

# Empfindlicher extraktiver Gasnachweis mit Nahinfrarot-Diodenlasern am Beispiel von $O_2$ und $CH_4$

## Sensitive Extractive Detection of Oxygen and Methane with Near Infrared Diode Lasers

Volker Ebert, Thomas Fernholz und Peter Vogel  
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Manuskripteingang: 7. Mai 2001; zur Veröffentlichung angenommen: 30. Mai 2001.

In vielen industriellen Anwendungen besteht ein großer Bedarf an einem rein optischen und damit korrosionsfesten Nachweis von Sauerstoff. Für diesen Zweck wurde ein hochempfindliches, extraktives, lasergestütztes Zweistrahl-Absorptionsspektrometer mit nur 200 mm Absorptionlänge zum  $O_2$ -Nachweis im Bereich des A-Bandes bei 760 nm entwickelt und mit verschiedenen Lasertypen getestet. Mit einem Vertical-Cavity-Surface-Emitting-Laser mit 670  $\mu W$  optischer Leistung wurde auf der R11 R11-Linie bei STP eine exzellente Linearität ( $R = 0,9999$ ) und eine Nachweisgrenze von 35 ppmV  $O_2$  erreicht. Das entspricht einer optischen Dichte von  $7 \cdot 10^{-7}$  und ist nur noch einen Faktor 3 von der Schrotrauschgrenze entfernt. Die normierte Spektrometerempfindlichkeit beträgt damit  $7,6 \text{ ppmV} \cdot \text{m} \cdot \text{mW}^{1/2} \cdot \text{s}^{1/2}$ . Über Zeiträume von bis zu 10 Stunden betrug die Stabilität 65 ppmV. Das gleiche System wurde mit einem neuartigen Distributed-Feedback-Laser im externen Planresonator gekoppelt, um bei  $\lambda = 1,65 \mu\text{m}$   $CH_4$  mit einer Empfindlichkeit von 600 ppb  $\cdot \text{m}$  nachzuweisen.

A highly linear ( $R = 0.9999$ ) dual beam laser absorption spectrometer is described with balanced detection and 200 mm absorption path for sensitive detection of  $O_2$  via R11 R11-line in the A-band at 760 nm and  $CH_4$  via the R3-transition of  $2\nu_3$ -band. Various laser types are compared with regard to their performance. A record sensitivity for Vertical-Cavity-Laser based spectrometers of 35 ppmV  $O_2$  over a 5 min interval, corresponding to an OD of  $7 \times 10^{-7}$  is reported, which is only a factor of 3 above the shot noise limit. The normalized detection limit is  $7.6 \text{ ppmV} \cdot \text{m} \cdot \text{mW}^{1/2} \cdot \text{s}^{1/2}$ . Using a Distributed-Feedback-Diode-Laser in a new external cavity setup at  $1.65 \mu\text{m}$  a detectivity of 600 ppb  $\cdot \text{m}$   $CH_4$  is achieved.

**Schlagwörter:** Gasanalyse, Diodenlaser, Absorptionsspektroskopie, Extraktiver Nachweis

## 1 Einleitung

Der quantitative, hochselektive und dennoch kostengünstige Gasnachweis ist für eine Vielzahl von Anwendungen z. B. in Chemie, Medizin, Energieerzeugung, Verkehr oder in der thermischen Müllverwertung von großer Wichtigkeit, da der Parameter Spezieskonzentration häufig für die Überwachung, Steuerung oder Optimierung des Prozesses entscheidend ist. Zwar gibt es für diese Messaufgabe – vor allem für infrarot-aktive Spezies – vielfältige, in der Industrie

weit verbreitete optische Messtechniken (NDIR, FT-IR, Filterrad, u. a. [1]). Aufgrund der meist geringen spektralen Auflösung dieser Methoden bestehen jedoch häufig Probleme hinsichtlich Spezifität und Nachweisempfindlichkeit. Dies gilt besonders für Moleküle mit weit auseinanderliegenden Absorptionslinien, wie z. B. HCl und HF. Noch drastischer ist die Situation bei  $O_2$ , da es für diese Spezies aufgrund der schwachen Übergänge noch kein marktgängiges, rein optisch arbeitendes Messverfahren gibt. Trotz der Vielzahl unterschiedlicher Nachweisprinzipien (paramagne-

tisch, elektro-chemisch, ionenleitfähige Keramiken, Oberflächenwellensensoren oder Lumineszenzlöschung [1; 2]) ist in diesem Fall die Sensorlebensdauer und -stabilität durch Korrosion, Vergiftung o.ä. beeinträchtigt, sodass erhöhter industrieller Bedarf für eine korrosionsfeste optische O<sub>2</sub>-Messung besteht. Hier bietet die Laserabsorptionsspektroskopie, insbesondere auf Basis von Nahinfrarot-Diodenlasern (NIR-DL), eine interessante und vielversprechende Alternative. NIR-DL, die in der Kommunikationstechnologie in großen Stückzahlen eingesetzt werden, sind im Bereich von 0,63 µm bis 1,65 µm relativ gut verfügbar und bestechen durch eine attraktive Kombination von spektralen und technischen Eigenschaften (u. a. geringe spektrale Breite und Raumtemperaturbetrieb). Vom Standpunkt des Geräteentwicklers bestehen jedoch hinsichtlich der industriellen Einsetzbarkeit eines extraktiven NIR-DL-Spektrometers viele offene Fragen, z. B. nach den die Nachweisgrenze und die Stabilität limitierenden Faktoren oder nach der Auswahl des für einen industriellen Einsatz optimalen Lasertyps, da je nach Zielwellenlänge viele Diodenlasertypen verfügbar sind, die sich hinsichtlich der spektralen, technischen und wirtschaftlichen Daten stark unterscheiden.

Diese und weitere damit im Zusammenhang stehende Fragen wurden im Rahmen des vorliegenden Projektes mit Bezug auf extraktive Diodenlaserspektrometer untersucht. Da sich die prinzipiellen Eigenschaften des jeweiligen Lasertyps innerhalb eines Materialtyps – AlGaAs für den Bereich zwischen 630 nm und 1000 nm und InGaAsP für 1100 bis 1700 nm – nicht zu sehr ändern sollten, wird erwartet, dass sich die Ergebnisse, die anhand einer Spezies gewonnen wurden, auch auf andere spektral nicht zu weit entfernte Laser übertragen lassen. Daher wurden für die Untersuchungen u. a. zwei „Modellmoleküle“ ausgewählt: O<sub>2</sub> bei 760 nm für AlGaAs- und CH<sub>4</sub> bei 1650 nm für InGaAsP-Diodenlaser. Schwerpunkt der Untersuchungen ist jedoch der Nachweis von Sauerstoff. Einerseits besteht hier ein beträchtlicher Bedarf der Industrie an korrosionsfesten O<sub>2</sub>-Sensoren, der mit keinem anderen optischen Verfahren befriedigt werden kann, andererseits ist um 760 nm die größte Anzahl unterschiedlicher Lasertypen am Markt verfügbar, sodass an einem nur minimal zu verändernden Basisspektrometer viele Lasertypen getestet und effektiv verglichen werden können.

