

Entwicklung eines integrierten Mikroresonators für die kernmagnetische Resonanzspektroskopie kleinster Probenvolumen

von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen
Universität Chemnitz genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

(Dr.-Ing.)

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Stefan Leidich

geboren am 4. Dezember 1980 in Darmstadt

eingereicht am 29. September 2009

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Prof. h.c. mult. Thomas Geßner
Prof. Dr. Jürgen Haase

Tag der Verleihung: 26. Februar 2010

Bibliografische Beschreibung

Entwicklung eines integrierten Mikroresonators für die kernmagnetische Resonanzspektroskopie kleinster Probenvolumen

Leidich, Stefan – 209 Seiten, 74 Abbildungen, 13 Tabellen, 60 Literaturstellen

Technische Universität Chemnitz

Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

Dissertation, 2009

Schlagwörter

Mikrodetektor

Mikrospule

RF-MEMS

MEMS-Varaktor

Mikrotechnologie

elektromagnetische Simulation

Impedanzanpassung

kernmagnetische Resonanzspektroskopie

NMR

spektrale Auflösung

nl-Probenvolumen

Suszeptibilitätsanpassung

Probenrotation

Kurzreferat

In der vorliegenden Arbeit wird ein Mikroresonator für die kernmagnetische Resonanzspektroskopie kleinster Probenvolumen entwickelt. Der Resonator besteht aus einem Mikrodetektor und einer elektrisch steuerbaren Kapazität für den Resonanzabgleich. Beide Bauteile sind speziell an die Anforderungen des Messverfahrens angepasst. Der Mikrodetektor, welcher die Funktion der Erregung der Kernspins und die Detektion des Messsignals erfüllt, weist aufgrund seiner besonderen Geometrie ein weitgehend homogenes statisches Magnetfeld im Bereich des Probenvolumens auf. Daraus resultieren eine Verbesserung der spektralen Auflösung und eine Steigerung der Empfindlichkeit. Die elektrisch steuerbare Kapazität weist eine hohe elektrische Güte und eine hohe Spannungsfestigkeit auf, wodurch die Verwendung von hohen Pulsleistungen möglich ist. Der Nachweis der Funktionalität des Systems erfolgt durch die Integration des Mikroresonators in einen Probenkopf, welcher zur Messung von Test- und Referenzsignalen eingesetzt wird. Anhand der Messwerte wird gezeigt, dass die neue Entwicklung eine sehr hohe Empfindlichkeit und eine deutlich höhere spektrale Auflösung als andere Detektorsysteme dieser Art aufweist und somit besonders gut für die Messung von sehr kleinen Probenvolumen geeignet ist.

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen- und Abkürzungsverzeichnis	9
Vorwort	19
1. Einleitung	21
1.1 Motivation	21
1.2 Ziel und Struktur der Arbeit	22
2. Stand von Wissenschaft und Technik	25
2.1 Funktionsprinzip der NMR	25
2.2 Physikalische Grundlagen der Signaldetektion	30
2.3 NMR-Detektoren für nl-Probenvolumen	37
2.3.1 Skalierungsvorschriften	37
2.3.2 Manuell gewickelte Spulen	41
2.3.3 Mikrotechnologisch gefertigte Spulen	45
2.3.4 Leitungsresonatoren	51
2.4 Einstellbare Kapazitäten für NMR-Resonatorschaltungen	53
2.4.1 Ausführungen des Resonanzabgleichs	53
2.4.2 Elektrisch gesteuerte Kapazitäten	55
2.5 Bewertung und Schlussfolgerungen	59
3. Entwicklung eines NMR-Mikrodetektors	65
3.1 Entwurf der Mikrospule	65
3.1.1 Elektrische Dimensionierung	67
3.1.2 Geometrische Dimensionierung unter Berücksichtigung der magnetischen Eigenschaften	74
3.1.3 Berechnung der Empfindlichkeit und der Nutationshomogenität	84
3.2 Mikrotechnologische Herstellung	91
3.3 Elektrische Charakterisierung	94

4.	Entwicklung eines MEMS-Varaktors für den elektrisch gesteuerten Resonanzabgleich	99
4.1	Entwurf des MEMS-Varaktors	99
4.1.1	Konzeptionierung	99
4.1.2	Auslegung hochfrequenzführender Signalleitungen	102
4.1.3	Elektromechanik	104
4.2	Mikrotechnologische Herstellung	113
4.3	Elektrische Charakterisierung	116
4.3.1	Kleinsignalparameter	116
4.3.2	Großsignalfestigkeit	120
5.	Instrumentelle Aspekte der NMR	125
5.1	NMR-Probenkopf	125
5.2	Impedanzanpassung mittels Resonatorschaltungen	126
5.2.1	Grundsaltungen und deren Wirkungsweise	126
5.2.2	Aufbau und Charakterisierung der Resonatoren	133
5.2.3	Bestimmung des effektiven Detektorwiderstands	138
5.3	Pneumatische Probenrotation	139
6.	Charakterisierung der NMR-Eigenschaften	143
6.1	Detektionsempfindlichkeit und B1-Feldhomogenität	143
6.1.1	Vorbereitung für Charakterisierungsmessungen	143
6.1.2	Analyse des Einflusses experimenteller Parameter	146
6.1.3	Charakterisierung der Resonatoreffizienz	151
6.2	Spektrale Auflösung	155
6.2.1	Mathematische Prozessierung der Messdaten	155
6.2.2	Spektren nicht-rotierender Proben	158
6.2.3	Auflösungserhöhung durch Probenrotation	163
6.3	Identifikation von Referenzsubstanzen und Testmessungen von Proben mit biologischem Bezug	165

7.	Ergebnisbewertung	173
8.	Zusammenfassung und Ausblick	179
A	Numerische Bestimmung der Magnetfeldhomogenität	183
B	Numerische Bestimmung der Signalspannung	187
C	Bestimmung der Spulengüte	191
	Literaturverzeichnis	195
	Abbildungsverzeichnis	201
	Tabellenverzeichnis	205
	Thesen	207

Formelzeichen- und Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen	Dimension	Bezeichnung
α	$^{\circ}$	Winkelausrichtung des Detektors gegenüber dem B_0 -Feld
γ	rad/(s·T)	Gyromagnetisches Verhältnis
δ_s	m	Eindringtiefe oder Skin-Tiefe
$\tan \delta$	-	Verlustwinkel eines Dielektrikums
ϵ_r	-	Relative Permittivität
η	-	Effizienz
η_{1H}	-	Effizienz des ^1H -Kanals
η_{2H}	-	Effizienz des ^2H -Kanals
η_{13C}	-	Effizienz des ^{13}C -Kanals
η_{eff}	(N·s)/m ²	Effektive dynamische Viskosität eines Gases
η_L	(N·s)/m ²	Dynamische Viskosität der Luft
θ	rad oder $^{\circ}$	Flipwinkel
μ_0	(V·s)/(A·m)	Magnetische Feldkonstante
ρ	$\Omega\cdot\text{cm}$	Spezifischer Widerstand
ρ_s	kg/m ³	Dichte der Probensubstanz
σ	S/m	Elektrische Leitfähigkeit
τ	s	Pulslänge
$\tau_{90^{\circ}}$	s	Pulslänge für einen Flipwinkel von 90°
φ	rad	Phase eines harmonischen Signals
φ_0	rad	Koeffizient der Phasenkorrektur nullter Ordnung
φ_1	rad	Koeffizient der Phasenkorrektur erster Ordnung
χ	-	Magnetische Suszeptibilität
χ'	-	Modifizierte Suszeptibilität
χ_{air}	-	Magnetische Suszeptibilität der Luft
χ_{Cu}	-	Magnetische Suszeptibilität von Kupfer
χ_{eff}	-	Effektive magnetische Suszeptibilität

Formelzeichen	Dimension	Bezeichnung
χ_s	-	Magnetische Suszeptibilität der Probensubstanz
χ_{Si}	-	Magnetische Suszeptibilität von Silizium
ψ	rad	Winkel
ω	rad/s	Kreisfrequenz
$\Delta\omega_1$	rad/s	Differenz der Präzessionsfrequenz eines bestimmten Spins gegenüber der Larmorfrequenz
ω_L	rad/s	Larmorfrequenz
$\Delta\omega_L$	rad/s	Larmordifferenzfrequenz oder Differenz zwischen der lokalen Larmorfrequenz und einer definierten Bezugsfrequenz
A_0	V/m ³	Lokale Signalintensität
A_s	m ²	Fläche eines Teilbereichs der Oberfläche
AP	-	Anpassfaktor
a	s	Koeffizient der Lorentz-Gauss-Transformation
B	Hz	Bandbreite
B_0	T	Flussdichte des NMR-Magneten (B_0 -Feld)
$B_{0,ref}$	T	Flussdichte des NMR-Magneten, welcher in einer Veröffentlichung eingesetzt wurde
B_1	T	Flussdichte der Detektorspule (B_1 -Feld)
B_{1n}	T/A	Normiertes B_1 -Feld der Detektorspule
$B_{1n,x}$	T/A	Komponente von B_{1n} in Richtung der x -Koordinate
$B_{1n,x'}$	T/A	Komponente von B_{1n} in Richtung der x' -Koordinate
$B_{1n,y}$	T/A	Komponente von B_{1n} in Richtung der y -Koordinate
$B_{1n,y'}$	T/A	Komponente von B_{1n} in Richtung der y' -Koordinate
$B_{1n,z}$	T/A	Komponente von B_{1n} in Richtung der z -Koordinate
\bar{B}_d	T	Demagnetisierungsfeld

Formelzeichen	Dimension	Bezeichnung
b	s^2	Koeffizient der Lorentz-Gauss-Transformation
C	F	Kapazität
C_m	F	Match-Kapazität des Resonators
C_{M1}	F	Kapazität des HF-Elektrodensystems bei Verwendung als Aktuierungselektrode
C_{M2}	F	Kapazität der Aktuierungselektroden
C_{rat}	1	Verhältnis aus maximaler und minimaler Kapazität
C_{RF}	F	Hochfrequenzkapazität
C_t	F	Tune-Kapazität des Resonators
C_{trap}	F	Zusatzkapazität für Kanalisierung
c	mol/l	Konzentration
cf	-	Korrekturfaktor
D	m	Durchmesser
D_1, D_2	s	Verzögerungszeiten des NMR-Pulsprogramms
D_a	m	Außendurchmesser
D_i	m	Innendurchmesser
d_c	m	Abstand zwischen den Spulenleitern
d_H	m	Abstand zwischen den Spulenlagen
E	-	Summationsgrenze
F	N	Kraft
F_{act1}	N	Elektrostatische Aktuierungskraft im Betriebsmodus-1
F_{act2}	N	Elektrostatische Aktuierungskraft im Betriebsmodus-2
F_{RF}	N	Elektrostatische Kraft, welche durch die Hochfrequenzspannung verursacht wird
f	Hz	Frequenz
f_e	Hz	Eigenfrequenz
f_{rot}	Hz	Rotationsfrequenz

Formelzeichen	Dimension	Bezeichnung
G	S	Leitwert
g_0	m	Elektrodenabstand
$g_{0\text{act}}$	m	Elektrodenabstand der Aktuierungselektroden
$g_{0\text{RF}}$	m	Elektrodenabstand der HF-Elektroden
H	A/m	Magnetische Feldstärke
$H_{450^\circ/90^\circ}$	%	Nutationshomogenität, Quotient aus Signalspannung s_0 bei einem Flipwinkel von $\theta=450^\circ$ und $\theta=90^\circ$
\hbar	J·s	Reduziertes plancksches Wirkungsquantum
h_c	m	Dicke der Metallisierung
I	-	Spin
IS	dB	Isolation
i	-	Element, Index
i_c	A	Spulenstrom
J_1	-	Elliptisches Integral erster Art
J_2	-	Elliptisches Integral zweiter Art
j	-	Imaginäre Einheit
K	-	Summationsgrenze
k	-	Argument des elliptischen Integrals
k_B	J/K	Boltzmann-Konstante, $k_B=1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K
k_s	N/m	Federkonstante
L	H	Induktivität
L_c	H	Induktivität der Detektorspule
L_{iso}	H	Induktivität der Isolationsspule
L_{trap}	H	Zusatzinduktivität für Kanalisolation
l	m	Integrationspfad
l_s	m	Länge der Probensäule
LW	Hz oder ppm	Linienbreite
M	A/m	Magnetisierung
M_s	g/mol	Molare Masse der Probensubstanz
MAF	-	Magischer-Winkel-Faktor

Formelzeichen	Dimension	Bezeichnung
m	kg	Masse
m_s	kg	Probenmasse
N	-	Windungszahl
N_A	-	Avogadro-Konstante
N_s	1/m ³	Spindichte
NF	dB	Rauschzahl
NS	-	Anzahl der Messungen (Mittelung)
n_{eq}	-	Anzahl der äquivalenten Spins pro Molekül
n_s	mol	Stoffmenge der Probe
\vec{n}_s	-	Normaleneinheitsvektor eines Teilbereichs der Oberfläche
nx	-	x-Komponente des Normaleneinheitsvektor
ny	-	y-Komponente des Normaleneinheitsvektor
nz	-	z-Komponente des Normaleneinheitsvektor
P_{FID}	W	Leistung des induzierten Signals
P_{RF}	W	HF-Leistung
p	Pa	Druck (im Bauelement)
Δp	Pa	Druckänderung
Q	-	Elektrische Güte
Q_{asym}	-	Elektrische Güte bei asymmetrischer Erregung
Q_{sym}	-	Elektrische Güte bei symmetrischer Erregung
R	Ω	Wirkwiderstand
R_{add}	Ω	Zusätzlicher Widerstand
R_c	Ω	Effektiver Widerstand der Detektorspule
RG	-	Verstärkung des LNAs
RL	dB	Rückflussdämpfung
\vec{r}	m	Ortsvektor
\vec{r}_s	m	Position eines Teilbereichs der Oberfläche
\vec{r}_v	m	Position des Probenteilvolumens
S	-	Spektrum

Formelzeichen	Dimension	Bezeichnung
S_0	-	Maximale Amplitude des Spektrums
S_{kor}	-	Phasenkorrigiertes Spektrum
S_m	1/mol	Empfindlichkeit (allg.)
S_{mn}	1 oder dB	Element (m,n) der S-Parametermatrix
$S_{m,s}$	1/mol	Empfindlichkeit im Spektralbereich
$S_{m,t}$	$\sqrt{\text{Hz/mol}}$	Empfindlichkeit im Zeitbereich
S_n	-	Effektivwert des Rauschens im Spektralbereich
$S_{n,pp}$	-	Spitze-Spitze-Wert des Rauschens im Spektralbereich
$S_{\text{rel},s}$	-	Relative Empfindlichkeit im Spektralbereich
$S_{\text{rel},t}$	-	Relative Empfindlichkeit im Zeitbereich
SNR	-	Signal-Rausch-Verhältnis (allg.)
SNR_s	-	Signal-Rausch-Verhältnis im Spektralbereich
SNR_t	$\sqrt{\text{Hz}}$	Bandbreitennormiertes Signal-Rausch-Verhältnis im Zeitbereich
s	V	Signalspannung des freien Induktionsabfalls
s_0	V	Signalspannung unmittelbar nach der Erregung des Spinsystems
s_{0t}	V	(Impedanz-)transformierte Signalspannung unmittelbar nach der Erregung des Spinsystems
s_t	V	(Impedanz-)transformierte Signalspannung
T	s	Periodendauer
T_1	s	Zeitkonstante der longitudinalen Relaxation
T_2	s	Intrinsische Zeitkonstante der transversalen Relaxation
T_2^*	s	Effektive Zeitkonstante der transversalen Relaxation
T_c	K	Temperatur der Detektorspule
t	s	Zeit
t_{acq}	s	Messzeit
t_{dw}	s	Abtastperiode

Formelzeichen	Dimension	Bezeichnung
U_{act}	V	DC-Aktuierungsspannung
ΔU_{act}	V	Änderung der Aktuierungsspannung
U_{act1}	V	DC-Potenzial des Elektrodenträgers
U_{act2}	V	DC-Potenzial des oberen Silizium-Wafers
U_{p}	V	Pull-In-Spannung
u_{RF}	V	Amplitude der Hochfrequenzspannung
u_{n}	V	Effektivwert der Rauschspannung
$u_{\text{n,pp}}$	V	Spitze-Spitze-Wert der Rauschspannung
dV	m^3	Infinitesimal kleines Teilvolumen
V_{obs}	m^3	Messvolumen
V_{tot}	m^3	Absolutes Probenvolumen
V_{v}	m^3	Volumen eines Probenteilvolumens
w_{c}	m	Breite der Spulenleiter
x	m	Koordinate im Detektorkoordinatensystem
x'	m	Koordinate im Globalkoordinatensystem
x_{ec}	m	Auslenkung des Elektrodenträgers
Y_{mn}	S	Element (m,n) der Y-Parametermatrix
y	m	Koordinate im Detektorkoordinatensystem
y'	m	Koordinate im Globalkoordinatensystem
Z_0	Ω	Charakteristische Impedanz
z	m	Koordinate im Detektorkoordinatensystem
z'	m	Koordinate im Globalkoordinatensystem

Abkürzung	Bezeichnung	Englische Bezeichnung
ADC	Analog-Digital-Umsetzer	analog-digital-converter
AIM	-	air gap isolated microstructure
a.u.	Beliebige Einheit (normierte Darstellung)	arbitrary unit
BP	Bandpass	band pass
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung	chemical vapor deposition
DAC	Digital-Analog-Umsetzer	digital-analog-converter
DC	Gleichstrom	direct current
DRIE	Tiefes reaktives Ionenätzen	deep reactive ion etching
EM	Elektromagnetisch	electro-magnetic
EtOH	Ethanol	ethanol
FDTD	-	finite difference time domain
FEM	Finite Elemente Methode	finite element method
FID	Freier Induktionsabfall	free induction decay
FIT	-	finite integration technique
FWHM	Volle Breite des halben Maximums	full width half maximum
Helm320	Spule in Helmholtz-Konfiguration mit 320 μm Abstand zwischen den Spulenebenen	-
Helm620	Spule in Helmholtz-Konfiguration mit 620 μm Abstand zwischen den Spulenebenen	-
HF	Hochfrequenz	high frequency
I&Q	-	in-phase & quadrature-(demodulation)
LB	Linienverbreiterung	line broadening
LNA	Rauscharmer Verstärker	low noise amplifier
LP	Tiefpass	low pass
MAS	Rotation der Probe im magischen Winkel	magic angle spinning

Abkürzung	Bezeichnung	Englische Bezeichnung
MEMS	Mikroelektromechanisches System	micro electro mechanical system
MoM	-	method of moment
mLB	Angepasste Linienverbreiterung	matched line broadening
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie	nuclear magnetic resonance spectroscopy
PA	Leistungsverstärker	power amplifier
PS	Parallel-Serie	-
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung	physical vapor deposition
RE	Auflösungserhöhung	resolution enhancement
REM	Rasterelektronenmikroskop	scanning electron microscopy
RF-MEMS	Hochfrequenz-MEMS	radio frequency-MEMS
SCREAM	-	single crystal reactive etching and metallization
SFB	Silizium-Direkt-Bonden	silicon fusion bonding
SI	Internationales Einheitensystem	franz.: Système International d'Unités
SL	Einlagige Spule	single layer (coil)
SOLT	Kurzschluss, Leerlauf, Abschlusslast, Durchgangsleitung	short, open, load, thru
SP	Serie-Parallel	-
SPS	Serie-Parallel-Serie	-
T/R	Sende/Empfang	transmit/receive
VNA	Vektorieller Netzwerk-Analysator	vector network analyzer
ZF	Nullauffüllung	zero filling

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentrum für Mikrotechnologien der Technischen Universität Chemnitz im Rahmen von einem durch das Sächsische Staatsministerium für Wissenschaft und Kunst gefördertes Forschungsprojekt „NMR-Mikroresonatoren zur Erstellung von Metabolit-Profilen hämatopoetischer Stammzellen“ sowie einem weiteren, durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördertes Projekt „NMR Metabolit-Profil-Erstellung in der Stammzell-Nische“.

Ich bedanke mich bei allen Kolleginnen und Kollegen des Zentrums für Mikrotechnologien, der Professur Mikrotechnologien der TU Chemnitz und dem Fraunhofer ENAS für das freundliche Arbeitsklima, die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung bei allen Präparationen.

Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. Dr. Prof. h.c. mult. Thomas Geßner für die Schaffung der Voraussetzungen, ohne die das Forschen im mikrotechnologischen Umfeld auf dem gegebenen Niveau nicht möglich wäre. Des Weiteren danke ich Prof. Geßner für das in mich gesetzte Vertrauen im Rahmen zahlreicher anspruchsvoller und interessanter Projekte.

Prof. Dr. Jürgen Haase danke ich für die fachliche Unterstützung im Bereich der Physik, für den Zugang zu dem leistungsfähigen NMR-Spektrometer sowie für die inhaltlichen und stilistischen Hinweise zur Anfertigung dieser Arbeit und zur Erstellung von Publikationen.

Dr. Steffen Kurth bin ich aus zahlreichen Gründen sehr dankbar. Einzeln zu nennen ist in jedem Fall die fachliche Betreuung des ingenieurwissenschaftlichen Teils dieser Arbeit. Mir persönlich noch wichtiger ist es aber, ihm für die langjährige intensive Förderung meiner wissenschaftlichen Entwicklung und die diesbezüglich vielfältig gewährte Unterstützung zu danken.

Den Projektpartnern Dr. Thomas Riemer und Dr. Marco Braun danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit. Durch Engagement und Freude an der Arbeit sowie Verständnis für die jeweiligen fachlichen Interessen ist es uns gelungen, zwei

sehr umfangreiche Projekte mit interdisziplinärem Inhalt erfolgreich zu bearbeiten.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Lebensgefährtin Sandy bedanken, für ihre Unterstützung, Aufmunterung und Motivation. Meiner Familie danke ich für den Rückhalt während meiner gesamten Ausbildung, ohne den dieses Ziel vermutlich nicht zu erreichen gewesen wäre.

1. Einleitung

1.1 Motivation

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR) ist ein leistungsfähiges Verfahren für die zerstörungsfreie Analyse von festen und flüssigen Probensubstanzen. Die NMR basiert auf den Wechselwirkungen zwischen dem magnetischen Dipolmoment der Atomkerne einer Probensubstanz und einem homogenen, statischen Magnetfeld sowie einem transienten Magnetfeld. Als Messwert steht ein elektrisches Signal zur Verfügung, dessen Spektrum qualitative sowie quantitative Rückschlüsse auf die Probensubstanz ermöglicht.

Die NMR wird unter anderem im Bereich der biotechnologischen Forschung dafür eingesetzt, die Konzentration von so genannten Metaboliten als Zwischenprodukte des biochemischen Stoffwechsels innerhalb von Zellen bzw. von Zellextrakten aufzuklären. Die genaue Kenntnis über deren Zusammensetzung wird als wesentlich für das Erlangen eines besseren Verständnisses über die grundlegenden Funktionen einer Zelle eingeschätzt. Bei den dieser Arbeit zugrunde liegenden Forschungsprojekten wird konkret angestrebt, die so genannte Nische der hämatopoetischen Stammzellen des menschlichen Nabelschnurblutes aufzuklären. Diese ethisch unbedenkliche Quelle menschlicher Stammzellen stellt ca. 10.000 Primärzellen zur Verfügung. Bei einem Volumen von ca. 8 μl pro Zelle und einer Metabolit-Konzentration c von 1 mmol/l bis 10 mmol/l steht für die NMR-Analyse eine Stoffmenge n_s von 0,08 nmol bis 0,8 nmol zur Verfügung. Der Einsatz von herkömmlicher NMR-Technik würde bei dieser Stoffmenge eine sehr lange Messzeit im Bereich von Tagen und Wochen erforderlich machen, um durch Mittelung ein ausreichend hohes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen.

Es ist anhand von bekannten physikalischen Zusammenhängen darstellbar, dass durch Anpassen der Geometrie der Detektorspule, welche das transiente Magnetfeld erzeugt, die Empfindlichkeit stark erhöht werden kann. Unter Berücksichtigung von Einschränkungen bezüglich der Löslichkeiten fester Substanzen in technisch relevanten Lösungsmitteln bedeutet dies im konkreten Fall, dass ein sehr kleiner Detektor (Mikrodetektor) für Probenvolumen von 5 nl bis 50 nl benötigt wird. Für die Herstellung solcher Mikrodetektoren liegt die

Anwendung mikrotechnologischer Verfahren nahe. Neben der Größe müssen jedoch auch andere Anforderungen berücksichtigt werden. So ist der Einfluss der Konstruktionsmaterialien auf die Homogenität des statischen Magnetfeldes von besonderer Bedeutung. Diese beeinflusst die Signalqualität sowie die Empfindlichkeit. Des Weiteren sind praktische und funktionale Aspekte der Probenhandhabung zu berücksichtigen. So kann bspw. durch schnelle Rotation der Probe während der Messung ein großer Vorteil hinsichtlich der spektralen Auflösung erreicht werden.

Ein Mikrodetektor kann aufgrund der Abmessungen nicht ohne weiteres für NMR-Messungen eingesetzt werden. Die Platzierung der Probensubstanz bzw. des Detektors im Zentrum des mehrere Meter großen felderzeugenden Magneten erfordert zusätzliche Ausrüstung, welche als Probenkopf bezeichnet wird. Neben rein mechanischen Aspekten realisiert der Probenkopf eine elektrische Funktionalität. Da die NMR-Signale Frequenzen im Bereich von wenigen MHz bis zu 900 MHz aufweisen, ist eine Impedanzanpassung des Detektors zwingend erforderlich. Zu diesem Zweck werden üblicher Weise Resonatorschaltungen mit einstellbaren Kondensatoren eingesetzt. Herkömmliche Implementierungen dieser Schaltungen sind für Mikrodetektoren ungeeignet, da die parasitären Eigenschaften der makroskopischen Bauelemente das elektrische Verhalten dominieren. Um das volle Potenzial des neuen Mikrodetektors zu nutzen, werden speziell angepasste Schaltungen und Bauelemente zum elektrischen Abgleich im Rahmen dieser Arbeit entwickelt.

1.2 Ziel und Struktur der Arbeit

Das Ziel der Arbeit ist die Entwicklung eines neuartigen Mikrodetektors, welcher für die Analyse von flüssigen Probensubstanzen mit Volumen im Bereich von 5–50 nl ausgelegt ist und gegenüber dem Stand der Technik eine höhere Empfindlichkeit sowie verbesserte Signalqualität aufweist. Um das Potenzial des Mikrodetektors optimal nutzen zu können, wird eine auf die speziellen Anforderung ausgelegte einstellbare Kapazität in Form eines mikroelektromechanischen Systems (MEMS) entwickelt und diese zusammen mit dem Detektor in einer miniaturisierten Resonatorschaltung eingesetzt. Die Entwicklung wird in Form eines Probenkopfes implementiert, welcher im Rahmen von Forschungsprojekten für den beschriebenen Zweck eingesetzt werden soll.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt strukturiert. In Abschnitt 2 *Stand von Wissenschaft und Technik* werden zum einen die physikalischen Grundlagen der Thematik zusammengefasst und zum anderen der Stand von Wissenschaft und Technik strukturiert dargestellt, analysiert und bewertet. Die Darstellung der Grundlagen erfolgt unter der Maßgabe, die relativ komplexen physikalischen Zusammenhänge in einer ingenieurwissenschaftlich allgemeinverständlichen Form aufzubereiten. Als Resultat stehen Gleichungen zur Verfügung, welche die Analyse einer neu entwickelten bzw. aus der Literatur bekannten Implementierung ermöglicht. Im Anschluss werden anhand der erlangten Erkenntnisse Schlussfolgerungen abgeleitet und Eigenschaften formuliert, welche ein neu entwickelter, gegenüber den bekannten verbesserter Mikrodetektor aufweisen sollte.

In Abschnitt 3 *Entwicklung eines NMR-Mikrodetektors* wird das allgemeine Konzept sowie die elektrische und geometrische Dimensionierung des verbesserten Mikrodetektors beschrieben. Besondere Beachtung erfährt dabei der Zusammenhang zwischen der Geometrie und den elektrischen sowie den magnetischen Eigenschaften des Detektors. Mit Hilfe der in Abschnitt 2 abgeleiteten analytischen Zusammenhänge wird die Empfindlichkeit berechnet, welche in den folgenden Abschnitten experimentell bestätigt wird. Des Weiteren wird die Herstellungstechnologie des Detektors beschrieben. Zum Erreichen eines niedrigen elektrischen Widerstands sind vergleichsweise hohe Leiterdicken erforderlich. Zu diesem Zweck wurde eine Technologie zur elektrochemischen Metallabscheidung entsprechend der speziellen Anforderungen modifiziert. Den Abschluss des Abschnittes bildet die experimentelle Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften auf Komponentenebene.

In Abschnitt 4 *Entwicklung eines MEMS-Varaktors für den elektrisch gesteuerten Resonanzabgleich* wird der Entwicklungsprozess einer einstellbaren MEMS-Kapazität beschrieben. Dabei werden das Konzept sowie die zu erwartenden elektrischen und mechanischen Eigenschaften betrachtet. Wie im Fall des Mikrodetektors wird die eingesetzte Herstellungstechnologie dargestellt. Bei der experimentellen Charakterisierung wird zwischen Kleinsignal- und gepulster Großsignalerregung unterschieden.

In Abschnitt 5 *Instrumentelle Aspekte der NMR* werden die, neben dem Mikrodetektor und der MEMS-Kapazität zusätzlich benötigten Baugruppen

betrachtet. Dazu gehören der Probenkopf mit der Resonatorschaltung und die zur Verbesserung der Signalqualität eingesetzte Probenrotationsvorrichtung. Die Beschreibung der Resonatorschaltungen umfasst die Erläuterung der allgemeinen Funktion der Impedanzanpassung sowie die Darstellung der konkreten Implementierung eines elektrisch abgleichbaren Mikroresonators mit zwei Resonanzfrequenzen.

In Abschnitt 6 *Charakterisierung der NMR-Eigenschaften* werden die Ergebnisse der NMR-Charakterisierungsmessungen gezeigt und ausgewertet. Die Darstellung ist in die Empfindlichkeit und die spektrale Auflösung untergliedert. Die Messwerte werden anhand der in Abschnitt 3 berechneten Werte reflektiert. Schließlich werden zur Demonstration der Eignung für den angestrebten Einsatz exemplarisch Messungen an Referenzproben durchgeführt.

In Abschnitt 7 *Ergebnisbewertung* und in Abschnitt 8 *Zusammenfassung und Ausblick* werden die erzielten Ergebnisse zusammengefasst, dem Stand der Technik gegenübergestellt und bewertet. Ansätze für Optimierungen und Konzepte für zukünftige Erweiterungen der Funktion werden in Form eines Ausblickes formuliert.

2. Stand von Wissenschaft und Technik

Im folgenden Abschnitt werden das Funktionsprinzip der NMR und die relevanten physikalischen Grundlagen in allgemeinverständlicher Form dargestellt. Anschließend werden bekannte Realisierungen von Mikrodetektoren und einstellbaren Kapazitäten dargestellt und die jeweiligen Zusammenhänge zwischen der Ausführung und den NMR-Eigenschaften analysiert. Abschließend werden die Erkenntnisse bewertet und ein Konzept für einen verbesserten Ansatz erarbeitet.

2.1 Funktionsprinzip der NMR

Die NMR basiert auf der Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment der Atomkerne einer Probensubstanz und einem statischen, homogenen Magnetfeld (B_0 -Feld) sowie einem, dazu um 90° orientierten transienten Magnetfeld (B_1 -Feld). Wie in Abb. 2.1 dargestellt ist, wird die mit Probensubstanz befüllte Spule dem B_0 -Feld ausgesetzt. Das Magnetfeld bewirkt eine Orientierung der Kernspins. Durch Erregung der Spule mit einem gepulsten Hochfrequenzsignal (HF-Signal) mit einer Frequenz entsprechend der Larmorfrequenz ω_L nach folgender Gleichung

$$\omega_L = -\gamma \cdot B_0, \quad (2.1)$$

können die Kernspins aus ihrer Orientierung um eine Achse senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes ausgelenkt werden. Die Larmorfrequenz wird durch das B_0 -Feld und durch eine isotopspezifische Naturkonstante, dem gyromagnetischen Verhältnis γ bestimmt.

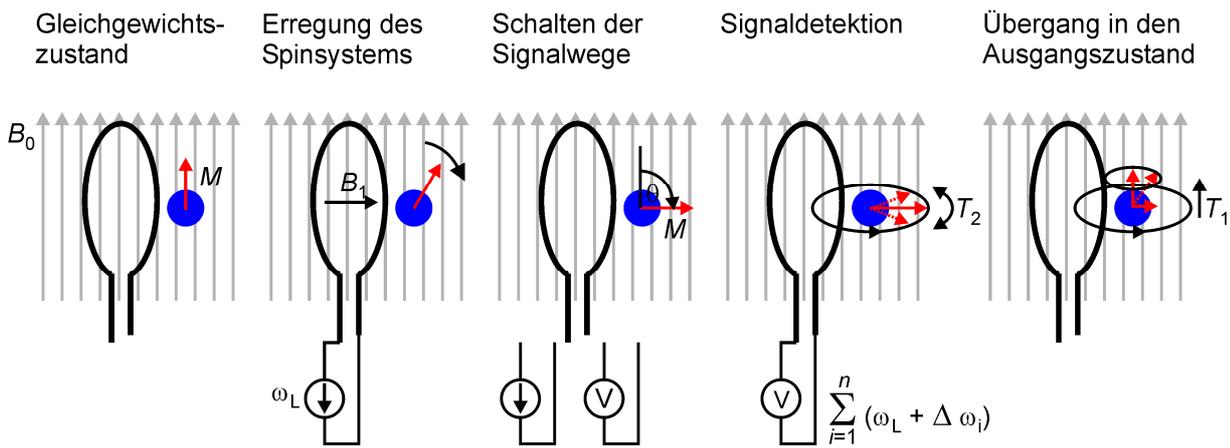


Abb. 2.1: Funktionsprinzip der NMR

Die Kernspins, welche einen Drehimpuls besitzen, erfahren nach der Erregung aufgrund ihrer Magnetisierung M ein Drehmoment. Die resultierende Präzessionsbewegung um die Achse des Magnetfeldes bewirkt eine zeitlich veränderliche Induktion in der Spule, welche zu einer Induktionsspannung führt. Das Spektrum des induzierten Signals beinhaltet charakteristische Eigenschaften der Probensubstanz, welches Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und die Molekülstruktur ermöglicht.

Die Induktionsspannung ist aufgrund von zwei unabhängigen Effekten, nämlich der longitudinalen und der transversalen Relaxation nur zeitlich begrenzt messbar. Aus diesem Grund wird das Signal als freier Induktionsabfall $s(t)$ (engl. free induction decay, FID) bezeichnet. Die longitudinale Relaxation oder Spin-Gitter-Relaxation mit der Zeitkonstante T_1 beschreibt die Einstellung des Ausgangszustands. Die Zeitkonstante T_1 ist mit der Abgabe von Energie an die Umgebung verbunden. Wie im folgenden Abschnitt detaillierter ausgeführt, wird die transversale Relaxation oder die Spin-Spin-Relaxation mit der Zeitkonstante T_2 , welche den Energieaustausch der Spins untereinander beschreibt, von dem Einfluss der endlichen Homogenität des B_0 -Feldes maskiert. Das beobachtete Abklingen des FIDs mit der effektiven Zeitkonstante T_2^* ist letztendlich als die Konsequenz der ortsabhängigen Larmorfrequenzen und somit des Dephasierens der präzedierenden Kernspins zu verstehen. Beide Effekte bzw. das Prinzip allgemein sind kompakt und sehr übersichtlich in [1] beschrieben.

Die praktische Anwendung der NMR als ein Messverfahren erfordert die technische Implementierung der in Abb. 2.1 schematisch dargestellten Funktionen in Gestalt eines so genannten Spektrometers. Als wesentliche

Komponente ist der felderzeugende Magnet zu benennen. Da die Empfindlichkeit sowie der Informationsgehalt der Spektren mit der Flussdichte steigen, werden für NMR-Messungen in der Regel extrem starke Magnetfelder verwendet. Diese hohen Felder werden mittels supraleitender Magnete erzeugt und können gegenwärtig Flussdichten bis zu 21 T betragen, woraus im Fall von Protonen-NMR (übliche Schreibweise ^{Massenzahl}Element-NMR, in diesem Fall ¹H-NMR) mit $\gamma_{\text{H}}=26,752 \cdot 10^7 \text{ rad}/(\text{s} \cdot \text{T})$ eine Larmorfrequenz von 900 MHz¹ resultiert. Der für diese Arbeit zur Verfügung stehende Magnet erzeugt eine Flussdichte von 17,6 T (750 MHz) und stellt damit bereits ein sehr starkes Feld zur Verfügung. Der Magnet sowie die sonstigen für die NMR-Messungen benötigten Komponenten sind in Abb. 2.2 schematisch dargestellt.

¹ Nach (2.1) kann aus der Flussdichte des B_0 -Feldes die Larmorfrequenz berechnet werden. Diese hat entsprechend der Definition die Einheit rad/s. In Übereinstimmung mit üblichen Konventionen wird im Folgenden bei quantitativen Angaben die Larmorfrequenz durch -2π dividiert und die Einheit Hz verwendet.

