Mikro- und Nano-Spektroskopie und Detektorcharakterisierung im IR- und THz-Bereich an der Metrology Light Source

Peter Hermann*, Arne Hoehl, Andrea Hornemann, Bernd Kästner, Ralph Müller, Burkhard Beckhoff, Gerhard Ulm

* Peter Hermann, Arbeitsgruppe „Röntgen- und IR-Spektrometrie“, E-Mail: peter.hermann@ptb.de

Einleitung

Elektronenspeicherringe als Synchrotronstrahlungsquellen wurden zuerst zur Erzeugung hochbrillanter Strahlung vom Vakuum-UV- bis zum Röntgen-Spektralbereich genutzt. Diese hohe Brillanz (bzw. spektrale Strahldichte), die auch im Infrarot(IR)-Bereich zwei bis drei Größenordnungen höher ist als die thermischer Strahler, und die Breitbandigkeit des Synchrotronstrahlungsspektrums haben dazu geführt, dass seit Beginn der 1980er-Jahre Speicherringe auch als IR-Strahlungsquellen genutzt werden [1]. Neben der hohen Brillanz sind auch im IR-Bereich der hohe Polarisationsgrad und die Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung (SR) mit Pulsdauern im ps-Bereich von Vorteil. Heute wird weltweit SR im IR-Bereich an etwa 30 Speicherringen genutzt [2]. Basierend auf der hohen Brillanz wird im mittleren IR (MIR) und fernen IR (FIR) vor allem Mikrospektroskopie mit Ortsauflösung bis zum Beugungslimit durchgeführt. Viele der Anwendungen liegen im Bereich der Materialwissenschaften, Biologie oder Medizin [2–4].

Die PTB hat an den Speicherringen BESSY I und II mehr als 30 Jahre Erfahrung in der Nutzung von SR für die Metrologie gesammelt, dort allerdings nicht im IR-Bereich [5]. Dieser Bereich wurde für die PTB erst an der *Metrology Light Source* (MLS) erschlossen durch den Aufbau von zwei dedizierten Strahlrohren für den IR- und den Terahertz(THz)-Bereich [6, 7]. Die MLS selbst wurde als erster Speicherring weltweit bereits in der Planungsphase dafür optimiert, im Sonderbetrieb mit besonders kurzen gespeicherten Elektronenbunchen kohärente Strahlung im THz-Bereich zu erzeugen mit Strahlungsleistungen von bis zu 60 mW [8–10].

Im Folgenden werden ausgewählte Arbeitsgebiete an diesen Strahlrohren vorgestellt.

FTIR-Mikro-Spektroskopie und Sekundärstrukturanalytik an Biomolekülen

In der Fourier-Transformation-Infrarot(FTIR)-Spektroskopie wird ein gemessenes Interferogramm mittels Fouriertransformation in ein Spektrum umgewandelt [11]. An der MLS werden u. a. bioanalytische Untersuchungen mit einem Vakuum-FTIR-Spektrometer (BRUKER Vertex80v) durchgeführt. Die spektrale Auflösung des Vertex80v beträgt 0,07 cm^{-1}. Das zugehörige Mikroskop HYPERION 3000 ist für den Bereich des mittleren IR optimiert und zur räumlich aufgelösten Spektroskopie mit einem 128^2-Pixel-*Focal-Plane-Array*-Detektor ausgestattet. Bei Verwendung eines 15x-Cassegrain-Objektives wird eine Auflösung von ca. 3 µm erreicht. Der MIR-Bereich ist besonders gut geeignet, um Valenz- und Deformationsschwingungen der in Proteinen befindlichen Molekülgruppen anzuregen [12, 13]. Diese MIR-Signaturen, die auch als molekulare *Fingerprints* bezeichnet werden, ermöglichen eine eindeutige Identifikation von Biomolekülen. Zudem ist Infrarotstrahlung nicht ionisierend und gestattet es, biologische Proben zerstörungsfrei zu analysieren.

FTIR-spektroskopische Untersuchungen können an der MLS ebenfalls im FIR- und THz-Bereich durchgeführt werden. Hier werden zusätzlich molekulare Informationen wie Rotationsschwingungsbanden des Kohlenstoffgerüstes sowie H-Signaturen zugängig, wie sie beispielsweise in Biomolekülen vorliegen [14]. Die dort auftretenden Banden sind verglichen mit den Moden im MIR-Bereich zwar weniger komplex und überdies thermisch verbreitert, liefern jedoch ebenfalls Informationen zum strukturellen Aufbau von Biomolekülen.