## 2 NIR-Diodenlaser für den Gasnachweis

NIR-DL wurden in den frühen 80er Jahren für Massenanwendungen wie Datenspeicherung oder -übertragung weiterentwickelt und zunächst aus zwei Materialsystemen gefertigt: AlGaAs für die Datenspeicherung und InGaAsP für die glasfasergestützte Datenübertragung. Die kostengünstigen, einmodig und vor allem bei Raumtemperatur arbeitenden NIR-DL wurden aber auch in der Gasanalytik eingesetzt [3–5], wobei Sauerstoff eines der ersten Moleküle war, das in Laborversuchen quantitativ mit NIR-DL nachgewiesen wurde [6]. Inzwischen stehen durch die ra-

sante Entwicklung der Informationstechnologien eine Vielzahl unterschiedlichster DL-Typen zur Verfügung über deren Eignung für die industrielle Gasanalyse oft Unklarheit besteht, da die dazu erforderlichen spezifischen Parameter in der Kommunikationstechnik nur von geringer Bedeutung sind und daher vom Hersteller nicht oder zu ungenau bestimmt werden. Die folgenden, relativ gebräuchlichen Lasertypen sind für die Gasanalytik interessant:

**Fabry-Perot-DL**, d. h. ein Laser mit einfachem Planresonator, ist der älteste, billigste und spektroskopisch gesehen hingegen problematischste Typ, da er aufgrund des Planresonators ein komplexes, treppenartiges Abstimmverhalten (Modehopping) mit breiten, regelmäßigen Lücken im Abstimmbereich zeigt. Da diese Lücken individuell verschieden sind und – für Langzeitanwendungen wichtig – ein signifikantes Alterungsverhalten/Drift zeigen [7], muss jeder Laser aufwändig selektiert und charakterisiert werden. So zeigen nur etwa 30% des zum O<sub>2</sub>-Nachweis sehr häufig verwendeten Typs ML4405 eine Koinzidenz mit einer der vielen O<sub>2</sub>-Linien um 760 nm. Moderne 780 nm-Laser sollten in Bezug auf Driften stabiler sein, jedoch können sie nur mit einer aufwändigen LN<sub>2</sub>-Kühlung auf die Zielwellenlänge von 762 nm abgestimmt werden [8]. Ein industrieller Einsatz ist somit kaum noch denkbar.

Zur Reduktion des Selektionsaufwandes wurde auf unterschiedliche Weise versucht mit einem sog. **externen Resonator, XC**, das Modenspektrum und damit das Abstimmverhalten zu verbessern und den Laser im Optimalfall weitgehend unabhängig von der Temperatur auf die Zielwellenlänge abzustimmen. Die einfachste, auch zum O<sub>2</sub>-Nachweis eingesetzte Variante bedient sich eines sehr kurzen (100 µm Abstand von der Frontfacette) Planresonators – daher: Short external cavity, **SXC** [9] – der die Abstände zwischen den Modensprüngen deutlich vergrößert. Die Wellenlängenabstimmung erfolgt konventionell – über Strom und Temperatur – oder durch Verschieben des Planspiegels. Diskret aufgebaute SXCs sind vibrationsempfindlich und daher nur bedingt für den industriellen Einsatz geeignet. Monolithische SXCs vermeiden diese Probleme, waren jedoch nur kurze Zeit kommerziell in einer 780 nm-Version verfügbar.

Wesentlich universeller und leistungsfähiger sind **konventionelle**, von Farbstofflasern bekannte **XC**-Anordnungen. Mit einem einseitig Antireflex-beschichteten DL in einem XC in Littman-Bauweise kann z. B. der gesamte Verstärkungsbereich des Halbleiters (20–30 nm für AlGaAs) zugänglich gemacht [10] und der Selektionsdruck somit deutlich reduziert werden. Bei geeignetem Aufbau ist sogar eine kontinuierliche, d. h. vollständig modensprungfreie Abstimmung möglich (siehe auch Beiträge zu XC-DL in diesem Heft). Wegen des aufwändigen opto-mechanischen Aufbaus erscheinen XC-Systeme für den industriellen Einsatz zu komplex, teuer und vibrationsanfällig. Sie eignen sich aber hervorragend als Referenzsysteme in Laborexperimenten.

Vollständig monolithisch aufgebaut, kontinuierlich abstimmbare und einmodig emittierend sind die im Folgenden

	VCSEL Vixel	VCSEL CSEM	DFB-DL	FP-DL	XC-DL
$P_{\text{opt}}$ [mW]	0,8	1	4,2	5	1–4
$I_{\text{th}}$ [mA]	3,9–5,7	2,3–2,9	26	35	30–50
$I_{\text{op}}$ [mA]	8	8	36	45	40–60
$T$ [°C]	0–45	0–45	0–45	0–50	10–50
$\Delta\nu$ [MHz]	< 100	< 100	< 100	< 100	< 0,4
SMSR [dB]	< 22	< 25	< 25	< 20	< 30
$P_{\parallel}/P_{\perp}$	30–65	115–122	250	113	15*
$\Delta\lambda$ [nm]	758,6–761	759–761,3	760,3–764	757–767	755–790
$\lambda/\Delta T$ [nm/°C]	0,054	0,051	0,066	0,063	–
$\lambda/\Delta I$ [nm/mA]	0,138–0,17	0,29–0,37	0,02–0,03	0,012	–
$\Delta P/\Delta I$ [ $\mu$ W/mA]	230–300	200	380	250	–
$\Delta P/\Delta\lambda$ [mW/nm]	1,7–2,4	0,54–0,79	21	16	–
Kosten [DM]	1000	1800	8000	200	15 000

**Tabelle 1:** Vergleich der spektroskopischen und technischen Eigenschaften verschiedener zum Nachweis von O<sub>2</sub> geeigneter Diodenlaser. Weitere Erklärungen im Text.

kurz beschriebenen Typen: DFB, DBR und VCSEL. Beim **DFB-** und **DBR-DL** wird durch die monolithische Integration einer spektral schmalbandigen Gitterstruktur in den Laserkristall – beim DBR-DL, **D**istributed **B**ragg-**R**eflector, als Resonatorendspiegel und beim DFB-DL, **D**istributed **F**eedback, als über die gesamte Resonatorlänge verteilte Rückkopplung – eine auch bei hohen Abstimmraten einmodige Emission sichergestellt und Modensprünge wirksam unterdrückt. Diese bei 760 nm recht kostspieligen, eigens für Sensoranwendungen hergestellten Strukturen bieten Leistungen über 10 mW, 30 dB Seitenmodenunterdrückung und thermische Abstimmbereiche von einigen nm [11].

Besonders interessant sind die seit kurzem von 750–950 nm verfügbaren **V**ertical-**C**avity-**S**urface-**E**mitting-**L**aser, **VCSEL** [12]. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Kantenemittern besitzt ein VCSEL einen zylindrischen Resonator – Stromrichtung und optische Achse fallen zusammen –, der von hochreflektiven (99,99%) Bragg-Spiegeln gebildet wird und bei einem Durchmesser von nur 15  $\mu$ m eine Länge von wenigen  $\mu$ m besitzt, sodass keine Longitudinalmoden mehr anschwingen und der VCSEL kontinuierlich ohne Modensprünge abstimmt. Das Licht wird als astigmatismusfreier Strahl mit deutlich geringerem Öffnungswinkel (ca. 5–10°) von der Waferoberfläche durch eine Öffnung von einigen  $\mu$ m Durchmesser in der ringförmig ausgebildeten Metallelektrode emittiert, sodass auf die bei Kantenemittern häufig erforderlichen, teuren, asphärischen Elemente verzichtet werden kann.