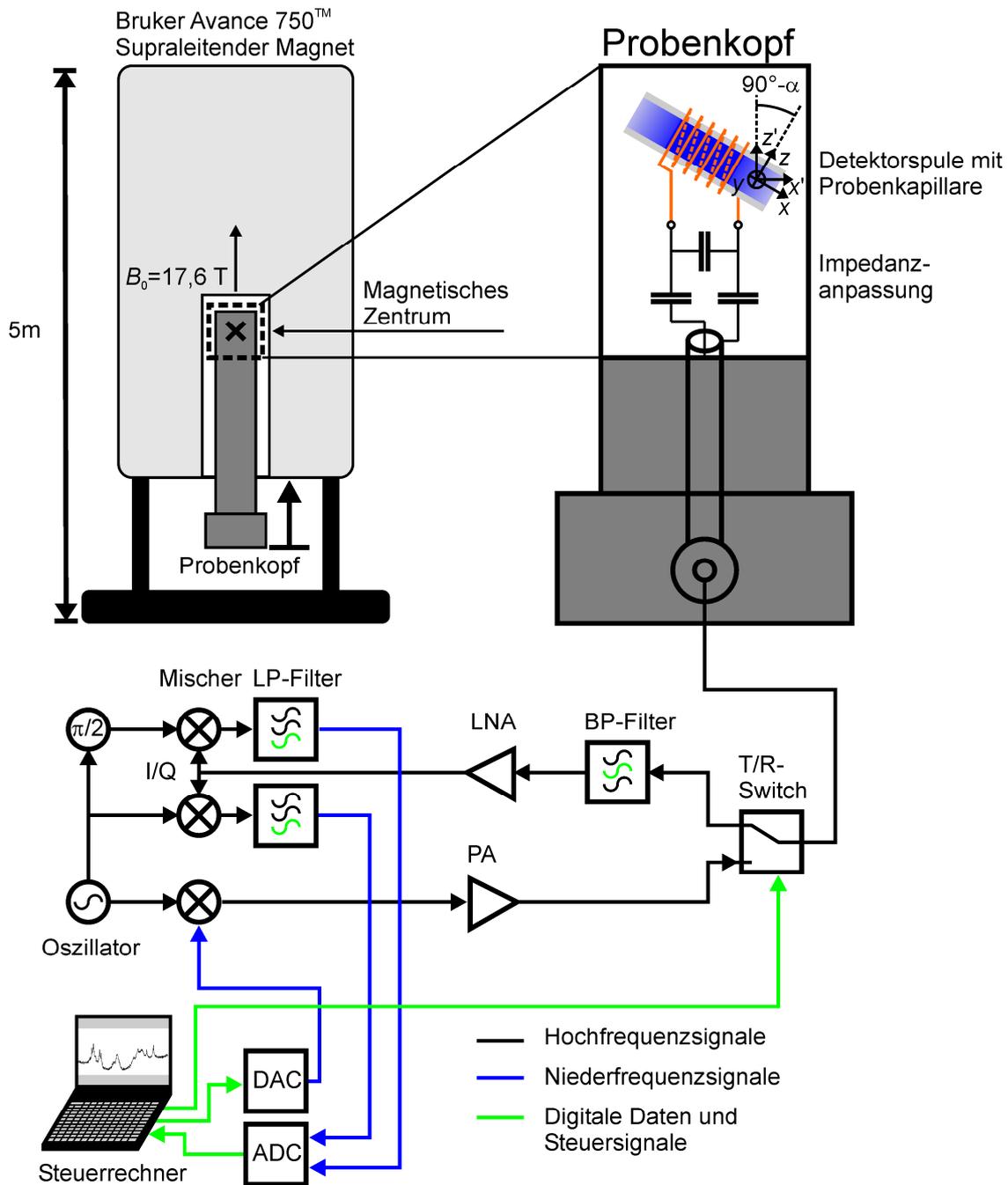


Abb. 2.2: Prinzipieller Aufbau eines NMR-Spektrometers

Der Fokus dieser Arbeit ist auf die als Probenkopf bezeichnete Komponente gerichtet. Der Probenkopf dient der Platzierung der Probensubstanz im Zentrum des Magneten und der Bereitstellung von Komponenten zur Realisierung der Spinnerregung bzw. Signaldetektion. Im oberen Bereich des zylinderförmigen Probenkopfes befindet sich die Detektorspule², welche mit der Probensubstanz

² Die Verwendung des Begriffs „Detektorspule“ impliziert die Existenz einer „Erregerspule“. Es gibt Konzepte, bei denen nicht die Detektorspule sondern eine zweite Spule für die

befüllt und mittels Kondensatoren bei der Larmorfrequenz auf die Impedanz der Signalleitungen abgeglichen wird. Die Orientierung der Detektorspule gegenüber dem Magnetfeld wird durch den Winkel α vermittelt. Das Globalkoordinatensystem wird durch die gestrichenen Koordinaten $(x';y';z')$ und das Detektorkoordinatensystem durch die ungestrichenen Koordinaten $(x;y;z)$ beschrieben. Alle im Folgenden verwendeten Raumrichtungen beziehen sich auf die in der Darstellung eingetragenen Koordinatensysteme. Der Probenkopf wird in den Magneten eingeschoben, fixiert und mittels Koaxialkabel mit dem Sende- und Empfangsschalter (engl. transmit/receive-switch, T/R-Switch) verbunden. Der T/R-Switch schaltet die Verbindung zwischen Probenkopf und Leistungsverstärker (engl. power amplifier, PA) bzw. dem rauscharmen Verstärker (engl. low noise amplifier, LNA). Zur Erregung des Spinsystems wird ein Puls oder eine Pulssequenz durch die Steuersoftware definiert, mit einem Digital-Analog-Umsetzer (engl. digital-analog-converter, DAC) in ein analoges Signal überführt, durch einen Mischer auf die Larmorfrequenz übersetzt und anschließend dem PA bzw. dem Probenkopf zugeführt. Nach Umschalten des T/R-Switch besteht eine elektrische Verbindung zwischen Probenkopf und dem LNA. Das induzierte NMR-Signal wird verstärkt, auf eine niedrigere Zwischenfrequenz übersetzt und anschließend mittels eines Analog-Digital-Umsetzer (engl. analog-digital-converter, ADC) in Betrag und Phase (engl. in-phase & quadrature, I&Q) digitalisiert. Abhängig von der konkreten technischen Implementierung wird der Signalpfad um verschiedene Bandpass- (engl. band pass, BP) und Tiefpassfilter (engl. low pass, LP) ergänzt. Das gemessene NMR-Signal wird abschließend softwaretechnisch aufbereitet (digitale Filterung, Fourier-Transformation, Phasenkorrektur, usw.) und als Spektrum dargestellt.

Erregung des Spinsystems verwendet wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Detektion und die Erregung dieselbe Spule eingesetzt, welche als „Detektorspule“, „Detektor“ oder „Mikrodetektor“ bezeichnet wird.

2.2 Physikalische Grundlagen der Signaldetektion

Die Qualität eines Probenkopfes für flüssige Probensubstanzen wird vorrangig an den Eigenschaften Empfindlichkeit und spektrale Auflösung bewertet. Die Empfindlichkeit im Allgemeinen wird anhand des Signal-Rausch-Verhältnisses (engl. signal-noise-ratio, SNR) bewertet. Bei Verwendung des klassischen induktiven Detektionsprinzips kann das SNR auf nahe liegende Weise durch Erhöhen der Anzahl der Spins im Probenvolumen (Spindichte N_s) oder durch den Einsatz von mehr Probensubstanz vergrößert werden. Beide Maßnahmen können auf Proben, welche von Natur aus nur in kleinen Mengen verfügbar sind, nicht angewendet werden. Zur Steigerung der Empfindlichkeit bedarf es demnach eines anderen Konzepts.

Der Einsatz von Mikrodetektoren zielt auf die Erhöhung des SNR bezogen auf die eingesetzte Probenmenge bzw. Stoffmenge n_s ab. Als quantitatives Bewertungskriterium für diese Eigenschaft wird die Empfindlichkeit S_m eingeführt, welche nach

$$S_m = \frac{SNR}{n_s} \quad (2.2)$$

definiert wird. Da im Weiteren zwischen dem SNR im Spektralbereich SNR_s und im Zeitbereich SNR_t unterschieden wird, wird auch für die Empfindlichkeit S_m eine entsprechende Unterscheidung eingeführt. Dabei ist $S_{m,t}$ die Empfindlichkeit im Zeitbereich und $S_{m,s}$ die Empfindlichkeit im Spektralbereich. Im Folgenden wird beginnend mit der Bestimmung der Signal- und Rauschamplituden das SNR im Zeit- und im Spektralbereich ermittelt. Im Anschluss daran wird der Zusammenhang zwischen der Homogenität des statischen Magnetfeldes und der spektralen Auflösung erläutert.

Unter Annahme von Vereinfachungen wird nach [2] der FID durch Summation der Signalbeiträge aller Teilvolumen dV am Ort r innerhalb des Probenvolumens V_{tot} nach folgender Gleichung bestimmt

$$s(t) = e^{\frac{-t}{T_2}} \iiint_{V_{tot}} A_0(\vec{r}) \cos(\omega_L(\vec{r})t - \varphi(\vec{r})) dV. \quad (2.3)$$

Der FID ist dabei von der Zeit t , der effektiven Zeitkonstante der transversalen Relaxation T_2 , der lokalen Signalintensität A_0 und der Phase φ abhängig. Die Bedeutung von T_2 bzw. T_2^* wird im Rahmen der Betrachtung zur spektralen Auflösung erläutert. Die lokale Signalintensität A_0 und die Phase φ sind nach

$$A_0(\vec{r}) = \omega_L(\vec{r}) M(\vec{r}) \sin \theta(\vec{r}) \sqrt{B_{1n,x'}(\vec{r})^2 + B_{1n,y'}(\vec{r})^2}, \quad (2.4)$$

$$\varphi(\vec{r}) = \tan^{-1} \frac{B_{1n,y'}(\vec{r})}{B_{1n,x'}(\vec{r})} \quad (2.5)$$

unter Verwendung der Magnetisierung M , dem Flipwinkel θ und dem normierten B_1 -Feld der Detektorspule B_{1n} bzw. dessen vektorielle Komponente in x' -Richtung $B_{1n,x'}$ und in y' -Richtung $B_{1n,y'}$ definiert. Entsprechend Abb. 2.2 ist die Normale der x' - y' -Ebene parallel zum B_0 -Feld orientiert. Da auf die Magnetisierung aufgrund physikalischer Gegebenheiten kein Einfluss genommen werden kann und der Flipwinkel vom konkreten Experiment abhängig ist, basiert die Erhöhung der Empfindlichkeit primär auf der Maximierung von B_{1n} . Das normierte B_1 -Feld beschreibt das B_1 -Feld einer Detektorspule dividiert durch den zu dessen Erzeugung notwendigen Strom i_c . Basierend auf dem Prinzip der Reziprozität besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem durch einen Strom erzeugten Magnetfeld und der durch ein sich zeitlich veränderndes Magnetfeld induzierten Spannung [3]. Es ist dabei möglich, die räumliche Verteilung des Magnetfeldes für eine kreisförmige Leiterschleife analytisch zu beschreiben [4]. Die meisten mikrotechnologisch relevanten Spulengeometrien können durch Überlagerung der Felder mehrerer kreisförmiger Leiterschleifen beschrieben werden³. Abbildung 2.3 zeigt das normierte B_1 -Feld von zwei kreisförmigen Leiterschleifen mit unterschiedlichen Durchmessern D aufgetragen entlang der „Mittelpunktsnormalen“ der Kreisflächen.

³ Analoge Betrachtungen für andere Spulentypen wie z.B. der Solenoid-Spule und der Sattel-Spule wurden in [5] durchgeführt und werden aufgrund der geringen Bedeutung für diese Arbeit nicht thematisiert.

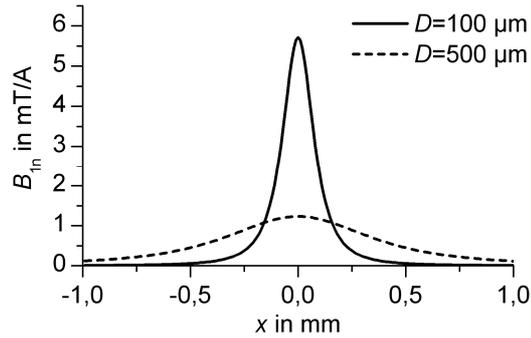


Abb. 2.3: Normiertes B_1 -Feld von zwei kreisförmigen, in der y' - z' -Ebene liegenden Leiterschleifen mit unterschiedlichen Durchmessern

Es ist ersichtlich, dass im Spulenzentrum die Amplitude von B_{1n} umgekehrt proportional zum Spulendurchmesser steigt. Mit Verweis auf (2.3) und (2.4) wird deshalb geschlussfolgert, dass eine maximal empfindliche Spule einen Durchmesser aufweist, welcher der Außenbegrenzung des zu untersuchenden Probenvolumens entspricht. Da der minimal zulässige Durchmesser somit durch das Probenvolumen bestimmt wird, kann B_{1n} nur durch Erhöhen der Windungszahl N weiter vergrößert werden. Der Vorteil einer höheren Windungszahl wird jedoch durch den Anstieg des Spulenwiderstands begrenzt. Der Zusammenhang wird bei Betrachtung des bandbreitennormierten Signal-Rausch-Verhältnisses im Zeitbereich SNR_t nach

$$SNR_t = \frac{s_0}{u_n} \cdot \sqrt{B} \equiv \frac{s_0}{\sqrt{4k_B T_c R_c B}} \cdot \sqrt{B} \sim \frac{B_{1n}}{\sqrt{R_c}} \quad (2.6)$$

ersichtlich, wobei s_0 der Amplitude des FIDs unmittelbar nach der Erregung und u_n dem Effektivwert der Rauschspannung an einem Widerstand R_c entspricht. Der Effektivwert der Rauschspannung an einem Widerstand ist neben dem Widerstandswert von der Boltzmann-Konstante k_B , der Temperatur T_c und der Bandbreite B abhängig. In der Definition nach (2.6) wird eine Normierung um den Einfluss der Bandbreite B vorgenommen. Dies ist erforderlich, um das SNR_t als Größe mit allgemeiner Bedeutung behandeln zu können. Abgesehen von der Temperatur ist das SNR_t somit unabhängig von experimentell beeinflussbaren Größen und beschreibt eine Eigenschaft einer konkreten Detektor-Proben-Konfiguration.

Die Erhöhung der Windungszahl ist nur bis zu dem Maß sinnvoll, bei dem eine zusätzliche Windung einen größeren relativen Beitrag zu B_{1n} als zur Quadratwurzel von R_c bewirkt. Dabei gilt, dass äußere Windungen aufgrund des

größeren Durchmessers und somit geringerem B_{1n} (vgl. Abb. 2.3) durch den größeren Umfang überproportional mehr zum Spulenwiderstand beitragen. Es ist somit zu erwarten, dass eine optimale Windungszahl bestimmbar ist. Diese wurde durch mehrere Forschergruppen unter Annahme verschiedener technologischer Randbedingungen mit $N=1-10$ bestimmt [6,7].

Mit der Bestimmung des SNR_t basierend auf dem FID und der Rauschspannung u_n sind die relevanten elektrischen Eigenschaften eines NMR-Detektors beschrieben. Zur Bestimmung des aus praktischer Sicht bedeutenderen Signal-Rausch-Verhältnis im Spektralbereich SNR_s gilt es, die spektrale Auflösung zu ermitteln. Die spektrale Auflösung eines Detektors bezeichnet die Breite der Spektrallinien gemessen bei 50% der maximalen Intensität (engl. full width half maximum, FWHM) und wird als Linienbreite LW in Hertz oder als Quotient zu $10^6 \omega_L$ in ppm angegeben. Die Ableitung des Zusammenhangs zwischen spektraler Auflösung und SNR_s erfordert die Betrachtung der Fourier-Transformierten des FIDs. Unter Annahme eines ideal homogenen B_0 -Feldes am Ort des Probenvolumens präzedieren die Spins aller Probenteilvolumina exakt mit einer Frequenz. Die Fourier-Transformierte einer gedämpften harmonischen Schwingung mit der Zeitkonstante T_2 in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω wird durch

$$F\left\{e^{\frac{-t}{T_2}} \cos(\omega_L t)\right\} = \frac{1/T_2}{1/T_2^2 + (\omega - \omega_L)^2} \quad (2.7)$$

beschrieben und als Lorentz-Funktion bezeichnet. Die Linienbreite in Hertz des so genannten Absorptionsspektrums wird nach folgender Gleichung bestimmt:

$$LW = \frac{1}{\pi \cdot T_2^*} \quad (2.8)$$

mit $T_2^* = T_2$ wenn $B_0(\vec{r}) = \text{konst.}$

sonst $T_2^* \leq T_2$.

Die Zeitkonstante T_2 ist eine Materialeigenschaft und beträgt für die meisten relevanten Lösungsmittel mehr als 1,0 s. Je größer die Zeitkonstante ist, desto kleiner ist die Linienbreite. Die Abhängigkeit der Larmorfrequenz vom B_0 -Feld

bewirkt bei einer nicht homogenen Ausprägung des Feldes am Ort des Probenvolumens eine scheinbar kleinere Zeitkonstante. Ein Ansatz, diesen Zusammenhang zu erläutern, basiert auf der Erkenntnis, dass der FID als induziertes Signal nur dann entsprechend T_2 abklingt, wenn die Spins aller Probenteilvolumen mit der gleichen Larmorfrequenz präzedieren. Ist das B_0 -Feld nicht homogen, so ist die Larmorfrequenz ortsabhängig. Abhängig von dem Unterschied der Präzessionsfrequenzen und der Beobachtungszeit dephasieren die Kernspins. Dies macht sich dadurch bemerkbar, dass ein Teil der Spins nach entsprechender Zeit gegenphasig zueinander präzediert und somit in der Summe keinen Beitrag mehr zur zeitlich veränderlichen Induktion leisten. Der zeitliche Verlauf des FIDs ist somit nicht mehr durch die Zeitkonstante T_2 geprägt, sondern zeigt einen Verlauf entsprechend der verkürzten effektiven Zeitkonstante T_2^* . Die in (2.7) und (2.8) dargestellten Eigenschaften der Fourier-Transformation führen letztendlich zu einer höheren Linienbreite und somit zu einer geringeren spektralen Auflösung.

Neben der spektralen Auflösung beeinflusst die effektive Zeitkonstante T_2^* auch das Signal-Rausch-Verhältnis im Spektralbereich SNR_s . Der Zusammenhang zwischen dem SNR_s und dem SNR_t wird nach [3] durch folgende Gleichung

$$SNR_s = SNR_t \cdot T_2^* \frac{1 - e^{-t_{acq}/T_2^*}}{\sqrt{t_{acq}}} \quad (2.9)$$

beschrieben, wobei die Messzeit t_{acq} in dieser Arbeit durchgehend entsprechend

$$t_{acq} = 10 \cdot T_2^* = \frac{10}{\pi \cdot LW} \quad (2.10)$$

so gewählt wird, dass am Ende der Aufnahmezeit der FID weitgehend abgeklungen ist. Durch die Wahl einer viel kürzeren Messzeit würde die Linienform nachteilig beeinflusst werden. Durch Einsetzen von (2.10) in (2.9) wird ersichtlich, dass bei ausreichend langer Messzeit zwischen dem SNR_s und der Quadratwurzel von T_2^* eine Proportionalität existiert. Die Erhöhung von B_{1n} durch Verkleinerung des Detektors kann somit, bei entsprechend nachteiliger Beeinflussung der Linienbreite, den Vorteil des höheren SNR_t hinsichtlich des primär relevanten SNR_s neutralisieren. Ein wichtiges Ziel des Detektorentwurfes ist demzufolge neben der Maximierung der Empfindlichkeit das Erhalten eines homogenen B_0 -Feldes innerhalb des Probenvolumens.

Die B_0 -Feldhomogenität wird vor allem durch die im Magnetfeld befindlichen Materialien beeinflusst. Die unterschiedlichen magnetischen Suszeptibilitäten χ und die geltenden Stetigkeitsbedingungen der Feldgrößen an den Grenzflächen verursachen innerhalb und außerhalb der Körper einen nicht trivialen Feldverlauf. Da die Verwendung von ferromagnetischen Stoffen aus nahe liegenden Gründen zu vermeiden ist, wird die Betrachtung im Folgenden auf dia- und paramagnetische Substanzen beschränkt. Die meisten Flüssigkeiten und Festkörper sind diamagnetisch und weisen eine negative Suszeptibilität χ im Bereich von $-3 \cdot 10^{-6}$ bis $-12 \cdot 10^{-6}$ (Volumensuszeptibilität in SI-Einheit) auf [8].

Es ist nur für wenige einfache Geometrien möglich, die B_0 -Feldverteilung analytisch zu beschreiben. Selbst der Einsatz der Finiten Elemente Methode (FEM) wird in der Literatur als herausfordernd bezeichnet, da die sehr kleinen und nur wenig unterschiedlichen Suszeptibilitäten hohe Anforderungen an die numerische Genauigkeit stellen [9]. In Analogie zur Elektrostatik wurde deshalb das Konzept der magnetischen Oberflächenladungen entwickelt. Dabei wird angenommen, dass auf Materialgrenzflächen deren Normale nicht orthogonal zum B_0 -Feld orientiert ist, magnetische Ladungen entstehen, deren Fernfeld in Überlagerung zum eingepprägten Feld die Verzerrungen innerhalb und außerhalb des Körpers beschreibt [9,10]. Details zur numerischen Implementierung des Verfahrens sind in Abschnitt 3.1.2 dargestellt. Wesentlich für die geometrische Gestaltung eines Detektors und für die Bewertung der aus der Literatur bekannten Ausführungen ist das qualitative Verständnis der zu erwartenden B_0 -Feldverteilungen typischer Geometrien. Abbildung 2.4 zeigt exemplarisch das Demagnetisierungsfeld bzw. die Larmordifferenzfrequenz $\Delta\omega_L$ definiert als die Differenz zwischen der lokalen Larmorfrequenz und der nominalen Larmorfrequenz eines infinit langen Zylinders bestehend aus Wasser und einer Leiterschleife bestehend aus Kupfer.

Infinit langer Zylinder

Leiterschleife

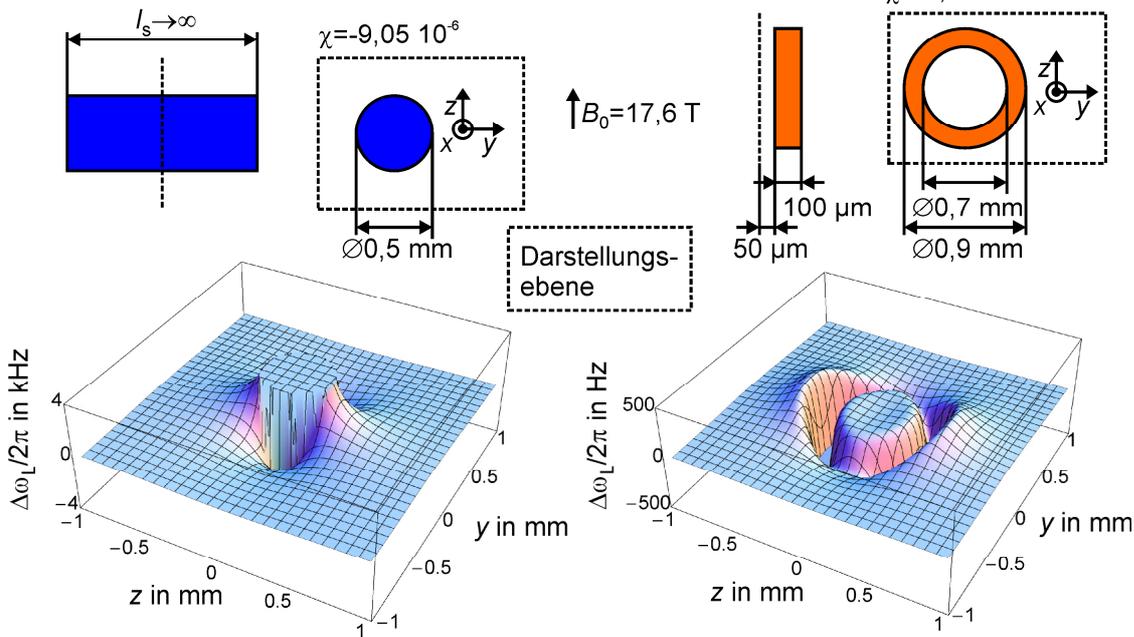


Abb. 2.4: Larmordifferenzfrequenz eines infinit langen Zylinders und einer Leiterschleife

Obwohl die quantitative Bewertung relativ komplex ist, implizieren die Konturgraphen, dass unter Annahme gebräuchlicher Geometrien die Larmorfrequenz durchaus im Bereich von mehreren 100 Hz bis einigen kHz variiert. Mit dem Ziel eine Linienbreite von wenigen Hz zu erreichen, ist diese Feststellung als problematisch einzuschätzen. Die Optimierung der Geometrie stellt deshalb einen zentralen Aspekt des Detektorentwurfs dar und wird in Abschnitt 3.1.2 ausführlich betrachtet. Hinsichtlich der Optimierung ist eine besondere Eigenschaft von Kugeln, Ellipsoiden, infinit langen Zylindern und deren Verschachtelungen (z.B. Glaskapillare) von Interesse. Körper mit diesen Formen weisen, wenn sie einem homogenen Feld ausgesetzt werden, in ihrem Inneren ebenfalls ein homogenes Feld auf (im Außenbereich jedoch nicht) [8]. Somit kann allein durch die Formgebung der Einfluss auf die Homogenität kontrolliert werden.

Es gilt in diesem Zusammenhang zu bemerken, dass NMR-Magnete in der Regel über so genannte Shim-Spulen verfügen. Bei diesen handelt es sich um mehrere elektrisch variabel bestrombare Spulen, welche im Zentrum des Magneten Feldgradienten erzeugen bzw. vorhandene kompensieren können. Mit diesem Gradienten ist es möglich, das Feld am Ort der Probe zu homogenisieren. Im Fall von Mikrodetektoren ist dies jedoch nicht in jedem Fall möglich, da aufgrund der kleinen Abmessungen sehr starke Gradienten mit

komplexem räumlichem Verlauf erforderlich wären. Es ist somit in jedem Fall vorteilhaft, den Entwurf hinsichtlich der Feldhomogenität zu optimieren.

2.3 NMR-Detektoren für nl-Probenvolumen

In den Abschnitten 2.3.2–2.3.4 werden aus der Literatur bekannte NMR-Detektoren für nl-Probenvolumen beschrieben und analysiert. Es wird gezeigt, dass die erreichbare spektrale Auflösung und die Empfindlichkeit vom jeweils gewählten Detektorkonzept abhängig sind. Ein direkter quantitativer Vergleich zwischen verschiedenen Aufbauten ist aufgrund unterschiedlich gewählter experimenteller Parameter, Probensubstanzen und Definitionen von Bewertungskriterien in der Regel nicht möglich. Um trotzdem eine Bewertung vornehmen zu können, werden die verfügbaren Ergebnisse auf konstante experimentelle Konditionen übertragen. Die dazu verwendeten Verfahren werden im Folgenden erläutert.

2.3.1 Skalierungsvorschriften

Die Notwendigkeit Skalierungsvorschriften auf publizierte Ergebnisse anzuwenden, resultiert vordergründig aus den verschiedenen Magneten mit unterschiedlichen Flussdichten $B_{0,\text{ref}}$. Angepasst an das Spektrometer, welches für diese Arbeit zur Verfügung steht, werden die Ergebnisse auf eine Flussdichte von 17,6 T übertragen. Dazu wird die Empfindlichkeit im Zeitbereich $S_{m,t}$ entsprechend folgender Vorschrift

$$\frac{S_{m,t}(17,6\text{T})}{S_{m,t}(B_{0,\text{ref}})} = \frac{(17,6\text{T}/B_{0,\text{ref}})^2}{\sqrt{\sqrt{(17,6\text{T}/B_{0,\text{ref}})}}} \equiv \left(\frac{17,6\text{T}}{B_{0,\text{ref}}}\right)^{7/4} \quad (2.11)$$

skaliert. Der quadratische Zusammenhang resultiert aus (2.3) und (2.4), welche besagen, dass sich das induzierte Signal s_0 proportional zum Quadrat von B_0 verhält (ω_L und M sind linear von B_0 abhängig). Da der elektrische Widerstand R_c eines metallischen Leiters in der Regel frequenzabhängig ist, wird angenommen, dass dieser basierend auf dem Skin-Effekt mit der Quadratwurzel der Frequenz steigt. Der Term, welcher in (2.6) die Rauschspannung beschreibt, beinhaltet den elektrischen Widerstand R_c jedoch ebenfalls nur als Quadratwurzel. Aus diesem Grund wird der Exponent in (2.11) nur um ein Viertel reduziert. Die Skalierung nach (2.11) vernachlässigt abgesehen von der

Frequenzabhängigkeit des Leiterwiderstands die Skalierung anderer Verlustmechanismen (bspw. Substratverluste). Ferner wird die Selbstresonanz vernachlässigt, die ggf. den Betrieb eines Detektors bei 750 MHz (17,6 T) unmöglich macht. Da alle Ergebnisse aus der Literatur bei niedrigeren Frequenzen ermittelt wurden, führt die Skalierung somit zu optimistischen Obergrenzen.

Die Skalierung zwischen verschiedenen B_0 -Feldern wird in der Literatur häufig angewendet. Da in den meisten Fällen jedoch nur das SNR_s quantifiziert ist, wird dieses entsprechend (2.11) skaliert. Unter Beachtung von (2.9) setzt dieses Vorgehen jedoch die Unabhängigkeit der Linienbreite vom B_0 -Feld voraus. Diese Annahme ist für makroskopische Probenköpfe durchaus gerechtfertigt, da die gute Shimbarkeit (Homogenisierung des B_0 -Feldes mit Hilfe der Shim-Spulen) zu einer effektiven Zeitkonstante T_2^* führt, welcher der Zeitkonstante T_2 sehr ähnlich ist und somit als Materialeigenschaft unabhängig vom B_0 -Feld ist. Bei Detektoren für nl-Probenvolumen ist dies anders. Die spektrale Auflösung wird nahezu immer von der Homogenität des B_0 -Feldes limitiert. Aufgrund der Linearität bewirkt eine höhere Flussdichte eine weitere Verteilung der Larmorfrequenzen innerhalb des Probenvolumens. Unter der Annahme, dass T_2^* deutlich kleiner als T_2 ist, besteht zwischen dem B_0 -Feld und der Linienbreite eine direkte Proportionalität. Es ist deshalb notwendig, bei der Skalierung zu einer höheren Flussdichte die Verkürzung der Zeitkonstante T_2^* zu berücksichtigen. Aus diesem Grund bezieht sich (2.11) auf die Empfindlichkeit im Zeitbereich, welche von der Linienbreite unabhängig ist. Um letztendlich auf $S_{m,s}$ schließen zu können, wird unter Festlegung einer geeigneten Messzeit nach (2.10) die Empfindlichkeit im Spektralbereich nach folgender Gleichung berechnet:

$$S_{m,s} = S_{m,t} \cdot T_2^* \frac{1 - e^{-t_{acq}/T_2^*}}{\sqrt{t_{acq}}} . \quad (2.12)$$

Die isolierte Betrachtung der absoluten Empfindlichkeitswerte zur Erstellung einer Bewertung vernachlässigt die Tatsache, dass die jeweils optimale Größe eines Detektors von der Applikation abhängig ist. Ein vergleichsweise großer Detektor mit sonst sehr guten Eigenschaften würde einem Vergleich mit einem viel kleineren Detektor nicht standhalten. Dies ist für die objektive Beurteilung von Nachteil. Zu diesem Zweck werden wie im Folgenden beschrieben, die

Ergebnisse um den bekannten Einfluss der Dimension korrigiert und mit einem kommerziell verfügbaren Probenkopf für kleine Probenvolumen verglichen. Die quantitative Basis für einen derartigen Vergleich liefert [11]. In dieser Veröffentlichung wird ein Experiment beschrieben, bei welchem ein Messvolumen V_{obs} von 1,5 μl einer 10,0-millimolaren Saccharose-Lösung mit dem CapNMR™ Probenkopf des Herstellers Protasis/MRM® bei 14,1 T vermessen wurde. Das SNR_s des anomeren Protons⁴ wird mit 32 und die Linienbreite mit weniger als 1,0 Hz angegeben. Zur Prozessierung der Daten wurde die angepasste Linienverbreiterung⁵ eingesetzt. Da für die Charakterisierung von Mikrospulen sehr häufig Wasser als Probenmaterial eingesetzt wird, werden die Ergebnisse auf diese Substanz übertragen. In Tabelle 2.1 sind die relevanten Eigenschaften des Probenkopfes dargestellt. Der bisher nicht erläuterte Zusammenhang zwischen V_{tot} und V_{obs} wird am Ende dieses Abschnitts diskutiert.

Tabelle 2.1: Eigenschaften des CapNMR™ Referenzprobenkopfes nach [11], Empfindlichkeiten auf V_{obs} normiert und auf 17,6 T skaliert

Parameter	Formelzeichen	Einheit	Wert
B_0 -Flussdichte	B_0	T	17,6
Probensubstanz	-	-	H ₂ O
Messvolumen	V_{obs}	nl	1.500
Absolutes Probenvolumen	V_{tot}	nl	5.000–9.000
Probenmenge	n_s	μmol	82,5
Empfindlichkeit im Zeitbereich	$S_{m,t}$	$\text{Hz}^{0,5} \mu\text{mol}^{-1}$	26.000
Messzeit	t_{acq}	ms	3.180
Linienbreite (spektr. Auflösung)	LW	Hz (ppm)	1,0 (0,001)
Empfindlichkeit im Spektralbereich	$S_{m,s}$	μmol^{-1}	4.720

⁴ Das anomere Proton liefert ein bestimmtes im Spektrum leicht zu identifizierendes Signal.

⁵ Aufgezeichnete FIDs werden häufig mathematisch prozessiert und im Anschluss Fourier-transformiert. Die Anwendung der angepassten Linienverbreiterung ist dabei ein übliches Verfahren, welches in Abschnitt 6.2.1 erläutert wird.

Die Bestimmung der relativen Empfindlichkeiten im Zeit- und im Spektralbereich erfolgt auf Basis der Zahlenwerte aus Tabelle 2.1 nach den folgenden Gleichungen:

$$S_{\text{rel,t}} = \frac{S_{\text{m,t}}}{26.000 \text{ Hz}^{0,5} \mu\text{mol}^{-1}} \left(\frac{V_{\text{obs}}}{1.500 \text{ nl}} \right)^{1/3}, \quad (2.13)$$

$$S_{\text{rel,s}} = \frac{S_{\text{m,s}}}{4.720 \mu\text{mol}^{-1}} \left(\frac{V_{\text{obs}}}{1.500 \text{ nl}} \right)^{1/3}. \quad (2.14)$$

Da es nicht in jedem Fall sinnvoll ist, die Größe eines Detektors mit einer eindimensionalen Länge zu beschreiben, wird die Kubikwurzel des Messvolumen V_{obs} für die Kompensation des Dimensionseinflusses verwendet. Als Ergebnis stehen dimensionslose Werte zur Verfügung, welche unabhängig von der gewählten Größe die Qualität einer Detektorimplementierung beschreiben. Im Zusammenhang mit den absoluten Empfindlichkeiten ist es somit möglich, einen Aufbau weitgehend unabhängig von applikationsspezifischen Eigenschaften zu bewerten.

Abschließend gilt es, den Begriff des Probenvolumens eindeutig zu definieren. Die Bestimmung der Empfindlichkeiten in Tabelle 2.1 basiert auf dem Messvolumen V_{obs} , welches das Volumen beschreibt, das sich unmittelbar innerhalb der Detektorspule befindet. Das absolute Probenvolumen V_{tot} beschreibt das gesamte Flüssigkeitsvolumen, das dem Detektor zugeführt wird. Im Fall des kommerziellen Probenkopfes beträgt $V_{\text{tot}}=5-9 \mu\text{l}=3,3-6,0 V_{\text{obs}}$. Neben vereinfachter Handhabung bewirkt ein größeres absolutes Volumen ($V_{\text{tot}}>V_{\text{obs}}$) vor allem eine Erhöhung der spektralen Auflösung. Wie in Abschnitt 3.1.2 gezeigt wird, entstehen an den Stirnflächen einer zylinderförmigen Probe Bereiche mit inhomogen verteiltem B_0 -Feld. Da die Linienbreite in der Regel so schmal wie möglich sein sollte, wird häufig mehr Probenvolumen als nötig eingesetzt, um die Stirnflächen in einen weniger empfindlichen Bereich zu verschieben. Unter der Voraussetzung, dass es eine, in der Menge begrenzt vorhandene Substanz zu analysieren gilt, ist die Vergrößerung des Probenvolumens mit der Reduzierung der Konzentration durch Zugabe von Lösungsmittel gleichzusetzen. Eine Verdünnung bewirkt die Verteilung der Probenmenge auch auf Bereiche außerhalb des Spulenzentrums. Da die lokale Empfindlichkeit außerhalb des Zentrums geringer ist, ist letztendlich ein

kleineres Signal zu erwarten. Der Vorteil einer kleineren Linienbreite bezüglich der Empfindlichkeit wird somit in der Regel überkompensiert. Zum Vorteil des praktischen Nutzens sollte demnach die Empfindlichkeit auf V_{tot} bezogen werden. Dieses Vorgehen ist jedoch auf publizierte Ergebnisse nicht immer anwendbar, da bei der überwiegenden Mehrheit von Veröffentlichungen lediglich das Messvolumen V_{obs} quantifiziert wurde. Zur Wahrung der Vergleichbarkeit wird entgegen praktischer Bedeutung auf die gleiche Weise verfahren. Es kann jedoch bereits im Vorfeld eingeschätzt werden, dass dem Anstreben eines Verhältnisses von $V_{\text{tot}}/V_{\text{obs}} \approx 1$ beim Entwurf eines gegenüber bekannten Lösungen verbesserten Detektors eine zentrale Bedeutung zukommt. Der Aspekt wird im Rahmen der Ergebnisbewertung in Abschnitt 7 erneut aufgegriffen.