Die für Proteine charakteristischen Gruppenfrequenzen, z. B. bestimmte Amid-Banden, sind im MIR-Bereich für die Strukturanalytik von Biomo-

lekülen von besonderem Interesse. Dabei werden verschiedene Strukturtypen unterschieden: Die α-Helix, deren bekanntester Vertreter die Desoxyribonukleinsäure (DNS) ist, und das β-Faltblatt bzw. die β-Schleifen. Treten alle Formen etwa gleich häufig auf oder verfügt das Protein über keine erkennbaren Sekundärstrukturen, so spricht man von einer Random-Coil-Struktur [15]. Ursache dieser verschiedenen Sekundärstrukturmotive innerhalb eines Proteins sind die Wasserstoffbrückenbindungen und charakteristischen Bindungswinkel zwischen den Peptidbindungen, über die die Aminosäureuntereinheiten miteinander verknüpft sind, die die Primärstruktur ausbilden.

Die Amid-I-Bande, die aus C=O Streckschwingungen des Peptidgerüstes innerhalb des Proteins resultiert, ist für Sekundärstrukturanalysen besonders geeignet [16]. So lassen sich durch Änderungen der Umgebungsparameter (pH-Wert, Temperatur) und Interaktionen mit anderen Biomolekülen Konformationsänderungen(1) mit hoher Empfindlichkeit infrarotspektroskopisch nachweisen [17, 18]. In Bild 1 (a) ist das gemessene Infrarotspektrum eines Proteins, in diesem Fall des Rinder-Serums Albumin (BSA), mit vorwiegend α-helikaler Struktur exemplarisch dargestellt. Charakteristisch für dieses Sekundärstrukturmotiv ist eine Mode der Amid-I-Bande bei 1654 cm^{-1}.

Für die Strukturanalytik werden verschiedene mathematische Verfahren eingesetzt, wie z. B. die Korrelationsanalyse [19]. Diese dient dazu, komplexe Datensätze meist hyperspektraler Natur zu vereinfachen und sich überlagernde Banden zu entfalten sowie die spektrale Auflösung zu erhöhen, indem die Banden über die zweite Dimension gegeneinander aufgetragen werden. Bild 1 (b) zeigt exemplarisch das zu den Daten in Bild 1 (a) gehörige 2D-Korrelogramm(2). Entlang einer gedachten Diagonalen sind in den 2D-Korrelationsplots sogenannte Autopeaks zu erkennen, die den Spektralbereich der höchsten Absorptionsänderungen durch Temperatureinwirkung auf das Probensystem aufzeigen. Im Gegensatz dazu weisen Werte nahe 0 auf eine geringe spektrale Temperaturabhängigkeit hin. Peaks außerhalb der Diagonalen stellen simultane Änderungen der Absorption dar, die bei zwei verschiedenen Wellenzahlen ν_1 und ν_2 beobachtet werden und somit den gleichen Ursprung der Änderung vermuten lassen.

Die SR-gestützte FTIR-Spektroskopie wird an der MLS für die grundlagenorientierte Strukturanalytik an Peptiden im Rahmen eines Vorhabens(3) im europäischen Metrologie-Forschungsprogramm (EMRP) vom MIR bis hin zum THz-Bereich eingesetzt. Aminosäuren, und die darauf aufbauenden Peptide, ermöglichen neue diagnostische Möglichkeiten, beispielsweise in der Krebsforschung. Zudem können bei genauer Kenntnis der Wirkstoffeigenschaften von Peptiden, die auf molekularen Interaktionsmechanismen beruhen, Medikamente entwickelt werden, durch welche Krankheiten effektiver behandelt werden können. Das Vorhaben befasst sich mit der Untersuchung von Sekundärstrukturmotiven von Modell-Peptiden, die verschiedene Interaktionsmechanismen mit artifiziellen Membransystemen, hier Liposomen, ausüben können. Hauptziel dieses Forschungsvorhabens ist es, die aus diversen bioanalytischen Methoden hervorgehenden Resultate in Molekular-Dynamik-Simulationen einfließen zu lassen, um die Wirkstoffeigenschaften der Peptide zu validieren.

