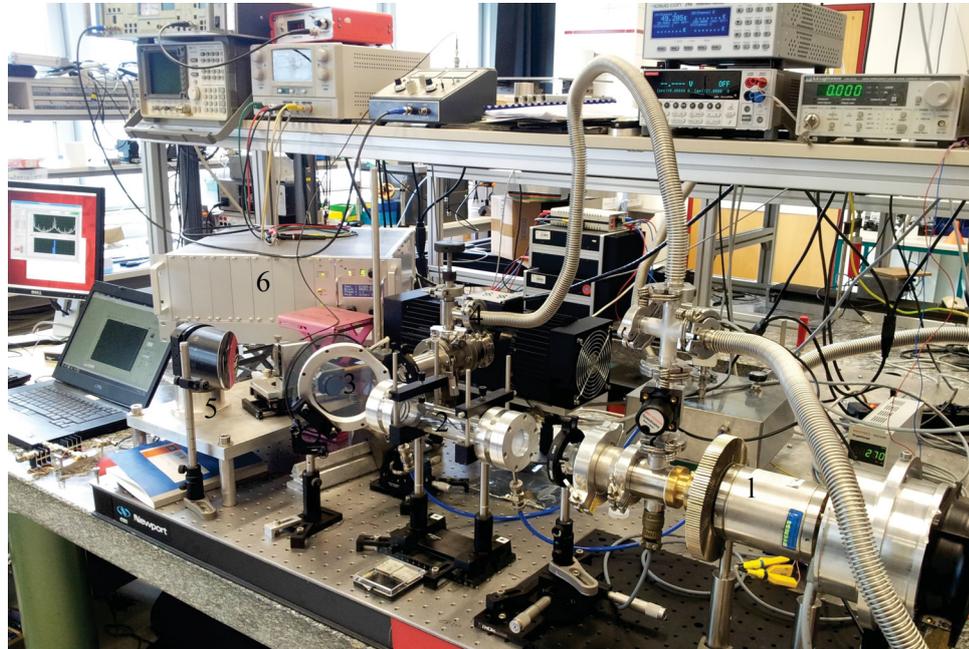


Abbildung A.2: Foto des Aufbaues zur Mischung von zwei QCL auf einer Schottky-Diode. 1) Stirling-Kühler mit durchzustimmender QCL, 2) Absorptionzelle, 3) Mylar-Strahlteiler, 4) LO-QCL, 5) Parabolspiegel, 6) digitales Fourierspektrometer.

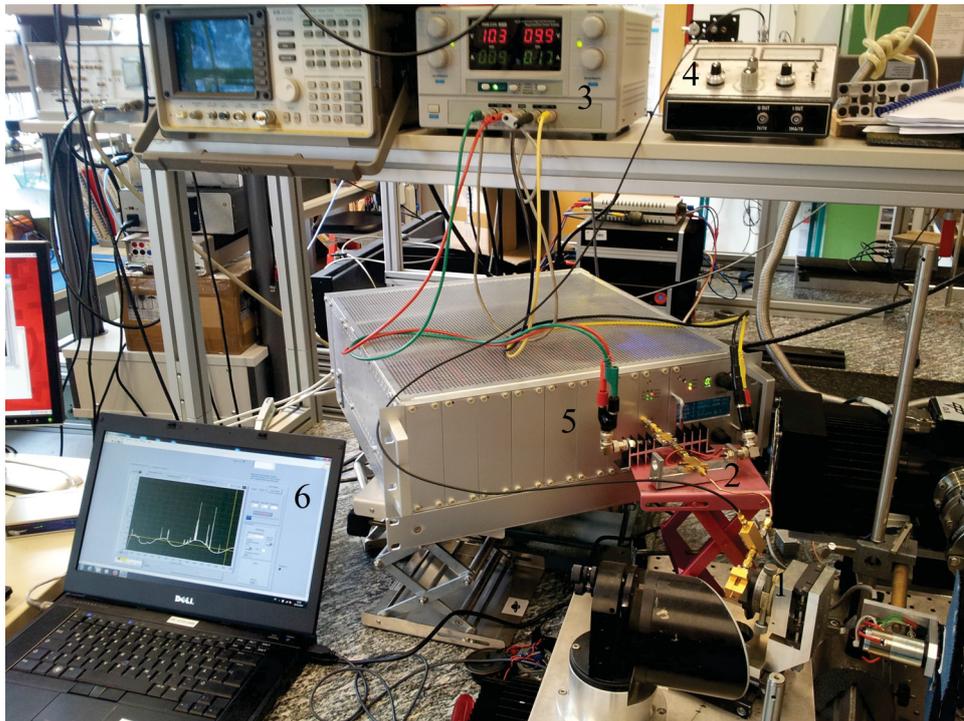


Abbildung A.3: Foto des Aufbaues zur Mischung von zwei QCL auf einer Schottky-Diode. 1) Schottky-Diode, 2) zwei rauscharme Verstärker, 3) Versorgungsgerät für Verstärker, 4) Stromversorgung für Schottky-Diode, 5) digitales Fourierspektrometer, 6) PC zur Datenaufnahme.



## Danksagung

Zunächst gilt mein Dank Prof. Dr. Heinz-Wilhelm Hübers, ohne ihn wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich danke ihm für die tatkräftige Unterstützung und dem sehr interessanten Forschungsthema, sowie der Möglichkeit Teil der Helmholtz Research School on Security Technologies zu sein. Ihm danke ich außerdem für die kompetente Betreuung und die Begutachtung der Arbeit. Weiter bedanke ich mich bei Prof. Dr. Ted Masselink für sein Gutachten und bei dem Vorsitzenden des Promotionsausschusses, Prof. Dr. Mario Dähne.

Mein Dank gilt ebenso Dr. Heiko Richter für die wissenschaftliche Betreuung und die motivierenden Worte während der Promotion.

Außerdem bedanke ich mich bei allen anderen Kollegen für die Unterstützung und die tolle Zeit während der Promotionszeit.

Zudem danke ich meinen Mitdoktoranden Nick Rothbart, Philipp Neumaier, Nils Deßmann und Andreas Pohl. Für die technische Unterstützung möchte ich hierbei insbesondere Michael Greiner-Bär danken.

Auch danke ich meinen Eltern die mich insbesondere zum Ende meiner Promotion sehr unterstützt haben und viel Geduld mit mir aufbrachten. Ohne sie ist mein bis hin zu dieser Doktorarbeit gegangener Weg nicht vorstellbar. Meinen Eltern widme ich daher diese Arbeit.