2.3.2 Manuell gewickelte Spulen

Die erste Publikation zur Thematik der Mikrospulen datiert auf das Jahr 1995 [12] und wurde von Forschern der University of Illinois in Urbana-Champaign (UIUC) veröffentlicht. Die Solenoid-Spule wurde manuell gewickelt, angelehnt an herkömmliche makroskopische Detektorspulen. Abbildung 2.5 zeigt eine schematische Darstellung des Detektoraufbaus.

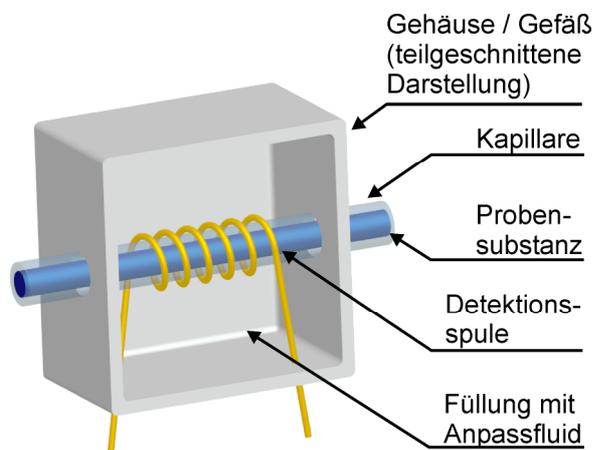


Abb. 2.5: Schematische Darstellung einer Solenoid-Mikrospule

Der in [12] vorgestellte Detektor basiert auf einer 1,0 mm langen Solenoid-Spule, welche um eine 76,5/357-Glaskapillare⁶ gewickelt wurde. Als Leiter

⁶ Da sich wiederholt auf Glaskapillaren mit verschiedenen Durchmessern bezogen wird, wird die Konvention getroffen, die Maße für Innendurchmesser D_i und Außendurchmesser D_a in μm als „ D_i/D_a -Kapillare“ anzugeben.

wurden 16 Windungen eines mit Polyimid isolierten Kupferdrahts mit 50 μm Durchmesser eingesetzt. Die Spule wurde in einem Gefäß mit Fluorinert™ FC-43 Anpassfluid (engl. matching fluid) positioniert. Bei FC-43 handelt es sich um ein kommerziell verfügbares fluoriertes Kohlenwasserstoff, welches eine ähnliche Suszeptibilität wie Kupfer aufweist. Durch Einbetten der Spule in diese Flüssigkeit stellt die Geometrie der Spulenwindungen bezüglich des Magnetfeldes keine Spirale, sondern einen Hohlzylinder dar. Entsprechend der Ausführungen in Abschnitt 3.1.2 führt diese Geometrie zu einer vorteilhaften B_0 -Feldverteilung. Die Probensubstanz wurde mittels Schläuchen oder Spritzen zugeführt, da die Kapillare zur Abdichtung eingeklebt werden musste. Das Messvolumen wurde mit $V_{\text{obs}}=5\text{ nl}$ angegeben. Das absolut benötigte Probenvolumen wurde in einer späteren Publikationen mit dem 40-fachen des Messvolumens angeben [13]. Es wurden Messungen mit 0,5-molarer Saccharose-Lösung durchgeführt. Die beobachtete Probenmenge von 2,5 nmol führte zu einem SNR_s des anomeren Protons von 1,9. Die Linienbreite bei 300 MHz betrug 0,6 Hz (0,002 ppm). Zum Erreichen der hohen spektralen Auflösung und der adäquaten Linienform ist das Anpassfluid unerlässlich. Dies zeigen zusätzlich dargestellte Messungen ohne Anpassfluid, welche Linienbreiten von mehr als 30 Hz aufweisen. Tabelle 2.2 am Ende des Abschnitts zeigt zusammengefasst die mit manuell gewickelten Detektoren erzielten Ergebnisse, welche nach den in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Vorschriften ($B_0=17,6\text{ T}$, Probensubstanz H_2O , $S_{\text{m,t}}$ und $S_{\text{m,s}}$ bezogen auf V_{obs} , t_{acq} definiert nach (2.10), $S_{\text{rel,t}}$ und $S_{\text{rel,s}}$ normiert nach (2.14) und (2.15)) skaliert wurden. Bei den im Weiteren folgenden Tabellen 2.3 und 2.4 werden die gleichen Skalierungsparameter angewendet. Absolut betrachtet ist die in [12] erzielte Empfindlichkeit im Zeit- und Spektralbereich hoch. Normiert auf das sehr kleine Messvolumen ergibt sich im Vergleich zur Referenz eine relative Empfindlichkeit von $S_{\text{rel,t}}=0,19$ bzw. $S_{\text{rel,s}}=0,15$. Als mögliche Ursache dafür ist die verwendete Kapillare zu benennen. Die Kapillarwandstärke ist relativ groß, so dass die Spule bei gleicher Größe mit einer dünnwandigeren Kapillare mehr Probenmaterial aufnehmen könnte. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die spektrale Auflösung durch eine derartige Modifikation sinken würde, da die Suszeptibilität des Anpassfluids und die von Kupfer nicht identisch sind.

Da die Verwendung einer großen Menge zusätzlichen Probenmaterials ($V_{\text{tot}}/V_{\text{obs}} > 5$) zum Erreichen einer hohen spektralen Auflösung dem Ziel, massenlimitierte Proben effektiv zu analysieren, entgegen steht, wurde der Zusammenhang

zwischen Probenvolumen und Linienverbreiterung in [13] untersucht. Bei diesem Aufbau wurde eine 530/700-Glaskapillare mit 12 Windungen eines isolierten Kupferdrahts mit 50 μm Durchmesser verwendet. Die Spule wurde ebenfalls in einem Gefäß mit Anpassfluid platziert. Zur Untersuchung des Einflusses der Probengröße auf die spektrale Auflösung wurden verschiedene Probengrößen bei 500 MHz vermessen. Das Messvolumen betrug 131 nl. Eine quasi infinit ausgedehnte Probensäule ($V_{\text{tot}}/V_{\text{obs}} \approx 500$) resultierte in einer Linienbreite von 1,8 Hz (0,004 ppm). Die Verkleinerung auf $V_{\text{tot}}/V_{\text{obs}}=11$ erzeugte bereits eine Erhöhung der Linienbreite auf 2,4 Hz. Letztendlich resultierte $V_{\text{tot}}/V_{\text{obs}}=3$ in einer Linienbreite von 4,5 Hz. Die in Tabelle 2.2 angegebenen Werte zeigen, dass die Verwendung einer dünnwandigeren Kapillare erwartungsgemäß zu höheren absoluten wie relativen Empfindlichkeiten führt. Die finite Probengröße beeinflusst die spektrale Auflösung und somit auch die Empfindlichkeit im Spektralbereich, so dass der Vorteil eines höheren Befüllungsgrades (Füllfaktor) nicht vollständig genutzt werden kann.

Als Möglichkeit den Konflikt zwischen spektraler Auflösung und kleinem absoluten Probenvolumen zu lösen, benennen die Autoren in [13] die Möglichkeit, die Probenkapillare zu rotieren. Im selben Jahr publizierte die zum Teil gleiche Forschergruppe eine Arbeit, welche eine Mikrospule mit Probenrotation zeigt. Der in [14] beschriebene Aufbau nutzt eine 1,4 mm lange Spule, welche auf eine 1000/1400-Glaskapillare (Träger) gewickelt wurde und in welcher eine pneumatisch angetriebene 530/690-Glaskapillare (Probengefäß) mit einer Rotationsfrequenz f_{rot} von 100–150 Hz rotiert. Neben der Untersuchung des Einflusses der Rotation wurden auch verschiedene Techniken zur Begrenzung der Probensäule evaluiert. Es wurden neben von Luft begrenzten Probensäulen auch mittels Teflon oder FC-43 abgeschlossene Kapillaren untersucht. Während eine von Luft begrenzte nicht-rotierende Probe mit $V_{\text{tot}}/V_{\text{obs}}=1$ eine Linienbreite von 6,4 Hz (0,026 ppm) ergab, reduzierte der Abschluss mit FC-43 die Verbreiterung bereits auf 1,5 Hz. Die Rotation der mit FC-43 begrenzten Probe resultierte letztendlich in $LW=0,6$ Hz. Obwohl dies bereits eine deutliche Verbesserung der spektralen Auflösung bei Verwendung finiter Probenvolumen darstellt, weist der Vergleich mit anderen Aufbauten (siehe Tabelle 2.2) auf Nachteile des Konzepts hin. Die aus der Verwendung eines Anpassfluids resultierende Notwendigkeit eine Trägerkapillare zum Verschluss des Behälters einzusetzen, reduziert den Anteil des mit Probe

befüllten Spuleninnenvolumens (geringer Füllfaktor) und mit diesem die Empfindlichkeit.

Zeitlich folgend wurden weitere, auf manuell gewickelten Mikrospulen basierende Probenköpfe mit Rotationsvorrichtung vorgestellt. Referenz [15] zeigt einen Aufbau, bei welchem ein modifiziertes kommerzielles Rotationssystem eingesetzt wurde. Die Detektorspule wurde in ein platinenförmiges Substrat mit hoher Permittivität eingebettet. Dieses gewährleistet die mechanische Fixierung und realisiert die zur Erzeugung der Resonanz benötigte Kapazität. Das Messvolumen betrug dabei 30 nl. Ein weiterer Aufbau [16] mit Rotation basiert auf einem neuartigen Konzept, bei welchem eine kleine Solenoid-Spule zur Resonanz abgeglichen in einen herkömmlichen Rotor platziert und zusammen mit der Probe rotiert wird. Die elektrische Kontaktierung erfolgt dabei durch die induktiv gekoppelten Spulen. In beiden Fällen wurden keine Messungen mit flüssigen Proben durchgeführt. Die angegebenen Informationen reichen nicht aus, um die Empfindlichkeit schlüssig zu berechnen. Der Vergleich der erzielten Nutationsfrequenzen bei gegebener Pulsleistung mit den Werten aus [13] lässt jedoch vermuten, dass die Empfindlichkeit im Zeitbereich bei [15] um 8% höher bzw. bei [16] um 37% geringer ist.

Aus praktischer Sicht besonders bedeutsam ist der kommerziell verfügbare CapNMR™ Probenkopf des Herstellers Protasis/MRM® einzuschätzen, dessen Technologie auf Arbeiten an der UIUC zurückzuführen ist. Da dessen wesentliche Parameter bereits im Abschnitt 2.3.1 beschrieben wurden, werden an dieser Stelle lediglich die Eigenschaften ergänzt, die den Stand der Technik markieren bzw. eine Abgrenzung gegenüber zuvor beschriebenen Labormustern ermöglichen. Der CapNMR™ Probenkopf hat zwei Messkanäle ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$) sowie einen Deuterium-Lock⁷. Die Probensubstanz wird von außerhalb des Magneten entweder manuell oder mittels elektrischer Pumpen zugeführt. Das Messvolumen beträgt 1,5 μl . Unter Berücksichtigung aller Zuleitungen beträgt das absolute Probenvolumen 5–9 μl . Der Wiedergewinnungsfaktor, definiert als

⁷ Die meisten NMR-Spektrometer stellen einen integrierten ^2H -Lock-Kanal zur Verfügung. Dieser erfasst die Larmorfrequenz quasi kontinuierlich und kompensiert mit Hilfe von bestromten Spulen die Drift des Magneten. Auf die Bedeutung dieser Vorrichtung wird in Abschnitt 6.3 eingegangen.

der Quotient zwischen zugeführten Volumen und durch Ausspülen wiedergewinnbares Volumen beträgt mehr als 90%. Die in [11] durchgeführten Untersuchungen legen dar, dass der CapNMR™ Probenkopf gegenüber herkömmlichen Probenköpfen mit vergleichsweise kleinen Spulen (5 mm Spulendurchmesser) eine um den Faktor 10 höhere Empfindlichkeit aufweist und damit mit kryogen gekühlten Probenköpfen vergleichbar ist. Die Eignung als Referenzprobenkopf wird durch diese Feststellung bestätigt.

Tabelle 2.2: Skalierte Empfindlichkeiten der auf Solenoid-Spulen basierten Detektoren

Ref.	V_{obs}	V_{tot}	$S_{\text{m,t}}$	$S_{\text{rel,t}}$	LW	$S_{\text{m,s}}$	$S_{\text{rel,s}}$
	nl	$\times V_{\text{obs}}$	$10^3 \text{Hz}^{0,5} \mu\text{mol}^{-1}$	1	Hz	μmol^{-1}	1
[11]	1.500	3,3	26,0	1,00	1,0	4.720	1,00
[12]	5	40	32,2	0,19	1,5	4.666	0,15
[13]	131	11	44,7	0,76	3,6	4.152	0,39
[14]	440	1	1,7	0,04	1,8	226	0,03

2.3.3 Mikrotechnologisch gefertigte Spulen

Die erste mikrotechnologisch gefertigte Spule für den Einsatz in der NMR wurde ebenfalls von Forschern der UIUC publiziert [17]. Der vorgestellte Aufbau entspricht der Konfiguration nach Abb. 2.6a. Dabei wurde eine 75/147- μm Glaskapillare auf die Wicklungen einer Planarspule im Abstand von 180 μm aufgelegt. Die Spule besteht aus 3,5 Windungen, 10 μm breiter und 10 μm separierter Au-Leiterzüge auf einem GaAs-Substrat. Der Spuleninnendurchmesser von 60 μm entspricht ungefähr dem Durchmesser der Probenkapillare. Die Abmessungen resultieren in einem sehr kleinen Messvolumen von 0,88 nl. Informationen über das absolut benötigte Probenvolumen sind nicht verfügbar. Da die Probenezufuhr mittels Schläuchen realisiert wurde, ist von einer quasi infinit ausgedehnten Probensäule auszugehen. Die Verwendung des Detektors bei 5,9 T mit Wasser als Probensubstanz ergab ein SNR_s von 16,2 bei einer Linienbreite von 2,5 Hz (0,01 ppm). Die Platzierung der Spule in einem Gefäß mit Anpassfluid reduzierte die Linienbreite auf 1,8 Hz. Die Verbesserung der spektralen Auflösung durch den Einsatz des Anpassfluids fällt im Vergleich zu Solenoid-Spulen deutlich geringer aus. Mögliche Ursachen dafür sind die finite Größe des Chipsubstrats sowie die Verwendung von Gold als Leitermaterial, das eine

andere Suszeptibilität als FC-43 aufweist. Die in Tabelle 2.3 angegebenen Parameter weisen auf vergleichsweise geringe relative Empfindlichkeiten hin. Als Ursache dafür kann der große Abstand zwischen Probenkapillare und Spulenebene benannt werden, welcher aufgrund der starken, von den Spulenleitern ausgehenden B_0 -Feldinhomogenität gewählt wurde. Ein weiterer nachteiliger Einfluss geht von dem hohen elektrischen Widerstand aus, welcher aus der geringen Leiterdicke von $3\ \mu\text{m}$ und dem mit $1\ \mu\text{m}$ sehr dünnen Interconnect zwischen der innersten Windung und der Zuleitung resultiert.

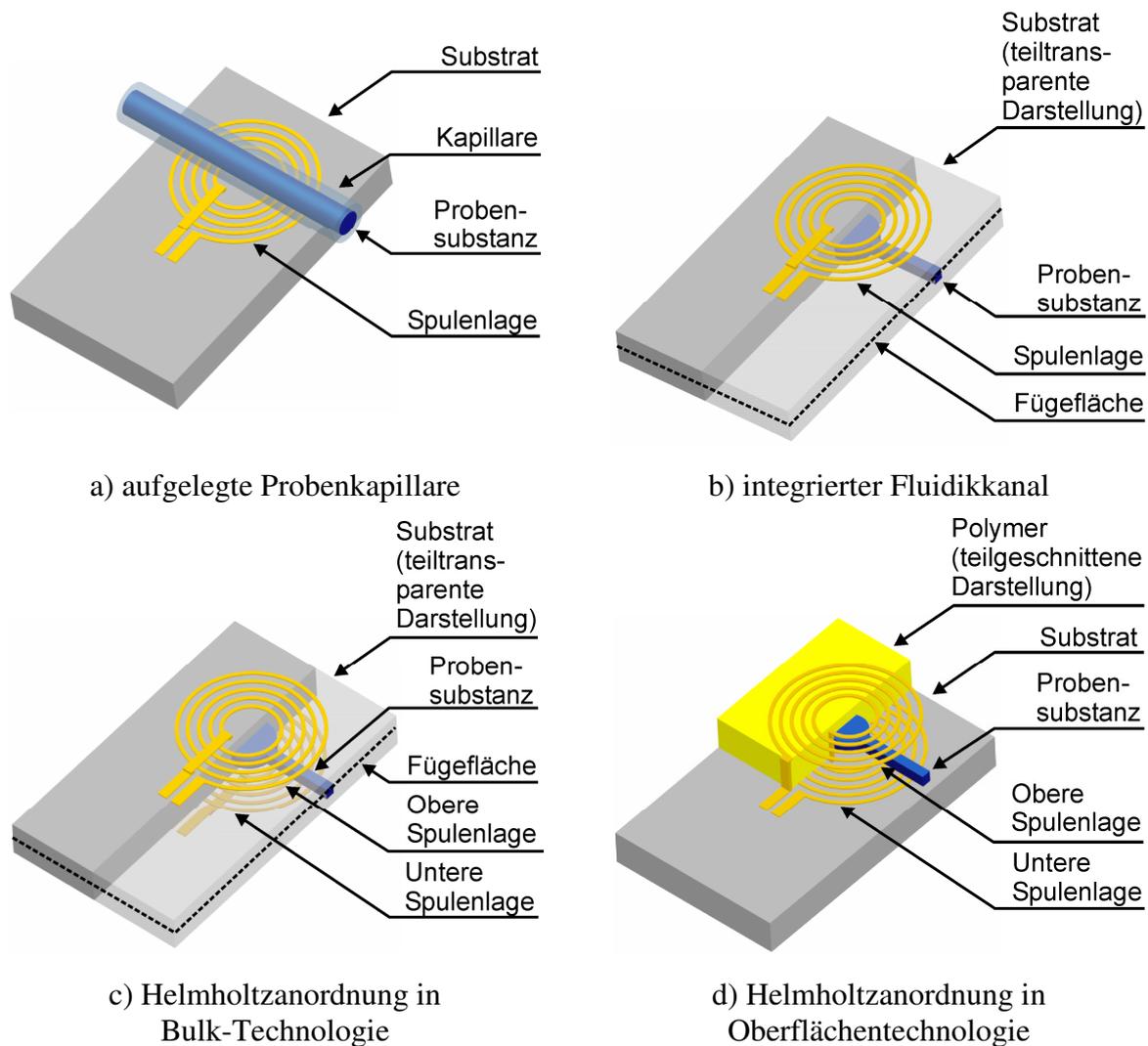


Abb. 2.6: Schematische Darstellung verschiedener Konfigurationen mikrotechnologisch gefertigter Detektorspulen

Der erste mikrotechnologisch gefertigte Detektor mit integriertem Fluidikkanal nach Abb. 2.6b wird in [18] vorgestellt. Als Substrat wurde Glas eingesetzt. Die Kanäle wurden mit laminiertem fotostrukturierbarem Polyimid und einem Deckglas realisiert. Als Detektorspule wurde eine Windung eines Schichtsystems von $15\ \text{nm Cr}$, $1\ \mu\text{m Cu}$ und $15\ \text{nm Cr}$ eingesetzt. Der zwischen

den Anschlusspads gemessene Widerstand betrug $5,9 \Omega$. Dieses spezielle Schichtsystem wurde eingesetzt, um eine Anpassung der Suszeptibilität an das Umgebungsmedium zu erreichen. Chrom als paramagnetisches Metall reduziert die demagnetisierende Wirkung des diamagnetischen Kupfers. Die dadurch reduzierte Linienbreite von $1,4 \text{ Hz}$ ($0,006 \text{ ppm}$) bei 250 MHz wird als Fortschritt eingeschätzt. Die Empfindlichkeit bleibt jedoch durch den hohen elektrischen Widerstand und durch die Verwendung von nur einer Windung absolut wie relativ sehr gering (siehe Tabelle 2.3).

Die in [7] publizierte Schrift markiert den Anfang einer Serie von Veröffentlichungen von Forschern der Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. In [7] werden erstmals NMR-Mikrospulen mit hohem Aspektverhältnis der Leitergeometrie vorgestellt. Die Detektorspule besteht aus 3 Windungen, $40 \mu\text{m}$ breiter, $30 \mu\text{m}$ separierter und $12 \mu\text{m}$ dicker Cu-Leiterzüge, welche auf einem Glassubstrat abgeschieden wurden. Durch Verwendung des fotostrukturierbaren Polymers SU-8 in mehreren Lagen als Form für die elektrochemische Metallabscheidung sind die Leiterzüge sowie der Interconnect niederohmig ausgeführt. Der gemessene Gleichstromwiderstand betrug $0,25 \Omega$. Bei 300 MHz wurde ein Spulenwiderstand von $0,7 \Omega$ gemessen. Diese Verbesserung resultierte in einer höheren relativen Empfindlichkeit im Zeitbereich von $0,17$. Da die Probensubstanz lediglich durch Auflegen einer $500/800$ -Glaskapillare zugeführt wurde (vgl. Abb. 2.6a), ist die Linienbreite mit 17 Hz ($0,06 \text{ ppm}$) hoch und die Empfindlichkeit im Spektralbereich gering. Eine Weiterentwicklung dieser Technologie wird in [19] gezeigt. Die SU-8 basierte niederohmige Mikrospule wurde dabei um einen integrierten Fluidikkanal erweitert (vgl. Abb. 2.6b). Dazu wurden zwei PyrexTM-Wafer mittels einer Polysiliziummaskierung nasschemisch strukturiert, gebondet und einseitig abgedünnt. Der Verbund wurde als Substrat für die Spulenherstellung eingesetzt. Da der Fluidikkanal in unmittelbarer Nähe zur Spule aufgeweitet wurde, entsteht eine definierte zylinderförmige Probenform. In der Konfiguration mit der höchsten Empfindlichkeit betrug das Messvolumen 30 nl . Das Aspektverhältnis, definiert als der Quotient zwischen Durchmesser und Höhe des Zylinders, war $3,3$. Unter Verwendung von Wasser als Probensubstanz erzielte der Detektor bei 300 MHz ein SNR_s von 260 bei einer Linienbreite von 30 Hz ($0,1 \text{ ppm}$). Skaliert und relativiert führt dies zu einem $S_{\text{rel,t}}$ von $0,47$ und einem $S_{\text{rel,s}}$ von $0,05$. Erwartungsgemäß ist die relative Empfindlichkeit im Zeitbereich durch die direkte Platzierung der Probe in Spulennähe und die hohe

Spulengüte hoch. Die geringe spektrale Auflösung, welche die Empfindlichkeit im Spektralbereich begrenzt, resultiert aus der Probengeometrie. Numerische Abschätzungen der suszeptibilitätsinduzierten Linienverbreiterung in [19] bestätigen den Messwert sehr genau. Als Verbesserung wurde die Verwendung von Probengeometrien mit größerem Aspektverhältnis vorgeschlagen. Obwohl dadurch die Linienbreite wahrscheinlich zu reduzieren wäre, kann die Empfindlichkeit auf diese Weise nicht erhöht werden, da bei gleichem Messvolumen eine Detektorspule mit größerem Durchmesser und damit geringerer Empfindlichkeit benötigt werden würde.

Eine Mikrospule mit integriertem Fluidikkanal und erhöhter spektraler Auflösung wird in [20] vorgestellt. Dazu wurde ebenfalls eine Konfiguration nach Abb. 2.6b gewählt. Der verwendete Fluidikkanal wurde jedoch nicht in Spulennähe verbreitert, sondern weist durchgehend einen V-förmigen, mittels Sandstrahl strukturierten Querschnitt auf. Es wurde gezeigt, dass die spektrale Auflösung erheblich von der Orientierung des Fluidikkanals gegenüber dem B_0 -Feld abhängig ist. Die parallele Ausrichtung bewirkte bei 60 MHz eine Linienbreite von 1,3 Hz (0,022 ppm), während eine rechtwinklige Positionierung zu 30 Hz (0,5 ppm) führte. Mit Hilfe der in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Technik zur numerischen Berechnung von Demagnetisierungsfeldern kann gezeigt werden, dass nur Materialgrenzflächen deren Flächennormale eine von Null abweichende Komponente in Richtung des B_0 -Feldes aufweisen, zu Feldgradienten führen und somit ein homogen gestalteter, parallel ausgerichteter Kanal vorteilhaft ist. Die Feldinhomogenitäten, welche durch die Spule erzeugt werden, sind von dieser Maßnahme jedoch unbeeinflusst, so dass die relative Empfindlichkeit im Spektralbereich zwar auf 0,08 gesteigert werden konnte, dieser Wert jedoch trotzdem deutlich unterhalb vergleichbarer Solenoid-Spulen liegt.

Eine mikrotechnologisch gefertigte Helmholtz-Spule nach Abb. 2.6c wird in [21] gezeigt. Der Vorteil einer Helmholtz-Spule betrifft vor allem die homogene Ausprägung des B_1 -Feldes⁸. Die Spulenlagen wurden auf der Ober- und

⁸ Die Forderung nach einem weitgehend homogenen B_1 -Feld resultiert aus einer Anforderung, welche Pulssequenzen an die Verteilung der Flipwinkel innerhalb des Probenvolumens stellen. Diese Eigenschaft wird nicht explizit bei jedem referenzierten Aufbau betrachtet, jedoch in Abschnitt 6.1.2 für den in dieser Arbeit entwickelten Detektor evaluiert.

Unterseite eines aus zwei verbundenen Glaswafern (Dicke $2 \times 1000 \mu\text{m}$) bestehenden Substrats abgeschieden. Vor dem Fügen der Glaswafer wurde in diese, mittels nasschemischen Ätzens, jeweils eine sphärische Halbkugel mit einem Zuleitungskanal strukturiert. Die Probenform entspricht somit, abgesehen von den Zuleitungen, der idealen Kugelform. Die Detektorspule wurde bei 11,7 T für ^{31}P -NMR eingesetzt. Die angegebene Linienbreite von 12 Hz (0,059 ppm) ist unerwartet hoch und wurde entweder durch die Fluidikzuleitungen oder durch externe Einflüsse verursacht. Der Einfluss der Spulenleiter auf die spektrale Auflösung wird aufgrund der großen Substratdicken und der damit verbundenen großen Abstände zwischen Probe und Spulenleiter als gering eingeschätzt. Die skalierten und auf Wasser als Probensubstanz übertragenen relativen Empfindlichkeiten von $S_{\text{rel,t}}=0,08$ und $S_{\text{rel,s}}=0,01$ sind vergleichsweise niedrig. Neben der hohen Linienbreite ist vor allem der technologiebedingt geringe Füllfaktor als Ursache zu benennen. Da der erreichbare Füllfaktor durch die Dicke der Wafer bestimmt wird, begrenzt letztendlich die Handhabung dünner Wafer die weitergehende Miniaturisierung.

Eine Helmholtz-Spule in Oberflächentechnologie nach Abb. 2.6d wird in [22] vorgestellt. Der Begriff Oberflächentechnologie beschreibt dabei das Verfahren, den Fluidikkanal durch additive Prozesse auf der Oberfläche des Wafers zu erzeugen und nicht durch Strukturierung des Wafers. Es ist dadurch möglich, Helmholtz-Spulen mit deutlich kleineren Messvolumen zu erzeugen. Die gezeigte Detektorspule besteht aus mehreren Lagen SU-8, welche die Formen für die elektrochemische Abscheidung der Spulenleiter als auch die Begrenzung des Fluidikkanals realisieren. Ein technologisch bemerkenswerter Schritt der Herstellung ist das Verschließen des Kanals durch eine freitragende Deckschicht. Es ist beschrieben, dass eine Schicht SU-8 auf eine MylarTM-Folie aufgeschleudert wurde, welche wiederum von einem GelPakTM-Substrat getragen wurde. Der Verbund wurde nachfolgend auf den offenen Kanal laminiert. Das GelPakTM-Substrat wurde entfernt und das SU-8 durch die Folie belichtet. Die Folie wurde abschließend manuell entfernt. Der auf diese Weise hergestellte Detektor erzielte eine hohe relative Empfindlichkeit im Zeitbereich von 0,29. Die hohe Linienbreite von 50 Hz (0,163 ppm) bei 300 MHz verhinderte jedoch das Erreichen hoher Empfindlichkeiten im Spektralbereich. In einer nachfolgenden Publikation [23] wird über verschiedene Arten von Spulen (Planar, Helmholtz, Solenoid) berichtet, welche mit einer sehr ähnlichen Technologie gefertigt wurden, jedoch deutlich reduzierte Linienbreiten von

12,0–22,5 Hz und mit $S_{rel,t}=0,55–0,68$ noch höhere und absolut betrachtet die höchsten bisher gezeigten Empfindlichkeiten aufwiesen. Informationen darüber, wie diese Verbesserung erreicht werden konnte, sind nicht verfügbar. Die gezeigte Solenoid-ähnliche Mikrospule erzielt naturgemäß eine hohe Empfindlichkeit im Zeitbereich. Im Gegensatz zur Planar- und Helmholtz-Spule erfordert das B_1 -Feld der Solenoid-Spule die Orientierung des Fluidikkanals orthogonal zum B_0 -Feld, wodurch bereits diskutierte Effekte zu stärkeren B_0 -Feldinhomogenitäten führen. Das in der Veröffentlichung spezifizierte Probenvolumen von 5 nl beschreibt nicht das absolute Probenvolumen, sondern das Messvolumen im Zentrum des Detektors. Die Rücksprache mit den Autoren hat ergeben, dass der integrierte Fluidikkanal bei der Messung vollständig befüllt war. Eine Teilbefüllung sei aufgrund der Art und Weise der Probenzufuhr nicht möglich. Demnach konnte der Zusammenhang zwischen Probenvolumen und Linienbreite nicht bestimmt werden. Die Autoren schätzen lediglich ein, dass mindestens das 10-fache des Messvolumens benötigt wird, um die Linienbreite nicht signifikant zu vergrößern.

Tabelle 2.3: Skalierte Empfindlichkeiten der mikrotechnologisch gefertigten Detektorspulen

Ref.	V_{obs}	V_{tot}	$S_{m,t}$	$S_{rel,t}$	LW	$S_{m,s}$	$S_{rel,s}$
	nl	$\times V_{obs}$	$10^3 \text{ Hz}^{0,5} \mu\text{mol}^{-1}$	1	Hz	μmol^{-1}	1
[11]	1.500	3,3	26,0	1,00	1,0	4.720	1,00
[17]	0,88	-	23,8	0,08	5,4	1.833	0,03
[18]	2	-	9,6	0,04	4,2	838	0,02
[7]	160	-	9,4	0,17	47,0	253	0,03
[19]	30	-	45,3	0,47	75,0	941	0,05
[20]	56	-	26,8	0,34	16,3	1.180	0,08
[21]	1.400	-	2,3	0,08	44,3	60	0,01
[22]	5	-	50,6	0,29	124,0	807	0,03
[23] ¹⁾	5	10^4)	119,0	0,68	22,5	4.495	0,14
[23] ²⁾	9	10^4)	78,0	0,55	12,0	3.975	0,15
[23] ³⁾	5	10^4)	107,0	0,61	90,0	2.019	0,06

¹⁾ Planarspule, ²⁾ Helmholtz-Spule, ³⁾ Solenoid-Spule, ⁴⁾ Information über V_{tot} durch Rücksprache mit Autoren (siehe beschreibender Text)

2.3.4 Leitungsresonatoren

Leitungsresonatoren beschreiben Detektoren, bei denen keine Spulen Anwendung finden, sondern das magnetische Feld einer Übertragungsleitung (z.B. Mikrostreifenleitung, Stripline oder Koaxialleitung) zur Erregung und Detektion der Kernspins genutzt wird. Abbildung 2.7 zeigt schematisch die Verteilung des magnetischen Feldes einer Stripline und eine Möglichkeit, die Probe zu platzieren. Die zirkulare Ausbildung des B_1 -Feldes um den Signalleiter erlaubt die parallele Orientierung des Detektors gegenüber dem B_0 -Feld. Da keine komplexen Leitergeometrien gefertigt werden müssen, kann der Aufbau in Richtung des B_0 -Feld vollständig homogen ausgeführt werden. Dadurch ist es theoretisch möglich, ein ideal homogenes B_0 -Feld innerhalb der Probe zu realisieren.

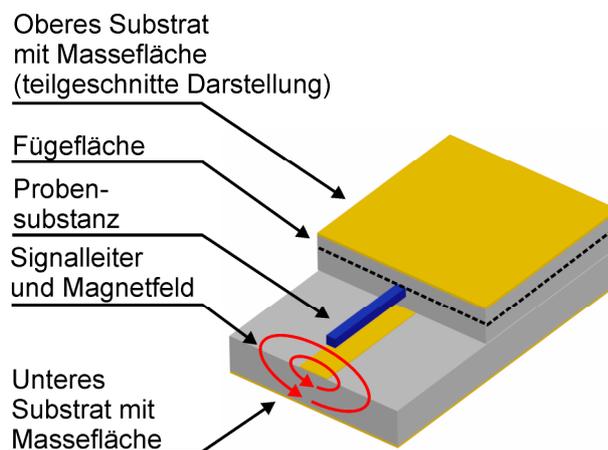


Abb. 2.7: Schematische Darstellung eines Stripline-Detektors

Der Einsatz von Leitungsresonatoren, unter der Zielstellung den Quotienten aus normiertem B_1 -Feld und der Quadratwurzel des effektiven Spulenwiderstands zu maximieren, kann widersinnig erscheinen, da B_{1n} durch das nur einmalige „Passieren“ (Windungszahl ≤ 1) des Stroms gering ausfällt. Die auf die Länge verteilte Geometrie erlaubt jedoch, bei gleichem Probenvolumen einen kleineren Leiterabstand zu wählen und somit B_{1n} zu erhöhen. In [24] wird theoretisch nachgewiesen, dass ein Leitungsresonator bei gleichem Messvolumen sogar eine höhere Empfindlichkeit als andere Detektortypen erreichen kann. In dieser Studie wird jedoch vernachlässigt, dass ein Leitungsresonator in der Regel eine sehr kleine Impedanz aufweist und zum resonanten Abgleich neben einer Kapazität zusätzliche induktive Komponenten benötigt werden. Das Vergrößern der Induktivität durch zusätzliche Leitungslänge verursacht in jedem Fall zusätzliche Verluste. Während der effektive Widerstand einer Planarspule oder

einer Solenoid-Spule durch den Resonanzkreis nur wenig erhöht wird, können im Fall eines Leitungsresonators bereits sehr kleine Beiträge im Bereich von $0,1 \Omega$ den effektiven Widerstand vervielfachen. Der in [24] berechnete Vorteil würde dadurch ggf. überkompensiert. Eine Betrachtung der Leitungsresonatoren ist dennoch sinnvoll, da es zum einen nicht gänzlich auszuschließen ist, einen extrem verlustarmen Resonanzkreis zu realisieren und zum anderen, da die spektrale Auflösung, welche die Empfindlichkeit im Spektralbereich beeinflusst, potenziell sehr hoch ist.

Der in [25] beschriebene Leitungsresonator basiert auf einer Mikrostreifenleitung auf Leiterplattenmaterial (Rogers[®] RO5880), bei welcher mittels Laserablation ein rechteckiger Ausschnitt mit $200 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$ Kantenlänge in den $300 \mu\text{m}$ breiten Leiterzug strukturiert wurde. Der Strom passiert den Ausschnitt somit durch die $50 \mu\text{m}$ schmalen, umrandenden Stege. Anhand der lokal erhöhten Induktivität wird gegenüber dem nicht modifizierten Signalleiter ein erhöhtes B_{in} berechnet. Die Verwendung des Detektors bei 500 MHz mit $V_{\text{tot}}=32 \text{ nl}$ Wasser in einer $100/165\text{-Glaskapillare}$ resultiert in einem SNR_s von 2452 und einer Linienbreite von $1,1 \text{ Hz}$ ($0,002 \text{ ppm}$). Die Skalierung und der Vergleich mit der Referenz zeigen (siehe Tabelle 2.4), dass die relative Empfindlichkeit im Zeitbereich mit $S_{\text{rel,t}}=0,11$ erwartungsgemäß niedrig ausfällt. Aufgrund der hohen spektralen Auflösung entspricht die Empfindlichkeit im Spektralbereich mit $S_{\text{rel,t}}=0,08$ einem durchschnittlichen Wert.