Ein weiteres EMRP-Vorhaben hat die Charakterisierung von Biomedizinprodukten (Stent-Systeme, Implantate) unter prozess-analytischen Aspekten zum Ziel. Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung von Implantatmaterialien sowie der Nachweis von Oberflächenkontaminationen sind weitere Aspekte des Projektes. Zusätzlich wird eine Methoden-Validierung infolge der Untersuchungen an den Modell-Systemen und Real-Materialsystemen angestrebt.

Infrarot-Nahfeldmikroskopie und Nano-FTIR-Spektroskopie

Das räumliche Auflösungsvermögen von konventionellen optischen Methoden ist durch Beugung begrenzt, sodass Strukturen, die kleiner als die halbe Wellenlänge des einfallenden Lichts sind, nicht mehr aufgelöst werden können. Bei der Nah-

1 Dies bezeichnet die Änderung der räumlichen Struktur eines Proteins

2 Die Berechnung der Amplitude Φ erfolgt über

$$\Phi(\upsilon_1,\upsilon_2)=\frac{1}{m-1}\Sigma_{j=1}^{m}A_j(\upsilon_1)A_j(\upsilon_2)$$

wobei $A_j(\nu_k)$ die spektrale Absorption bezogen auf die über die Temperatur gemittelte Absorption ist, für m Spektren in einem bestimmten Temperaturintervall.

3 http://projects.npl.co.uk/HLT10-BiOrigin/ (letzter Aufruf: 23.06.2015)

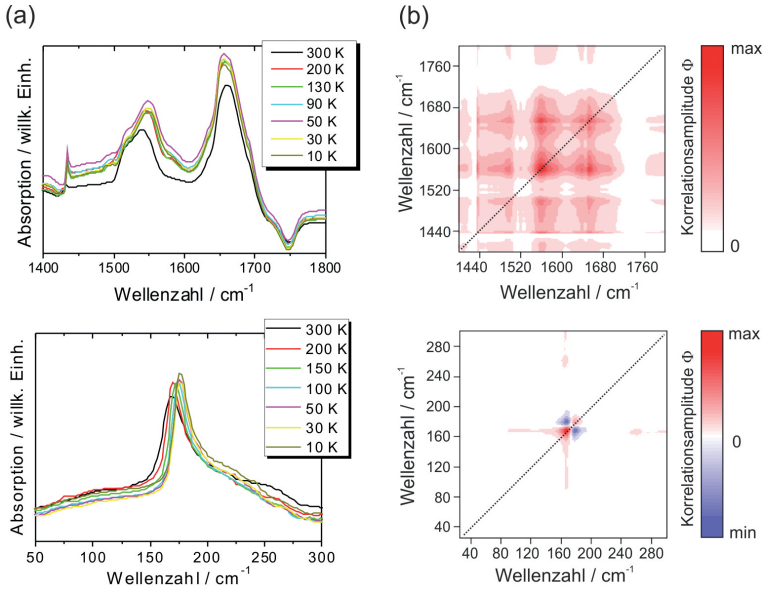

Bild 1:
(a) Signaturen von BSA im MIR (oben) und FIR (unten). (b) 2D-Korrelogramme $\Phi(\nu_1,\nu_2)$, welche die Temperaturabhängigkeit der Banden im Amid I (oben) und Amid VII-Bereich (unten) aufzeigen.

feldmikroskopie wird die durch die Wellennatur des Lichts gegebene Auflösungsgrenze umgangen, indem statt nur der propagierenden auch die so genannten evaneszenten Wellen in unmittelbarer Nähe der Probenoberfläche mit genutzt werden. Diese enthalten auch Informationen über Oberflächenstrukturen, die deutlich kleiner als die Wellenlänge der einfallenden Strahlung sein können, wodurch optische Untersuchungen auf einer Nanometerskala ermöglicht werden.