Von den beschriebenen Systemen konnten bisher u. a. fünf Lasersysteme für den O<sub>2</sub>-Nachweis bei 760 nm (FP: ML4405, DFB: SensorsUnlimited, VCSEL: CSEM-CH und Vixel Corp.-USA, XC-Littmann: Laserzentrum Hannover) und drei für den Nachweis von CH<sub>4</sub> bei 1,65  $\mu$ m (DFB: SensorsUnlimited und Siemens, XC-DFB: Univ. Kaiserslautern) eingesetzt werden. Weitere Untersuchungen zum Nachweis von HF bzw. zum Einsatz weiterer Typen sind in Vorbereitung. Aus Platzgründen wird im Folgenden schwerpunktmäßig auf die Untersuchungen zum Nachweis

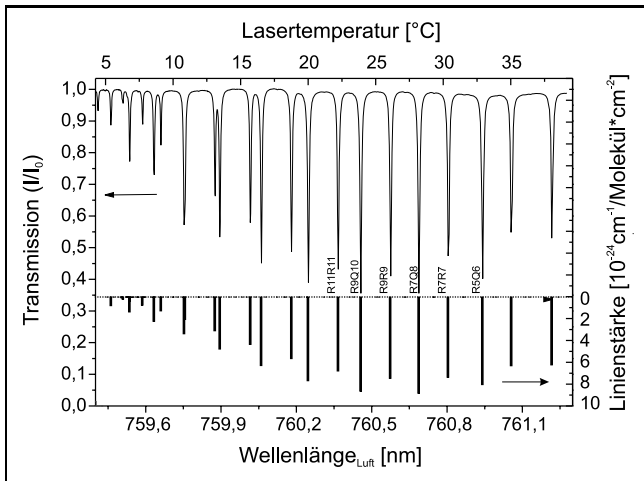
von O<sub>2</sub> eingegangen, da hier alle gängigen Lasertypen untersucht werden konnten.

Durch die oft unzureichende spektroskopische Charakterisierung seitens der Hersteller mussten die Laser zunächst im Hinblick auf ihre Tauglichkeit für industrielle Sensoren geprüft, d. h. die sensorrelevanten spektralen Parameter bestimmt, und die Laser teilweise selektiert werden. Dabei sind unter anderem folgende Kriterien von Bedeutung: Abstimmbereich bei Strom- bzw. Temperaturvariation,  $\Delta\lambda$ , Steilheit der Abstimmung über Strom,  $\Delta\lambda/\Delta I$ , und Temperatur,  $\Delta\lambda/\Delta T$ , Seitenmodenunterdrückung, SMSR, dynamisches Abstimmverhalten und Linearität, Amplitudenmodulation AM,  $\Delta P/\Delta I$ , spezifische AM, d. h. AM pro Wellenlänge,  $\Delta P/\Delta\lambda$ , der Polarisationskontrast,  $P_{\parallel}/P_{\perp}$ , und schließlich der Preis. Wichtig, aber selten bekannt, sind z. B. die spezifische AM, aus der die Anforderungen an den Dynamikbereich der Auswertelektronik abgeleitet werden können, das dynamische Abstimmverhalten, das für Deformationen des Absorptionsprofils verantwortlich ist oder der Polarisationskontrast, mit dem die Beeinträchtigung des Signals durch Interferenzerscheinungen (Etalons) abgeschätzt werden kann. Typische, größtenteils von uns ermittelte Werte für die genannten Parameter sind in Tabelle 1 für die zum O<sub>2</sub>-Nachweis eingesetzten Laser dargestellt. Da die VCSEL in 2 × 2-Arrays vorlagen, wurden hier jeweils alle vier Laser eines Arrays vermessen, was auch an der Verteilung der Werte z. B. für die spezifische AM oder den Polarisationskontrast zu erkennen ist. Der XC-Laser wurde vom Laserzentrum Hannover e. V. zur Verfügung gestellt.

Inzwischen sind deutlich verbesserte XC-Versionen verfügbar, die z. B. einen Polarisationskontrast von 400 erreichen (siehe auch Beitrag des LZH in diesem Heft). Genauere Daten zu den VCSEL finden sich z. B. auch in [12; 13].

### 3 NIR-Spektrum von Sauerstoff

Sauerstoff zeigt als homonukleares Molekül wegen des fehlenden permanenten Dipolmomentes kein reines Rotations-



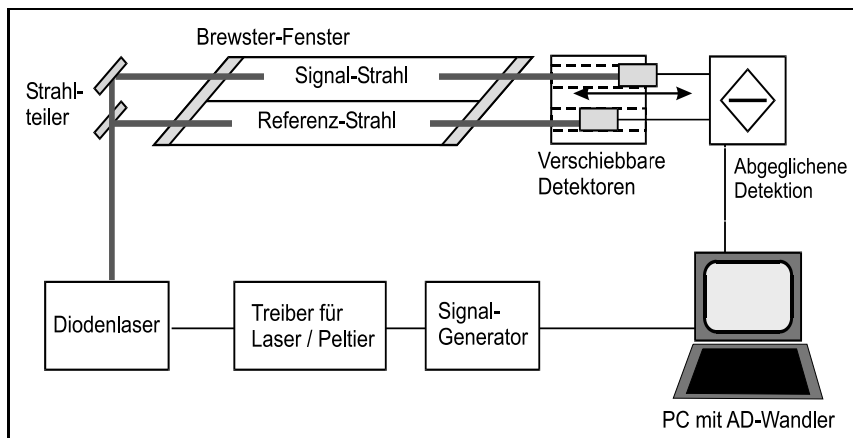
**Bild 1:** Mit DL gemessenes (oben) und theoretisch erwartetes (unten) Sauerstoffspektrum. Die Messung erfolgte an Raumluft mit einem VCSEL und einer Langwegzelle mit 36 m Absorptionslänge. Die Rechnungen basieren auf Daten aus der HITRAN96-Datenbank.

Vibrations-Spektrum. Als Diradikal besitzt es jedoch tiefliegende elektronische Niveaus, die z. B. über sehr schwache magnetische Dipolübergänge vom Grundzustand aus erreicht werden können und schon früh z. B. durch Wollaston (1802) oder Fraunhofer (1817) im Absorptionsspektrum der Atmosphäre entdeckt wurden.

Die stärksten NIR-Übergänge finden sich im sog. A-Band – d. h. dem ( $v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ )-Band des ( $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ )-Überganges – das sich über den Bereich zwischen 759 nm und 770 nm erstreckt. Der P-Zweig besteht aus um  $2 \text{ cm}^{-1}$  separierten Linienpaaren im Abstand von  $6\text{--}10 \text{ cm}^{-1}$ . Der R-Zweig zeigt einen Bandenkopf bei  $13\,165 \text{ cm}^{-1}$  was auch in Bild 1 gut zu erkennen ist. Die Linienstärken liegen bei STP bei  $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ . Die Linienbreiten betragen bei 1 bar ca. 3 GHz (FWHM) [35]. Wie in Bild 1 gezeigt, lässt sich das Absorptionsspektrum in Raumluft mit Hilfe einer Langwegabsorptionszelle vom Herriott-Typ (36 m Absorptionsweg) gut nachweisen. Zur Wellenlängenabstimmung des benutzten VCSELS über den etwa 2 nm breiten Spektralbereich musste die Betriebstemperatur des Lasers zwischen  $3 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  variiert werden.