Eine mikrotechnologisch gefertigte Variante eines Leitungsresonators wird in [26] vorgestellt. Mittels Silizium-Bulk-Technologie wurde eine Stripline auf einer Seite der Signalleitung um einen Fluidikkanal erweitert. Die Gesamtlänge des Detektors von 5 cm erlaubt die Ausbildung einer stehenden Welle bei 600 MHz , so dass nur eine minimale Peripherie für den resonanten Abgleich benötigt wird. Das dargestellte Spektrum von 600 nl Ethanol (EtOH) zeigt die deutliche Auflösung des Methyl-Tripletts und des Methylen-Quartetts, womit die hohe spektrale Auflösung mit einer Linienbreite von $1,0 \text{ Hz}$ ($0,002 \text{ ppm}$) eindrucksvoll unter Beweis gestellt wird. Das SNR_s wurde mit 5500 quantifiziert. Übertragen auf Wasser als Probensubstanz und skaliert auf $17,6 \text{ T}$ ergeben sich eine Empfindlichkeit im Zeitbereich von $S_{\text{rel,t}}=0,17$ und $S_{\text{rel,s}}=0,15$ im Spektralbereich. Im Vergleich zum Aufbau aus [25] wird der Einfluss des effizienteren, auf Wellenphänomenen basierenden Resonators deutlich.

Tabelle 2.4: Skalierte Empfindlichkeiten der Leitungsresonatoren

Ref.	V_{obs}	V_{tot}	$S_{\text{m,t}}$	$S_{\text{rel,t}}$	LW	$S_{\text{m,s}}$	$S_{\text{rel,s}}$
	nl	xV_{obs}	$10^3 \text{Hz}^{0,5} \mu\text{mol}^{-1}$	1	Hz	μmol^{-1}	1
[11]	1.500	3,3	26,0	1,00	1,0	4.720	1,00
[25]	32	1	10,2	0,11	1,7	1.405	0,08
[26]	600	-	5,9	0,17	1,3	934	0,15

Die Ergebnisse der Literaturstudie zu NMR-Detektoren für nl-Probenvolumen werden in Abschnitt 2.5 zusammengefasst und gesamtheitlich bewertet. Anhand dieser Bewertung werden Kriterien abgeleitet, welche ein neuer, gegenüber dem Stand der Technik verbesserter Detektor aufweisen sollte.

2.4 Einstellbare Kapazitäten für NMR-Resonatorschaltungen

2.4.1 Ausführungen des Resonanzabgleichs

Einstellbare Kapazitäten (Trimmkondensatoren) stellen neben der Detektorspule die zweite wesentliche elektrische Komponente eines Probenkopfes dar. Mittels dieser Bauelemente wird der Hochfrequenzschwingkreis, im Weiteren als Resonator bezeichnet, auf die Larmorfrequenz abgeglichen. Details zur Wirkungsweise und Implementierung geeigneter Schaltungen sind in Abschnitt 5.2 beschrieben.

In makroskopischen Probenköpfen werden aufgrund der extrem hohen Signalpegel im Bereich von kV spezielle nicht-magnetische Hochleistungstrimmkondensatoren eingesetzt, welche international nur von sehr wenigen Herstellern angeboten werden. Die Verwendung derart großer Bauelemente ist im Zusammenhang mit Mikrodetektoren nachteilig, da die vergleichsweise langen Zuleitungen zum einem den effektiven Serienwiderstand des Detektors erhöhen und zum anderen eine gegenüber dem Detektor große Induktivität hinzufügen. Es ist somit nicht ohne weiteres möglich, zu ermitteln, ob die mittels Netzwerkanalysator ermittelte Resonanz tatsächlich durch die Detektorspule geprägt ist und somit von optimaler Leistungsanpassung auszugehen ist, oder ob parasitäre Elemente das elektrische Verhalten dominieren. Spezielle miniaturisierte Ausführungen herkömmlicher Trimmkondensatoren bestehend aus Messing und Saphir oder Ausführungen in Chip-Bauform reduzieren zwar die Problematik langer Zuleitungen, adressieren

jedoch nicht die Problematik des Frequenzabgleichs bei geschlossenem (montierte Abschirmkappe) bzw. in den Magneten eingebauten Probenkopf. In einer Vorgängerversion des in dieser Arbeit beschriebenen Probenkopfes wurde ein System von Gestängen mit Winkelausgleichselementen und gefedert gelagerten Zirkonoxidklingen für die Betätigung von zwei Trimmkondensatoren eingesetzt. Bei diesem vergleichsweise einfachen Prototypen war es möglich, die Lage von zwei Kondensatoren speziell auf die Anforderungen des Stellmechanismus auszurichten. Im Fall eines mehrkanaligen Resonators mit Rotationsvorrichtung und Winkelverstellung ist die Realisierung eines kompakten Resonators mit mechanischer Stellvorrichtung jedoch nur schwer vorstellbar. Neben den Nachteilen für die B_0 -Feldhomogenität, die aus der komplizierten und vermutlich massiv auszuführenden Mechanik resultieren, sind vor allem die Kräfte, welche in den Resonator eingeprägt werden, als problematisch einzuschätzen. Der Betrieb der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Rotationsvorrichtung macht eine präzise Justage des Detektors gegenüber der Rotationsachse erforderlich. Das Verwinden der Resonatorplatine unter dem Einfluss der Stellmechanik wäre nicht zu akzeptieren. Beim Verzicht auf eine Mechanik müsste der Resonator mit geöffneter Abschirmkappe außerhalb des Magneten abgeglichen werden. Die Erfahrung hat gezeigt, dass durch wiederholtes Demontieren, Abgleichen und Montieren ein ausreichend gutes Ergebnis erzielt werden kann. Die Prozedur ist jedoch ausgesprochen mühsam und zeitaufwändig. Eine mögliche Drift der Impedanzanpassung würde während einer Messreihe mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht nachgestellt werden können. Dem Aus- und Einbau des Probenkopfes in den Magneten würde erneutes Shimmen folgen, was aufgrund des sehr hohen Aufwands wahrscheinlich nur bei grob abweichender Impedanzanpassung durchgeführt wird.

Abgesehen von der mechanischen Stellvorrichtung verbleibt die Option den Abgleich elektrisch auszuführen. Ein elektrischer Abgleich hat zahlreiche Vorteile. Der Abgleich kann komfortabel aus der Ferne, z.B. von der Spektrometerkonsole aus auch bei eingebautem Probenkopf durchgeführt werden. Eine Nachführung zur Driftkompensation ist ebenfalls problemlos möglich. Als nachteilig ist lediglich der Bedarf an zusätzlicher Ausrüstung einzuschätzen. Bei Verfügbarkeit geeigneter Bauelemente und entsprechender Steuergeräte ist die Realisierung einer automatisierten Impedanzanpassung bzw. programmgesteuerten Rekonfigurierbarkeit eine interessante Option. Derartige

Funktionen würden den Kreis potenzieller Anwender auch um solche mit weniger speziellen Kenntnissen erweitern sowie eine neue Qualität der automatisierten Serienmessung darstellen. Der elektrische Abgleich bietet somit viel versprechende Perspektiven.

2.4.2 Elektrisch gesteuerte Kapazitäten

In der Kommunikationstechnik werden für die elektrische Steuerung von Hochfrequenzschaltungen üblicherweise Kapazitätsdioden (Varaktor-Dioden) eingesetzt. Dabei handelt es sich um eine in Sperrrichtung geschaltete Halbleiterdiode, deren spannungsabhängige Raumladungszone eine elektrisch stellbare Kapazität repräsentiert. Neben bekannten Nachteilen, wie dem geringen Gütefaktor, ist für die Anwendung in der NMR vor allem die geringe Spannungsfestigkeit problematisch. Konzeptbedingt liegt der Bereich größter Kapazitätsänderung bei Stellspannungen im Bereich von 0–5 V. Da die Raumladungszone nahezu instantan auf Spannungsänderungen reagiert, findet eine Modulation der Kapazität durch das HF-Signal statt. Dies bedeutet, dass bei Signalamplituden oberhalb der Stellspannung die Diode vorwärtsleitend ist und die entsprechende Signalhalbwellen dadurch quasi abgeschnitten wird. Um die Vorwärtsleitung zu vermeiden, werden Kapazitätsdioden häufig in anti-serie geschaltet. Bei hohen Signalpegeln befindet sich dabei jedoch jeweils die Raumladungszone einer Diode im Zustand der Verarmung mit entsprechend beschränkendem Einfluss auf den Stellbereich.

Unabhängig von den genannten Nachteilen wurden Varaktor-Dioden bereits in NMR-Resonatoren eingesetzt. In [27] wird ein Aufbau beschrieben, bei welchem eine nicht-magnetische Varaktor-Diode (Panasonic[®] MA27V11) zur Impedanzanpassung eines Spulenarrays eingesetzt wurde. Obwohl die Autoren mit 50 W eine hohe Pulsleistung verwendeten und Signalamplituden im kV-Bereich errechnen, konnten auch bei Pulslängen von 2 ms keine Schäden an den Dioden festgestellt werden. Die Abschätzung der Signalamplitude vernachlässigt jedoch den Einfluss der Varaktor-Diode auf die Schwingkreisgüte, welche bei größeren Spulen deutlich zum Tragen kommen sollte. Da keine Information zur leistungsabhängigen Impedanzanpassungen angegeben wurde, ist eine detaillierte Beurteilung der Ergebnisse nicht möglich. Versuche im Rahmen dieser Arbeit mit dem gleichen Dioden-Typ haben die erwartete große Abhängigkeit zwischen Signalpegel und Anpassung bestätigt.

Schon bei Leistungen unter 100 mW wurde ein Großteil der Signalleistung reflektiert. Die Verwendung von Varaktor-Dioden wurde aus diesem Grund nicht weiter verfolgt. Unabhängig davon werden die Ergebnisse des Vorversuchs in Abschnitt 4.3.2 zum Zweck des Vergleichs der gewählten Lösung gegenübergestellt.

Im Forschungsumfeld der Mikrotechnologie stellt der Einsatz von MEMS-Varaktoren eine nahe liege Option dar. MEMS-Varaktoren bieten für den Einsatz in der NMR zahlreiche Vorteile. Die elektrische Güte ist in der Regel höher als die von Varaktor-Dioden, und für die Realisierung einer hohen Spannungsfestigkeit können verschiedene technologische und konstruktive Maßnahmen ergriffen werden. Durch die Fertigung am Institut können die Konstruktionsmaterialien gezielt auf die Anforderungen der NMR ausgelegt werden. Zur Bestimmung, welche Technologie und welches Konzept für die Realisierung eines NMR-tauglichen Varaktors geeignet sind, wird im Folgenden eine Auswahl der in der Literatur beschriebenen Bauelemente evaluiert.

Bisherige Forschungsarbeiten zu MEMS-Varaktoren bzw. zu MEMS für Hochfrequenzanwendungen (engl. radio frequency-MEMS, RF-MEMS) allgemein sind im Wesentlichen auf die Anforderungen der Kommunikationstechnik fokussiert. Vor allem bei mobilen Endgeräten wird eine Rekonfigurierbarkeit der HF-Elektronik in einem weiten Stellbereich mit kleiner Stellspannung angestrebt. Ein Ziel der Entwicklung ist deshalb, das Verhältnis aus maximaler und minimaler Kapazität C_{rat} zu maximieren. Dabei kann zwischen diskreten Schaltstellungen oder kontinuierlicher Verstellbarkeit unterschieden werden. Um einen exakten Resonanzabgleich gewährleisten zu können, wird im Rahmen dieser Arbeit ein kontinuierlicher Stellbereich angestrebt. Dementsprechend werden im Folgenden nur dafür geeignete Konzepte diskutiert.

Um die genannten Anforderungen zu erfüllen, werden verschiedene Konzepte verfolgt. In [28] wird ein Varaktor nach dem Prinzip der Kammüberdeckung beschrieben. Bei diesem werden zwei getrennte Kammgebiete für den Antrieb und die Realisierung der HF-Kapazität verwendet. Mit einer Vielzahl von 1,5 μm breiten, 2–4 μm separierten, 40 μm tiefen und ca. 50 μm langen Kämmen wurde eine maximale Kapazität von 11,9 pF und ein Kapazitätsverhältnis von $C_{\text{rat}}=8,5$ mit nur 7 V Aktuierungsspannung erreicht. Durch Metallisierung der Kämmen konnte eine Güte von mehr als 100 bei

700 MHz in der Minimalkapazitätseinstellung erreicht werden. Angaben zur Großsignalfestigkeit wurden nicht gemacht. Die sehr schmale Kammbreite und die geringe Aktuierungsspannung legen jedoch nahe, dass keine hohen HF-Signalamplituden toleriert werden können.

Ein wesentliches Kriterium bei der Verwendung von Kammantrieben ist das Aspektverhältnis zwischen Kammabstand und -tiefe. Das in [28] gezeigte Verhältnis von 10:1 bis 20:1 ist bereits als sehr hoch einzuschätzen. In [29] wird ein Varaktor mit lateraler Aktuierung und einem Aspektverhältnis von 40:1 gezeigt. Für die Herstellung wurde Röntgenlithografie und eine Nickel-Galvanik eingesetzt. Die 100 μm tiefe Struktur erzielt bei einer Elektrodenlänge von 1,5 mm und einem Elektrodenabstand von 2,5 μm eine maximale Kapazität von 0,84 pF. Trotz der Trennung von Antriebs- und HF-Elektroden und der Verwendung eines Abstands der Aktuierungselektroden von 7,3 μm beträgt das Kapazitätsverhältnis nur $C_{\text{rat}}=1,2$. Als Aktuierungsspannung wurden 20 V eingesetzt. Die Güte des Varaktors ist aufgrund der Herstellung aus reinem Metall und der Verwendung von Aluminiumoxid als Substrat mit 400 bei 1 GHz sehr hoch.

Die Großsignalfestigkeit wurde bisher nur in sehr wenigen Publikationen diskutiert. In [30] wurde ein Varaktor vorgestellt, der auf dem weit verbreiteten Prinzip der vertikalen Aktuierung einer flächigen Elektrode basiert. Zur Vergrößerung des Stellbereichs wurde der Abstand der Elektrode im Bereich der HF-Leitung gegenüber dem Aktuierungsgebiet verkleinert. Auf diese Weise wurde ein Stellbereich von 0,095–0,3 pF ($C_{\text{rat}}=3,2$) realisiert. Die Entwicklung zielte auf den Einsatz als adaptive Impedanzanpassung bei hohen Signalpegeln. Es konnte experimentell eine Großsignalfestigkeit bei 10 GHz von bis zu 4 W HF-Leistung nachgewiesen werden. Entsprechend des Ersatzschaltbildes entspricht dies einer HF-Signalamplitude von 19,8 V. Erreicht wurde diese Festigkeit durch eine hohe Federsteifigkeit, einem großen Verhältnis zwischen Aktuierungs- und HF-Elektrodenfläche und einer vergleichsweise hohen Aktuierungsspannung von 55 V.

Die Erhöhung der mechanischen Steifigkeit ist ein nahe liegender Ansatz, um die Großsignalfestigkeit zu erhöhen. Da diese Maßnahme jedoch zwangsläufig mit der Erhöhung der Aktuierungsspannung einhergeht, wurden auch alternative Ansätze erforscht. Die Verwendung einer vertikal aktuierten Elektrode mit zwei übereinander liegenden Elektrodensystemen und somit gegensätzlichen

Wirkungsrichtungen der Kräfte wird erstmals in [31] gezeigt und in diesem Fall nur zur Vergrößerung des Stellbereiches verwendet. Das Konzept wird in [32] aufgegriffen, um trotz der sehr geringen Aktuierungsspannung von 2,0–4,5 V eine akzeptable Unempfindlichkeit gegenüber dem HF-Signal zu erreichen. In [32] wird dargestellt, wie die Aktuierung genutzt werden kann, um den Einfluss unterschiedlich starker HF-Signalamplituden auf den Kapazitätswert zu neutralisieren. Es wurde gezeigt, dass mit 3,6 V Aktuierungsspannung die Kapazität trotz der Präsenz von 40 mW HF-Leistung (entspricht ca. 2 V HF-Signalamplitude) stabilisiert werden kann. Die Anwendung eines derartigen Konzepts wird als interessant eingeschätzt, da bei NMR-Messungen sehr unterschiedliche Signalpegel (1 μ V–100 V) zu erwarten sind.

Eine Besonderheit der NMR betrifft die Verwendung hoher Signalpegel und kurzer Pulslängen im Bereich von μ s. Mit diesem Hintergrund ist somit auch das dynamische Verhalten der Mechanik von Interesse. Dabei ist zu beachten, dass keine schnelle, sondern eine langsame Reaktion anzustreben ist. Die Impedanzanpassung sollte während eines NMR-Experiments zeitinvariant sein. Eine langsame Reaktion des mechanischen Systems unter dem Einfluss eines kurzen HF-Pulses erlaubt zum einen das rechtzeitige Einleiten von steuerungstechnischen Gegenmaßnahmen und zum anderen eine höhere Festigkeit gegenüber sehr kurzen Pulsen auch ohne aktive Kompensation.

Das dynamische Verhalten von MEMS-Varaktoren wurde bisher vorrangig unter zwei Aspekten betrachtet, dem Erreichen kleiner Einstellzeiten und einer Unempfindlichkeit gegenüber Vibrationen. Die Verkürzung der Einstellzeit wird entweder durch Verschließen der Mechanik im Vakuum oder durch Erhöhen der Aktuierungsspannung bei gleichzeitiger Verringerung der Masse und der Bewegungswege [33] adressiert. In [33] wird eine sehr kleine Elektrode (20–50 fF) mit Spannungen von bis zu 120 V in 210 ns aktuiert. Als anwendungsnäher sind die Ergebnisse von [34] einzuschätzen. In dieser Arbeit wird ein Varaktor, welcher in einer kommerziellen Technologie (Philips® PASSI™) hergestellt wurde, mit 14 V in 150 μ s geschaltet.

Zur Reduzierung der Empfindlichkeit gegenüber Vibrationen wird die Unterdrückung der mechanischen Resonanz angestrebt. Eine ausgeprägte Resonanzüberhöhung ist bei RF-MEMS auch unabhängig von Vibrationen als problematisch einzuschätzen. Bei den wenigsten Anwendungen werden Signale mit einer einzigen Frequenz eingesetzt. Ein modulierte Hochfrequenzsignal

kann durch die Nichtlinearität der Kraft-Spannungsbeziehung die MEMS-Struktur auf ihrer Resonanzfrequenz erregen. Die in der Regel sehr guten Intermodulationseigenschaften eines RF-MEMS-Bauelements werden dadurch stark beeinträchtigt. Um Resonanzen zu vermeiden, wird das mechanische System gedämpft. Wie dies prinzipiell erreicht werden kann, wird in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben. Auf die Thematik der MEMS-Varaktoren bezogen, ist vor allem [35] zu nennen. In dieser Arbeit wird das dynamische Verhalten des Varaktors mit Kammantrieb aus [28] thematisiert. Es wird gezeigt, dass trotz des extrem kleinen Elektrodenabstandes in Stickstoffatmosphäre eine deutliche Resonanz zu beobachten ist. Der Austausch des Mediums mit höher viskosen Gasen wie z.B. Neon unterdrückt die Resonanz. Die Maßnahme, das Bauelement vollständig in Öl zu tauchen, um eine Stellzeit von 600 μ s zu erreichen, wird als praktisch weniger bedeutend eingeschätzt. Abgesehen von der nachteiligen Handhabung und dem komplizierten Packaging sind nur sehr wenige MEMS-Strukturen in Flüssigkeiten überhaupt funktionsfähig.

Eine weitere Erkenntnis der Literaturstudie betrifft den Einfluss des Siliziums auf die elektrische Güte. Unabhängig von der Leitfähigkeit reduziert das halbleitende Material die Güte bei niedrigen Frequenzen auf sehr kleine Werte. Bei allen Bauelementen mit Güten größer als 50 wurde entweder ganz auf Silizium verzichtet [29], das Material an kritischen Stellen entfernt [36] oder spezielle Abschirmelektroden eingesetzt [28]. In [36] wird bspw. gezeigt, dass durch rückseitige Entfernung des Siliziums im Elektrodenbereich die Güte eines Varaktors bei 1 GHz von 3,5 auf 182 gesteigert werden konnte. Dieser Aspekt ist bei der Entwicklung eines Varaktors unbedingt zu beachten.

2.5 Bewertung und Schlussfolgerungen

NMR-Mikrospule

Die Analyse der publizierten Mikrodetektoren in den Abschnitten 2.3.2–2.3.4 hat gezeigt, dass die unterschiedlichen Konzepte jeweils spezifische Vor- und Nachteile aufweisen. Manuell gefertigte Spulen sind als Einzelstücke einfach herzustellen und ergeben mit Anpassfluid vergleichsweise gute Resultate. Leitungsresonatoren erzielen trotz intrinsisch niedrigem B_{1n} aufgrund der hohen spektralen Auflösung akzeptable Empfindlichkeiten. Mikrotechnologisch

gefertigte Detektoren weisen vergleichsweise hohe Linienbreiten auf. Das Potenzial dieser Detektoren wird anhand der hohen Empfindlichkeit im Zeitbereich ersichtlich.

Um eine systematische Bewertung zu erstellen, werden in Tabelle 2.5 den verschiedenen Typen in definierten Kategorien Bewertungen zugeordnet. Die Punkteverteilung in der ersten Kategorie *Herstellbarkeit* berücksichtigt neben der eigentlichen Spulenherstellung auch die Aufbau- und Verbindungstechnik. Es ist leicht vorstellbar, auch Drahtspulen automatisiert zu wickeln. Die bessere Einschätzung des mikrotechnologischen Konzepts resultiert zum einen aus der etablierten Fertigungstechnologie und zum anderen aus der Möglichkeit, periphere Elemente wie Fluidikkanäle, Kapillarfürungen und eventuell sogar elektrische Baugruppen zu integrieren. Diese Vorteile treffen für die Leitungsresonatoren ebenfalls zu, da auch diese mittels Verfahren der Mikrotechnologie hergestellt werden können. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben wurde, stellt die *Empfindlichkeit im Zeitbereich* nur ein Zwischenergebnis dar, welches durch die Linienbreite „gewichtet“ wird. Unabhängig davon ist es wichtig, diese Größe zu maximieren, um durch Optimierung der Linienbreite letztendlich eine hohe Empfindlichkeit im Spektralbereich zu erzielen. Leitungsresonatoren weisen dabei konzeptionell bedingt Nachteile auf. Der Vorteil der mikrotechnologisch gefertigten Spulen resultiert aus der Möglichkeit, diese nahezu beliebig klein herstellen zu können. Mit Bezug auf die Tabellen 2.2–2.4 kann festgestellt werden, dass die mikrotechnologisch gefertigten Spulen mit Abstand die höchsten Empfindlichkeiten im Zeitbereich aufweisen. Die Unterschiede in der Kategorie *spektrale Auflösung* wurden bereits ausführlich diskutiert. Die Abwertung der manuell gewickelten Spulen resultiert aus der Notwendigkeit ein Anpassfluid einzusetzen, welches ein dichtes Verschießen des Aufbaus erforderlich macht und damit den Kapillarwechsel bzw. die Probenrotation erschwert. Weiterhin steht der Nachweis aus, mit manuell gewickelten Spulen auch sehr kleine Messvolumen mit hohem Füllfaktor und hoher spektraler Auflösung effektiv analysieren zu können. Die gleichverteilte Bewertung der *Empfindlichkeit im Spektralbereich* basiert auf der Tatsache, dass die besten Ergebnisse jeder Kategorie innerhalb einer Größenordnung liegen und eine Differenzierung unter Beachtung der komplexen Randbedingungen nicht sinnvoll wäre.

Die abschließende Bewertung des *Potenzials* ist aufgrund applikationsspezifischer Anforderungen nicht gänzlich objektiv gestaltbar. Die

gewählte Verteilung basiert im Wesentlichen auf der erreichten und der erreichbaren spektralen Auflösung und der daraus resultierenden Möglichkeit, die Empfindlichkeit im Spektralbereich weiter zu erhöhen. Aufgrund der umfangreichen, bisher geleisteten Forschungsarbeit an manuell gewickelten Spulen sind weitere signifikante Fortschritte nicht unbedingt zu erwarten. Die in Abschnitt 2.3.4 vorgestellten Leitungsresonatoren weisen eine nahezu optimale Linienbreite auf. Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit kann nur durch einen extrem verlustarmen Resonanzkreis erreicht werden. Dies würde das Überwinden der bekannten Schwierigkeit erfordern, Induktivitäten mit sehr hoher Güte herzustellen. Die Verwendung von supraleitenden Materialien ist dabei durchaus vorstellbar. Jedoch würde sich die Kühlung bzw. die Temperierung der Probe auf derart kleinem Raum sehr schwierig gestalten. Zum Erreichen eines signifikanten Fortschrittes bei mikrotechnologisch gefertigten Detektoren erfordert es alleinig der Optimierung der B_0 -Feldhomogenität. Die Extrapolation der erreichten Fortschritte und die Berücksichtigung des, physikalisch betrachtet, überschaubaren Zusammenhangs zwischen Geometrie, Material und B_0 -Feldhomogenität führt zu einem größeren Potenzial für mikrotechnologisch gefertigte Detektoren. Es ist abschließend festzustellen, dass die verschiedenen Konzepte letztendlich eine ähnliche Gesamtbewertung (vgl. Zeile *Summe* in Tabelle 2.5) erhalten, und dass somit für die Entscheidung darüber, welches Konzept weiter zu verfolgen ist, Vorgaben einer konkreten Anwendung berücksichtigt werden müssen.

Tabelle 2.5: Qualitative Bewertung¹⁾ der verschiedenen Mikrodetektorkonzepte

Eigenschaft		Manuell gewickelte Spulen		Mikrotechnologisch gefertigte Detektoren		Leitungsresonatoren	
Herstellbarkeit	Prototyp	***	*	*	***	**	***
	Serie						
Empfindlichkeit im Zeitbereich (abs.)		**		***		*	
Spektrale Auflösung		**		*		***	
Empfindlichkeit im Spektralbereich (abs.)		**		**		**	
Potenzial		**		***		*	
Summe		11	9	10	12	9	10

¹⁾ *=weniger gut, **=durchschnittlich, ***=gut; Die Anzahl der Sterne wird in der Zeile *Summe* addiert.

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Forschungsprojekt zielt auf die NMR-Analyse hämatopoetischer Stammzellen des Nabelschnurblutes ab. Aufgrund der beschränkten Verfügbarkeit von so genannten Primärzellen ist das Probenvolumen bei maximaler Konzentration auf 5–50 nl festgelegt. Da die meisten der bekannten Mikrodetektoren ein Vielfaches des Messvolumens benötigen, um eine akzeptable spektrale Auflösung zu erzielen, wird es als essenziell erachtet, genau diese Herausforderung zu adressieren. Es gilt das zusätzlich benötigte Probenvolumen zu minimieren und diesen Aspekt konzeptionell und konsequent zu berücksichtigen. Es wird eingeschätzt, dass das Ziel $V_{\text{tot}}/V_{\text{obs}} \approx 1$ mit Hilfe spezieller suszeptibilitätsanpassender Maßnahmen und dem Einsatz einer Probenrotation erreicht werden kann. Durch Rotieren der Probe kann die aus der Probenform resultierende B_0 -Feldinhomogenität innerhalb des Probenvolumens sowie der Einfluss extern verursachter, transversaler Feldgradienten kompensiert werden [37]. Daraus resultiert die Auffassung, dass mittels geeigneter geometrischer Auslegung und durch Einsatz einer Probenrotation die spektrale Auflösung der mikrotechnologisch gefertigten Spulen erhöht werden kann. Entsprechend Tabelle 2.5 würde die Erhöhung der spektralen Auflösung und die daraus resultierende Erhöhung der Empfindlichkeit im Spektralbereich letztendlich zu einer „Maximalbewertung“

der mikrotechnologisch gefertigten Detektoren führen. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, einen Detektor mittels mikrotechnologischer Verfahren zu entwickeln.

MEMS-Varaktor

Das Ableiten von Schlussfolgerungen bezüglich des kapazitiven Frequenzabgleichs erfordert eine deutlich weniger differenzierte Betrachtung. In Abschnitt 2.4 wurden Gründe dargestellt, welche gegen eine konventionelle, mechanische Implementierung sprechen. Für die Realisierung eines elektrischen Abgleichs kommen aufgrund der geringen Spannungsfestigkeit von Varaktordioden nur MEMS-Varaktoren in Frage. Die konkrete Realisierung ist an die Anforderungen und an die technologischen Möglichkeiten anzupassen. Hinsichtlich dieser Anwendung ist es primär erforderlich, dass der Varaktor eine ausreichend hohe Großsignalfestigkeit aufweist und dass die Kopplung an den Detektor verlustarm gestaltet werden kann. Letzteres bedingt, dass der Abstand zwischen Varaktor und Detektor klein sein sollte. Eine geeignete Technologie verwendet deshalb keine Materialien, die in unvorteilhaften magnetischen Eigenschaften resultieren. Der Frequenzbereich der NMR von 100–1000 MHz erfordert im Vergleich zu anderen Applikationen vergleichsweise große Werte der Hochfrequenzkapazität C_{RF} von 0,5–10,0 pF. Unter Beachtung von allgemeinen, nahezu als technologieübergreifend zu bezeichnenden Entwurfsrestriktionen erfordert ein entsprechendes Bauelement vergleichsweise große bewegliche Komponenten, welche durch die hohen Amplituden der Hochfrequenzspannung u_{RF} von bis 100 V großen Kräften standhalten müssen. Kammförmige Strukturen, wie sie für Oberflächentechnologien wie SCREAM, AIM und auf Polysilizium basierende Technologien üblich sind, erscheinen aufgrund der hohen benötigten Quersteifigkeit und des damit verbundenen geringen Elektrodenflächengewinns sowie der lateral verteilten Anordnung von Antriebs- und Kapazitätselektroden als ungeeignet. Die Silizium-Bulk-Technologie erscheint in diesem Zusammenhang vorteilhaft, da die Herstellung robuster Strukturen und die Verwendung parallel geführter Elektroden mit großer Fläche (1–5 mm²) und kleinem Elektrodenabstand (kleiner als 5 µm) möglich ist. Wie in Abschnitt 4 gezeigt wird, ermöglicht der Einsatz der Silizium-Bulk-Technologie die platzsparende vertikale Anordnung von Strukturen und die Nutzung von Dämpfungseffekten, welche die mechanische Reaktion zeitlich verzögern.

3. Entwicklung eines NMR-Mikrodetektors

Im folgenden Abschnitt wird der neuartige NMR-Detektor vorgestellt, welcher die in Abschnitt 2.5 benannten Nachteile bekannter Lösungen überwindet. Beginnend werden die geometrische Gestaltung und die Dimensionierung signalführender Leiter beschrieben. Darauf folgend wird die Technologieentwicklung zur Herstellung des Detektors erläutert. Abschließend werden die Verfahren und die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung dargestellt.

3.1 Entwurf der Mikrospule

Beim Entwurf von MEMS oder MEMS-ähnlichen Bauelementen müssen elektrische, mechanische sowie geometrische Aspekte berücksichtigt werden. Eine Besonderheit von NMR-Detektoren stellt der Zusammenhang zwischen Geometrie und B_0 -Feldhomogenität dar. Die große Vielfalt möglicher Lösungen impliziert, dass das Ableiten von Synthesvorschriften nicht praktikabel ist. Aus diesem Grund wird ein alternativer Ansatz verfolgt. Es wird das Ergebnis des Entwurfs dargestellt und im Anschluss dessen Eigenschaften analysiert. Zur Beurteilung werden die ermittelten Eigenschaften den Anforderungen gegenüber gestellt. Die Anforderungen bzw. die Merkmale eines gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Mikrodetektors sowie die verfolgten Konzepte diese zu erreichen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

3. Entwicklung eines NMR-Mikrodetektors

Tabelle 3.1: Entwurfskriterien und Konzepte zur Realisierung eines NMR-Mikrodetektors

Geforderte Eigenschaft	Realisierungskonzepte
Hohe Empfindlichkeit	<ul style="list-style-type: none"> - angepasste Dimensionierung der Spule an die Geometrie des Probenvolumens - Verwendung niederohmiger Spulenleiter aus gut leitfähigem Metall in geeigneter Materialdicke - Verwendung von hochohmigem Substratmaterial zur Reduzierung der elektrischen Verluste
Hohe spektrale Auflösung (Reduzierung von B_0 -Feldinhomogenität)	<ul style="list-style-type: none"> - Vermeidung von Materialübergängen in der direkten Umgebung des Probenvolumens - Ausführung sämtlicher Geometrien in weitgehend zylindrischer Form
Eignung für flüssige Probensubstanzen	<ul style="list-style-type: none"> - Verwendung von dünnwandigen, austauschbaren Glaskapillaren als Probengefäße
Implementierung einer Probenrotation	<ul style="list-style-type: none"> - Zylindrische Gestaltung der Probengefäßführung
Skalierbare, effiziente Herstellungstechnologie	<ul style="list-style-type: none"> - Verwendung von etablierten mikrotechnologischen Standardprozessen und mit diesen kompatiblen Materialien

Die Abbildungen 3.1 und 3.2 zeigen den entwickelten Mikrodetektor in einer schematischen Darstellung und als Fotografie der gefertigten Komponenten. Der Entwurf weist eine weitgehend zylindrische Geometrie auf. Die Gründe, die zu dieser Form geführt haben, werden in Abschnitt 3.1.2 erläutert. Als Substrat wird Silizium verwendet. Die Spulenleiter bestehen aus Kupfer und werden elektrochemisch abgeschieden. Die zentrische Bohrung dient der Aufnahme der austauschbaren und mittels eines externen Antriebs in Rotation versetzbaren Probenkapillare.

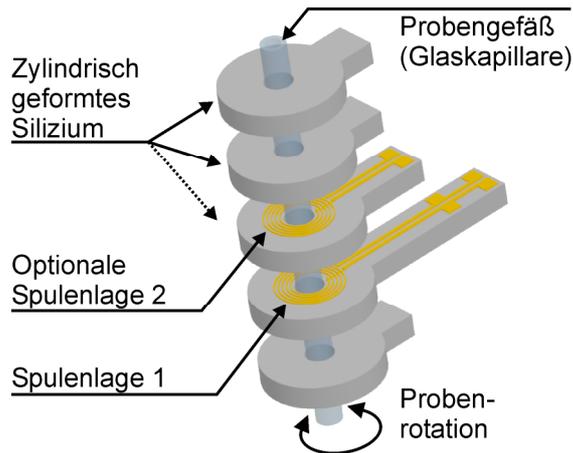


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des assemblierten Mikrodetektors



Abb. 3.2: Fotografie der gefertigten Komponenten

3.1.1 Elektrische Dimensionierung

Die elektrische Dimensionierung ist auf die Auslegung der Spulengeometrie konzentriert. Dabei gilt es, eine optimale Windungszahl N sowie geeignete Werte für den Spuleninnendurchmesser D_i , die Leiterbreite w_c , den Leiterabstand d_c und die Metallisierungsdicke h_c zu ermitteln. Die Bedeutung der Parameter ist in Abb. 3.3 ersichtlich. Der Innendurchmesser D_i wird durch die Probenkapillare bestimmt. Um geometrischen Fertigungstoleranzen der Waferperforation mittels tiefem, reaktiven Ionenätzen (engl. deep reactive ion etching, DRIE) als ausbeutebegrenzenden Faktor auszuschließen, wird der Innendurchmesser mit $430\ \mu\text{m}$ ausreichend größer als die 330/200-Quartzglaskapillaren gewählt. Die Optimierung der Windungszahl erfolgt auf Basis der Tatsache, dass jede zusätzliche Spulenwindung sowohl zum normierten B_1 -Feld als auch zum effektiven Spulenwiderstand R_c beiträgt. Entsprechend (2.6) gilt es, den Quotienten aus B_{1n} und der Quadratwurzel von R_c zu maximieren. Die Leiterbreite w_c , der Leiterabstand d_c und die Metallisierungsdicke h_c sind Optimierungsparameter.