Streulicht-Nahfeldmikroskope [20, 21] basieren meist auf dem Funktionsprinzip der Rasterkraftmikroskopie, wodurch ortsaufgelöste optische Information durch die Wechselwirkung der Sonde mit dem elektromagnetischen Nahfeld der Probe gewonnen werden. Dazu wird eine Nahfeldsonde in einen fokussierten Lichtstrahl gebracht und

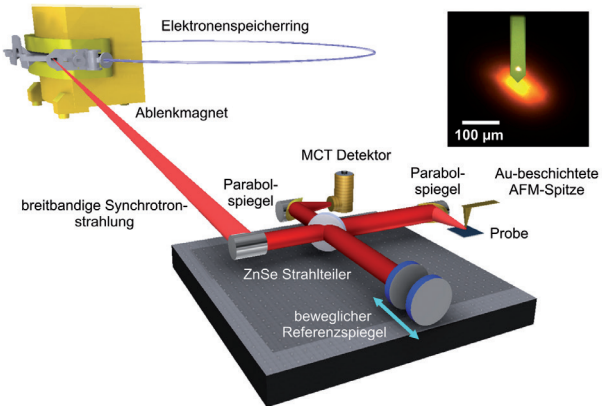

Bild 2:
Schematische Darstellung des Streulicht-Nahfeldmikroskops an der MLS unter Verwendung breitbandiger Synchrotronstrahlung eines Ablenkmagneten der MLS. Die Strahlung wird über mehrere Spiegel (hier nicht gezeigt) zum Nahfeldmikroskop geleitet und auf den AFM-Cantilever fokussiert. Der fokussierte IR-Strahl hat einen Durchmesser von ca. 80 µm (siehe Mikroskop-Bild oben rechts). Das an der Spitze gestreute Signal wird auf einen IR-sensitiven Detektor geleitet (MCT = *mercury cadmium telluride*).

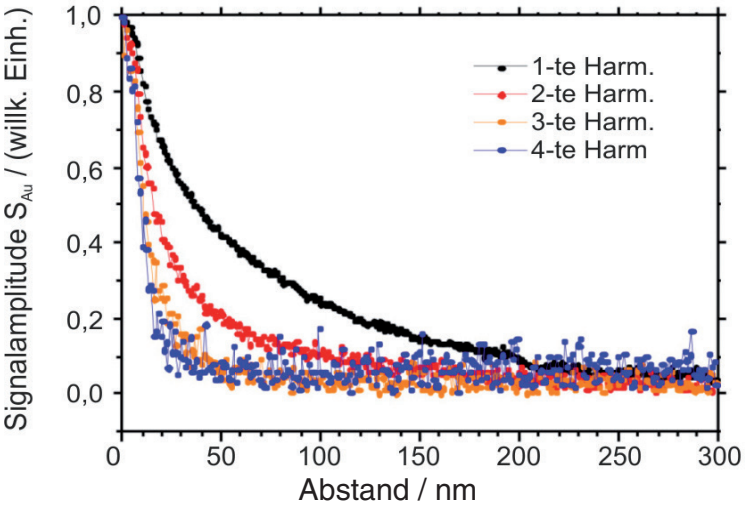

Bild 3:
Abnahme der Signalamplitude als Funktion des Abstandes zwischen Spitze und Probenoberfläche. Das gestreute Signal wird bei den höheren Harmonischen der Schwingungsfrequenz des Cantilevers demoduliert, um das intensive Fernfeldsignal vom schwachen Nahfeldsignal zu trennen. Bei einem hohen Nahfeldanteil klingt das Signal innerhalb von weniger als 50 nm ab.

das an ihr gestreute Licht detektiert. Die maximal erreichbare Ortsauflösung ist nur durch den Spitzenradius der verwendeten Nahfeldsonde gegeben, der typischerweise unter 50 nm und damit deutlich unterhalb der optischen Beugungsgrenze liegt. Neben der Ortsauflösung kann auch die Nachweisempfindlichkeit gesteigert werden, sodass sowohl schwach absorbierende Materialien als auch Proben mit einem winzigen Streuvolumen noch untersucht werden können [21]. Durch laterales Abrastern der Probe erhält man neben der topographischen Abbildung nun auch Informationen über die optischen Eigenschaften der Oberfläche mit eben dieser verbesserten Ortsauflösung im Nanometer-Bereich.