## 4 Aufbau des Spektrometers

Der Laser befindet sich in einem potentialfrei aufgebauten Laserkopf und wird dort mit Peltier-Elementen präzise ( $< 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ ) temperaturstabilisiert. Ein rauscharmer, kombinierter Laser-/Peltiertreiber (Profile LDC 1000) stellt die dazu erforderlichen, aktiv stabilisierten Stromquellen. Beide Betriebsparameter des Lasers (Strom und Temperatur) können über Modulationseingänge am Treiber mit einem Signalgenerator variiert und zur Abstimmung der Wellenlänge genutzt werden. Die Temperatur dient dabei zur Grobeinstellung der Wellenlänge, die Stromrampe der kontinuierlichen, schnellen Wellenlängenvariation. Eine asphärische AR-beschichtete Linse erzeugt einen schwach konvergenten Lichtstrahl. Gekeilte, dielektrische Strahlteiler (Für P-Polarisation  $R = 50\%$  bei  $45^\circ$ ) generieren daraus zwei Teilstrahlen und leiten sie durch zwei 200 mm lange, beheizte Absorptionszellen aus Aluminium, die zur Vermeidung von Interferenzen mit Brewster-Fenstern ausgerüstet sind. Das transmittierte Licht wird mit Silizium-Fotodetektoren (Durchmesser 10 mm) erfasst. Das eigentliche Konzentrationssignal wird aus der Fläche einer isolierten Absorptionslinie bestimmt. Um diese abzutasten, wird der Laserstrom mittels eines Signalgenerators mit einer 1-kHz-Sägezahnrampe beaufschlagt und somit die Laserwellenlänge periodisch über die Linie abgestimmt. Die Modulationstiefe betrug zehn volle Halbwertsbreiten der Linie. Beide Fotodetektorsignale wurden einer analogen Auswerteschaltung zugeführt, die Amplitudenrauschen und -modulation mit hoher Effizienz unterdrückt und die Bestimmung der differentiellen molekularen Absorption zwischen den beiden Messpfaden erlaubt [13]. Das Ausgangssignal der Analogschaltung wird anschließend noch gefiltert, verstärkt und mit einer schnellen pc-gesteuerten AD-Wandlernkarte (12 bit, 30 MS/s) digitalisiert. 400 dieser Absorptionsprofile werden gemittelt und per linearer Regression mit einer Software routine auf Basis von LABVIEW ausgewertet. Die Modulationsfrequenz wurde dabei so gewählt, dass ein nichtlineares Abstimmen des Lasers minimiert werden konnte. Weiterhin wurden kleinere Driften oder zyklische Schwankungen der Laserwellenlänge durch eine Nachführung des Auswertintervalls kompensiert.



**Bild 2:** Schematischer Aufbau des Zweistrahl-Laserabsorptionsspektrometers.

siert. Mit diesem Auswerteschema konnte eine Zykluszeit zwischen zwei Konzentrationswerten von 1,7 s erreicht werden. Aus der Realisierung des Spektrometers als Zweistrahlaufbau ergeben sich einige Vorteile: 1) Effiziente Unterdrückung von Amplitudenmodulation und -rauschen des Lasers bei Verwendung der o.g. Referenzierungsschaltung. 2) Unterdrückung der Absorption durch Luft-O<sub>2</sub> außerhalb der Messzellen über den Abgleich der „außen“ liegenden Absorptionsstrecken. 3) Möglichkeit zur Messbereichsunterdrückung, d. h. zur Messung kleiner O<sub>2</sub>-Änderungen bei hohem O<sub>2</sub>-Signal, durch Befüllen der Referenzzelle z. B. mit Luft. 4) Erzeugung kleiner, aber sehr gut definierter O<sub>2</sub>-Signale, d. h. differentieller Absorptionen, über die Verschiebung eines Detektors. Gasmischeinrichtungen und deren fehleranfällige Kalibration können so vermieden werden.

## 5 Empfindlicher extraktiver Nachweis von Sauerstoff

Ziel der Arbeiten war es, ein hochempfindliches, möglichst anwendungsnahes, modulares Laserspektrometer aufzubauen und am Beispiel des O<sub>2</sub>-Nachweises die Nachweisgrenzen zu bestimmen und zu optimieren. Dabei sollten möglichst viele aussichtsreiche Lasertypen eingesetzt werden. Um eine realistische Abschätzung der Nachweisgrenze, NWG, zu erhalten, wurde die statistische Verteilung einer Folge von Konzentrationsmessungen herangezogen und nicht, wie oft in der Literatur zu finden, z. B. [14], das nach der Kurvenanpassung verbleibende Rauschen des Absorptionsprofils – d. h. die Standardabweichung des Residuums –, was zu einer optimistischeren Schätzung der NWG führt. In der von uns ermittelten NWG sind also alle Schwankungen und Fehler enthalten, die durch Driften der Laserwellenlänge, der Basislinie, der Verstärkungskoeffizienten der Vorverstärker usw. entstehen.

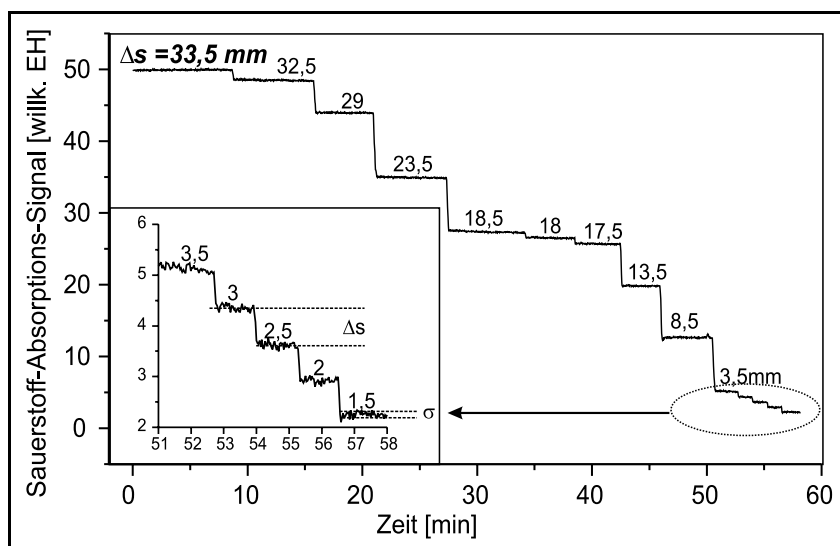
Die Kalibration des Spektrometers erfolgte nicht mittels eines fehleranfälligen Gasmischsystems zur Erzeugung vari-

abler Sauerstoffkonzentrationen, sondern durch Verschieben eines der beiden Detektoren mit einer Mikrometerschraube (10 µm Auflösung). Die damit erzeugte differentielle Absorption (10 µm Luft bei STP entsprechen bei der stärksten O<sub>2</sub>-Linie im A-Band einer optischen Dichte (OD) am Linienmaximum von  $2,4 \cdot 10^{-7}$ ) kann in eine äquivalente O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis,  $X_e$ , umgerechnet werden, das mit den 200 mm langen im Strahlengang befindlichen Zellen nachweisbar wäre. Um diese Umrechnung zu rechtfertigen, befand sich das Spektrometer bei allen Messungen in exakt der optischen Konfiguration, die für eine Zellenmessung erforderlich wäre. Die einzige Rauschquelle, die so nicht berücksichtigt werden kann, sind die durch den Gasfluss erzeugten Effekte.