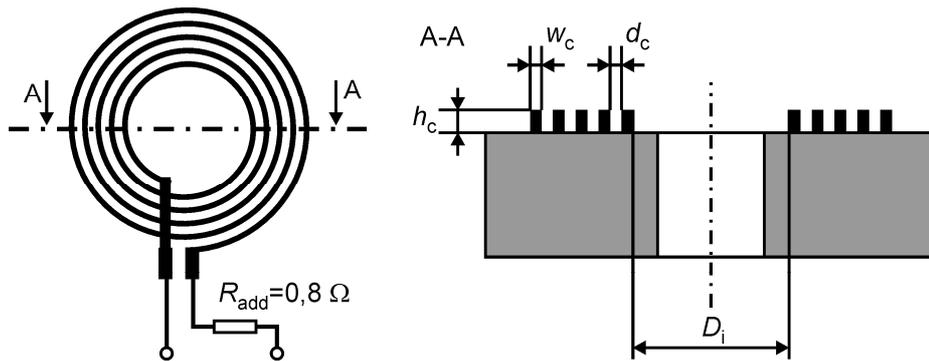


Abb. 3.3: Modell der Spule zur Bestimmung der optimalen Windungszahl

Zur analytischen Bestimmung der optimalen Windungszahl ist es erforderlich, sowohl die Leiterverluste in Abhängigkeit der Parameter als auch die geometrieabhängigen dielektrischen Verluste im Substrat zu beschreiben. Aufgrund der komplexen Interaktion zwischen benachbarten Leiterzügen und Wirbelströmen im Metall sowie im halbleitenden Substrat ist eine umfassende analytische Beschreibung nicht zu erstellen. Die Optimierung unter Verwendung iterativ gestalteter elektromagnetischer (EM) Simulationen ist ebenfalls nicht trivial, da die exakte Bestimmung der Spulenverluste die vertikale Diskretisierung der Leiter erfordert und somit zweidimensionale⁹ Simulationstechniken (z.B. Method of Moment, MoM) ausschließt und an die dreidimensionalen (z.B. Finite Difference Time Domain, FDTD oder Finite Integration Technique, FIT) hohe Anforderungen stellt. Der spiralförmige Verlauf der Leiterzüge erfordert eine feine Diskretisierung mit mehr als 10^6 Zellen im Spulengebiet. Die vergleichsweise hohe elektrische Güte macht zusätzlich ein hohes Konvergenzniveau erforderlich. Im Fall der eingesetzten Software wird dieses Abbruchkriterium als die zum aktuellen Zeitschritt im System befindliche Energie bezogen auf die Maximalenergie eines beliebigen vorherigen Zeitschritts definiert. Erfahrungsgemäß sind Werte von -50 dB als Konvergenzniveau geeignet. Unter Voraussetzung dieser Bedingungen beträgt die Rechenzeit (Intel[®] Pentium[™] 4, Taktfrequenz 3 GHz, 2 GB RAM) mehr als 30 Stunden - im Fall der mehrlagigen Anordnung nahezu eine Woche und damit zu lange, um mehrere Parameter zu variieren. Aus diesen Gründen wird die

⁹ Verfahren wie die Method of Moment werden häufig auch als 2,5-dimensional bezeichnet, da flächige Strukturen in mehreren Ebenen angeordnet werden können. Dielektrika werden dabei als nicht strukturierte Schichten und Leiter als unendlich dünn behandelt.

Optimierung unter Annahme von Vereinfachungen analytisch durchgeführt und die dreidimensionale EM-Simulation zum Zweck der Verifizierung eingesetzt.

Die analytische Bestimmung der optimalen Windungszahl wird dadurch vereinfacht, dass die Optimierung bestimmten Randbedingungen unterliegt und der Einfluss mancher Parameter offensichtlichen Zusammenhängen folgt. Es ist nahe liegend, dass eine hohe Metallisierungsdicke den Spulenwiderstand reduziert und somit zu einer höheren optimalen Windungszahl führt. Wie in Abschnitt 3.2 gezeigt wird, können mit der verfügbaren Technologie Leiterzüge bis zu 50 μm Dicke hergestellt werden. Ebenso ist es nahe liegend, dass der Leiterabstand möglichst klein sein sollte. Der minimal zulässige Leiterabstand ist technologiebegrenzt und entspricht in etwa der Metallisierungsdicke. Weniger offensichtlich ist der Einfluss der Leiterbreite, jedoch bewirken auch bei diesem Parameter zu hohe Werte eine geringere „Packungsdichte“ und aufgrund des Skin-Effekts nur wenig Verringerung des Widerstands. Aus der Betrachtung der magnetischen Eigenschaften (siehe Abschnitt 3.1.2) entsteht die Forderung, dass Leiterbreite und Leiterabstand ungefähr gleich groß sein sollten. Die obere Grenze der Windungszahl wird letztendlich durch die Notwendigkeit begrenzt, einen genügend großen Abstand zwischen Einsatzfrequenz und Selbstresonanz der Spule einzuhalten, um eine Impedanzpassung (siehe Abschnitt 5.2) realisieren zu können und um eine ortsabhängige Verteilung des Stroms über der Länge der Spulenleiter zu vermeiden.

Um die Optimierung innerhalb des verbleibenden Parameterfensters analytisch zu gestalten, wird eine Technik angelehnt an [7] verwendet. Dabei wird zur Berechnung des frequenzabhängigen Spulenwiderstands auf Basis der Eindringtiefe δ_s nach

$$\delta_s = \sqrt{\frac{2}{2\pi f \sigma \mu_0}} \frac{1}{cf} \quad (3.1)$$

mit der Frequenz f , der elektrischen Leitfähigkeit σ , der magnetischen Feldkonstante μ_0 und einem Korrekturfaktor cf ein effektiver Leiterquerschnitt bestimmt. Die Verwendung eines Korrekturfaktors dient der Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Leiterzügen. Geeignete Werte liegen nach [7] im Bereich von 1–3. Ein weiterer Aspekt, der durch den Korrekturfaktor berücksichtigt werden kann, ist der Einfluss der Materialrauigkeit. Aufgrund der Stromverdrängung fließt ein Großteil des Stroms im Außenbereich des Leiters.

Eine raue Oberfläche, wie sie bei der elektrochemischen Abscheidung in der Regel entsteht, führt zu Strompfaden, welche vom direkten Verlauf abweichen. Der Widerstand wird dadurch erhöht. Unter Verwendung des Mittelwerts für den Korrekturfaktor ($cf=2$), beträgt die Eindringtiefe $1,2 \mu\text{m}$. Zusätzlich wird ein konstanter Serienwiderstand $R_{\text{add}}=0,8 \Omega$ eingeführt. Dieser repräsentiert windungszahlunabhängige Einflüsse wie Bonddrähte oder Übergangswiderstände zwischen den Metallisierungsebenen (siehe Abschnitt 3.2).

Durch Überlagerung der B_1 -Felder von kreisförmigen Leiterschleifen und der Beschreibung des Leiterwiderstands nach [7] kann der Verlauf des Quotienten aus normiertem B_1 -Feld und der Quadratwurzel des Spulenwiderstands R_c bestimmt werden. Abbildung 3.4 zeigt den Verlauf über der Windungszahl in Abhängigkeit von den Parametern Leiterabstand und Metallisierungsdicke. Wie erwartet, führen kleine Leiterabstände zu einer höheren optimalen Windungszahl. Das Optimum stellt dabei jeweils das wenig scharf ausgeprägte Extremum der Kurven dar. Die Abhängigkeit von der Metallisierungsdicke zeigt einen ähnlichen Kurvenverlauf. Durch Erhöhung der Metallisierungsdicke kann der Leiterwiderstand reduziert und die optimale Windungszahl erhöht werden.

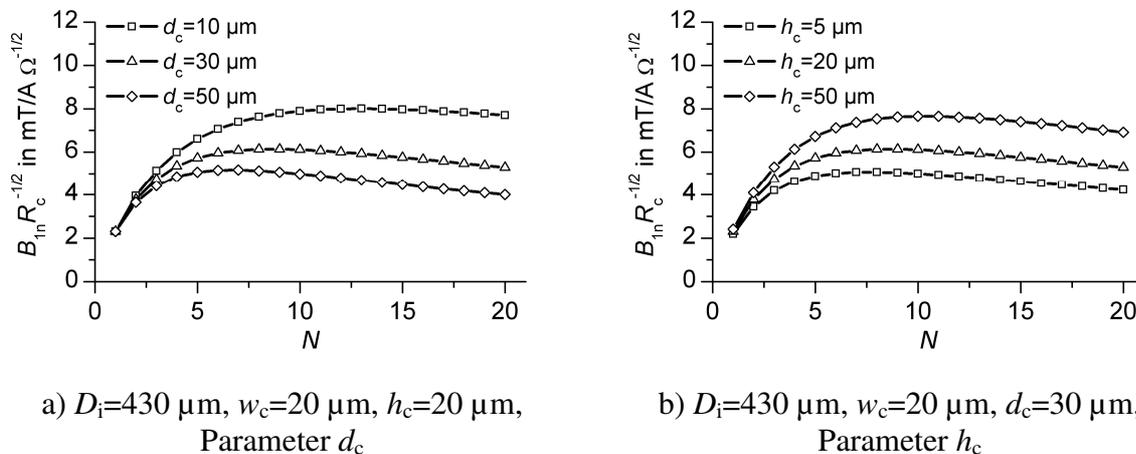


Abb. 3.4: Quotient aus dem normiertem B_1 -Feld im Spulenzentrum und der Quadratwurzel des Spulenwiderstands R_c aufgetragen über der Windungszahl

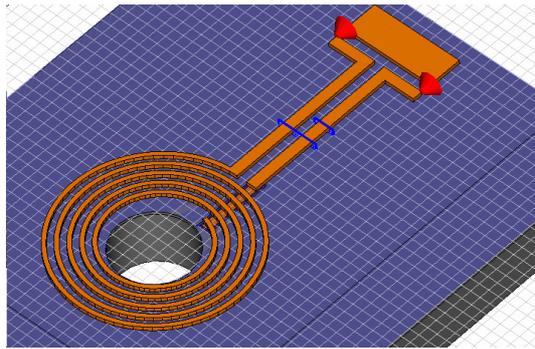
Unter Berücksichtigung des relativ flachen Verlaufs der Kurven wird die Windungszahl auf $N=5$ festgelegt. Dieser Wert liegt etwas unterhalb der Kurvenextrema, stellt jedoch hinsichtlich der Selbstresonanz das praktisch sinnvolle Höchstmaß dar. Erfahrungen beim Resonatorabgleich haben gezeigt, dass vor allem bei Verwendung der einlagigen Spule tendenziell noch kleinere Werte zu bevorzugen wären. Die übrigen Parameter werden entsprechend der

technologischen Möglichkeiten und der geometrischen Forderungen zum Erzielen der gewünschten magnetischen Eigenschaften auf Werte entsprechend Tabelle 3.2 festgelegt. Die Dicke der Metallisierung wurde mit 20 μm zum Vorteil der magnetischen Eigenschaften (siehe Abschnitt 3.1.2) unterhalb des technologisch realisierbaren Maximums von 50 μm gewählt.

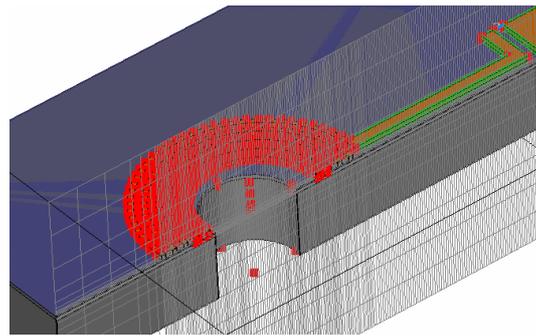
Tabelle 3.2: Gewählte Parameter der Spulengeometrie

Parameter	Formelzeichen	Einheit	Wert
Spuleninnendurchmesser	D_i	μm	430
Windungszahl	N	-	5
Leiterbreite	w_c	μm	20
Leiterabstand	d_c	μm	30
Metallisierungsdicke	h_c	μm	20

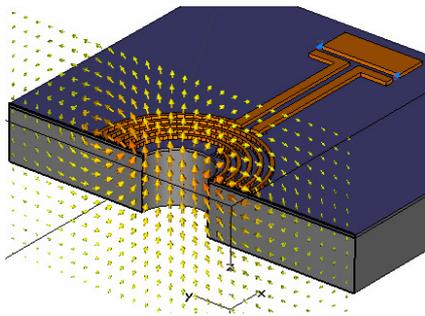
Zur Verifikation der Optimierung wird die Geometrie mit variabler Windungszahl mit Hilfe der Software Microwave Studio™ des Herstellers CST® simuliert. Die Software basiert auf der FIT. Das Modell nach Abb. 3.5 wurde ohne signifikante Vereinfachung direkt aus den Maskendaten abgeleitet, lediglich das Substrat wurde als Quader mit Bohrung ausgeführt. Die Geometrie der Metallisierung entspricht dabei einer Variante, welche zum Zweck der Charakterisierung mit on-Wafer-Probes mit entsprechenden Kontaktpads ausgestattet wurde. Zur Erregung wurden konzentrierte Quellen verwendet, welche einen breitbandigen Impuls (DC bis 10 GHz) in das System einprägen. Die Simulation berechnet die Ausbreitung des Signals im Volumen und zeichnet den Verlauf der Ströme und Spannungen an den Signalports auf. Durch Auswahl entsprechender Monitorfunktionen können zusätzlich Feldkomponenten gespeichert werden. In vorliegenden Fall wurde die magnetische Feldstärke an der Zielfrequenz (750 MHz) betrachtet. Abb. 3.5c zeigt exemplarisch die grafische Darstellung des Simulationsergebnisses.



a) Geometrie (Kupfer=orange, Siliziumoxid=blau, Silizium=grau)



b) Vernetzung (rote Punkte entsprechen Fixpunkte der adaptiven Vernetzung)



c) vektorielle Darstellung der magnetischen Feldstärke bei 750 MHz (normierte Intensität farbkodiert)

Abb. 3.5: EM-Simulationsmodell der Spule und simulierte Verteilung des Magnetfeldes

Die Überführung der Größen vom Zeit- in den Frequenzbereich erfolgt mittels Fourier-Transformation. Letztendlich stehen die S-Parameter der Struktur, die orts- und phasenabhängige magnetische Feldstärke und die Oberflächenströme zur Verfügung. Die Induktivität und die Güte kann aus den S-Parametern abgeleitet werden. Die magnetische Feldstärke erlaubt die Bestimmung des B_1 -Feldes. Da die Erregung auf eine nichtbeeinflussbare und wenig transparente Weise normiert wird, ist die Bestimmung des Spulenstroms zur Berechnung von B_{1n} nicht ohne weiteres möglich. Die Verwendung der Oberflächenströme zur Bestimmung des Stroms im Leiter hat sich als unpraktisch erwiesen. Aus diesem Grund wurde ein anderes Verfahren gewählt. Die Auswertefunktion der Software erlaubt die Definition beliebiger Pfade im Volumen und das Bestimmen von Feldgrößen in den drei Raumrichtungen, tangential oder orthogonal auf bzw. zu diesem Pfad. Es kann somit ein umlaufender Pfad um eine der Spulenzuleitungen definiert und auf Basis des Durchflutungssatzes in integraler Form nach folgender Gleichung

$$i_c = \oint \vec{H} \cdot d\vec{l} \quad (3.2)$$

mit der magnetischen Feldstärke H und dem Integrationspfad l der Spulenstrom i_c bestimmt werden. Die magnetische Feldstärke bei einer konkreten Frequenz ist eine komplexe Größe mit Real- und Imaginärteil. Die Phasenlage ist auf die Erregung bezogen und a priori unbekannt. Obwohl nur die Amplitude der Stromstärke von Interesse ist, kann nicht einfach die Amplitude der Feldstärke nach (3.2) integriert werden. Das verloren gehende Vorzeichen würde eine fehlerhafte Berechnung bewirken. Aus diesem Grund wird die komplexe Größe mit der Variablen $e^{j\varphi}$ multipliziert und nur der Realteil betrachtet. Der berechnete Spulenstrom ist demnach phasenabhängig. Die gesuchte Amplitude entspricht dem Maximum von $i_c(\varphi)$ für $\varphi=0-2\pi$. Mit dem nun bekannten Spulenstrom kann B_{1n} bestimmt werden.

Abbildung 3.6 zeigt eine Gegenüberstellung der Simulationsergebnisse und der Berechnungen. Der Spulenwiderstand wurde auf Basis der Güte anhand der simulierten S-Parameter bestimmt. Abbildung 3.6a zeigt, dass das analytisch bestimmte B_{1n} und die EM-Simulation nahezu identisch verlaufen. Beim Spulenwiderstand ist dies anders. Die simulierten und bereits um R_{add} erhöhten Werte folgen einem ähnlichen Verlauf sind jedoch kleiner. Da die Messwerte (siehe Abschnitt 3.3) in der Tendenz mit der analytischen Berechnung übereinstimmen, wird davon ausgegangen, dass die EM-Simulation zu kleine Werte ergibt. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen ist die Modellierung der Substratverluste nicht trivial. Ladungen im Isolationsoxid können in Verbindung mit Ladungsträgern des Halbleiters eine Art leitfähigen Kanal im Silizium bewirken [38]. Zum anderen musste die Diskretisierung der Leiterquerschnitte auf zehn Zellen begrenzt werden, um in akzeptabler Zeit ein Simulationsergebnis zu erzielen. Dies kann zu einer Unterbewertung der Verluste führen.

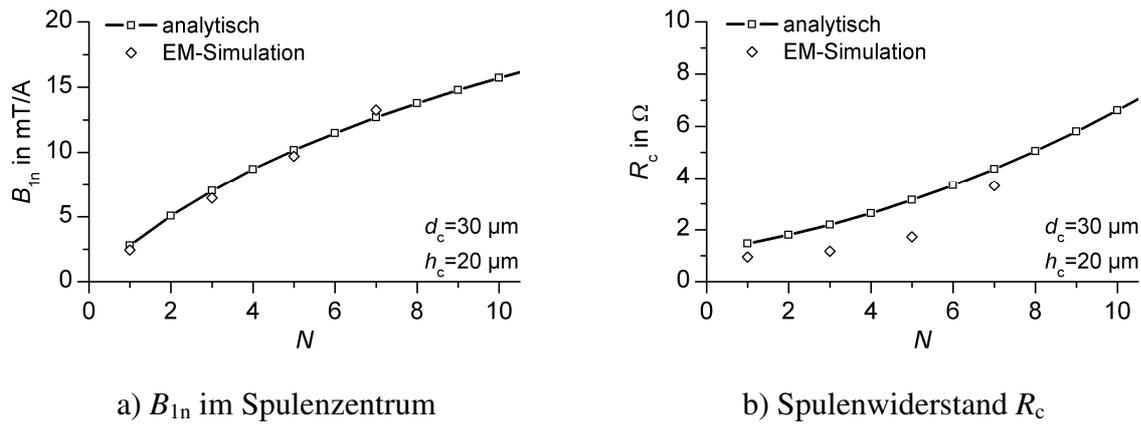


Abb. 3.6: Normiertes B_1 -Feld im Spulenzentrum und R_c aufgetragen über der Windungszahl

Der im Vergleich zur Berechnung leicht abweichende Kurvenverlauf der EM-Simulation ergibt eine optimale Windungszahl von ca. fünf. Die Wahl von fünf Windungen ist somit in jedem Fall als geeignet zu betrachten. Weitere Ergebnisse der EM-Simulation wie die Ortsabhängigkeit von B_{1n} und die S-Parameter sind in den folgenden Abschnitten aufgeführt.

3.1.2 Geometrische Dimensionierung unter Berücksichtigung der magnetischen Eigenschaften

Die geometrische Dimensionierung des Detektors erfolgt mit dem Ziel das B_0 -Feld am Ort des Probenvolumens so homogen wie möglich zu gestalten. Durch das Demagnetisierungsfeld der diamagnetischen Konstruktionsmaterialien und der Probensubstanz mit der magnetischen Suszeptibilität χ im Bereich von $-3 \cdot 10^{-6}$ bis $-12 \cdot 10^{-6}$ (Volumensuszeptibilität in SI-Einheit) wird das vom Magnet erzeugte homogene Feld verzerrt [8]. Prinzipiell können dabei zwei wesentliche Einflüsse unterschieden werden. Zum einen bestimmt die Geometrie des Probenvolumens den Feldverlauf in dessen Inneren, und zum anderen beeinflusst der Aufbau des Detektors das Feld in dessen Umgebung und somit am Ort des Probenvolumens. Beide Aspekte werden im Folgenden separat betrachtet.

Einfluss der Probengeometrie auf die Magnetfeldhomogenität

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben wurde, weisen Probengeometrien wie Kugeln, Ellipsoide und infinit lange Zylinder besondere Vorteile auf. Körper mit diesen Formen, die einem homogenen Feld ausgesetzt werden, weisen in ihrem Inneren ebenfalls ein homogenes Feld auf [8]. Aus praktischen Gründen kann die

Probengeometrie nicht als Kugel oder Ellipsoid ausgeführt werden. Die Herstellung entsprechender Gefäße für nl-Volumen wird als sehr aufwändig eingeschätzt. Aufgrund der prinzipiellen Eignung der Zylinderform und der guten Verfügbarkeit von Glaskapillaren wird die Betrachtung im Folgenden auf diese Geometrie konzentriert.

Die Probengeometrie in einer Kapillare kann als endlich langer Zylinder approximiert werden. Dementsprechend ist ein inhomogenes B_0 -Feld zu erwarten. Der Feldverlauf hängt von der Zylindergeometrie und von der Orientierung gegenüber dem B_0 -Feld ab. Eine geschlossene, analytisch beschriebene Lösung ist lediglich für den Feldverlauf auf der Zylinderachse verfügbar. Diese wird nach [39] durch

$$B_0(x) = B_0 \left(1 + \frac{\chi_s}{4\pi} \left(4\pi \sin^2 \alpha - \pi (3 \cos^2 \alpha - 1) \cdot Fz(x, D, l_s) \right) \right), \quad (3.3)$$

$$Fz(x, D, l_s) = \frac{2x - l_s}{\sqrt{(2x - l_s)^2 + 4(D/2)^2}} - \frac{2x + l_s}{\sqrt{(2x + l_s)^2 + 4(D/2)^2}} \quad (3.4)$$

beschrieben, wobei α der Winkelausrichtung des Detektors bzw. des Probenzylinders gegenüber dem B_0 -Feld, D dem Durchmesser des Zylinders, l_s der Länge der Probensäule und χ_s der Suszeptibilität der Probensubstanz entspricht. Unter der Voraussetzung, dass der Zylinder im Koordinatenursprung positioniert wird, ist (3.3) für $|x| \leq l_s/2$ gültig. Außerhalb des Zylinders folgt das Feld einem ähnlichen Verlauf. Gleichung (3.3) kann durch Entfernen des Terms $4\pi \sin^2 \alpha$ entsprechend modifiziert werden. Die unerwünschte Ortsabhängigkeit des Magnetfeldes wird durch den Term Fz vermittelt. Entsprechend (3.3) ist Fz wirkungslos wenn $\cos^2 \alpha$ gleich 1/3 beträgt. Diese Bedingung wird für $\alpha = 54,7^\circ$ erfüllt. Aufgrund der Besonderheit dieses Winkels ist die Bezeichnung als „magischer Winkel“ im Umfeld der NMR allgemein üblich. Die Rotation im magischen Winkel wird als MAS (engl. magic angle spinning) bezeichnet.

Die Kenntnis über den Feldverlauf ermöglicht die Bestimmung der lokalen Larmorfrequenz innerhalb des Probenvolumens. In Abb. 3.7 ist die Larmordifferenzfrequenz $\Delta\omega_L$ (zur verbesserten Darstellung jeweils um eine beliebig gewählte Offsetfrequenz verschoben) über einem Pfad koaxial zur Zylinderachse für zwei Probenzylinder mit 400 μm und 1200 μm Länge für

jeweils zwei Orientierungen ($\alpha=90^\circ$ und $54,7^\circ$) aufgetragen. Als Probensubstanz wurde Wasser mit $\chi_s=-9,05\cdot 10^{-6}$ angenommen.

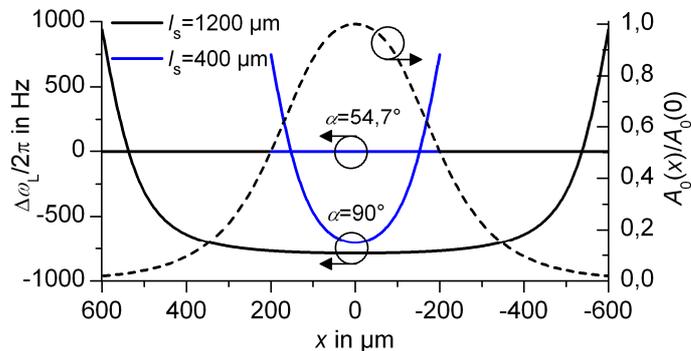


Abb. 3.7: Lokale Larmorfrequenz und lokale Signalintensität innerhalb eines zylinderförmigen Probenvolumens

Anhand der Darstellung werden verschiedene Zusammenhänge ersichtlich. Zum einen fällt der große Unterschied zwischen den Winklorientierungen auf. Bei der Ausrichtung im rechten Winkel unterscheiden sich die Frequenzen im Probenvolumen um fast 2 kHz. Unter Berücksichtigung der Zielstellung, eine Linienbreite von wenigen Hertz zu erreichen, stellt dies ein essentielles Problem dar. Entsprechend (3.3) ist die Frequenz im magischen Winkel auf der Zylinderachse konstant. Es gilt jedoch zu beachten, dass der konstante Verlauf im magischen Winkel auf die Zylinderachse beschränkt ist. In anderen Teilbereichen des zylindrischen Volumens ist die Larmorfrequenz ebenfalls ortsabhängig, jedoch sehr viel weniger ausgeprägt als für andere Orientierungen. Die Orientierung des Detektors im magischen Winkel lässt einen signifikanten Vorteil erwarten. Da die experimentellen Untersuchungen in Abschnitt 6.2 diese Erwartung bestätigen, wird die Betrachtung im Folgenden auf die Orientierung im magischen Winkel konzentriert.

Absolut betrachtet erscheint der Unterschied zwischen einer kurzen und einer langen Probensäule nicht sehr groß. Bei der Bewertung gilt es jedoch, die lokale Signalintensität, welche vom Abstand des Probenteilvolumens zu den Spulenleitern abhängt, zu berücksichtigen. Im Fall der kürzeren Probensäule tragen alle Probenteilvolumen nahezu gleichverteilt zum Signal bei. Das Spektrum wäre dadurch entsprechend breit. Im Fall der längeren Probe wird ein Großteil des Signals von einem Bereich verursacht, welcher einen viel homogenen Verlauf aufweist. Dies ist der Grund, warum in der Regel mehr Probenvolumen eingesetzt wird, als für die Detektion unmittelbar erforderlich wäre ($V_{\text{tot}} > V_{\text{obs}}$). Durch Verlängerung der Probensäule werden die Stirnflächen

des Probenzylinders, welche letztendlich den Unterschied zwischen einem infinit langen und einem endlich langen Zylinder markieren, außerhalb des empfindlichen Bereichs platziert. Bei der Analyse von in der Menge limitierten Proben ist dieses Vorgehen in Form der Reduzierung der Konzentration durch Zugabe von Lösungsmittel jedoch nicht sinnvoll, da ein Großteil der Probe dann nicht mehr zum Signal beitragen würde. Eine Möglichkeit den Konflikt zu lösen, stellt die Verlängerung der Probensäule durch ein Anpassfluid dar, welches nicht oder nur wenig zum Signal beiträgt, jedoch die gleiche Suszeptibilität wie die Probensubstanz aufweist. Diese Technik wurde in [14] mit der Substanz FC-43 demonstriert. Die wirksamen Stirnflächen können auf diese Weise in ausreichend großer Distanz zum Detektor platziert werden. Ein Nachteil der Technik betrifft die Forderung nach Verfügbarkeit eines geeigneten Anpassfluids mit geringer Löslichkeit und identischer Suszeptibilität. Dies ist nur in den wenigsten Fällen gewährleistet. Die Verwendung von FC-43 mit einer Suszeptibilität ähnlich wie Kupfer stellt jedoch gegenüber Luft mit $\chi_{\text{air}} = +0,36 \cdot 10^{-6}$ [40] in Bezug auf die meisten relevanten Probensubstanzen eine deutliche Verbesserung dar. Aufgrund der zahlreichen Einflussfaktoren wird die jeweils optimale Probensäulenlänge in Abschnitt 6.2 experimentell ermittelt.

Einfluss der Detektorgeometrie auf die Magnetfeldhomogenität

Entsprechend Abb. 3.1 weist der entwickelte Detektor eine weitgehend zylindrische Form auf. Zur Aufnahme der Probenkapillare ist eine zentrische Bohrung vorgesehen, so dass die Geometrie als Hohlzylinder beschrieben werden kann. Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde, ist das Magnetfeld nur im Inneren eines infinit langen Zylinders homogen. In dessen Umgebung entstehen zum Teil sehr starke Gradienten. Der Innenbereich eines Hohlzylinders ist jedoch nicht als Außenbereich, sondern als die Verschachtelung von zwei Zylindern zu verstehen. Ein infinit langer Hohlzylinder weist somit ebenfalls eine homogene Feldverteilung im Bereich der Bohrung auf. Die Gradienten, welche aus dem nicht vorhandenen Material im Inneren resultieren, sind auf den Zylindermantel beschränkt und für die NMR-Messung ohne Bedeutung.

Abbildung 3.8 zeigt den entwickelten Detektor in der Konfiguration mit einer Spulenlage (SL). Die exakte Übereinstimmung mit der Form des infinit langen

Hohlzylinders wird durch vier Aspekte beschränkt - die endliche Länge, die Siliziumansätze, die Spulenleiter und die Zuleitung.

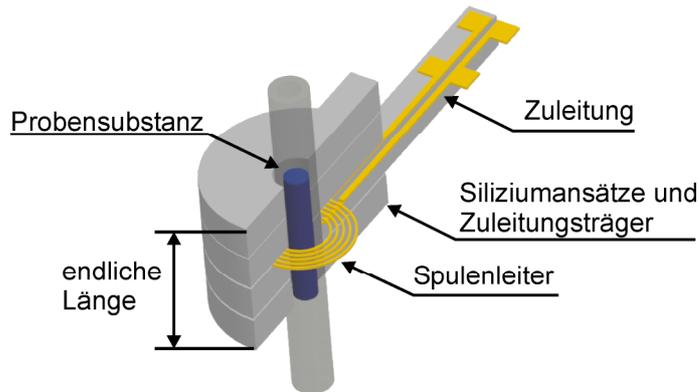


Abb. 3.8: Schnittdarstellung des Detektors in der Konfiguration SL

Durch den modularen Aufbau kann der Detektor nach Bedarf durch Hinzufügen von weiteren scheibenförmigen Elementen verlängert werden. Die Stirnflächen können somit wie beim Probenvolumen außerhalb des kritischen Bereichs platziert werden. Die Silizium-Ansätze sind bei allen Elementen außer bei der Zuleitung sehr kurz ausgeführt. Der Einfluss wird deshalb als gering eingeschätzt. Die Spulenleiter, die Zuleitung sowie deren Träger sind funktionell notwendig und können auf nahe liegende Weise nicht anders ausgeführt werden.

Durch die unmittelbare Nähe der Spulenleiter zum Probenvolumen erfordern diese besondere Beachtung. Die Dicke der Metallisierung von $20\ \mu\text{m}$ bewirkt einen Luftspalt zwischen den Siliziumelementen, welcher zum Teil durch die Leiterzüge ausgefüllt wird. Da die Suszeptibilitäten von Luft $\chi_{\text{air}}=+0,36\cdot 10^{-6}$ [40], Silizium $\chi_{\text{Si}}=-3,3\cdot 10^{-6}$ [41] und Kupfer $\chi_{\text{Cu}}=-9,6\cdot 10^{-6}$ [8] sehr unterschiedlich sind, ist eine Beeinflussung des Magnetfeldes zu erwarten. Zur Minimierung dieses Einflusses wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue und zum Patent angemeldete Technik zur Suszeptibilitätsanpassung entwickelt und zur Anwendung gebracht [42]. Abbildung 3.9 zeigt zur Erläuterung des Verfahrens den betroffenen Ausschnitt des Detektors. Die Siliziumelemente werden durch die Leiterzüge separiert. Gegenstand des Verfahrens zur Suszeptibilitätsanpassung ist die geeignete Dimensionierung der Leiterzüge, so dass die Wirkung des scheibenförmigen Bereichs bestehend aus Kupfer und Luft so weit wie möglich einem Ersatzkörper entspricht, welcher eine effektive Suszeptibilität χ_{eff} wie Silizium aufweist und somit keine Abweichung von der gewünschten Geometrie des Hohlzylinders darstellt.

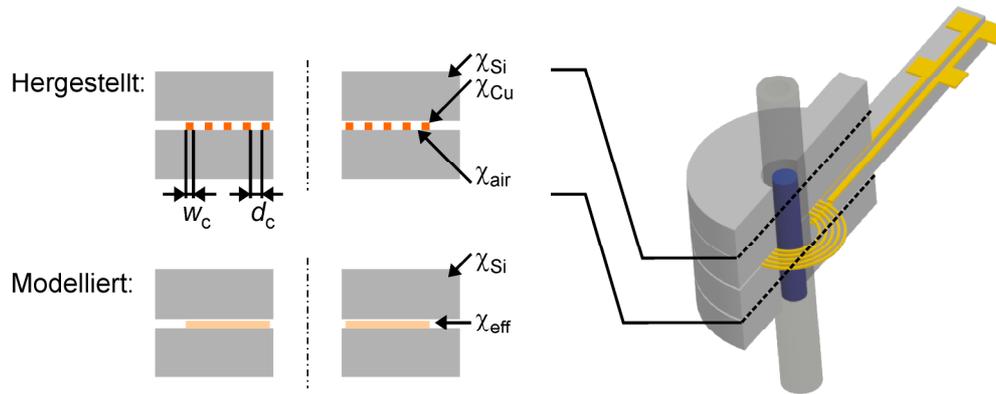


Abb. 3.9: Schematische Darstellung der Suszeptibilitätsanpassung

Auf Basis der Annahme, dass die effektive Suszeptibilität eines heterogen zusammengesetzten Körpers in ausreichender Distanz, dem nach den Volumenanteilen der Bestandteile gewichteten Mittelwert entspricht, wurde folgende Vorschrift zur Dimensionierung der Leiterbreite w_c und des Leiterabstandes d_c entwickelt:

$$\frac{w_c}{d_c} = \frac{\chi_{\text{air}} - \chi_{\text{Si}}}{\chi_{\text{Si}} - \chi_{\text{Cu}}} = \frac{+0,36 - (-3,3)}{-3,3 - (-9,6)} = 0,58. \quad (3.5)$$

Der minimal herstellbare Leiterabstand von $30 \mu\text{m}$ bei $20 \mu\text{m}$ Metallisierungsdicke ergibt eine optimale Leiterbreite von $17,4 \mu\text{m}$. Aufgrund technologischer Restriktionen wurde jedoch eine Leiterbreite von $20 \mu\text{m}$ gewählt.

Zur Bestimmung des Einflusses der tatsächlichen Geometrie auf die Linienbreite ist die Kenntnis über den Feldverlauf im gesamten Probenvolumen erforderlich. Dieser kann nur auf numerische Weise ermittelt werden. Wie in Abschnitt 2.2 ausgeführt wurde, ist der Einsatz der FEM als problematisch zu bezeichnen, da aufgrund der nur wenig voneinander abweichenden Materialeigenschaften eine sehr hohe numerische Genauigkeit erforderlich ist. Als Alternative wurde in Analogie zur Elektrostatik die Technik der magnetischen Oberflächenladungen¹⁰ entwickelt [9,10]. Bei diesem Verfahren wird auf den Außenflächen von

¹⁰ Entsprechend der zweiten Maxwell-Gleichung ist das Magnetfeld quellenfrei. Magnetische Monopole existieren demnach nicht. Aus dieser Tatsache resultiert kein Widerspruch, da es sich bei dem eingesetzten Verfahren lediglich um ein theoretisches Konstrukt basierend auf einer Analogie mit eingeschränktem Gültigkeitsbereich handelt.

Körpern eine Verteilung von magnetischen Ladungen bestimmt, deren Wirkung in Überlagerung zum eingepägten Feld den realen Feldverlauf näherungsweise beschreibt. Das Ergebnis gilt als Näherungslösung, da davon ausgegangen wird, dass die Magnetisierung im Körper nicht durch das Verzerrungsfeld beeinflusst, sondern nur durch das externe Feld verursacht wird. In [10] wurde der Fehler, der aus dieser Annahme resultiert, für alle relevanten Materialien als kleiner 0,01% bestimmt. Das in [9,10] beschriebene Verfahren wurde entsprechend der Darstellung in Anlage A um den Einfluss des Orientierungswinkels modifiziert und für die Anwendung im Folgenden als Mathematica™ Skript implementiert.

Zur isolierten Beurteilung der Suszeptibilitätsanpassung wurde das Demagnetisierungsfeld der nach (3.5) dimensionierten bzw. an die technologischen Randbedingungen angepassten Spulenlage in Abhängigkeit von der Ortskoordinate bestimmt. Zusätzlich wurde das Demagnetisierungsfeld eines Ersatzkörpers (Scheibe mit Bohrung) bestehend aus Silizium mit dem Außen- und Innendurchmesser des Detektors bestimmt. Eine optimale Anpassung gilt als erreicht, wenn beide Felder mindestens im Bereich des Probenvolumens identisch sind. In Abb. 3.10 ist der Sachverhalt dargestellt. Die Konturgraphen zeigen die Differenz zwischen beiden Feldern (multipliziert mit $-\gamma/2\pi$) in zwei orthogonalen Ebenen. Neben der angepassten Situation sind die zwei Extremzustände dargestellt – $d_c=0$ (kein Abstand zwischen den Leiterzügen) und $w_c=0$ (kein Metall, nur Luftspalt). Die Konturdarstellungen zeigen, dass eine ungeeignet dimensionierte Leitergeometrie die Linienbreite im Bereich von ± 30 Hz beeinflussen kann. Bei Anwendung der entwickelten Anpassungstechnik ist der Einfluss deutlich geringer und auf einen kleineren Bereich konzentriert. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Spulenleiter die Linienbreite nur wenig beeinflussen. Dies stellt gegenüber allen anderen bekannten Detektorkonzepten einen wesentlichen Vorteil dar.