Für die Nahfeldmikroskopie werden in der Regel monochromatische IR-Lichtquellen verwendet, meist Laser (z. B. CO- oder CO_2-Gaslaser), um die optischen Eigenschaften einer Probenoberfläche bei einer festen Wellenlänge abzubilden. Als Nahfeldsonden werden meistens kommerziell erhältliche Au- oder Pt-beschichtete Si-Cantilever verwendet, die senkrecht zur Probenoberfläche zu Schwingungen im Frequenzbereich einiger hundert Kilohertz angeregt werden. Um das intensivere Fernfeld- vom relativ schwachen Nahfeldmessignal zu trennen, erfolgt die Detektion des Nahfeldsignals durch Demodulation des Messsignals in den höheren Harmonischen der Schwingungsfrequenz des Cantilevers. Dabei wird die stark exponentielle Abnahme des Nahfeldsignals gegenüber dem vergleichsweise konstanten Fernfeldsignal ausgenutzt.

Im Jahr 2012 begann die PTB, in Zusammenarbeit mit der Freien Universität Berlin (AG Prof. E. Rühl) ein kommerziell erhältliches Streulicht-Nahfeldmikroskop am IR-Strahlrohr der MLS aufzubauen (Bild 2). Wesentliches Ziel war, die Breitbandigkeit der IR-Synchrotronstrahlung für die Nano-FTIR-Spektroskopie in einem ausgedehnten Spektralbereich bei gegebener hoher Brillanz und vorteilhafter Polarisation der Strahlung zu nutzen.

Bereits im September 2012 konnte weltweit erstmalig eindeutig gezeigt werden, dass auch mit breitbandiger Synchrotronstrahlung eine Ortsauflösung von unter 100 nm erreicht werden kann und Nano-FTIR-Spektroskopie möglich ist. Die für das Nahfeldsignal charakteristische exponentielle Abnahme der Signalamplitude bei den höheren Harmonischen der Schwingungsfrequenz des Cantilevers ist in Bild 3 dargestellt. Während bei der ersten Harmonischen das Signal erst bei einem Abstand von 200 nm zwischen Spitze und Probenoberfläche auf das Rauschlevel abklingt, sinkt bei der 2., 3. und 4. Harmonischen die Signalamplitude bereits nach etwa 50 nm stark ab.

Als ersten Schritt hin zur Nano-FTIR-Spektroskopie wurden zunächst mehrere Nahfeldscans

auf einer Au-Schicht bzw. über eine Au/SiC-Kante durchgeführt, wie in Bild 4 zusammengefasst. Kleine Verunreinigungen auf der Au-Oberfläche mit einem Durchmesser von unter 100 nm sind dabei sowohl im Topographiebild als auch in der zeitgleich aufgenommenen optischen Abbildung gut zu erkennen. Beim Scan über die Au/SiC-Kante ändert sich das optische Signal innerhalb von weniger als 100 nm [22]. Durch Optimierung des Aufbaus wurde inzwischen eine Ortsauflösung von weniger als 40 nm erreicht [23].

In einem 2. Schritt wurde das Gerät mit dem in Bild 2 gezeigten Michelson-Interferometer für die Aufnahme von Spektren ausgestattet. Der Referenzarm enthält den beweglichen Spiegel, um die Intensitätsänderung in Abhängigkeit von der optischen Weglängendifferenz zu detektieren. Im zweiten Arm des Interferometers befindet sich die Nahfeldsonde über der Probe. Im resultierenden Nano-FTIR-Spektrum, aufgenommen z. B. von einer SiC-Oberfläche, erscheint eine charakteristische Phononenbande bei etwa 920 cm^{-1} (Bild 5). Da diese ausgeprägte Phononenresonanz nur in Nahfeldspektren sichtbar ist, gilt die Beobachtung als eindeutiger Nachweis für erfolgreiche Nano-FTIR-Spektroskopie. In Bild 5 sind Spektren (5b) von verschiedenen dünnen Schichten zusammen mit Interferogrammen (5a) dargestellt [23].

Die Nutzung breitbandiger SR ermöglicht prinzipiell die nahfeldspektroskopische Charakterisierung von dünnen Schichten und Nanostrukturen in einem breiten Wellenzahlbereich von etwa 700 cm^{-1} bis 3400 cm^{-1}. Anwendungsmöglichkeiten der Nahfeldmikroskopie und der Nano-FTIR-Spektroskopie werden derzeit im Rahmen von EMRP-Projekten untersucht, die u. a. die genaue Bestimmung von intrinsischen Verspannungen in Halbleiternanostrukturen zum Ziel haben[(4)].