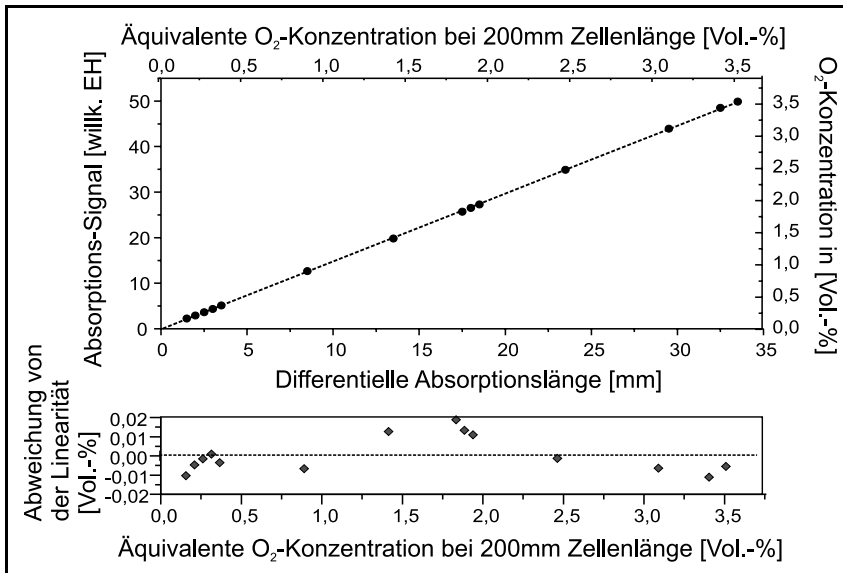
Die mit diesem Aufbau unter Verwendung des VCSELs von CSEM erreichten Ergebnisse sind in Bild 3 dargestellt.

Die verwendeten Parameter waren: Laserleistung 690 µW,  $P_{\parallel}/P_{\perp}$  1:120, R11 R11-Linie mit einer Linienstärke von  $6,8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^{-1}/(\text{Molekül cm}^{-2})$ . Die Detektorverschiebung,  $\Delta s$ , ist in der Abbildung zu sehen, wobei die kleinsten Stufen von 500 µm einer OD von  $1,2 \cdot 10^{-5}$  oder einer  $X_e$  von 600 ppmV O<sub>2</sub> entsprechen. Das Spektrometerausrauschen auf der letzten Stufe zeigt über 1,3 Minuten eine Standardabweichung  $\sigma$  von  $9 \cdot 10^{-7}$  OD oder 46 ppmV O<sub>2</sub>. Der gleiche Wert ergab sich bei der Mittelung von  $\sigma$  über alle in der Abbildung dargestellten Stufen, wobei die besten Werte bei  $7 \cdot 10^{-7}$  OD oder 35 ppmV O<sub>2</sub> liegen. Über den Gesamtverschiebungsbereich von etwa 3 cm ergab sich eine hervorragende Linearität ( $R = 0,9999$ , siehe Bild 4) mit einer über alle Stufen gemittelten Linearitätsabweichung von 0,006 Vol.-%- oder 60 ppmV. Diese Abweichung ist zum Teil auf Veränderungen in der Basislinie durch die Verschiebung des Detektors zurückzuführen, also bei einer Messung mit durchströmter Gaszelle nicht vorhanden.

Äquivalente Messungen wurden mit allen anderen Systemen durchgeführt, sind hier aber aus Platzgründen nicht dargestellt. Für den VCSEL der Fa. Vixel Corp. wurde



**Bild 3:** Zeitlicher Verlauf der Konzentrations-signale am Laserspektrometer mit CSEM-VCSEL bei Variation der Position eines Detektors.  $\sigma$  ist die Standardabweichung der Werte innerhalb einer Stufe,  $\Delta s$  die Gesamtverschiebung für jede Stufe.

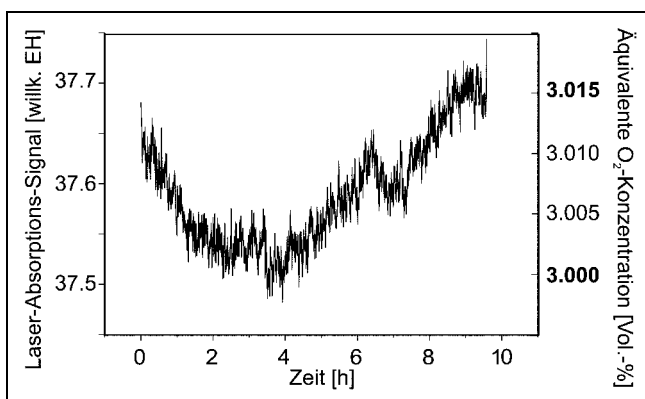


**Bild 4:** Abhängigkeit des in Bild 3 dargestellten Konzentrationssignals von der Detektorposition (oben). Abweichung der Beziehung von der Linearität (unten).

beispielsweise eine NWG von 110 ppmV und eine Abweichung von der Linearität im gleichen Umfang, 110 ppmV, ermittelt. Die Gründe hierfür liegen zu einem Großteil in einer etwas schwächeren Linie (17%), einer größeren spezifischen AM, der kleineren optischen Leistung (270  $\mu$ W) und einem schlechterem  $P_{\parallel}/P_{\perp}$  von 1:30. Die letzten beiden Punkte führen zu einem ca. 60% erhöhten Schrotrauschlimit und einer erhöhten Störung durch Interferenzen.

Schließlich wurde auch die Stabilität über einen Zeitraum von 10 Stunden untersucht, Bild 5. Ohne eine aktive, thermische Stabilisierung der optischen Komponenten, insbesondere der Zelle, oder ein Line-Locking, d.h. einer aktiven Stabilisierung der Laserlinie, wurde eine maximale Schwankung um  $\pm 60$  ppmV  $X_e$  ermittelt.

Die Standardabweichung über mehr als 17 000 Konzentrationswerte lag bei 65 ppmV  $X_e$ , was einer relativen Stabilität des Konzentrationswertes von 1:450 entspricht. Zum Vergleich ergab eine Messung mit dem VCSEL der Fa. Vixel Corp. eine maximale Schwankung um  $\pm 400$  ppmV  $X_e$ ,



**Bild 5:** Untersuchung der Langzeitstabilität des Konzentrationssignals des Laserspektrometers mit CSEM-VCSEL über einen Zeitraum von 10 Stunden. Links in willkürlichen Einheiten, rechts: umgerechnet in die äquivalente Konzentration in der 200-mm-Zelle.

eine Standardabweichung von 220 ppmV und eine relative Stabilität von 1:136.

Der Einfluss der an transmissiven optischen Elementen gebildeten Interferenzen konnte durch das Einfügen eines weiteren BK7-Fensters, das um 35° gegen die optische Achse geneigt war, demonstriert werden.

Die Reflektivität des Fensters steigt unter diesem Winkel im Vergleich zu Brewster-Fenstern von 0,2% auf etwa 2%, sodass vermehrt Interferenzen zu erwarten sind, da das Verhältnis der Interferenzmaxima und -minima, d.h. der Kontrast  $K = T_{\max}/T_{\min} = (1 + R^2)/(1 - R^2)$ , von der Reflektivität  $R$  abhängt. Während, wie erwartet, das BK7-Fenster keine messbaren Auswirkungen auf die Kurzzeitstabilität zeigte, konnte bei der Langzeitstabilität über 10 h eine Verschlechterung um ca. den Faktor 10 auf  $\pm 500$  ppmV  $X_e$  festgestellt werden.