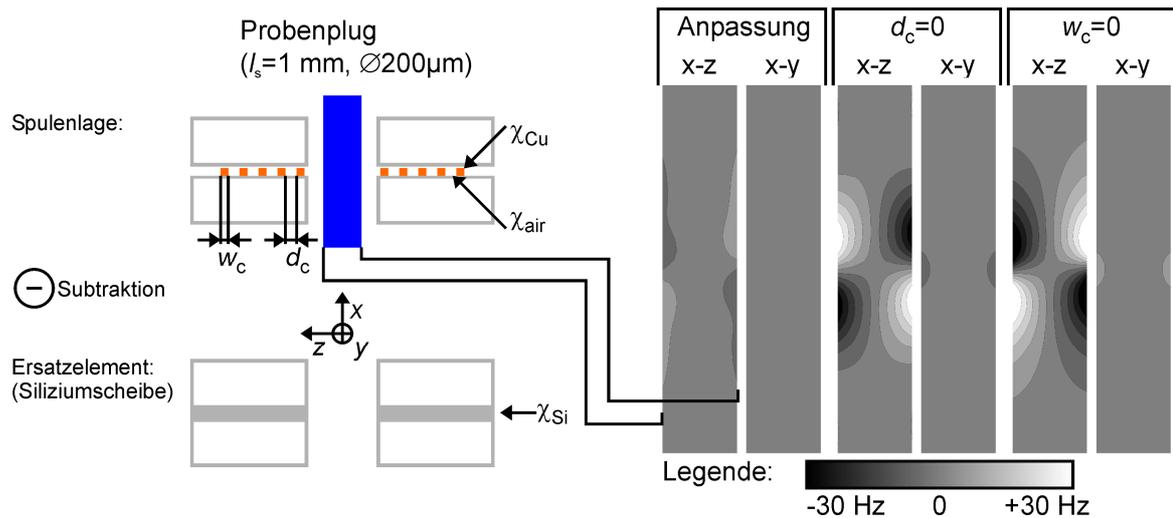


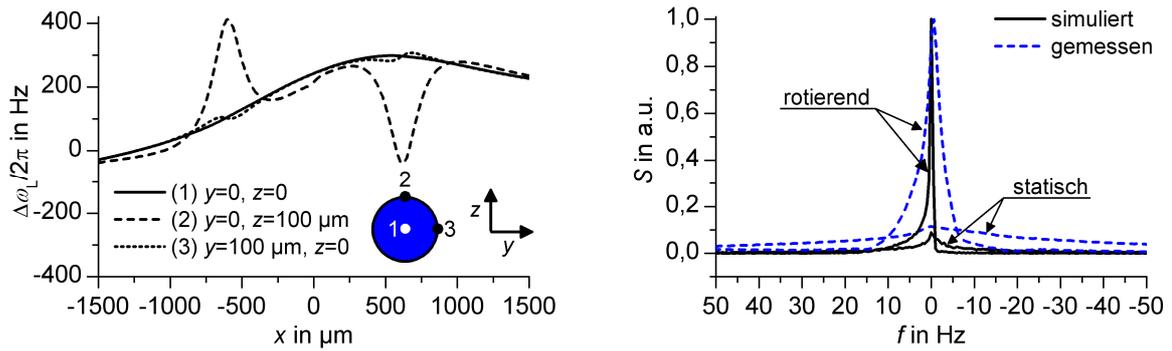
Abb. 3.10: Demagnetisierungsfeld der suszeptibilitätsangepassten Spulenlage (Ausrichtung im magischen Winkel)

Prognose zur Linienbreite

Das numerische Verfahren zur Berechnung der Feldverteilung stellt die Grundlage zur Abschätzung der Linienbreite dar. Zur exakten Bestimmung der Linienbreite müsste das gesamte NMR-Experiment auf Basis der Bloch-Gleichungen simuliert werden. Aufgrund der hohen Komplexität wird auf dieses Vorgehen verzichtet und eine Näherungslösung angestrebt. In [19] ist ein Verfahren beschrieben, welches ein Histogramm zur Bestimmung der Linienbreite verwendet. Dazu wird die Frequenzachse in ausreichend viele Teilbereiche mit bspw. 0,5 Hz spektraler Breite geteilt. Das Probenvolumen wird in Teilvolumen zerlegt. Für jedes Teilvolumen wird die lokale Larmorfrequenz und entsprechend dem Volumen sowie der lokalen Signalintensität A_0 das anteilige Signal bestimmt. Dieses wird an der entsprechenden Frequenz dem Histogramm zugefügt. Das Verfahren wird für die Anwendung in dieser Arbeit modifiziert. Zum einen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, anstelle einer Zerlegung in diskrete Teilvolumen zufällig generierte Punkte innerhalb des Probenvolumens zu verwenden und zum anderen wird der Einfluss der Probenrotation berücksichtigt. Der Vorteil der zufällig gewählten Ortspunkte besteht darin, dass schon nach kurzer Berechnungszeit eine Kurvenform erkennbar ist. Anschließend kann die Berechnung so lange fortgesetzt werden, bis die Kurve einen ausreichend glatten Verlauf aufweist. Der Einfluss der Probenrotation auf das Spektrum ist aus physikalischer Sicht relativ komplex. Da ausschließlich flüssige Proben mit homogener Zusammensetzung eingesetzt werden, wird angenommen, dass die

Rotation lediglich eine Mittelung des Magnetfeldes bewirkt. Das Berechnungsverfahren wurde auf die Weise modifiziert, dass für jeden Ortspunkt sieben weitere Punkte bestimmt wurden, welche gleichen Abstand zur Rotationsachse, jedoch unterschiedliche Winkel im Zylinderkoordinatensystem ($i \cdot 2\pi/8$) aufweisen. Die lokale Larmorfrequenz ergibt sich aus dem Mittelwert der Frequenzen.

Im Folgenden wird exemplarisch das Spektrum eines einlagigen Detektors bestimmt und mit den korrespondierenden Messwerten aus Abschnitt 6.2 verglichen. Abbildung 3.11a zeigt den Verlauf der lokalen Larmorfrequenz innerhalb des Detektors, aufgetragen über einen Bereich von 3 mm symmetrisch zum Zentrum. Die Feldverteilung wurde ohne Probe bestimmt, so dass der dargestellte Verlauf dem Demagnetisierungsfeld des Detektors entspricht. Bei der Berechnung wurde der Detektor so realistisch wie möglich modelliert. Die Resonatorplatine (siehe Abschnitt 5.2) mit den Abmessungen 33x30x0,5 mm wurde ebenfalls berücksichtigt. Da die genaue Zusammensetzung des Leiterplattenmaterials nicht bekannt ist, wurde für die Suszeptibilität ein mittlerer Wert für polymere Werkstoffe von $-10 \cdot 10^{-6}$ angenommen. Unberücksichtigt bleiben die elektrischen Bauelemente der Resonatorschaltung, die Probenkopfkomponenten sowie der Einfluss von Klebstoffen und Loten. Es ist ersichtlich, dass der Feldverlauf vom Ort innerhalb des Probenvolumens abhängig ist. Signifikante Verzerrungen entstehen vor allem im Bereich der Stirnflächen des Siliziumzylinders ($x = \pm 610 \mu\text{m}$). Diese lassen sich mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht durch Shimmen kompensieren, da der Verlauf und die Stärke des Gradienten nicht durch die vergleichsweise großen Shim-Spulen abgebildet werden kann. Der geneigte, asymmetrische Kurvenverlauf resultiert aus der Position der Resonatorplatine und des Zuleitungsträgers. Der Kurvenverlauf im Zentrum des Detektors lässt jedoch erwarten, dass durch Überlagerung mit Gradienten der Shim-Vorrichtung das Feld homogenisiert werden kann.



a) einlagiger Detektor, ohne Probe, $\alpha=MA$ b) einlagiger Detektor, $l_s=700 \mu\text{m}$, $\alpha=MA$

Abb. 3.11: Lokale Larmorfrequenz innerhalb des einlagigen Detektors und simuliertes Spektrum

Die geeigneten Shim-Gradienten für die Homogenisierung im Zentrum wurden iterativ ermittelt. Es hat sich gezeigt, dass der lineare x -Gradient $4,29 \cdot 10^{-3} \text{ T/m}$ und der x^2 -Gradient $-3,13 \text{ T/m}^2$ betragen sollte. Gradienten höherer Ordnung wurden nicht beachtet. Zu berücksichtigen ist, dass durch die Wahl des Koordinatensystems und durch die Winkelorientierung ein Gradient in x -Richtung in der Realität einem x' - z' -Gradienten entspricht. Dies wird nicht weiter thematisiert, da das Shim-System des Spektrometers Gradienten mit hoher Ordnung in allen drei Raumrichtungen bereitstellt. Abbildung 3.11b zeigt das berechnete und das gemessene Spektrum. Zum Vergleich mit den Messwerten wurde eine Probenlänge von $l_s=700 \mu\text{m}$ für die Darstellung gewählt. Die Messwerte¹¹ wurden mit einer, für die Rotation als optimal befundenen Abstimmung des Shim-Systems aufgenommen. Es wird dabei offensichtlich, dass durch Rotieren der Probe die Linienbreite verkleinert werden kann. Der Einfluss der Rotation ist bei den Messwerten noch deutlicher sichtbar als in der Simulation. Ein möglicher Grund dafür kann ein, von peripheren Baugruppen verursachter, nicht modellierter lateraler Gradient sein, welcher durch die Rotation kompensiert wird. Qualitativ betrachtet sind die simulierten und gemessenen Linienformen ähnlich. Es kann somit eingeschätzt werden, dass die Berechnung des Demagnetisierungsfeldes einer komplexen Geometrie wie der des Detektors prinzipiell möglich ist, und dass das Berechnungsverfahren für den Entwurf von Mikrodetektoren einsetzbar ist. Weiterhin kann festgestellt werden, dass das entwickelte Verfahren zur

¹¹ Die exemplarisch dargestellten Messwerte sind dem Abschnitt 6.2.3 bzw. der Abb. 6.10 ($f_{\text{rot}}=94 \text{ Hz}$) entnommen und werden an entsprechender Stelle detaillierter diskutiert.

Anpassung der Suszeptibilität den potenziell sehr nachteiligen Einfluss der Spulenleiter auf ein akzeptables Maß reduziert.

3.1.3 Berechnung der Empfindlichkeit und der Nutationshomogenität

Die Berechnung der Empfindlichkeit und der Nutationshomogenität erfordert Kenntnis über die räumliche Verteilung des normierten B_1 -Feldes. Im Folgenden wird das normierte B_1 -Feld der in Abb. 3.1 dargestellten Detektorkonfigurationen bestimmt und anhand der Feldverteilung der Einfluss der Probensäulenlänge auf die Empfindlichkeit und auf die Nutationshomogenität qualitativ diskutiert. Im Anschluss werden innerhalb eines als geeignet befundenen Bereichs der Probensäulenlänge die Signalspannung s_0 und deren Abhängigkeit von der Pulslänge τ numerisch bestimmt und diskutiert.

Verteilung des normierten B_1 -Feldes und qualitative Betrachtung des Einflusses der Probensäulenlänge

Die analytische Beschreibung der räumlichen Verteilung des normierten B_1 -Feldes ist mit Hilfe des elliptischen Integrals erster und zweiter Art möglich [4]. Im Fall einer Spule mit mehreren Windungen werden die Felder einzelner kreisförmiger Leiterschleifen überlagert. Entsprechend (2.4) sind dabei die Komponenten des B_1 -Feldes relevant, welche in der Ebene liegen, deren Flächennormale parallel zum B_0 -Feld verläuft. Diese Komponenten wurden in Abschnitt 2.2 als $B_{1n,x'}$ und $B_{1n,y'}$ definiert. Der für die Detektion bzw. Erregung relevante Betrag B_{1n} wird dabei nach folgender Gleichung bestimmt:

$$B_{1n}(\vec{r}) = \sqrt{B_{1n,x'}(\vec{r})^2 + B_{1n,y'}(\vec{r})^2} . \quad (3.6)$$

Der Detektor wird gegenüber dem B_0 -Feld in einem Winkel α ausgerichtet. Entsprechend (2.4) ist die Empfindlichkeit bei $\alpha=90^\circ$ maximal. Wie in Abschnitt 6.2 gezeigt wird, kann durch Wahl eines kleineren Winkels die spektrale Auflösung erhöht werden. Der Einfluss der Orientierung auf die Empfindlichkeit im Zeitbereich verhält sich proportional dem Sinus des Winkels α . Dies kann analytisch wie numerisch leicht gezeigt werden. Die Berechnungen

zur Empfindlichkeit beziehen sich exklusiv auf die Ausrichtung im rechten Winkel ($\alpha=90^\circ$). Zum Vergleich mit Messwerten, welche in einem anderen Winkel aufgenommen wurden, werden die berechneten Werte entsprechend der Sinus-Abhängigkeit angepasst.

Abbildung 3.12 zeigt das mittels elliptischen Integrals bestimmte normierte B_1 -Feld einer einlagigen Spule in dreidimensionaler Darstellung und dieses aufgetragen über einem Pfad koaxial zur Spulenachse. Die Darstellung in Abb. 3.12b ist um den mittels EM-Simulation ermittelten Verlauf ergänzt. Dabei ist zu beobachten, dass die Übereinstimmung zwischen analytischer Beschreibung und EM-Simulation sehr gut und die vereinfachte Betrachtung als Überlagerung von kreisförmigen Leiterschleifen somit gerechtfertigt ist. Anhand der Darstellung wird ersichtlich, dass das B_1 -Feld innerhalb des Probenvolumens ortsabhängig ist. Der in (2.4) eingeführte ortsabhängige Flipwinkel θ wird nach [2] entsprechend

$$\sin \theta(\vec{r}) = \gamma B_{1n}(\vec{r}) \frac{i_c}{2} \tau \quad (3.7)$$

berechnet und ist neben dem Spulenstrom i_c , welcher von der Pulsleistung P_{RF} bestimmt wird, von der Pulslänge τ und von dem lokalen B_{1n} abhängig. Bei Verwendung eines konkreten Pulsleistung-Pulslänge-Paares weisen demnach nicht alle Probenteilvolumen einen einheitlichen Flipwinkel auf. Dies hat entsprechend (2.4) Nachteile hinsichtlich der Empfindlichkeit und bewirkt eine nicht optimale Nutationshomogenität. Die Nutationshomogenität ist ein Maß für die Homogenität der Verteilung der Flipwinkel innerhalb des Probenvolumens und ist für NMR-Experimente relevant, bei welchen Pulsprogramme bestehend aus einer Abfolge mehrerer Pulse verwendet und bestimmte Erregungszustände (z.B. Signalauslöschung bei $\theta=180^\circ$) verlangt werden.

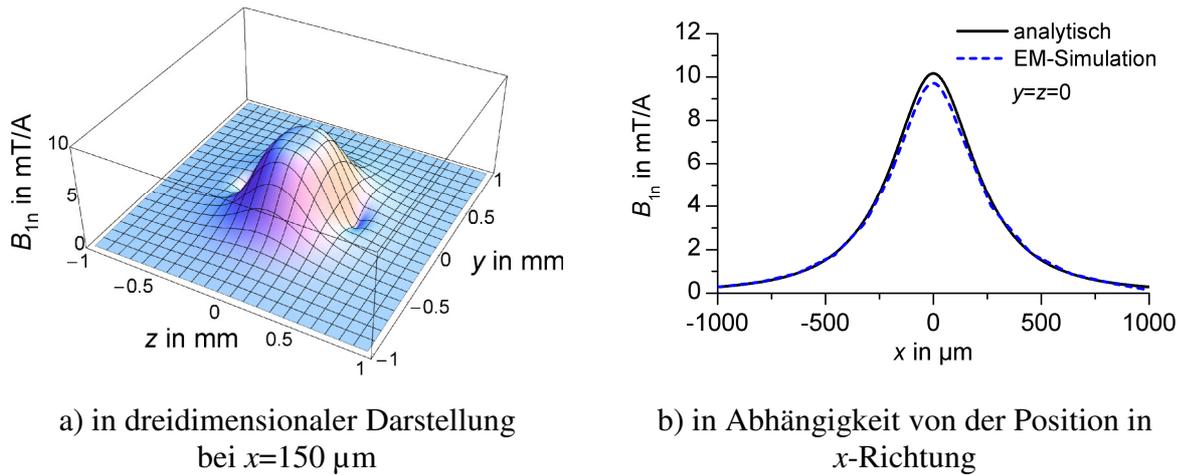


Abb. 3.12: Normiertes B_1 -Feld einer einlagigen Spule

Die Homogenität des B_1 -Feldes innerhalb des Probenvolumens wird bei gegebener Spulengeometrie durch die Abmessungen der Probe bestimmt. Während der Probendurchmesser durch die Kapillardimensionen bestimmt wird, kann die Probensäulenlänge l_s frei gewählt werden. Eine kurze Probensäule weist dabei verschiedene Vorteile auf. Zum einen ist das normierte B_1 -Feld im Spulenzentrum maximal. Die Platzierung des gesamten Probenvolumens in diesem Bereich führt zu maximaler Empfindlichkeit. Zum anderen ist eine kurze Probensäule einem weitgehend homogenen B_1 -Feld ausgesetzt, so dass eine hohe Nutationshomogenität zu erwarten ist. Gegen die Verwendung sehr kurzer Probensäulen spricht der negative Einfluss auf die spektrale Auflösung. Dieser Zusammenhang wurde in Abschnitt 3.1.2 analytisch betrachtet und wird in Abschnitt 6.2 experimentell bestätigt.

Entsprechend Abb. 3.1 erlaubt der in dieser Arbeit entwickelte Detektor neben der Verwendung einer einzelnen Spulenanlage auch die Implementierung der Helmholtz-Konfiguration¹². Der resultierende Verlauf des normierten B_1 -Feldes ist in Abb. 3.13 dargestellt. Der Punkt (0;0;0) entspricht dabei dem Mittelpunkt zwischen den Spulenebenen. Die Separation der Spulenebenen d_H hat

¹² Der Begriff „Helmholtz-Konfiguration“ beschreibt nach Definition eine Anordnung von zwei Spulen, welche in einem Abstand entsprechend dem Spulenzradius separiert sind. In dieser Arbeit werden alle Anordnungen als „Helmholtz-Konfiguration“ oder „Helmholtz-Spule“ bezeichnet, bei welchen zwei separierte Spulenebenen verwendet werden. Je nach gewähltem Abstand wird dabei die Helmholtz-Bedingung unterschiedlich genau erfüllt. Auf eine Unterscheidung hinsichtlich der Bezeichnung wird aus sprachlichen Gründen und aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

erwartungsgemäß Einfluss auf den Verlauf der Kurven. Die gewählten Abstände von $320\ \mu\text{m}$ und $620\ \mu\text{m}$ resultieren aus der Dicke des Siliziumsubstrates von $300\ \mu\text{m}$ und der Metallisierungsdicke von $20\ \mu\text{m}$. Durch die Möglichkeit, zusätzliche Distanzstücke einzufügen, ist eine Variation in $300\ \mu\text{m}$ -Schritten möglich. Die Konfigurationen werden im Folgenden als Helm320 und als Helm620 bezeichnet. Wie Abb. 3.13b zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen der analytischen Beschreibung von B_{1n} und der EM-Simulation auch in diesem Fall sehr gut.

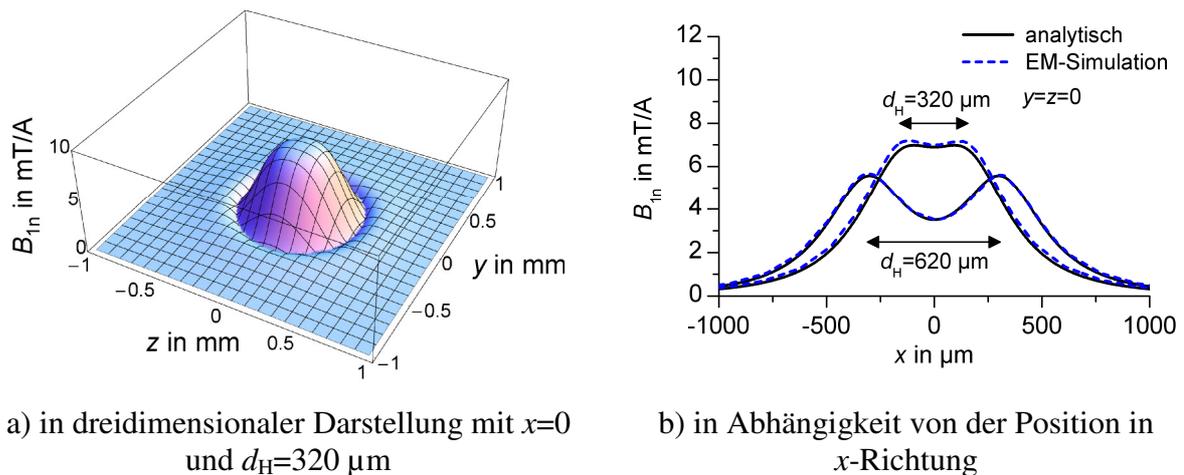


Abb. 3.13: Normiertes B_1 -Feld der Helmholtz-Spulen

Im unmittelbaren Zusammenhang mit der Helmholtz-Konfiguration gilt es, die Frage nach der Verschaltung der Spulen zu klären. Bei Betrachtung von (2.6) erscheint die Serienschaltung vorteilhaft. Bei dieser Verschaltung werden beide Spulenlagen vom selben Strom durchflossen, das normierte B_1 -Feld durch Überlagerung der Felder erhöht und der effektive Widerstand R_c , dessen Einfluss um die Quadratwurzel reduziert wird, lediglich verdoppelt. Nachteiligen Einfluss hat die Serienschaltung auf die Selbstresonanz, welche im konkreten Fall nicht mehr oberhalb der Einsatzfrequenz zu erwarten wäre. Interessanterweise resultiert aus der Parallelschaltung keinerlei Empfindlichkeitsnachteil. Dies erläutert folgendes erklärendes Gedankenexperiment: Zwei unendlich dicht benachbarte Spulen, welche in Serie geschaltet sind, haben ein zweifach höheres normiertes B_1 -Feld und einen zweifach höheren Spulenwiderstand (Skin-Effekt und Wirbelstromeinflüsse vernachlässigt). Die Empfindlichkeit wäre demnach um Faktor $\sqrt{2}$ höher als bei einer einfachen Spule. Im Fall der Parallelschaltung würde der Strom auf beide Spulenlagen aufgeteilt werden. Das normierte B_1 -Feld einer jeden einzelnen Spule wäre demnach um Faktor 2 kleiner. Aufgrund der Überlagerung bleibt das

effektive normierte B_1 -Feld jedoch konstant erhalten. Der effektive Spulenwiderstand wird durch die Parallelschaltung auf die Hälfte reduziert. In beiden Fällen wird die Empfindlichkeit somit um Faktor $\sqrt{2}$ erhöht. Für den Fall, die Spulenlagen sind nicht unendlich eng benachbart sondern separiert, gelten ähnliche Zusammenhänge, welche sich am besten aus Sicht der Signaldetektion erörtern lassen. Im Fall von weit separierten Spulen und einer entsprechend ausgedehnten Probengeometrie werden bei der Serienschaltung das induzierte Signal sowie der Widerstand verdoppelt. Die Parallelschaltung führt wiederum zu einer auf die Hälfte reduzierten Detektorimpedanz, jedoch zu unveränderter Signalamplitude. Wie bei der Serienschaltung wird SNR_t um Faktor $\sqrt{2}$ erhöht. Aufgrund dieser Feststellungen und dem Vorteil der geringeren Induktivität, wird nur die Parallelschaltung verwendet.

Quantitative Bestimmung der Empfindlichkeit und der Nutationshomogenität

Zur quantitativen Analyse der Empfindlichkeit und der Nutationshomogenität wird im Folgenden die Signalspannung s_0 der verschiedenen Aufbauten mittels numerischer Methoden bestimmt. Das eingesetzte Berechnungsverfahren, welches in Anlage B beschrieben wird, basiert auf der in [43] entwickelten Technik. Die Funktionsweise lässt sich prinzipiell damit erklären, dass basierend auf einer bekannten Verteilung des normierten B_1 -Feldes unter Annahme einer konkreten Probengeometrie, die Signalspannung in Abhängigkeit von der Pulslänge ermittelt wird. Anhand der maximalen Signalspannung bei optimaler Pulslänge ($\theta=90^\circ$) und dem Verlauf der Signalspannung in Abhängigkeit von der Pulslänge kann die Empfindlichkeit im Zeitbereich und die Nutationshomogenität $H_{450^\circ/90^\circ}$ ermittelt werden. Die Nutationshomogenität beschreibt den Quotienten aus der Signalspannung zweier aufeinander folgender Maxima ($\theta=90^\circ$ und $\theta=90^\circ+360^\circ=450^\circ$) und ist ein Maß für die Homogenität der Verteilung des B_1 -Feldes innerhalb des Probenvolumens.

Die Ergebnisse der numerischen Berechnung sind in Abb. 3.14 dargestellt. Als Probensubstanz wird Wasser angenommen. Gezeigt werden die Signalspannungen jeweils bei optimaler Pulslänge und die daraus resultierende Empfindlichkeit im Zeitbereich. Die Berechnung der Empfindlichkeit basiert auf (2.2) und (2.6) und erfolgt nach

$$S_{m,t} = \frac{s_0}{\sqrt{4k_B T_c R_c}} \cdot \frac{1}{m_s/M_s} = \frac{s_0}{\sqrt{4k_B T_c R_c}} \cdot \frac{4}{\pi} \cdot \frac{M_s}{l_s D_i^2 \rho_s}, \quad (3.8)$$

mit der Probenmasse m_s , der molaren Masse von Wasser $M_s=18,01$ g/mol, der Dichte von Wasser $\rho_s=0,998$ g/cm³, dem Innendurchmesser der Kapillare $D_i=200$ μm und dem Spulenwiderstand R_c von 3,5 Ω bei der einlagigen Spule, 2,2 Ω bei Helm320 und 2,0 Ω bei Helm620. Die zur Berechnung verwendeten effektiven Spulenwiderstände sind der Betrachtung zur Impedanztransformation durch die Resonatorschaltung in Abschnitt 5.2.3 entnommen. Als Temperatur des Detektors wurden 293 K angenommen.

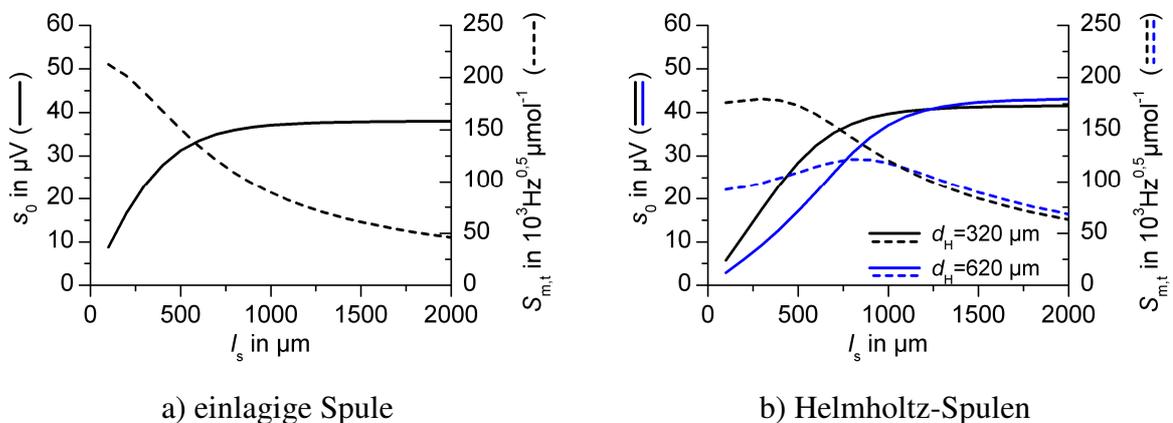


Abb. 3.14: Simulierte Signalspannung und Empfindlichkeit im Zeitbereich

Die Amplitude der Signalspannung steigt mit Vergrößerung der Probensäule so lange deutlich an, bis zusätzliches Probenmaterial aufgrund des schwachen, lokalen normierten B_1 -Feldes kaum noch zum Gesamtsignal beiträgt. In Übereinstimmung mit dem Verlauf des normierten B_1 -Feldes nach Abb. 3.12b, fällt die Empfindlichkeit der einlagigen Spule mit Vergrößerung der Probensäule monoton. Der Kurvenverlauf der Helmholtz-Spulen zeigt ein anderes Verhalten. Entsprechend der positiven Kurvenkrümmung ($d^2 s_0/dl_s > 0$) im Bereich kurzer Probensäulen, führt die Quotientenbildung mit der Probenmenge zu einem ansteigenden Kurvenverlauf, deren Maximum bei $l_s \approx 300$ μm bzw. $l_s \approx 800$ μm liegt¹³. Im Fall der weiter separierten Anordnung ($d_H=620$ μm) war dieses Verhalten zu erwarten. Durch die deutliche Einschnürung des normierten

¹³ Bei einer idealen Helmholtz-Spule mit homogenem B_1 -Feld, wäre die Empfindlichkeit in einem gewissen Bereich unabhängig von der Probensäulenlänge.

B_1 -Feldes in der Detektormitte, muss die Vergrößerung des Probenvolumens in „Richtung“ höherem B_{1n} auch zur Erhöhung der Empfindlichkeit führen.

Neben der Empfindlichkeit ist die Nutationshomogenität eine wichtige NMR-Eigenschaft. Die Anwendung des numerischen Berechnungsverfahrens nach Anlage B ergibt die Abhängigkeit der Signalspannung von der Pulslänge. Die Bestimmung des Quotienten aus der Signalspannung bei einem Flipwinkel von $\theta=450^\circ$ und bei $\theta=90^\circ$ erfordert die Bestimmung des ersten und des zweiten Maximums der sinusförmigen Nutationskurve $s_0(\tau)$. Abbildung 3.15 zeigt die auf diese Weise bestimmte Nutationshomogenität in Abhängigkeit von der Probensäulenlänge. Aufgrund der langen Rechenzeit der numerischen Simulation sind die Kurven aus vergleichsweise wenigen Stützstellen erstellt. Die geringe räumliche Ausdehnung eines kleinen Volumens resultiert bei allen drei Detektorkonfigurationen in optimaler Homogenität. Die Besonderheit der Helmholtz-Anordnung mit $320\ \mu\text{m}$ Separation, welche der Helmholtz-Spule im eigentlichen Sinne am nächsten kommt, ist die im gesamten Betrachtungsbereich überlegene und für Probensäulenlängen bis zu $500\ \mu\text{m}$ nahezu optimale Homogenität. Es kann somit eingeschätzt werden, dass für das Erreichen einer hohen Nutationshomogenität, die Verwendung von Helm320 und von kurzen Probensäulen vorteilhaft ist.

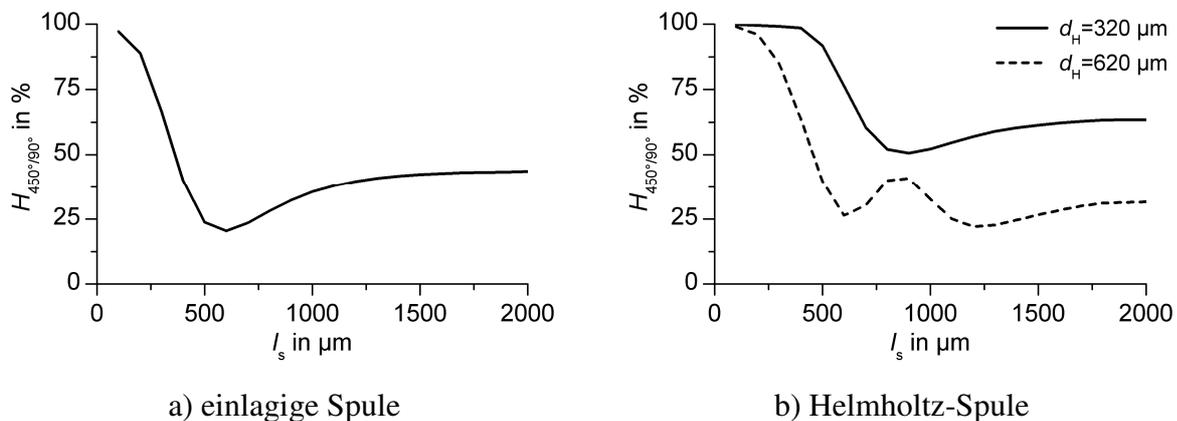


Abb. 3.15: Simulierte Nutationshomogenität $H_{450^\circ/90^\circ}$ in Abhängigkeit von der Probensäulenlänge

Abschließend wird der Sachverhalt betrachtet, dass die Nutationshomogenität nach Erreichen des Minimums wieder ansteigt. Im Fall der weiter separierten Helmholtz-Anordnung sind sogar zwei Minima zu beobachten. Dies ist damit zu begründen, dass bei der Pulslänge, welche das zweite Maximum der Nutationskurve markiert und in diesem Zusammenhang als 450° -Puls interpretiert wird, auch weiter außen befindliche Teilbereiche der Probe erregt

werden und diese abhängig vom lokalen Flipwinkel unterschiedlich stark zum Maximum beitragen. Das zu beobachtende Maximum kann dabei der Situation entsprechen, dass die zentralen Probenbereiche einen Flipwinkel von mehr als 450° aufweisen und die hinsichtlich des anteiligen Volumens überwiegenden Randbereiche trotz geringerer lokaler Empfindlichkeit deutlichen Einfluss auf das Gesamtsignal haben. Hinsichtlich der NMR-Pulssequenzen, welche eine hohe Nutationshomogenität erfordern, kann dieser scheinbare Vorteil (lokales Maximum) praktisch nicht genutzt werden, da sich die Forderung nicht auf ein Amplitudenmaximum bezieht, sondern auf die tatsächliche Verteilung des Flipwinkels innerhalb des Probenvolumens¹⁴.

3.2 Mikrotechnologische Herstellung

Die Technologie zur Herstellung der Mikrospulen wurde im Rahmen einer Diplomarbeit entwickelt. In [44] sind alle Aspekte der Entwicklung ausführlich beschrieben. Konkret wurden die Themen Haft-/Startschicht, Schichtdickenhomogenität, Lackabscheidung und Strukturierung sowie Auffüllen von Lackstrukturen mittels elektrochemischer Kupferabscheidung bearbeitet.

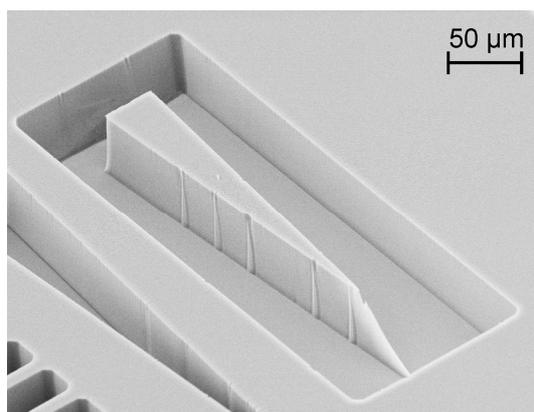
Die Verwendung eines optimierten Schichtstapels als Haftschiicht bzw. Startschicht ist wichtig, da dieser zum einen die Verbindung zwischen dem Substrat und einer dicken Metallschicht mit intrinsischen Schichtspannungen von -50 MPa bis $+50$ MPa vermittelt und zum anderen nach der Abscheidung zwischen den Leiterzügen wieder entfernt werden muss. Die Versuche haben gezeigt, dass ein Stapel aus Ti/TiN (10 nm/20 nm) für diesen Zweck gut geeignet ist. Im Vergleich zu einer Cr-Schicht kann das Schichtsystem besser nasschemisch entfernt werden. Das restlose Entfernen des widerstandsfähigen Materials TiN in engen Spalten ist dennoch herausfordernd. Obwohl die Selektivität des Ätzmittels (Wasserstoffperoxid und Ammoniak) gegenüber Kupfer hoch ist, führt eine zu lange Prozesszeit zur Beeinträchtigung der

¹⁴ Es ist möglich, durch die Anwendung mehrerer so genannter „Echos“ einen bestimmten Bereich der Probe bezüglich des Flipwinkels zu selektieren, und den Restbereich in einen derart weit verteilten Zustand bezüglich der Flipwinkel zu überführen, dass von diesem in der Summe nahezu kein Signal ausgeht. Da es sich dabei um ein bekanntes, NMR-spezifisches Verfahren und keine Detektoreigenschaft handelt, wird dieses nicht diskutiert.