Charakterisierung von Strahlungsempfängern durch ultrakurze Pulse kohärenter Synchrotronstrahlung

In einem Sonderbetriebsmodus lässt sich die MLS zur Erzeugung kohärenter SR (CSR) im Bereich der THz-Strahlung nutzen, wobei die Pulslängen der Strahlungspulse im Bereich von 10 ps bis in den Sub-Pikosekunden-Bereich liegen. Das THz-Spektrum bei diesem Sonderbetrieb umfasst einen nutzbaren Wellenzahlbereich von 1,4 cm^{-1} bis 50 cm^{-1} (entsprechend einer Wellenlänge von 7 mm bis 200 µm). Das Verhältnis der Intensitäten von kohärenter zu inkohärenter SR beträgt im Maximum 10^5. Die Stabilität liegt bei bis zu 0,3 % [7]. Die CSR kann optimal am dedizierten THz-Strahlrohr genutzt werden, das für den Wellenlängenbereich von 100 µm bis 7 mm ausgelegt ist.

Unter Verwendung der CSR werden z. B. folgende Projekte durchgeführt: Transmissionsspektroskopie von Peptiden an einem FTIR-Spektrometer, Lebensdauermessung von Anregungen verschiedener Dotieratome an einem THz-*pump-probe*-Aufbau des Deutschen Zen-

4 http://www.piezo-institute.com/resources/emrp-nanostrain/ (letzter Aufruf: 23.06.2015)

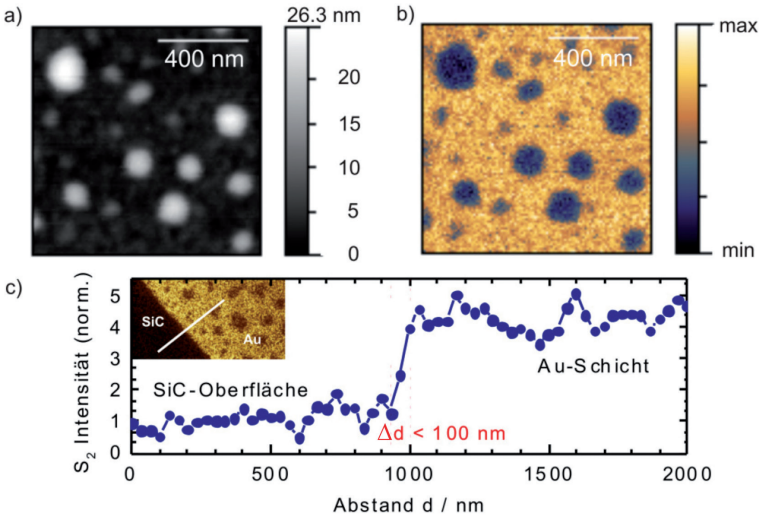

Bild 4:
Topographie (a) und zeitgleich aufgenommenes optisches Bild (b) von einer Au-Oberfläche. Aufgrund der unterschiedlichen optischen Eigenschaften erscheinen die Verunreinigungen auf der Au-Oberfläche als dunkle Flächen. Ein über eine SiC/Au-Kante durchgeführter Scan zeigt, dass eine Ortsauflösung Δd von deutlich unter 100 nm erreicht werden kann (c).