Tabelle 2 zeigt eine Aufstellung der mit den verschiedenen Lasern erreichten NWG.

Hierzu ist zu bemerken, dass die Messungen mit dem FP-DL mit einem Gasmischsystem und Flusszelle durchgeführt wurden, also eine zusätzliche Fehlerquelle enthalten. Der XC-DL, der nur mit 100 Hz abgestimmt werden konnte, wurde inzwischen vom LZH deutlich verbessert. Die Messungen mit XC-DL wurden ebenfalls mit einem Flusssystem durchgeführt, aber mit Prüfgasen kalibriert.

Wie in der Tabelle 2 dargestellt, wurden die besten NWG,  $1,2$  und  $1,3 \cdot 10^{-6}$  OD, mit dem CSEM-VCSEL und dem DFB-DL erreicht. Die Ursachen für die schlechteren Werte der anderen Laser liegen seitens des Vixel-VCSELS in der deutlich geringeren Leistung und dem schlechten Polarisationskontrast, für den FP-DL in der hohen spezifischen AM, möglichen Instabilitäten beim Abstimmen – z. B. stochastisch auftretende Modensprünge – aber auch in der Verwendung einer Gasmischvorrichtung bzw. einer Flusszelle und beim XC-DL schließlich in der Vibrationsanfälligkeit, dem Polarisationskontrast, der langsamen Abstimmung und den Driften des zur Abstimmung benutzten Piezoelementes.

**Tabelle 2:** Vergleich der beim O<sub>2</sub>-Nachweis mit dem Zweistrahl-Spektrometer für die verschiedenen Lasertypen erreichten Nachweisgrenzen (NWG). Fett hervorgehoben die Bestwerte je Spalte.

Lasertyp	Kalibrationsmethode	NWG Mittel [ppmV]	NWG Mittel bei Nominalleistung korrigiert auf 1 sec [OD]	NWG in OD rel. zu CSEM	NWG relativ zu Shotnoise-limit bei Nominal-Leistung	NWG Mittel normiert R11R11, 1 mW, 1 sec [ppmV · m · mW <sup>1/2</sup> · s <sup>1/2</sup> ]
CSEM VCSEL	Ort	<b>46</b>	<b>1,17E-06</b>	<b>1,0</b>	<b>3,0</b>	<b>9,82</b>
VIXEL VCSEL	Ort	110	2,54E-06	2,2	4,1	12,19
DFB-DL	Ort	<b>43</b>	1,30E-06	1,1	6,4	20,97
FP-DL	Misch., Flussz.	77	2,62E-06	2,2	14,2	42,75
XC-DL	Prüfgas, Flussz.	550	8,14E-06	6,9	31,2	136,56

Die Schrotrauschgrenze stellt die natürliche Auflösungsgrenze für ein Absorptionsspektrometer dar, bei der die Quantisierung des Lichtes in Form von Photonen zutage tritt und dazu führt, dass bei einer Konversion eines Lichtstrahls der optischen Leistung  $P$  in  $N$  Ladungsträger im Detektor eine statistische Schwankung in Höhe von  $\sqrt{N}$  gefunden wird. Das Verhältnis von Signal zu Rauschen ist also proportional zu  $\sqrt{N}$ , sodass eine schrotrauschbegrenzte Absorptionsmessung eine Leistungsabhängigkeit der Form  $\sqrt{P}$  zeigt. Berücksichtigt man die spezifischen Eigenheiten unseres Spektrometers (Zweistrahl Aufbau bzw. Verhältnis von tatsächlich genutzter Messzeit zu möglicher Messzeit, sog. Duty Cycle), so erwartet man für ein ansonsten ideales Spektrometer, d. h. keine Driften in Wellenlänge, Verstärkerkoeffizienten usw., bei 700  $\mu$ W optischer Leistung, 760 nm und 1 Sekunde effektiver Messzeit eine NWG von  $2,7 \cdot 10^{-7}$  OD [13], was nur etwa einen Faktor 3 von unseren besten (Kurzzeit-)Messungen entfernt ist. Die Nähe zur Schrotrauschgrenze konnte auch experimentell über die  $\sqrt{P}$ -Abhängigkeit der NWG verifiziert werden. Berücksichtigt man bei den NWG in Tabelle 2 die unterschiedlichen Laserleistungen und Messzeiten, so wird deutlich, dass die VCSEL am besten für den O<sub>2</sub>-Nachweis geeignet sind, da sich hiermit die besten, auf Leistung, Messzeit und Weglänge normierten Nachweisgrenzen von ca.  $10 \text{ ppmV} \cdot \text{m} \cdot \text{mW}^{1/2} \cdot \text{s}^{1/2}$  ergeben. Dies ist um so wichtiger, als die VCSEL wesentlich billiger sind als die DFB-Laser. Weiterhin lässt sich aus diesen Messungen ableiten, dass die Empfindlichkeit des Spektrometers mit einer guten Lichtquelle (bspw. CSEM-VCSEL) im Minutenbereich auf  $6,9 \cdot 10^{-7}$  OD und über 10 h auf  $2,3 \cdot 10^{-6}$  OD veranschlagt werden kann. Die Langzeitstabilität sollte sich durch Maßnahmen wie Line-Locking und aktive Stabilisierung der Optik verbessern lassen.

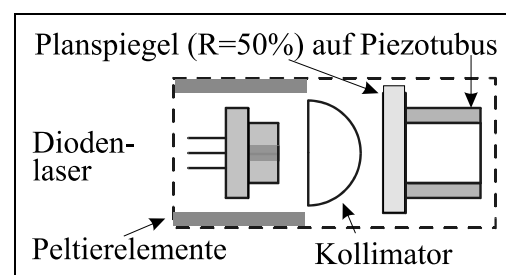
## 6 CH<sub>4</sub>-Nachweis mit DFB-DL im externen Resonator (DFB-XC)

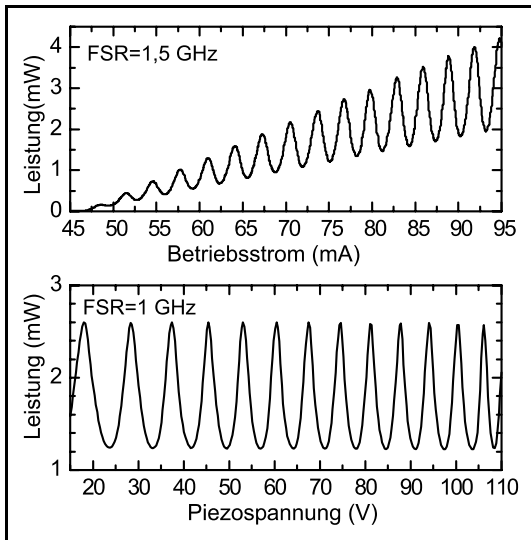
Diodenlaser im Spektralbereich über 1000 nm sind in der Mehrzahl nur in DFB-Bauweise spektral einmodig und somit für einen Einsatz in der Gasanalyse tauglich. Diese für die Kommunikationstechnik gefertigten DFB-DL zeigen zwar eine hervorragende spektrale Stabilität, die Strom-Abstimmkoeffizienten wurden jedoch für deren

Anwendung in der Nachrichtentechnik minimiert, um die Pulsübertragung in Glasfasern zu optimieren (spektraler Chirp). Als Folge davon wird der absorptionsspektroskopische Nachweis von Gasen mit DFB-DL durch eine im Vergleich zu anderen Lasertypen deutlich stärkere Amplitudenmodulation (AM) erschwert. Hier bietet sich durch die – zunächst überflüssig erscheinende – Platzierung eines DFB-DL in einen externen Resonator die Möglichkeit, die Amplitudenmodulation sehr stark zu verringern und den Laser ohne Modulation des Laserstromes abzustimmen.