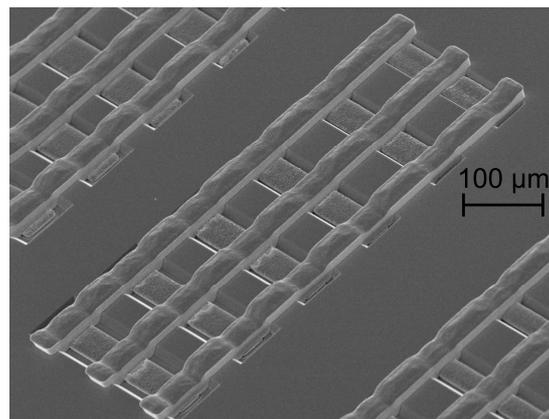
Strukturgeometrie und der Haftfestigkeit. Aktuelle Entwicklungen zeigen, dass das Schichtsystem Ti/Cu (Abscheidung in situ) zu bevorzugen ist. Zum Zeitpunkt der Fertigung war eine solche Abscheidung jedoch noch nicht möglich. Das reaktionsfreudige Material Ti darf nach der Abscheidung nicht der Atmosphäre ausgesetzt werden. Das entstehende Oberflächenoxid reduziert die Haftfestigkeit zur folgenden Schicht sehr stark.

Die Entwicklung spezieller Waferträger mit Stromfängerringen und die Optimierung der Abscheideparameter erlaubt die Abscheidung von Schichten bis zu 50 µm Dicke mit einer Standardabweichung der Schichtdicke von weniger als 10% über die 4"-Waferfläche. Zur strukturierten Abscheidung werden Formen aus Fotolack benötigt. Es wurden Versuche mit Negativ (AR-N 4400-25) und Positiv-Fotolack (AZ9260) durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass der Negativlack, welcher durch die UV-Belichtung vernetzt, in der Gegenwart von Kupfer fast nicht entfernt werden kann. Der Positivlack hat im Vergleich vorteilhaftere Eigenschaften. Durch Spülen mit Aceton kann dieser in 30–60 min rückstandsfrei entfernt werden.

Zur Bestimmung der Maßhaltigkeit der Fotolackstrukturierung bzw. zur Ermittlung der benötigten Maskenvorverzerrungen wurden Teststrukturen, wie in Abb. 3.16a gezeigt, gefertigt und mittels optischer Messverfahren ausgewertet. Bei diesen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass bei Lackdicken von bis zu 50 µm Stegbreiten des Metalls von 20 µm und Stegabstände von 30 µm für die Herstellung von Spulen gut geeignet sind.



a) Strukturierung des Fotolacks



b) Optimierung des Interconnects

Abb. 3.16: Teststrukturen zur elektrochemischen Metallabscheidung [44]

Als wesentlich für die Herstellung einer niederohmigen Spule wird die Auslegung des Interconnects zwischen der innersten Windung und der

Anschlussleitung erachtet. Um diesen in entsprechender Dicke ausführen zu können, muss eine Planarisierung der Waferoberfläche vorgenommen werden, damit die Lackabscheidung mittels Spincoating für die nachfolgende Kupferabscheidung möglich ist. In der Literatur [7, 19, 22, 23] wird dafür häufig das Polymer SU-8 eingesetzt. Dabei handelt es sich um einen extrem widerstandsfähigen Negativlack mit guten Fließeigenschaften. Da SU-8 jedoch ein Polymer ist, welches ein NMR-Hintergrundsignal verursacht, wurde im Rahmen der Neuentwicklung angestrebt, vollständig auf remanente Polymere zu verzichten. Um trotzdem die Planarität der Waferoberfläche sicherstellen zu können, wurde eine Technologie entwickelt, die eine Metallabscheidung in einer Grube im Substrat ermöglicht. Zur Bestimmung der optimalen Geometrie der Grubenöffnung und der Interconnectabmessungen wurden Teststrukturen nach Abb. 3.16b entwickelt. Die Grube im Siliziumsubstrat wird mittels KOH strukturiert. Eine Isolation wird durch thermische Oxidation erreicht. Nach Abscheidung des Interconnects wird dieser mit einem Oxid mit 1–3 μm Dicke isoliert. Das Oxid wird mittels chemischer Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition, CVD) hergestellt. Zur Realisierung des elektrischen Anschlusses wird das Oxid lokal nasschemisch geöffnet. Anschließend erfolgt die Abscheidung der Haft- und Startschicht für die Herstellung der Spulenleiter. Es hat sich gezeigt, dass die Verbindung zwischen Interconnect und Spulenleiter einen technologisch kritischen Schritt darstellt. Die nasschemische Öffnung des Isolationsoxids mit gepufferter Flusssäure lässt das blanke Metall des Interconnects zurück. In Verbindung mit dem Sauerstoff der Atmosphäre bildet sich ein nicht bedeckendes Oberflächenoxid, das die Haftfestigkeit reduziert und den Übergangswiderstand erhöht. Durch eine anschließende H_2 -Reduzierung konnte die Haftfestigkeit verbessert werden. Widerstandsmessungen und mechanische Belastungstests zeigen jedoch, dass diese Verbindung die Ausbeute bestimmt und bei mechanischer Belastung die dominante Ausfallursache darstellt.

Nach der Abscheidung der Spulenleiter und der Entfernung der Haft- und Startschicht wird das Siliziumsubstrat (spezifischer Widerstand $\rho=3000 \Omega\text{cm}$) von der Rückseite mittels DRIE perforiert. Als Ätzstopp wird das Oxid der Vorderseite verwendet. Somit ist das Kupfer nicht dem Plasma ausgesetzt. Der Ätzschritt realisiert die Mittenbohrung und die runde Chipform. Die Chips bleiben mit dem Substrat an der Seite der Anschluss pads verbunden. Da alle Ätzspalte die gleiche Breite aufweisen, verbleibt in der Spulenmitte ein

zylindrischer Siliziumkörper. Dieser wird vom Oxid der Oberfläche gehalten und trennt sich somit nicht vom Wafer. Nach dem Vereinzeln mittels Wafersäge können die Chips von der Klebefolie entnommen werden. Die zylindrischen Elemente im Spulenzentrum verbleiben auf der Folie. Abbildung 3.17 zeigt Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM-Aufnahmen) der gefertigten Elemente. Die zentrale Mittenbohrung ist deutlich zu erkennen. Die vergrößerte Aufnahme in Abb. 3.17b zeigt den Bereich des Interconnects. Es ist ersichtlich, dass der Interconnect nahezu die gleiche Höhe wie die Waferoberfläche aufweist. Die Lackabscheidung ist somit unproblematisch. Zu erkennen ist auch die feinkörnige Struktur des Metalls. Dies ist das Resultat einer optimierten Zusammensetzung des Elektrolyten mit verschiedenen Zusätzen.

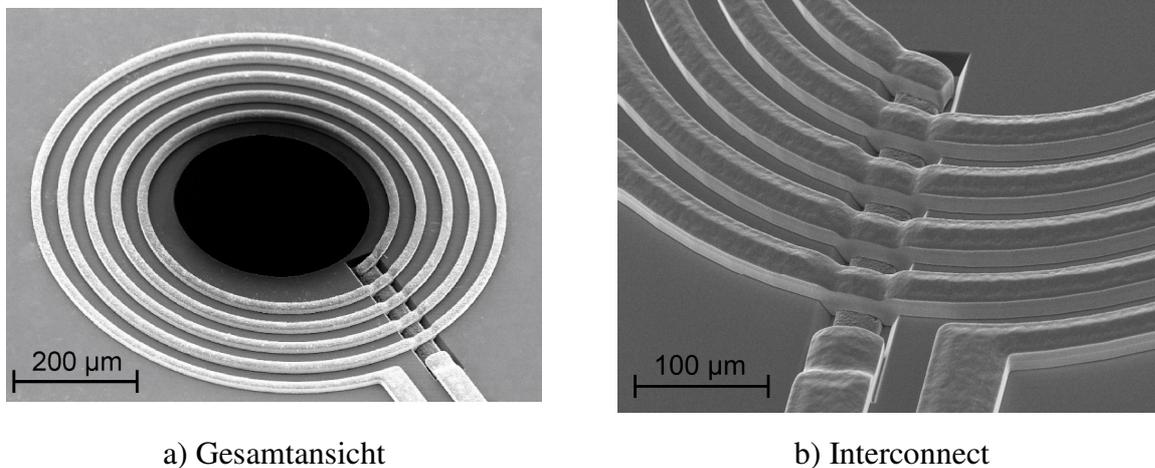


Abb. 3.17: REM-Aufnahmen der gefertigten Spulen [44]

3.3 Elektrische Charakterisierung

Die Charakterisierung der gefertigten Spulen erfolgte im Waferverbund. Dazu wurden, wie in Abb. 3.18 gezeigt wird, die Spulen mit on-Wafer-Probes kontaktiert. Die Probes sind jeweils mit einem Signal- und einem Massekontakt ausgestattet. Da die zum Drahtbonden vorgesehenen Anschluss pads für die Kontaktierung mittels Probes ungeeignet sind, wurde eine entsprechende Designvariante mit identischem Spulenlayout aber geeigneten Pads gefertigt. Die elektrischen Parameter werden durch Messen der S-Parameter mit einem vektoriellen Netzwerk-Analysator (engl. vector network analyzer, VNA) ermittelt. Zur Kalibrierung wurde das SOLT-Verfahren mit planaren Kalibrierstandards (Kurzschluss, Leerlauf, Abschlusslast und Durchgangsleitung) verwendet. Die gemessenen sowie die mittels EM-

Simulation bestimmten S-Parameter sind in Abb. 3.19 dargestellt. Ohne mathematische Behandlung und Modellbildung können aus den S-Parametern nur relativ wenige Informationen abgeleitet werden. Der Parameter S_{11} , welcher den Reflexionskoeffizienten am Messkanal A bei Terminierung des Messkanals B beschreibt, beträgt bei niedrigen Frequenzen nahezu Null. Die Spule stellt beim Messen mit zwei Messkanälen effektiv einen kleinen, in Serie zur kalibrierten $50\ \Omega$ -Terminierung geschalteten Widerstand dar. Mit steigender Frequenz gewinnt die induktive Reaktanz an Bedeutung, so dass durch die Fehlanpassung zunehmend Leistung reflektiert wird. Der Parameter S_{21} beschreibt das Übertragungsverhalten zwischen den Kanälen. Der Frequenzverlauf unterliegt dabei ähnlichen Abhängigkeiten. Auffällig ist das Minimum der Kurve, welches als die Selbstresonanz gedeutet wird¹⁵. Die Parallelresonanz einer Spule resultiert bei hoher Güte in einem hohen reellen Widerstand, welcher in der gewählten Konfiguration die Messkanäle voneinander isoliert. Der Grad der Isolation ist ein Indikator für die Güte der Spule.

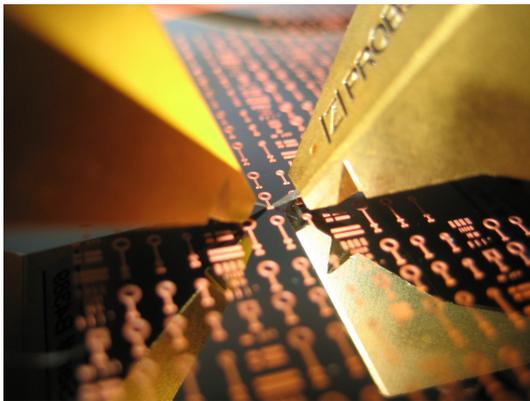


Abb. 3.18: Spulen im Waferverbund kontaktiert mit on-Wafer-Probes [44]

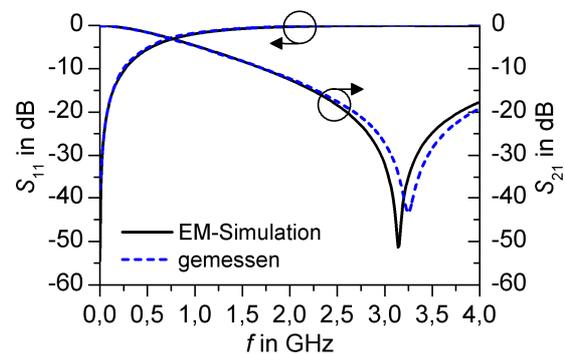


Abb. 3.19: S-Parameter einer Spulenlage (gemessen und simuliert)

Die Bestimmung der NMR-relevanten Parameter, wie die Güte bzw. der Widerstand und die Induktivität, erfordert die Erstellung eines Modells. Abbildung 3.20 zeigt das Ersatzschaltbild der Spule in der π -Konfiguration [45], welches im gesamten Messbereich von DC bis 4 GHz nahezu identische S-Parameter in Betrag und Phase aufweist. Für die eindeutige Bestimmung der Werte der einzelnen konzentrierten Bauelemente sind seitens der Messung nicht

¹⁵ Die Selbstresonanz ist von der Art der Erregung (symmetrisch, asymmetrisch) abhängig ist. Der physikalische Zusammenhang wird in Abschnitt 5.2.1 genauer betrachtet.

ausreichend Informationen verfügbar. Es wurde deshalb eine Zuordnung ermittelt, die bestmögliche Übereinstimmung mit den Messwerten bei minimaler Abhängigkeit von der Frequenz aufweist. Dazu wurden bekannte Tatsachen, wie die Proportionalität zwischen dem ohmschen Widerstand und der Quadratwurzel der Frequenz oder die weitgehende Unabhängigkeit der reaktiven Komponenten von der Frequenz als gegeben angenommen. Die auf Basis der Messwerte ermittelte Spulengüte Q sowie die Induktivität L_c sind in Abb. 3.21 für die symmetrische und asymmetrische Erregung dargestellt. Der Einfluss der Erregungsart wird in Zusammenhang mit dem Resonatorentwurf in Abschnitt 5.2.1 genauer ausgeführt. Die gemessene Güte von 29,9–31,4 bei 750 MHz entspricht den Erwartungen und ist mit den besten aus der Literatur bekannten Werten vergleichbar. Die zur Bestimmung der Güte verwendeten mathematischen Zusammenhänge sind in Anlage C beschrieben.

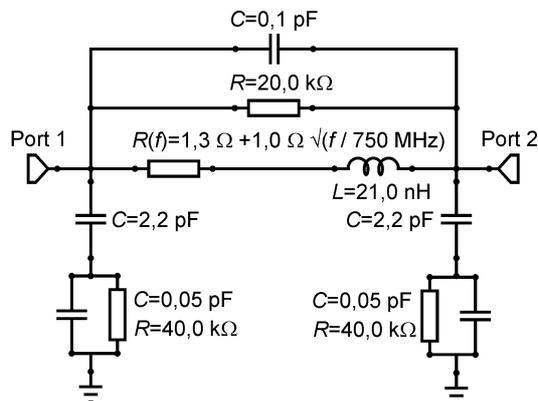


Abb. 3.20: Ersatzschaltbild einer Spulenlage in π -Konfiguration

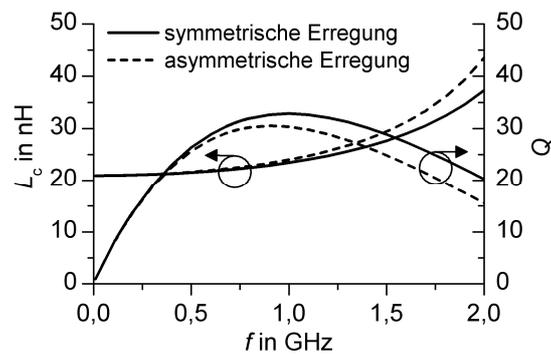


Abb. 3.21: Induktivität und Gütefaktor einer Spulenlage aufgetragen über der Messfrequenz

Zwischenfazit zur Entwicklung des NMR-Mikrodetektors

In diesem Abschnitt wurde das Konzept des neuen Mikrodetektors, dessen elektrische Dimensionierung, magnetische Eigenschaften, mikrotechnologische Herstellung sowie elektrische Charakterisierung beschrieben. Durch die Entwicklung einer geeigneten Herstellungstechnologie konnte der Detektor so gefertigt werden, wie es hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften als vorteilhaft bestimmt wurde. Die simulierten und gemessenen Hochfrequenzeigenschaften stimmen gut überein. Durch Verwendung niederohmiger Leiterzüge sowie von hochohmigem Substratmaterial konnte eine hohe elektrische Güte erzielt werden. Der Detektor erfüllt somit alle

3. Entwicklung eines NMR-Mikrodetektors

Voraussetzungen für das Erreichen hoher NMR-Empfindlichkeit bei guter spektraler Auflösung.

4. Entwicklung eines MEMS-Varaktors für den elektrisch gesteuerten Resonanzabgleich

Im folgenden Abschnitt wird der zum elektrisch gesteuerten Resonanzabgleich entwickelte MEMS-Varaktor beschrieben. Ähnlich wie bei der Detektorspule wird dazu die Geometrie des Bauteils, die technologische Realisierung und anschließend die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften dargestellt.

4.1 Entwurf des MEMS-Varaktors

4.1.1 Konzeptionierung

Wie bei der Detektorspule kann anhand der geforderten Eigenschaften kein konkreter Entwurf synthetisiert werden. Aus diesem Grund wird ebenfalls das Konzept verfolgt, beginnend die Struktur des Bauelements darzustellen und anschließend mittels Analysetechniken die geforderten Eigenschaften zu bestätigen. Tabelle 4.1 zeigt in Form einer Übersicht die Entwurfskriterien und die Konzepte, welche für deren Realisierung verfolgt wurden.

Tabelle 4.1: Entwurfskriterien und Konzepte zur Realisierung eines MEMS-Varaktors

Geforderte Eigenschaft	Realisierungskonzepte
Hohe elektrische Güte	<ul style="list-style-type: none"> - Verwendung niederohmiger Kondensatorelektroden aus gut leitfähigem Metall in geeigneter Materialdicke - Verwendung von hochohmigem Substratmaterial zur Reduzierung der elektrischen Verluste - Minimierung der Penetration halbleitender Materialien durch das elektrische Feld
Hohe Grundkapazität und ausreichend hoher Stellbereich	<ul style="list-style-type: none"> - Verwendung großer Elektrodenflächen und eines kleinen Elektrodenabstands - Trennen der Aktuierungs- und Kondensatorelektroden
Großsignalfestigkeit (Zulässigkeit hoher Pulsleistungen)	<ul style="list-style-type: none"> - Steife Auslegung der elektromechanischen Komponenten (steife Federn, rigide Platten) - Gegensätzlich orientierte Wirkungsrichtung der Aktuierungskraft und der Selbstaktuierung - Erzielen einer hohen Pulsleistungsfestigkeit durch Nutzen der fluidischen Dämpfung
Geringer Einfluss auf die Magnetfeldhomogenität	<ul style="list-style-type: none"> - Verwenden von nicht-ferromagnetischen Materialien - Verwenden eines stromlos wirkenden Antriebskonzepts (elektrostatisch)
Skalierbare, effiziente Herstellungstechnologie	<ul style="list-style-type: none"> - Verwendung von etablierten mikrotechnologischen Standardprozessen und mit diesen kompatiblen Materialien

Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Darstellung des entwickelten MEMS-Varaktors. Das Bauelement besteht aus drei Waferebenen, welche mittels Bondverfahren gefügt werden. Details zur Herstellung werden in Abschnitt 4.2 beschrieben. Die mittlere Waferebene aus Silizium stellt die beweglichen mechanischen Komponenten bereit. Die als Elektrodenträger bezeichnete, von Siliziumfedern getragene Struktur kann durch elektrostatische Kräfte nach oben (in Richtung des oberen Siliziumwafers) und nach unten (in Richtung des Glaswafers) ausgelenkt werden. Die metallischen Elektroden auf dem Glaswafer bilden zusammen mit der Unterseitenmetallisierung des Elektrodenträgers eine 3-Elektroden-Kapazität, welche durch Stellen des Elektrodenabstands elektrisch

steuerbar ist. Die in der Darstellung eingetragenen Kräfte F_{act1} , F_{act2} und F_{RF} bezeichnen die Aktuierungskräfte und die Kraft, welche durch hohe HF-Signalpegel entsteht. Die Bedeutung der einzelnen Kräfte wird in Abschnitt 4.1.3 bei der Betrachtung der Aktuierung und der Großsignalfestigkeit erläutert.

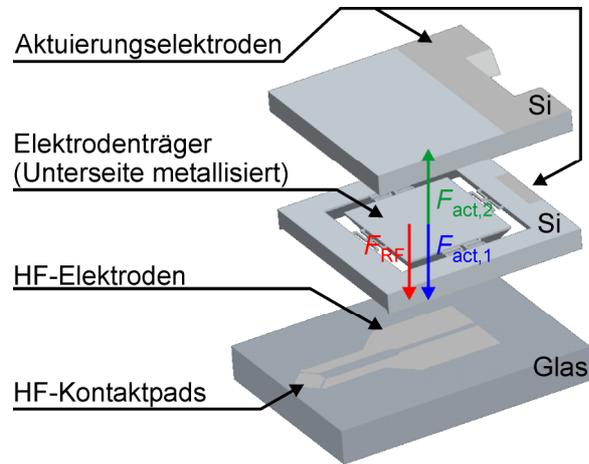


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des MEMS-Varaktors

Die gewählte Kapitelstruktur, basierend auf der initialen Präsentation des Ergebnisses mit anschließender Analyse, hat neben benannten Vorteilen zumindest den Nachteil, dass die Abgrenzung gegenüber alternativen Technologien nicht ansatzlos integriert werden kann. Aus Sicht des MEMS-Entwurfs erscheint jedoch die Evaluierung eines alternativen Konzeptes mit lateraler Aktuierung (Technologien wie bspw. AIM [46] oder SCREAM [47]) sinnvoll. Die Realisierung einer Kapazität mit hoher Güte ist in beiden Technologien leicht möglich, da die Elektroden metallisiert werden können bzw. in jedem Fall metallisiert sind. Ein entscheidendes Argument für die Verwendung einer oberflächennahen Technologie kann eine reduzierte Bauelementgrundfläche sein, da durch die Strukturierung in die Tiefe die wirksame Elektrodenfläche größer als die Chipgrundfläche sein kann. Abschätzende Berechnungen haben jedoch gezeigt, dass es unter Berücksichtigung der Entwurfskriterien (vgl. Tabelle 4.1) nicht möglich ist, einen Flächenvorteil zu erreichen. Vor allem die aus der geforderten Großsignalfestigkeit resultierende benötigte Quersteifigkeit der Elektrodenkämme bzw. Federführungen und die gewünschte Trennung der Aktuierungselektroden von den HF-Elektroden neutralisieren sämtliche Vorteile. Durch die vertikale Anordnung der Elektroden stellt das in Abb. 4.1 dargestellte Konzept auch unter Berücksichtigung alternativer, am Institut verfügbarer Technologien, die am besten geeignete Variante dar.

4.1.2 Auslegung hochfrequenzführender Signalleitungen

Da die elektromechanische Funktionalität durch Strukturelemente bestehend aus hochohmigem Silizium realisiert wird, kann die Betrachtung der Hochfrequenzeigenschaften isoliert erfolgen. Die Verbindung zwischen Elektromechanik und Hochfrequenzverhalten wird durch den Elektrodenabstand vermittelt, welcher bei Berechnungen bzw. Simulationen berücksichtigt und zur Bestimmung des Stellbereichs entsprechend variiert werden kann. Das geometrische Aspektverhältnis von Elektrodenkantenlänge und Elektrodenabstand von 500:1 bis 1000:1 erlaubt die Berechnung der Kapazität bei niedrigen Frequenzen mit Hilfe einfacher Formeln unter Vernachlässigung des Streufeldes. Bei höheren Frequenzen bildet sich auf der Länge der Elektroden eine stehende Welle aus, welche letztendlich zur Selbstresonanz führt. Die Bestimmung der Selbstresonanzfrequenz und der frequenzabhängigen Güte ist nur mit Hilfe elektromagnetischer Simulationstechniken durchführbar. Für diese Aufgabe stehen zwei Werkzeuge zur Verfügung. Das auf der MoM basierte Programm EMSight™ der Microwave Office™ Designumgebung von Applied Wave Research® und die zur Simulation der Detektorspule verwendete Software Microwave Studio™ des Herstellers CST®. Die Verwendung einer dreidimensionalen Simulationstechnik, wie sie von Microwave Studio™ zur Verfügung gestellt wird, ist für die Berechnung eines dreidimensionalen Bauelements prinzipiell gut geeignet. Die großen Aspektverhältnisse stellen jedoch eine Herausforderung für die Vernetzung und somit für die numerische Konvergenz dar. Die MoM verbietet die Modellierung strukturierter dielektrischer Schichten. Um eine flächige Überdeckung der Leiter außerhalb des eigentlichen Elektrodengebiets zu vermeiden, muss beim Einsatz der MoM ein aufgeteiltes und zum Teil vereinfachtes Modell des Varaktors verwendet werden. Da beide Simulationstechniken spezifische Vor- und Nachteile aufweisen, wurde der Varaktor mit beiden Verfahren berechnet. Die verwendeten Geometrieparameter sind in Tabelle 4.2 angegeben. Zur Abdeckung des relativ weiten Frequenzbereichs von 100–800 MHz wurden zwei Designvarianten mit einer Grundkapazität von 1,6 pF und 5,8 pF entworfen und gefertigt. Bis auf benannte Ausnahmen beziehen sich die Simulationsergebnisse und Messwerte im Folgenden auf den Varaktor mit der kleineren Grundkapazität.

Tabelle 4.2: Parameter der Varaktor-Geometrie

Parameter	Formelzeichen	Einheit	Wert	
			1,6 pF	5,8 pF
HF-Elektrodenlänge	-	mm	1,2	2,3
HF-Elektrodenbreite (jeweils)	-	mm	0,6	1,15
Länge der Aktuierungselektrode	-	mm	1,58	2,68
Breite der Aktuierungselektrode	-	mm	1,68	2,78
Chiplänge		mm	3,8	4,9
Chipbreite		mm	2,9	4,1
Lateraler Abstand zwischen den HF-Elektroden	-	mm	0,1	
Vertikaler Abstand der HF-Elektroden	g_{ORF}	μm	2	
Vertikaler Abstand der Aktuierungselektroden	g_{Oact}	μm	8	
Dicke des Elektrodenträgers	-	μm	296	
Metallisierungsdicke (Aluminium)	-	μm	1	
Spezifischer Widerstand des Siliziums	ρ	Ωcm	3000	

Abbildung 4.2 zeigt das in Sektionen aufgeteilte MoM-Simulationsmodell. Die Verschaltung der Sektionen zur Bestimmung des Gesamtverhaltens erfolgt auf Basis der S-Parameter. Die Varaktor-Sektion (Bezeichnung der Sektionen nach Abb. 4.2) stellt die Kernkomponente des Bauelements dar. Diese Baugruppe definiert den Stellbereich und beeinflusst wesentlich die Selbstresonanzfrequenz. Aufgrund der Konzentration des elektrischen Feldes in einem Metall-Luft-Metall-Kondensatorvolumen ist der Einfluss verlustbehafteter Dielektrika gering. Außerhalb der Varaktor-Sektion ist das Silizium nicht vom elektrischen Feld geschirmt. Entsprechend der Einteilung nach Abb. 4.2 ist der größte Einfluss im Bereich der Übergangssektion (U1/U2) zu erwarten. Diese Sektion ist zweigeteilt, da es zum einen technologisch möglich ist, die Penetration des Dielektriums durch das Feld mit Hilfe einer Schirmelektrode im Bereich U1 zu reduzieren und zum anderen, da der Bereich U2 aufgrund der Strukturierung mittels KOH (siehe Abschnitt 4.2) eine nicht konstante Dicke aufweist. Der Bereich der Anschluss- bzw. Prüf pads ist aus elektrischer Sicht als unkritisch zu bezeichnen, fügt dem System jedoch eine zusätzliche, selbstresonanzreduzierende induktive Komponente zu und wird

deshalb ebenfalls in der Simulation berücksichtigt. Die Darstellung der Rahmensektion dient lediglich der Vollständigkeit und wird aufgrund des geringen Einflusses nicht in der Simulation berücksichtigt.

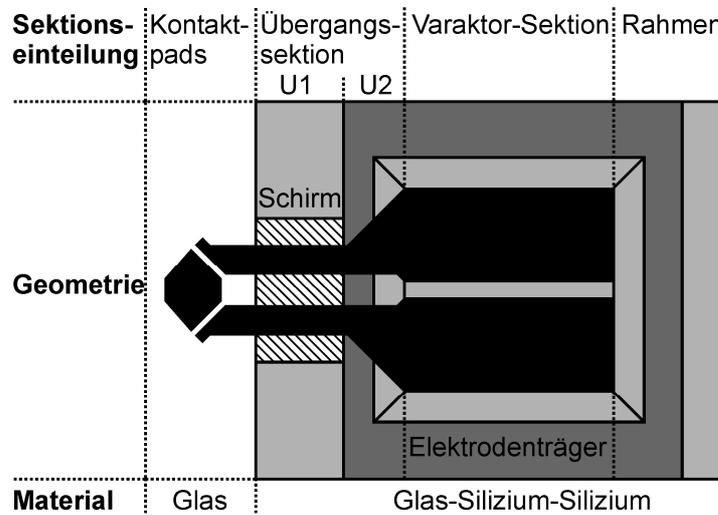


Abb. 4.2: Aufteilung des Varaktors in Sektionen für die MoM-Simulation (Darstellung nicht maßstäblich)

Das Modell der dreidimensionalen Simulation wurde aus den Layoutdaten generiert und entspricht nahezu exakt der gefertigten Geometrie. Zur Erregung wurden konzentrierte Signalquellen an den Prüf- bzw. Bondpads platziert. Gegenüber der MoM erlaubt die dreidimensionale Simulation die Betrachtung von Feldgrößen innerhalb des gesamten Modells. Dadurch wird ersichtlich, dass die Schirmelektrode (siehe Abb. 4.2, Sektion U1) die Penetration des Materials durch das elektrische Feld minimiert und somit die dielektrischen Verluste reduziert. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Simulationsverfahren erfolgt zusammen mit der Betrachtung der Messwerte in Abschnitt 4.3.1.

4.1.3 Elektromechanik

Der Varaktor stellt aus elektromechanischer Sicht ein gedämpftes Feder-Masse-System mit einem Freiheitsgrad und zwei Elektrodensystemen dar. Abbildung 4.3 zeigt ein aus Abb. 4.1 abgeleitetes elektromechanisches Ersatzschaltbild. Es wird im Folgenden zwischen den HF-Elektroden und den Aktuierungselektroden unterschieden. Als HF-Elektroden werden die auf dem Glaswafer befindlichen Aluminiumflächen sowie die Unterseitenmetallisierung des Elektrodenträgers bezeichnet. Die sich gegenüberstehenden Siliziumflächen des Elektrodenträgers mit dem Potenzial U_{act1} und des oberen Siliziumwafers mit dem Potenzial U_{act2}

bilden die Aktuierungselektroden. Beide Anschlüsse der Aktuierungselektroden sind nach außen geführt und werden mittels Bonddrähten kontaktiert. Die HF-Elektroden werden bezüglich der Aktuierung als eine Elektrode betrachtet und hochohmig dem Massepotenzial zugewiesen¹⁶. Zur Kontaktierung stehen demnach insgesamt vier Anschlüsse zur Verfügung. Der Varaktor kann in zwei Modi betrieben werden. Der als Modus-1 bezeichnete Fall beschreibt die Situation, in welcher die Aktuierungselektroden dem gleichen Potenzial $U_{act1}=U_{act2}=0-26\text{ V}$ zugewiesen sind. Der Elektrodenträger nähert sich dabei den feststehenden HF-Elektroden an, wobei die HF-Kapazität C_{RF} entsprechend ansteigt. Die Kapazität der HF-Elektroden bezüglich der Aktuierung C_{M1} entspricht aufgrund der Serienschaltung dem zweifachen Wert von C_{RF} . Im Modus-2 wird der Elektrodenträger auf Massepotenzial gehalten und die Aktuierungsspannung U_{act2} im Bereich $0-160\text{ V}$ an den oberen Wafer angelegt. Auf den Elektrodenträger wirkt dabei eine Kraft, die eine Auslenkung in Richtung des oberen Siliziumwafers und somit eine Verkleinerung der HF-Kapazität bewirkt. Die Kapazität der Aktuierungselektroden C_{M2} steigt entsprechend an. Die Beschaltung, bestehend aus einem Transistor und einer Schutzdiode, ermöglicht den Betrieb mit einer analogen DC-Hochspannung und einem digitalen Steuersignal (Modus-Schalter). Aufgrund der Verfügbarkeit zahlreicher entsprechender Quellen wurden im Rahmen der experimentellen Charakterisierung zwei unabhängige Spannungsquellen eingesetzt.

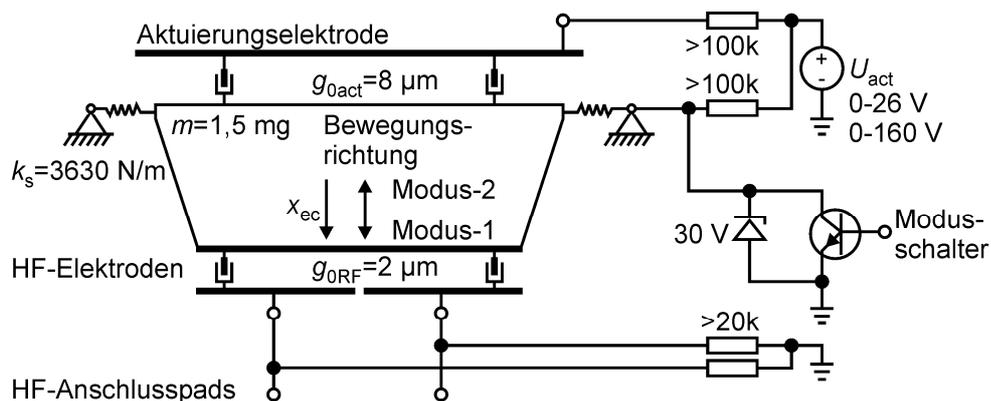


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Elektromechanik und Konzept zur Ansteuerung

¹⁶ Abhängig von der Schaltungsarchitektur des Resonators (siehe Abschnitt 5.2) sind beide Elektroden unter Umständen auch niederohmig mit der HF-Masse bzw. DC-Masse (direkt oder über Induktivitäten) verbunden, so dass keine zusätzliche schaltungstechnische Maßnahme ergriffen werden muss.

Da in beiden Betriebsmodi nur ein Spannungswert verwendet wird, werden die Modi im Folgenden durch das Vorzeichen der Aktuierungsspannung U_{act} unterschieden. Ein positiver Spannungswert entspricht dabei dem Modus-1, ein negativer Wert dem Modus-2. Basierend auf den Parametern des elektromechanischen Systems nach Abb. 4.3 ist in Abb. 4.4 die Auslenkung des Elektrodenträgers x_{ec} bzw. der HF-Elektrodenabstand $g_{0RF-x_{ec}}$ und die HF-Kapazität in Abhängigkeit von der Aktuierungsspannung aufgetragen. Da die Elektrodengrundabstände der HF-Elektroden und der Aktuierungselektroden unterschiedlich sind, ist die Bewegung entsprechend asymmetrisch. Die Pull-In-Spannung U_p (Spannung, bei welcher das elektromechanische System kollabiert) ist vom Betriebsmodus abhängig und beträgt 26 V bzw. 160 V. Die Federsteifigkeit k_s wurde experimentell zu 3630 N/m bestimmt.

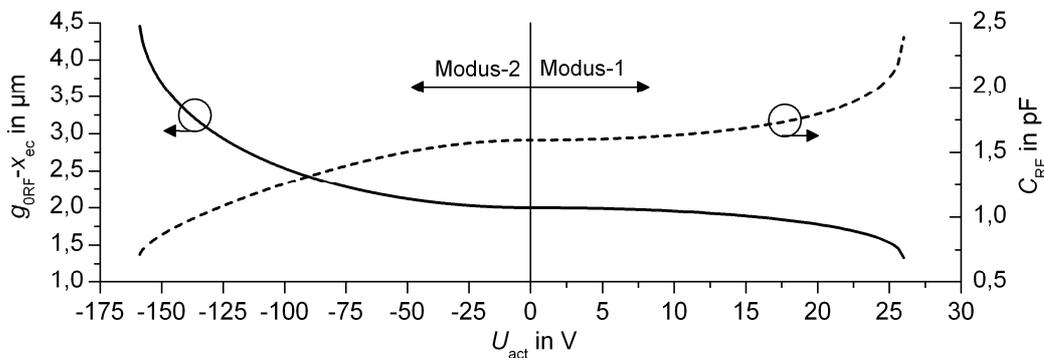


Abb. 4.4: HF-Elektrodenabstand und HF-Kapazität über Aktuierungsspannung

Der MEMS-Varaktor wird für den variablen Abgleich des Resonators eingesetzt. Während einer NMR-Messung sollte die Kapazität jedoch zeitinvariant sein. Dies ist prinzipiell unproblematisch, da der Varaktor in beiden Modi im stabilen Bereich betrieben wird und der Elektrodenträger auch ohne Regelung auf zeitlich konstantem Elektrodenabstand gehalten werden kann. Wie in Abschnitt 6.1.1 beschrieben wird, besteht eine NMR-Pulssequenz aus zwei unterschiedlichen Phasen, der Erregung und der Detektion. Während der Erregung wird dem Resonator ein gepulstes Hochfrequenzsignal mit signifikanter Leistung zugeführt. In der zeitlich unmittelbar anschließenden Phase der Detektion wird das induzierte NMR-Signal durch den Resonator impedanztransformiert und zum LNA übertragen. Der Resonator sollte dabei zu jeder Zeit optimal abgeglichen und die Kapazität somit unabhängig vom Erregerpuls sein. Dies zu erreichen, bedarf in Abhängigkeit von der Signalamplitude und der Pulslänge unterschiedlichen Maßnahmen. Typische Pulslängen liegen je nach NMR-Experiment im Bereich von 0,1 μ s bis 1 s. Die

große Spannweite möglicher Pulslängen legt eine Unterscheidung zwischen statischer und dynamischer Stabilität nahe. Die statische Stabilität beschreibt die Situation, bei welcher das dauerhafte Aufrechterhalten eines konkreten Kapazitätswertes unter Einfluss des Hochfrequenzsignals möglich ist. Da das gedämpfte Feder-Masse-System auf das gepulste Hochfrequenzsignal nicht instantan reagieren kann, wird die dynamische Stabilität daran bewertet, welche Pulsleistung kurzzeitig zulässig ist und welche Kapazitätsabweichung bzw. Resonatorverstimmung aus dieser resultiert. Im Folgenden werden beide Situationen analysiert.