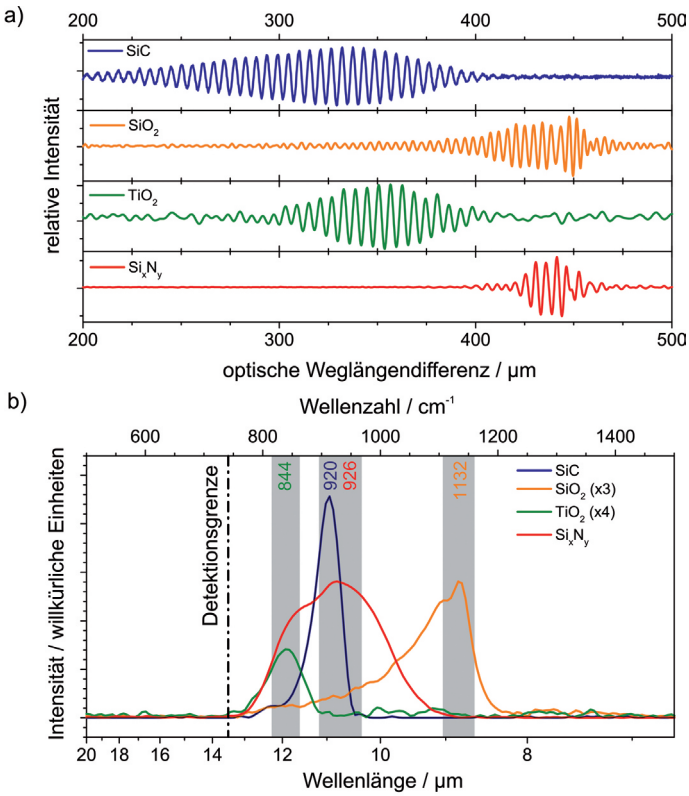

Bild 5:
Interferogramme, aufgenommen von verschiedenen Schichten: „massives“ 6H-SiC, 30 nm dickes SiO_2, 10 nm TiO_2 (Anatase) und 50 nm SixNy. Die dazugehörigen nano-FTIR-Spektren erhält man durch eine anschließende Fourier-Transformation (b). Die Spektren von SiO_2 und TiO_2 wurden skaliert zur besseren Vergleichbarkeit. Die Angaben in der Farbe der entsprechenden Kurve geben die Wellenzahlen (in cm^{-1}) der jeweils höchsten Intensität an [23].

trums für Luft- und Raumfahrt (DLR) [24], sowie Charakterisierung der spektralen Empfindlichkeit und zeitlichen Auflösung von Strahlungsempfängern an einem Detektormessplatz. Letzterer gestattet Linearitätsmessungen, Untersuchungen der Polarisationsabhängigkeit sowie die Vermessung des zeitlichen Ansprechverhaltens von neuartigen THz-Detektoren [25]. Als mögliche Detektoren für die zeitliche Charakterisierung von CSR-THz-Pulsen kommen supraleitende Bolometer oder Schottky-Dioden in Betracht. Mit einem YBCO-basierten Bolometer konnten an diesem Messplatz CSR-THz-Pulse mit einer zeitlichen Auflösung von besser als 20 ps nachgewiesen werden [25]. Allerdings haben YBCO-Detektoren den Nachteil, dass sie mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden müssen und deshalb üblicherweise in einem größeren Dewar eingebaut sind. Schottky-Dioden bilden hier eine mögliche Alternative, da diese unter Raumtemperaturbedingungen arbeiten und sich durch einen kompakten Aufbau auszeichnen [26]. Im Rahmen eines ZIM-Projektes[(5)] zur „Entwicklung eines ultrabreitbandigen Kompaktdetektors zur Charakterisierung von THz-Synchrotronstrahlung“ werden derartige Schottky-Detektoren aktuell untersucht. Zielstellung ist die Verbesserung der Ansprechzeit und eine Vergrößerung der spektralen Bandbreite. Der Schottky-Dioden-Detektor soll die Vorteile der planaren Diodentechnologie mit der breitbandigen Kopplungseffizienz von planaren Antennen kombinieren. Dies erlaubt die Verkleinerung der Dimensionen der Verbindungsfläche zwischen der Diode und der Antenne und somit die Erweiterung der oberen Frequenzgrenze des Detektionsbandes. Erwartet wird, dass solche Detektoren einen Frequenzbereich von 0,01 THz bis 5 THz abdecken und eine Antwortzeit von weniger als 25 ps haben werden [26]. Neben der THz-Speicherring-Diagnostik liegen weitere Nutzungsmöglichkeiten dieser Detektoren im Bereich der Ultrakurzzeitspektroskopie.