Bild 6 zeigt den schematischen Aufbau des DFB-XC: Der DFB-Laser (SU1653-CD) wird mit zwei Peltierelementen temperaturstabilisiert und mit einer asphärischen Linse kollimiert. Der externe Plan-Resonator mit 5 mm Länge wird von der Laserfrontfacette und einem Planspiegel (50% Reflektivität) gebildet, der auf einem Piezotubus befestigt ist und von dreiecksförmigen Hochspannungssignalen bis 1000 V angesteuert wird.

Der maximale Abstimmbereich ( $\Delta\nu$ ) wird durch die Resonatorlänge ( $L$ ) begrenzt ( $\Delta\nu \propto 1/L$ ) und beträgt im gezeigten Fall 12 GHz. Die Abstimmfrequenz liegt bei 200 Hz, die Ausgangsleistung bei 2,6 mW. Die mit einem konfokalen Etalon bestimmte zeitliche Abstimmcharakteristik des DFB-XC ist in Bild 7 im Vergleich zum DFB ohne XC gezeigt. Die periodischen Transmissionsschwankungen, aus deren Anzahl auf die Modulationstiefe geschlossen werden kann, zeigen die gute Linearität beim Abstimmen. Im Falle der Piezoabstimmung ist deutlich die drastisch reduzierte Amplitudenmodulation zu erkennen, die eine wesentlich bessere Nutzung des dynamischen Bereiches der Auswer-

**Bild 6:** Schematischer Aufbau des DFB-Diodenlasers im externen Resonator (nach [15]).

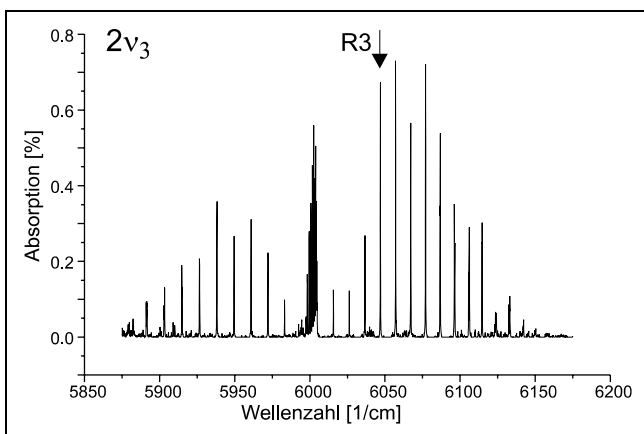


**Bild 7:** Abstimmverhalten des DFB-XC der Universität Kaiserslautern unter Piezomodulation (unten) und des gleichen DFB-DL, aber ohne XC, unter Strommodulation (oben). FSR = Freier Spektralbereich des als Frequenzmarker benutzten konfokalen Resonators [15].

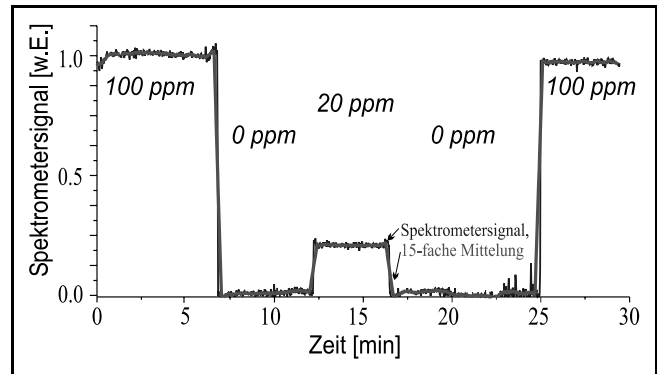
teelektronik zulässt und so eine Steigerung der Nachweispemflichkeit verspricht.

Mit einem solchen von der Universität Kaiserslautern entwickelten DFB-XC wurde der empfindliche absorptionspektroskopische Nachweis von Methan über den rotationsaufgelösten R3-Übergang innerhalb des ersten Obertones der asymmetrischen Streckschwingung ( $2\nu_3$ ) bei 1653 nm realisiert. Bild 8 zeigt das berechnete Absorptionsspektrum des  $2\nu_3$ -Bandes bei einem Mischungsverhältnis von 1,8 ppmV (entspricht der Hintergrundkonzentration in Raumluft) und 296 K, 1 atm und 100 m Absorptionsstrecke.

Der zum Nachweis verwendete optische Aufbau war dabei identisch mit dem im vorhergehenden Kapitel beschriebenen. Lediglich die Strahlteiler und Detektoren wurden gegen für 1,65  $\mu\text{m}$  taugliche ausgetauscht. Außerdem wurden zur Variation der Methanabsorption zertifizierte Prüfgase (100 ppmV  $\text{CH}_4$ , 20 ppmV  $\text{CH}_4$  und synthetische Luft)



**Bild 8:** Berechnetes Absorptionsspektrum von Methan im  $2\nu_3$ -Band für 100 m Absorptionslänge, 296 K, Normaldruck und 1,8 ppmV  $\text{CH}_4$  in Luft (entspricht Hintergrundkonzentration).



**Bild 9:** Methannachweis mit dem DFB-XC-basierten Zweistrahl-Absorptionsspektrometer: Signalverlauf für verschiedene Methanprüfgase (bei 20 cm Absorptionslänge und Normaldruck).

verwendet. Die Detektoren wurden also nach der Primärjustage nicht mehr bewegt. Die Absorptionslänge betrug wiederum 20 cm, der Innendruck der Zelle entsprach dem Außendruck. Seitens der Analogelektronik waren geringe Modifikationen notwendig (Vorspannung der Detektoren), während die digitalelektronische Auswertung des Absorptionssignales wieder über eine lineare Kurvenanpassung an das Absorptionsprofil die Linienfläche extrahierte. Die Antwortzeit des Gesamtsystems, d. h. Wiederholrate der Konzentrationswerte, lag bei 1,6 s und war begrenzt durch die Wiederholfrequenz der Piezomodulation und den Datendurchsatz der digitalen Auswertung (d. h. Datenübertragung, Mittelung, Kurvenanpassung). Das System wurde mit relativ hohen  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen (100 ppmV und mehr) kalibriert. Im Anschluss daran wurden die drei Prüfgase, wie in Bild 9 gezeigt, jeweils über einen Zeitraum von mehreren Minuten vermessen.