5 ZIM (Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand) ist ein Förderprogramm für mittelständige Unternehmen des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie

Literaturverzeichnis

[1] *G. P. Williams*: Nucl. Instruments Methods Phys. Res. **195**, 383 (1982)

[2] *M. C. Martin, U. Schade, P. Lerch, P. Dumas*: Trends Anal. Chem. **29,** 453 (2010)

[3] *M. C. Martin, P. Dumas*: Spectrosc. Prop. Inorg. Organomet. Compd. **43**, 141 (2012)

[4] *P. Dumas, L. M. Miller, M. J. Tobin*: Acta Phys. Pol. A **115**, 446 (2009)

[5] *B. Beckhoff, A. Gottwald, R. Klein, M. Krumrey, R. Müller, M. Richter, F. Scholze, R. Thornagel, G. Ulm*: Phys. Status Solidi B **246**, 1415 (2009)

[6] *M. Richter, G. Ulm*: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 3 (2014), dieses Heft S. 3

[7] *R. Müller, A. Hoehl, A. Matschulat, A. Serdyukov, G. Ulm, J. Feikes, M. Ries, G. Wüstefeld*: J. Phys. Conf. Ser. **359**, 012004 (2012)

[8] *R. Müller, A. Hoehl, R. Klein, A. Serdyukov, G. Ulm, J. Feikes, M. von Hartrott, G. Wüstefeld*: PTB-Mitteilungen **120**, 229 (2010)

[9] *R. Müller, A. Hoehl, A. Serdyukov, G. Ulm, J. Feikes, M. Ries, G. Wüstefeld*: J. Infrared Milli. Terahz. Waves **32**, 742 (2011)

[10] *J. Feikes, M. von Hartrott, M. Ries, P. Schmid, G. Wüstefeld, A. Hoehl, R. Klein, R. Müller, G. Ulm*: Phys. Rev. ST Accel. Beams **14**, 030705 (2011)

[11] *P. R. Griffiths, J. A. de Haseth*: Fourier Transform Infrared Spectrometry, Wiley, New York (2007)

[12] *E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross*: Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, vol. 102, Dover Publications, New York (1955)

[13] *N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley*: Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press, New York (1990)

[14] *Y. Marechal*: J. Mol. Struct. **880**, 38 (2008)

[15] *M. Levitt*: Biochemistry **17**, 4277 (1978)

[16] *H. Fabian, C. Schultz, J. Backmann, U. Hahn, W. Saenger, H. M. Mantsch, D. Naumann*: Biochemistry **33**, 10725 (1994)

[17] *K. Kato, T. Matsui, S. Tanaka*: Appl. Spectrosc. **41**, 861 (1987)

[18] *B. Yuan, K. Murayama, Y. Wu, R. Tsenkova, X. Dou, S. Era, Y. Ozaki*: Appl. Spectrosc. **57**, 1223 (2003)

[19] *I. Noda and Y. Ozaki*: Two-dimensional Correlation Spectroscopy – Application in Vibrational and Optical Spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex (2004)

[20] *A. Zayats, D. Richards (Hrsg.)*: Nano-Optics and Near-Field Optical Microscopy. Artech House, Boston (2008)

[21] *L. Novotny, B. Hecht*: Principles of Nano-Optics. Cambridge University Press, Cambridge (2006)

[22] *P. Hermann, A. Hoehl, P. Patoka, F. Huth, E. Rühl, G. Ulm*: Opt. Express **21**, 2913 (2013)

[23] *P. Hermann, A. Hoehl, G. Ulrich, C. Fleischmann, A. Hermelink, B. Kästner, P. Patoka, A. Hornemann, B. Beckhoff, E. Rühl, G. Ulm*: Opt. Express **22**, 17948 (2014)

[24] *A. Pohl, A. Hoehl, R. Müller, G. Ulm, M. Ries, G. Wüstefeld, S. G. Pavlov, H.-W. Hübers*: Terahertz pump-probe experiment at the synchrotron light source MLS, Extended Abstracts of IRMMW-THz 2013, TU5-4, Mainz, 1–6 (2013)

[25] *P. Probst, A. Scheuring, M. Hofherr, D. Rall, S. Wünsch, K. Il'in, M. Siegel, A. Semenov, A. Pohl, H.-W. Hübers, V. Judin, A.-S. Müller, A. Hoehl, R. Müller, G. Ulm*: Appl. Phys. Lett. **98**, 043504 (2011)

[26] *N. Sobornytskyy, A. Lisauskas, C. Weickhmann, R. Jakobi, A. Semenov, H. Hübers, R. Müller, A. Hoehl, O. Cojocari*: Quasi optical Schottky diode detectors for fast ultra-wideband detection, Extended Abstracts of IRMMW-THz 2013, TU8-5, Mainz, 1–6 (2013)