Bei der Auswertung wurden innerhalb der Konzentrationsstufen die Mittelwerte, die Standardabweichungen der Messwerte und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) bestimmt, wobei zur Bestimmung des SNR die dreifache Standardabweichung benutzt wurde. Das mit diesem Verfahren kleinste noch nachweisbare  $\text{CH}_4$ -Mischungsverhältnis ergibt sich dann aus dem Signal, das mit  $\text{SNR} \geq 3$  erfasst werden kann. Mit diesem Vorgehen konnte aus den dargestellten Messwerten bei einer Zeitauflösung von 1,6 s eine über die drei Stufen (100 ppmV, 20 ppmV und 100 ppmV) gemittelte Nachweisgrenze ( $\text{NWG}-3\sigma$ ) von 3 ppmV ermittelt werden. Normiert auf 1 m Messstrecke ergibt sich ein Wert von 600 ppbV·m. Diese Nachweisgrenze kann auf Kosten der Antwortzeit weiter verbessert werden. Berechnet man die  $\text{NWG}-3\sigma$  des tiefpassgefilterten Konzentrationszeitverlaufes (gleitendes Mittel über je 15 Werte), so erhält man im Zeitbereich der 20-ppmV-Stufe bei 24 s Antwortzeit eine Nachweisgrenze von nur 95 ppbV·m. Damit konnte gezeigt werden, dass mit einfachen und kompakten XC-Systemen ebenfalls sehr gute Nachweisgrenzen möglich sind. Zukünftige Aufgaben bei der Entwicklung von Spektrometern auf Basis von DFB-XC liegen dennoch bei der Reduktion der Vibrationsempfindlichkeit und der weiteren Verbesserung der



Langzeitstabilität, um z. B. die durch die Erwärmung des Piezos hervorgerufenen spektralen Driften zu vermeiden. Dies gilt vor allem vor einem Dauereinsatz von DFB-XC oder gar den komplexeren Standard-XC unter harten industriellen Bedingungen.

## 7 Fazit

Zusammenfassend stellen wir fest, dass wir mit unserem VCSEL-basierten O<sub>2</sub>-Spektrometer die bis dato besten in der – uns bekannten – Literatur vorgestellten Nachweisempfindlichkeiten erreichen konnten, die nur noch einen Faktor 3 vom Schrotrauschlimit entfernt sind. Damit konnten wichtige Grundlagen für die Entwicklung kostengünstiger, korrosionsfester O<sub>2</sub>-Sensoren erarbeitet werden. Dies gilt um so mehr, als bei den vorgestellten Arbeiten darauf geachtet wurde, möglichst preisgünstige und leicht verfügbare Komponenten zu verwenden und einen kompakten Aufbau zu realisieren. Inzwischen konnte ein Sauerstoffspektrometer auf der von uns entwickelten Technik in einem 1HE-19"-Gehäuse realisiert werden. Damit sollen in naher Zukunft Messungen zur Bestimmung der Langzeitstabilität über Zeiträume von Wochen und Monaten durchgeführt werden. Erhöht man die Messzeit und die Absorptionslänge jeweils etwa um einen Faktor drei, so sollte sich die Spektrometersensitivität so weit erhöhen lassen, dass auch unter deutlich raueren Industriebedingungen eine Auflösung von 100 ppmV sichergestellt werden kann. Da der optische Aufbau und die Elektronik nicht spezies-, d. h. wellenlängenspezifisch sind, sollten sich die Ergebnisse – durch den Austausch von Laser und Detektor – relativ einfach auf andere Spezies wie CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl, HF, o. a. übertragen lassen. Durch die um 2–3 Größenordnungen stärkeren Linien dieser Spezies sind dann Nachweisgrenzen im ppbV-Bereich möglich. Ein solcher Spezieswechsel wurde auch im Rahmen der hier präsentierten Arbeiten ohne große Probleme vollzogen, um auf Basis neuartiger DFB-DL im externen Resonator einen hochempfindlichen Methannachweis zu realisieren. Hier konnten wie erwartet Nachweisgrenzen im niedrigen ppmV- bis oberen ppbV-Bereich erreicht werden.

## Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Bildung und Technologie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten (FKZ 13 N 7158) innerhalb des Forscherverbundes „Grundlegende Untersuchungen zur Gasanalyse mit Diodenlasern“ im Rahmen des Förderprogrammes Laser 2000. Die Ergebnisse weiterer innerhalb dieses Verbundes geförderter Arbeiten wurden bereits in **tm**-Ausgabe 9 (2001) veröffentlicht. Die Autoren danken weiterhin Herrn Professor Wolfrum für die stetige und

wertvolle Unterstützung, den Herren H. Teichert, C. Giesemann und E. Schlosser für ihre Hilfe bei den Messungen, dem Laserzentrum Hannover, insbesondere Herrn Dr. D. Wandt, für die gute Zusammenarbeit und die Überlassung des XC-DL, der Universität Kaiserslautern, insbesondere Herrn C. Laue und R. Knappe, für die angenehme und effektive Zusammenarbeit, sowie der Firma Dräger, Lübeck, und Sacher Lasertechnik für die finanzielle Unterstützung. V. Ebert ist der Heidelberger Akademie der Wissenschaften zu Dank verpflichtet.

## Literatur

- [1] P. T. Mosley, J. O. W. Norris, and D. E. Williams (eds) „Techniques and Mechanisms in Gas Sensing“, Adam Hilger, New York (1991).
- [2] W. Xu, K. A. Kneas, J. N. Demas, and B. A. DeGraff, *Analytical Chemistry*; (1996); 68 (15); 2605–2609.
- [3] V. Ebert, R. Hemberger, W. Meienburg, J. Wolfrum, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97, 1527-1534 (1993).
- [4] V. Ebert, V. Sick, J. Wolfrum, *Technisches Messen* 63-7/8, 268–277, (1996).
- [5] S. Schäfer, M. Mashni, J. Sneider, A. Miklos, P. Hess, H. Pitz, K.-U. Pleban, V. Ebert, *Appl. Phys. B* 66, 511–516 (1998).
- [6] M. Kroll, J. A. McClintock, and O. Ollinger, *Appl. Phys. Lett.* 51, 1465–1467 (1987).
- [7] I. Linnerud, P. Kaspersen, T. Jaeger, *Appl. Phys. B* Volume 67 (1998), pp. 297–305.
- [8] R. Grisar, T. Pfändler and W. J. Riedel, in *Proceedings of the International Symposium on Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers* (Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1988), pp. 138–145.
- [9] D. T. Cassidy, D. M. Bruce, and B. F. Ventrudo, *Rev. Sci. Instrum.* 62, 2385–2388 (1991).
- [10] D. Wandt, M. Laschek, K. Przyklenk, A. Tünnermann and H. Welling, *Opt. Commun.* 130, 81–84 (1996).
- [11] N. A. Morris, J. C. Connolly, R. U. Martinelli, J. H. Abels, and A. L. Cook, *IEEE Phot. Tech. Lett.*, Vol 7, No 5, May (1995), 455–457.
- [12] K. H. Gulden, M. Moser, S. Eitel, D. Jeggle, H. P. Schweizer, *VDI-Berichte* 1366 (1998) 261–268.
- [13] P. Vogel and V. Ebert, *Appl. Phys. B* 72 (2001) pp. 127–135.
- [14] M. G. Allen, K. L. Carleton, S. J. Davis, W. J. Kessler, C. E. Otis, D. A. Palombo, and D. M. Sonnenfroh, *Appl. Opt.* 34, 3240–3249 (1995).
- [15] Christian Laue, Dissertation, Universität Kaiserslautern (2000).

---

**Dr. Volker Ebert** ist Leiter der Arbeitsgruppe Diodenlaserspektroskopie am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg, INF 253, D-69120 Heidelberg,  
E-Mail: volker.ebert@urz.uni-heidelberg.de,  
URL: [http://pc-cube01.pci.uni-heidelberg.de/vebert/d\\_veindex.html](http://pc-cube01.pci.uni-heidelberg.de/vebert/d_veindex.html)

**Dipl.-Phys. Thomas Fernholz**, Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, INF 253, D-69120 Heidelberg

**Dipl.-Phys. Peter Vogel**, Infineon Technologies, Wernerwerkstr. 2, D-93049 Regensburg