Statische Stabilität des MEMS-Varaktors

Die statische Stabilität ist unabhängig von der Masse und der Dämpfung des Elektrodenträgers. Die Evaluierung des Einflusses des Hochfrequenzsignals kann somit anhand des Kräftegleichgewichts erfolgen. Da der Elektrodenträger eine konstante Position einnehmen soll, gilt es, die Kraft, welche auf den Elektrodenträger wirkt, unabhängig von der Amplitude des Hochfrequenzsignals konstant zu halten. Da das Hochfrequenzsignal auch in der als statisch bezeichneten Situation als pulsförmiges Signal auf den Varaktor wirkt, ist es erforderlich, die Aktuierungsspannung pulssynchron anzupassen. Wie dies im Konkreten technisch realisiert wird, ist in Abschnitt 4.3.2 beschrieben. Zur Bestimmung der erforderlichen Anpassungsparameter wird die, aus der Hochfrequenzspannung resultierende elektrostatische Kraft F_{RF} nach

$$F_{\text{RF}} = \frac{1}{2} \frac{dC_{\text{MI}}}{dx} \left[\frac{1}{T} \int_0^T \left(\frac{u_{\text{RF}}}{2} \sin\left(\frac{2\pi}{T}t\right) dt \right)^2 \right] = \frac{1}{2} \frac{dC_{\text{MI}}}{dx} \left(\frac{u_{\text{RF}}}{2\sqrt{2}} \right)^2 \quad (4.1)$$

berechnet, wobei T die Periodendauer und u_{RF} die Amplitude der Hochfrequenzspannung sind. Die Amplitude der Hochfrequenzspannung teilt sich entsprechend den Gesetzen zur Serienschaltung auf beide Elektroden auf, welche jeweils eine Kapazität von $C_{\text{MI}}/2$ beitragen. Das Kräftegleichgewicht wird nach

$$\begin{aligned} & F_{\text{act1}}(x_{\text{ec}}, U_{\text{act}}) - F_{\text{act2}}(x_{\text{ec}}, U_{\text{act}}) \\ &= F_{\text{act1}}(x_{\text{ec}}, U_{\text{act}} + \Delta U_{\text{act}}) - F_{\text{act2}}(x_{\text{ec}}, U_{\text{act}} + \Delta U_{\text{act}}) + F_{\text{RF}}(x_{\text{ec}}, u_{\text{RF}}) \end{aligned} \quad (4.2)$$

definiert, wobei $\Delta U_{\text{act}} \leq 0$ die Spannung ist, um welche die Aktuierungsspannung angepasst werden muss, um F_{RF} zu kompensieren. Da die Betriebsmodi durch die Beschaltung der Elektroden quasi entkoppelt sind, können prinzipiell drei Fälle unterschieden werden. Der erste Fall beschreibt die Situation, bei welcher die Aktuierungsspannung positiv ist (Modus-1) und die Hochfrequenzspannung nur kleinere Amplituden aufweist. In diesem Fall muss die Aktuierungsspannung um

$$\Delta U_{\text{act}} = \sqrt{U_{\text{act}}^2 - \left(\frac{u_{\text{RF}}}{2\sqrt{2}}\right)^2} - U_{\text{act}} \quad (4.3)$$

angepasst werden. Eine Abhängigkeit von der jeweiligen Auslenkung besteht durch den Einfluss von U_{act} nur indirekt. Da F_{act1} sowie F_{RF} entsprechend (4.1) aus dem gleichen Kapazitätsgradienten (HF-Elektrodensystem) resultieren, muss die Aktuierungsspannung nur entsprechend dem quadratischen Zusammenhang zwischen Spannung und elektrostatischer Kraft reduziert werden.

Der Übergang zu Fall zwei wird durch die Nullstelle der Wurzel von (4.3) markiert. Bei Hochfrequenzamplituden oberhalb dieser Grenze, wird eine Umschaltung in den Modus-2 erforderlich. Die Aktuierung muss dabei eine Kraft aufbringen, welche in Kombination mit der Deaktivierung des Modus-1 F_{RF} kompensiert. Da der Elektrodenabstand der Aktuierungselektroden größer als der der HF-Elektroden ist und die Bewegung nicht gleichsinnig erfolgt, ist die Abhängigkeit komplexer und wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{1}{2} \frac{dC_{\text{M1}}}{dx} \Big|_{x=x_{\text{ec}}} \left(\left(\frac{u_{\text{RF}}}{2\sqrt{2}} \right)^2 - U_{\text{act}}^2 \right) = \frac{1}{2} \frac{dC_{\text{M2}}}{dx} \Big|_{x=x_{\text{ec}}} (U_{\text{act}} + \Delta U_{\text{act}})^2 \quad (4.4)$$

mit $\Delta U_{\text{act}} \leq -U_{\text{act}}$.

Der dritte Fall tritt ein, wenn der Varaktor bereits in Abwesenheit von der Hochfrequenzspannung im Modus-2 betrieben wird. In diesem Fall muss die Aktuierungsspannung zu einer negativeren Spannung angepasst werden. Der Zusammenhang wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \frac{dC_{M1}}{dx} \Big|_{x=x_{ec}} \left(\frac{u_{RF}}{2\sqrt{2}} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{dC_{M2}}{dx} \Big|_{x=x_{ec}} U_{act}^2 \\ & = \frac{1}{2} \frac{dC_{M2}}{dx} \Big|_{x=x_{ec}} (U_{act} + \Delta U_{act})^2. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Die Gleichungen (4.4) und (4.5) können mit geeigneter Software symbolisch gelöst werden. Zur Veranschaulichung des Zusammenhangs ist in Abb. 4.5 die Aktuierungsspannung in Abhängigkeit von der Hochfrequenzspannung für verschiedene Kapazitätseinstellungen grafisch dargestellt. Der Graph zeigt, dass durch entsprechende Anpassung hohe Hochfrequenzpegel zulässig sind. Durch entsprechende Reduzierung der Aktuierungsspannung bzw. Verwendung von Modus-2 ist die Stabilisierung theoretisch bei jeder Signalamplitude möglich. Praktisch begrenzen jedoch Asymmetrien der Mechanik und externe Störeinflüsse einen rein gesteuerten Betrieb im Bereich der Pull-In-Spannungen. Die Bestimmung der praktisch relevanten Belastungsgrenze wird in Abschnitt 4.3.2 dargestellt.

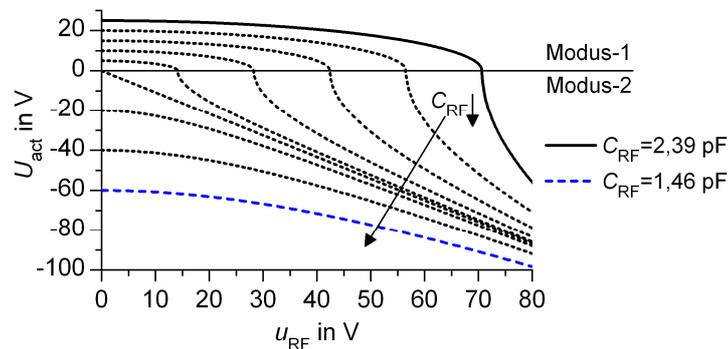


Abb. 4.5: Abhängigkeit der Aktuierungsspannung von der Amplitude der Hochfrequenzspannung

Dynamische Stabilität des MEMS-Varaktors

Die dynamische Stabilität ist von Bedeutung, wenn Hochfrequenzspannungen mit Amplituden oberhalb des kompensierbaren Bereichs verwendet werden oder wenn aufgrund sehr kurzer Pulslängen auf die technisch aufwändige Anpassung der Aktuierungsspannung verzichtet wird. Die maximal zulässige Amplitude und Pulslänge werden durch die dynamischen Eigenschaften des Systems

bestimmt¹⁷. Dabei sind vor allem die Masse und die Dämpfung des Elektrodenträgers von Bedeutung. Die kleinen Elektrodenabstände und die großen Elektrodenflächen bewirken bei Normaldruck eine starke Überdämpfung des Systems. Da die mechanische Erregung durch die Hochfrequenzspannung erfolgt, deren Einhüllende eine sehr steile Flanke aufweist, muss der Einfluss der Squeeze-Film-Dämpfung berücksichtigt werden. Die Squeeze-Film-Theorie beschreibt die viskose Dämpfung eines Gases in einem Spalt zwischen vertikal aufeinander zu bewegten Flächen. Die Theorie besagt, dass bei höheren Schwingfrequenzen das Gas zunehmend komprimiert wird, dadurch als Feder wirkt und der dämpfende Effekt abnimmt [48].

Die Squeeze-Film-Dämpfung bzw. die Druckverteilung in einem Spalt wird durch die Reynolds-Gleichung beschrieben, welche in [49] auf den Zusammenhang übertragen nach folgender Gleichung beschrieben wird:

$$\frac{pg_0^2}{12\eta_{\text{eff}}}\nabla^2\left(\frac{\Delta p}{p}\right)-\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\Delta p}{p}\right)=\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{x_{\text{ec}}}{g_0}\right). \quad (4.6)$$

Dabei ist Δp die Druckänderung, p der Druck im Bauelement, g der Elektrodenabstand und η_{eff} die effektive dynamische Viskosität des Gases, welche im Fall von Luft anhand der dynamischen Viskosität der Luft η_L nach folgender Gleichung bestimmt wird [48]

$$\eta_{\text{eff}}=\frac{\eta_L}{1+9,638\left(\frac{10^5\text{ Pa } 66\text{ nm}}{p g_0}\right)^{1,159}}. \quad (4.7)$$

Die Lösung der Gleichung durch Blech [50] ist in [49] in Form einer Reihe dargestellt. Die Reihe beschreibt zwei Kräfte, wobei die eine in Phase zur Auslenkung und die andere in Phase zur Geschwindigkeit ist. Das System wird somit um eine frequenzabhängige Federsteifigkeit sowie um eine frequenzabhängige Dämpfung erweitert.

¹⁷ Die Durchschlagsfestigkeit der Luft definiert eine absolute obere Belastungsgrenze. Im Rahmen der experimentellen Charakterisierung ist es jedoch auch bei $P_{\text{RF}}>100\text{ W}$ nicht gelungen, einen Durchschlag zu bewirken.

In [49] ist ein Verfahren beschrieben, mit welchem aus der unendlichen Reihe ein elektrisches Ersatzschaltbild abgeleitet werden kann. Bei diesem wird die Strom-Kraft-Analogie verwendet. Die Masse wird durch die elektrische Kapazität, der reziproke Wert der Federsteifigkeit durch die Induktivität und der reziproke Wert der Dämpfung als Widerstand modelliert. Zu diesem herkömmlichen Ersatzschaltbild werden entsprechend der Glieder der Reihenentwicklung mehrere Serienschaltungen von Induktivitäten und Widerständen parallel geschaltet. Die Bauelementewerte entsprechen dabei den Werten der Reihenentwicklung. Aufgrund der Parallelschaltung ist es auch möglich, mehrere Elektrodenspalte zu erfassen. Dies ist erforderlich, da der Varaktor zwei Elektrodenspalte aufweist, welche abhängig von der Kapazitätsstellung unterschiedlich groß sind.

Das elektrische Ersatzschaltbild besteht letztendlich aus einer Vielzahl von frequenzunabhängigen Bauelementen. Somit ist eine analytische Lösung oder die Lösung mittels Schaltkreissimulation (SPICE™) möglich. Das Ersatzschaltbild unterliegt jedoch bestimmten Beschränkungen. Zum einen muss die dynamische Druckänderung klein sein und zum anderen sind die Bauelementewerte nur für einen konkreten Elektrodenabstand gültig. In [49] ist eine Möglichkeit beschrieben, die Auslenkungsabhängigkeit zu erfassen. Durch entsprechende Rückführung der Signale bspw. in SPICE™ können die Werte der Bauelemente adaptiv angepasst werden. Auf die Rückführung wurde jedoch verzichtet, da der Einsatz des Varaktors auf die Aufrechterhaltung eines bestimmten Kapazitätswerts zielt und die Genauigkeit der Berechnung bei größeren Auslenkungen somit eher zweitrangig ist.

Mit Hilfe der Technik zur Erstellung von Ersatzschaltbildern kann die Übertragungsfunktion für verschiedene Kapazitätsstellungen berechnet werden. Die Masse des Elektrodenträgers m wird anhand der Geometrie berechnet und beträgt 1,5 mg. Die Federsteifigkeit beträgt 3630 N/m und die Eigenfrequenz f_e entsprechend 7,8 kHz. Abbildung 4.6 zeigt die Übertragungsfunktionen für die Grundstellung und für die Auslenkungen an den beiden Pull-In-Punkten. Zur Berechnung wurde das System bei den verschiedenen Auslenkungen linearisiert. Es ist ersichtlich, dass die Kurven stark von dem Verlauf eines einfachen überdämpften Systems abweichen. Bei niedrigen Frequenzen ist das Verhalten identisch. Durch die Abnahme der Dämpfungskraft und die zusätzliche Federsteifigkeit tritt bei einer Frequenz deutlich oberhalb der Eigenfrequenz eine Überhöhung auf. Die Amplitude der Überhöhung liegt dabei deutlich

unterhalb der statischen Auslenkung. Dies impliziert, dass bei Erregung mit einem Sprung (gepulstes Hochfrequenzsignal) kein ausgeprägtes Schwingen beobachtet werden kann. Die Sprungantwort wird jedoch Anteile dieser Frequenzen enthalten.

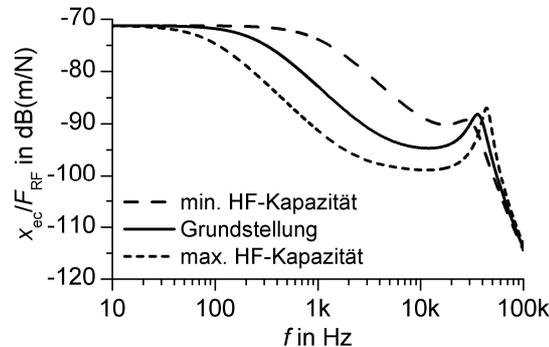


Abb. 4.6: Mechanische Übertragungsfunktion für verschiedene Kapazitätsstellungen

Um zu prüfen, in wie weit das mechanische System unmittelbar nach der Erregung durch die Squeeze-Film-Dämpfung beeinflusst wird, wird mittels SPICE™ die Sprungantwort bestimmt. Abbildung 4.7 zeigt den zeitlichen Verlauf der Auslenkung des Elektrodenträgers für eine Erregung¹⁸ mit $P_{RF}=4,0$ W, welche bei $t=100$ μ s aktiviert wird. Die Erregungskräfte F_{RF} wurden in Abhängigkeit von der Kapazitätsstellung bestimmt und betragen 220 μ N, 1190 μ N und 2660 μ N. Die Darstellung ist auf einen kleinen Zeitbereich beschränkt, da nur diese Phase von Interesse ist. Es ist zu erkennen, dass vor allem in der Anfangsphase der Bewegung eine Schwingung zu identifizieren ist, die das Gesamtverhalten dominiert. In welcher Weise die Bewegung des Elektrodenträgers die Impedanzanpassung beeinflusst, wird in Abschnitt 4.3.2 dargestellt.

¹⁸ Der Zusammenhang zwischen HF-Leistung und der Amplitude der Hochfrequenzspannung wird in Abschnitt 4.3.2 experimentell ermittelt. Dieser Untersuchung vorwegnehmend entsprechen $P_{RF}=4,0$ W einer HF-Spannungsamplitude von 77 V.

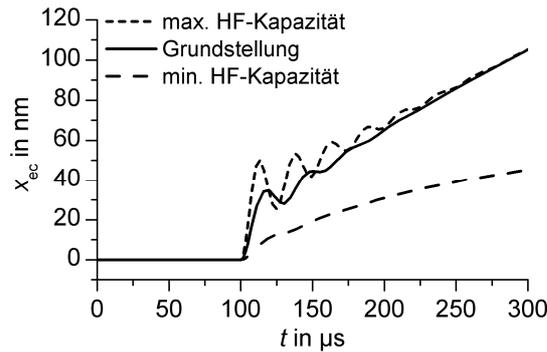


Abb. 4.7: Simulierte Sprungantwort für verschiedene Stellungen der Kapazität bei $u_{RF}=77\text{ V}$ ($P_{RF}=4,0\text{ W}$)

4.2 Mikrotechnologische Herstellung

Für die Herstellung des Varaktors wurde die Silizium-Bulk-Technologie verwendet. Bei dieser Technologie werden die mechanischen Komponenten aus dem vollen Material des Wafers strukturiert und in der Regel mehrere Waferebenen mittels Bondverfahren miteinander verbunden. Abbildung 4.8 zeigt den Fertigungsprozess in Form einer schematischen Flussdarstellung. Für die Herstellung der oberen und mittleren Ebene wurde einkristallines Silizium mit einem hohem spezifischen Widerstand von $3000\ \Omega\text{cm}$ eingesetzt. Der untere Wafer besteht aus Borosilikatglas.

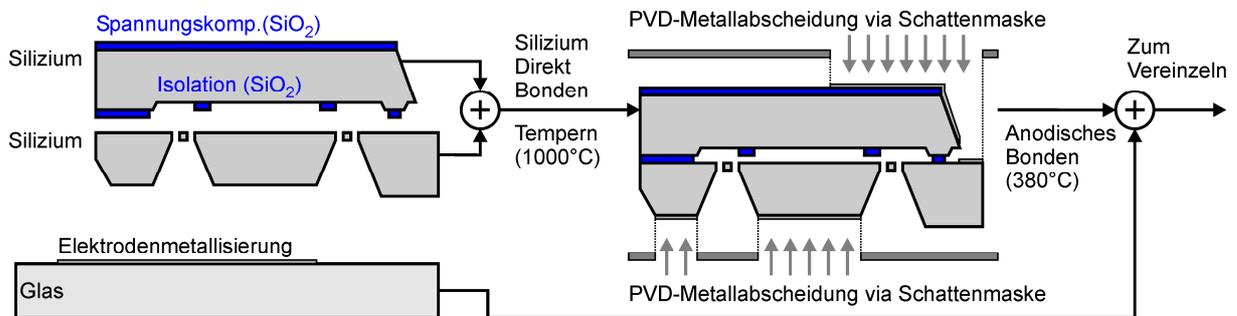


Abb. 4.8: Schematische Darstellung des Fertigungsprozesses

Der obere Wafer wurde mittels KOH von der Vorderseite (dem mittleren Wafer zugewandte Seite) und von der Rückseite bearbeitet. Als Maskierung wurde Siliziumoxid und Siliziumnitrid verwendet. Die Strukturierung der Vorderseite diente dem Übertragen einer Grube zur Realisierung des Aktuierungselektrodenabstands. Die Perforation ist erforderlich, um den mittleren Wafer im Betrieb elektrisch kontaktieren zu können. Das Maskierungsoxid auf der Rückseite verbleibt, um die Spannungen des Vorderseitenisolationsoxids zu kompensieren. Ohne diese Maßnahme wäre die

Waferverkrümmung zu groß, um die Wafer mittels Silizium-Direkt-Bonden (engl. silicon fusion bonding, SFB) fügen zu können. Die kleinen Oxid-Elemente in der Vorderseitengrube dienen der elektrischen Isolation im Fall des mechanischen Kontakts mit dem Elektrodenträger. Auf eine ganzflächige Isolation wurde verzichtet, um eine Beeinflussung der Funktionalität durch Aufladung zu vermeiden. Die eventuelle Aufladung einer anteilig kleinen Fläche ist unproblematisch.

Die Bearbeitung des mittleren Wafers umfasst deutlich mehr Prozessschritte. Die Rückseite (dem oberen Wafer abgewandte Seite) wurde mittels KOH zweistufig prozessiert. Zu Beginn wurde eine 4 μm tiefe Grube strukturiert. Die Grube dient unter Berücksichtigung der Materialdicke der Metallisierung von 1 μm der Realisierung des Elektrodenabstands der HF-Elektroden von 2 μm . Der anschließende Tiefenätzschritt definierte die Geometrie des Elektrodenträgers und die Dicke der Federn. Um die gewünschte Federdicke möglichst exakt zu treffen, wurde in mehreren Schritten geätzt und die Ätzrate durch Messen der Tiefe mit einem Tastschnitt-Profilometer bestimmt. Die Geometrie der Federn wurde mittels DRIE von der Vorderseite übertragen. Als Maskierung wurde Oxid verwendet. Um die Helium-Rückseitenkühlung auch während der Perforation verwenden zu können, wurde auf der Rückseite ein 3 μm dickes CVD-Oxid abgeschieden. Nach der Perforation wurden alle Maskierungsschichten nasschemisch entfernt.

Die Bearbeitung des oberen und mittleren Wafers wurde darauf hin optimiert, dass die Bondflächen keinem Prozessschritt außer dem nasschemischen Entfernen einer bedeckenden Schicht ausgesetzt sind. Dieses Vorgehen diente dem Erzielen einer möglichst guten Oberflächenqualität, um den Erfolg des diesbezüglich sehr anspruchsvollen SFBs nicht zu gefährden. Beim SFB werden die beiden Siliziumwafer mittels optischer Markierungen exakt zueinander ausgerichtet und gegeneinander verpresst. Durch Wasserstoffbrückenbindung und van-der-Waals-Kräfte haften die Wafer zusammen. Die anschließende Temperung bei 1000°C in Stickstoffatmosphäre treibt die Feuchtigkeit aus und führt zu einem sehr festen Verbund des Materials [51]. Abbildung 4.9 zeigt eine REM-Aufnahme des Verbunds von der Rückseite des mittleren Wafers direkt nach dem Bonden. In der Darstellung sind der Elektrodenträger, die Federn und die kleinen Isolationsflächen an den Kanten des Elektrodenträgers sichtbar.

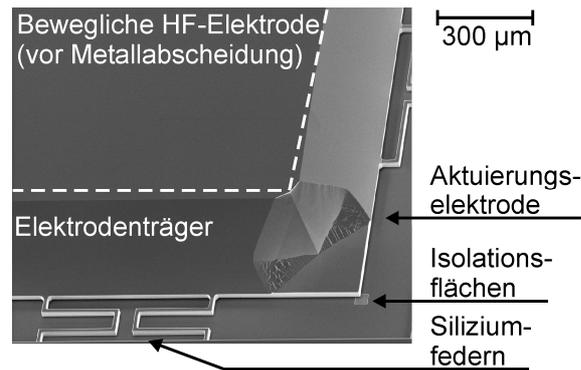


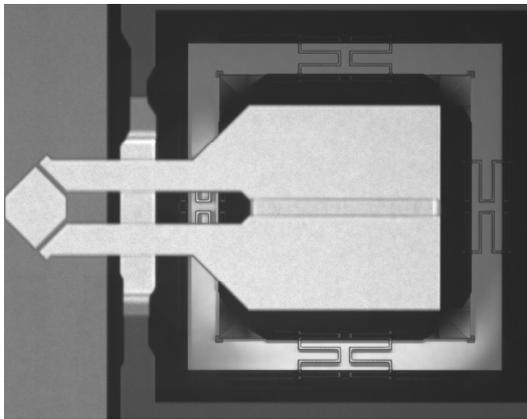
Abb. 4.9: REM-Aufnahme des Elektrodenträgers vor der Metallisierung

Aufgrund der hohen Prozesstemperatur muss die Metallisierung anschließend erfolgen. Zu diesem Zweck werden zusätzliche Wafer an den entsprechenden Stellen perforiert und als Schattenmaske eingesetzt. Die Maskierungswafer werden dazu beidseitig (nacheinander) auf den Verbund aufgelegt, justiert und fixiert. Die flächige Metallisierung mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (engl. physical vapor deposition, PVD) erreicht den Verbund somit nur in den gewünschten Gebieten. Eine gewisse „Untersputterung“ der Kanten mit graduelltem Verlauf der Schichtdicke ist in der Regel nicht zu vermeiden, jedoch in diesem Fall unkritisch.

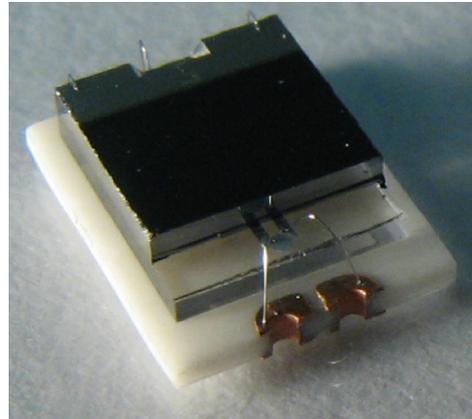
Die Bearbeitung des Glaswafers ist vergleichsweise einfach. Auf der Vorderseite wird 1 µm Aluminium als Elektrodenmaterial abgeschieden und strukturiert. Auf der Rückseite wird außerhalb des Chip-Gebietes ebenfalls Aluminium abgeschieden, um beim anodischen Bonden eine bessere Potenzialverteilung zu erreichen. Um einen Kurzschluss zwischen den HF-Elektroden im Fall des Kontakts auszuschließen, wurde die Elektrode mit Siliziumnitrid passiviert. Um auch an dieser Stelle die Aufladung zu minimieren, wurde die Schicht entsprechend strukturiert, so dass nur kleine Isolationsgebiete verbleiben.

Nach der Präparation des Glaswafers und der Metallisierung des Siliziumverbundes werden beide Elemente mittels anodischem Bonden gefügt. Dazu werden wie beim SFB die Wafer zueinander ausgerichtet und verpresst. Das Anlegen einer hohen negativen Spannung im Bereich von -200 V bis -1000 V führt zu einer Verarmung der Glasoberfläche an Natriumionen. Die entstehende Raumladungszone mit entsprechend hohen Feldstärken führt zur Bildung von Si-O-Si-Bindungen und somit ebenfalls zu einer sehr festen Verbindung.

In Abb. 4.10a ist eine Mikroskopaufnahme des präparierten Chips dargestellt. Die Aufnahme erfolgte durch den Glaswafer. Im linken Bildbereich sind die Kontaktpads zu sehen, welche direkt nach der Herstellung noch von Silizium bedeckt sind. Dies ist erforderlich, um das Eindringen von Kühlwasser in den Chip beim Vereinzeln zu verhindern. Die Öffnung des Chips erfolgt durch eine entsprechend ausgelegte Sägetechnik, bei der an verschiedenen Stellen Schnitte mit geeigneter Tiefe platziert werden. Im Anschluss an die Vereinzlung werden die Chips mit einer einfachen Vorrichtung mechanisch aufgebrochen. In Abb. 4.10b ist ein geöffneter und lötfähig aufgebauter Chip abgebildet. Die Verbindung der Kontaktpads mit den Lötunkten erfolgt über Aluminium-Bonddrähte.



a) Aufnahme durch den Glaswafer



b) aufgebauter Chip

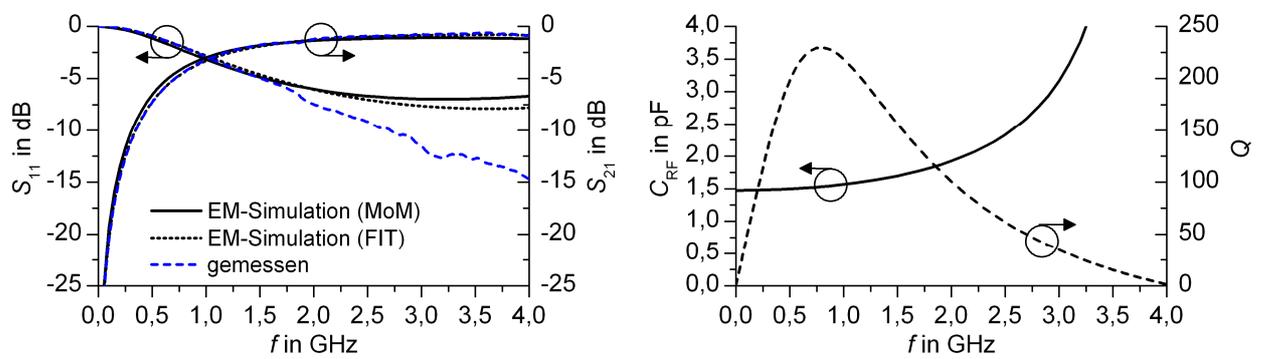
Abb. 4.10: Mikroskopaufnahme und Fotografie des MEMS-Varaktors

4.3 Elektrische Charakterisierung

4.3.1 Kleinsignalparameter

Die Bewertung der elektrischen Eigenschaften bei Kleinsignalerregung erfolgt anhand der S-Parameter. Die S-Parameter des Varaktors wurden mit der gleichen Ausrüstung, die auch für die Vermessung der Spulen in Abschnitt 3.3 eingesetzt wurde, ermittelt. Abbildung 4.11a zeigt die gemessenen und die in Abschnitt 4.1.2 simulierten S-Parameter. Bis zu einer Frequenz von 1,5 GHz stimmen die Messwerte und die simulierten Ergebnisse beider Berechnungsverfahren sehr genau überein. Das Bauelement zeigt das zu erwartende Verhalten. Bei niedrigen Frequenzen werden die Messkanäle durch die Serienkapazität quasi isoliert. Mit steigender Frequenz sinkt die

Serienreaktanz und das Testsignal der Messkanäle erreicht mit geringer Dämpfung den Empfänger des jeweils anderen Kanals. Bei der Beurteilung der Abweichung zwischen Messung und Simulation ist die Natur des Parameters S_{11} zu berücksichtigen. S_{11} beschreibt den Quotienten der reflektierten und gesendeten Signalleistung. Die Simulation ergibt bei Frequenzen oberhalb von 1,5 GHz einen höheren Reflexionskoeffizienten. Die reflektierte Leistung gelangt somit nicht zum Empfänger des anderen Kanals. Dies wird auch bei Betrachtung des Parameters S_{21} deutlich. Beide simulierten Transmissionskoeffizienten sind etwas kleiner als der gemessene. Praktisch gilt, dass eine Serienkapazität mit hoher Güte bei hohen Frequenzen das Testsignal möglichst ungedämpft übertragen sollte. Das gemessene Verhalten ist somit „besser“ als das simulierte. Die gute Übereinstimmung zwischen beiden Simulationstechniken legt nahe, dass beide Verfahren eventuell der gleichen Beeinflussung unterliegen. Neben den erforderlichen Vereinfachungen bezüglich des Simulationsmodells und den spezifischen Nachteilen der jeweiligen Verfahren (siehe Abschnitt 4.1.2) wurden beide Simulationen mit so genannten „perfect electric boundaries“ durchgeführt. Dies entspricht dem üblichen Vorgehen bzw. ist bei der MoM bezüglich der lateralen Begrenzung nicht anders möglich. Bei einer Messung kann diese Bedingung nicht nachgestellt werden. Der Zugang mit on-Wafer-Probes verbietet einen allseitig metallischen Verschluss. Es ist somit vorstellbar, dass die Interaktion mit den Begrenzungen bei höheren Frequenzen zu einer anderen als der praktisch messbaren Verteilung der Signalleistung zwischen den Messports führt. Bezüglich der Anwendung bei 750 MHz ist diese Unbestimmtheit jedoch ohne größere Bedeutung.



a) gemessene und simulierte S-Parameter

b) aus den Messwerten abgeleitete Kapazität und Güte aufgetragen über der Frequenz

Abb. 4.11: Gemessene und simulierte elektrische Eigenschaften des Varaktors

Bei Betrachtung der Messwerte fällt eine gewisse Welligkeit der Kurven auf. Diese bildet aller Wahrscheinlichkeit nach nicht das reale Verhalten ab, sondern ist das Ergebnis einer endlich exakten Kalibrierung und rauschbedingter Messfehler. Die exakte Vermessung von Bauelementen mit Güten größer als 20 ist gegenüber derartigen Einflüssen empfindlich. Durch die hohe Güte wird nur sehr wenig Leistung in Wärme umgesetzt. Da die Reflexions- und die Transmissionsmessung sequentiell durchgeführt werden, ist es deshalb möglich, dass durch Messfehler zufällig beide Parameter an bestimmten Frequenzpunkten überbewertet werden. Die in der Summe empfangene Leistung wäre somit größer als die dem Bauelement zugeführte. Dies bedeutet, dass die aus den Messwerten extrahierte Güte unendlich bzw. negativ wäre. Um dies zu vermeiden, wurde die Darstellung der Güte und der Kapazität in Abb. 4.11b nicht direkt aus den Messwerten, sondern anhand des im Weiteren beschriebenen Ersatzschaltbildes nach Abb. 4.12a abgeleitet. In Abb. 4.11b ist zu erkennen, dass die Güte ausgehend von einem sehr kleinen Wert ansteigt und im Bereich von 500 MHz bis 1200 MHz einen Wert von mehr als 200 erreicht. Dieser Wert ist als sehr hoch zu beurteilen (vgl. Abschnitt 2.4). Oberhalb des Maximums fällt die Güte stetig bis zur Selbstresonanz bei ca. 4 GHz auf Null. Der Verlauf der Güte ist durch den Einfluss der frequenzabhängigen Verluste geprägt. Bei niedrigen Frequenzen dominiert der Einfluss des halbleitenden Siliziums, welches die Kapazität verlustbehaftet überbrückt. Bei hohen Frequenzen dominieren die Leitungsverluste der Metallisierungen. Die Kapazität zeigt im Messbereich ein monoton ansteigendes Verhalten. Dies entspricht dem üblichen Verlauf, da die Serienresonanz in der Regel vor der Parallelresonanz auftritt.

Abbildung 4.12 zeigt die Ersatzschaltbilder beider gefertigter Varaktoren. Die Ersatzschaltbilder wurden durch ein aufwändiges manuelles Optimierungsverfahren an die Messwerte angepasst. Die S-Parameter der Ersatzschaltbilder stimmen mit den Messwerten im gesamten Messbereich in Betrag und Phase nahezu exakt überein. Die Induktivität im Serienzweig und der frequenzabhängige Widerstand bilden die Selbstresonanz und die Leitungsverluste ab. Die Parallelwiderstände und -kapazitäten repräsentieren den Einfluss der frequenzabhängigen Verluste im halbleitenden Silizium. Das Ersatzschaltbild mit der variablen Kapazität ermöglicht die Verwendung als Abgleichelement im Simulationsmodell des Resonators (siehe Abschnitt 5.2).

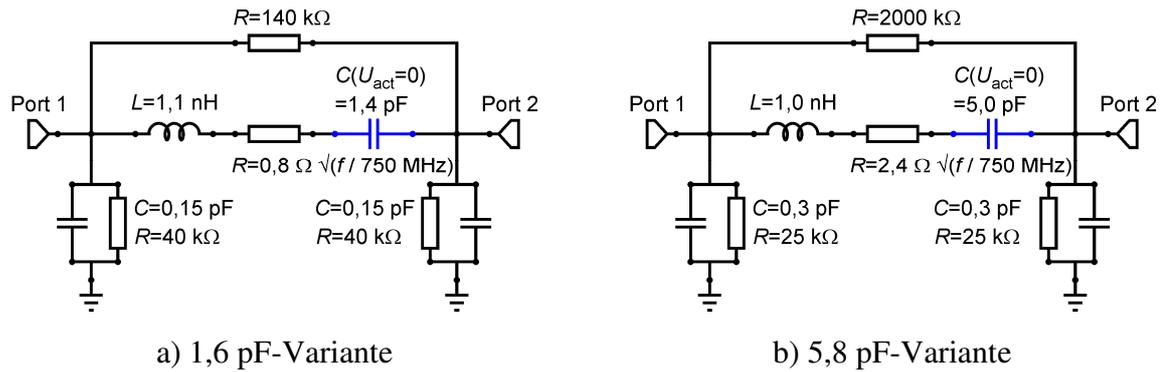


Abb. 4.12: Ersatzschaltbild des Varaktors

Anders als bei den S-Parametern, wurde der Stellbereich der Kapazität nicht mittels VNA bestimmt. Trotz der Verfügbarkeit von Hochspannungs-DC-Blocks und Limitern wurde darauf verzichtet, das empfindliche Messgerät den hohen DC-Spannungen auszusetzen. Es wurde stattdessen ein Aufbau bestehend aus einem Signalgenerator und einem Detektor verwendet. Der Varaktor wurde mittels on-Wafer-Probes angetastet und als Serienelement vermessen. Durch Kalibrierung des Detektors bzw. der Signalleitungen kann anhand der Dämpfung auf die Kapazität geschlossen werden. Prinzipbedingt wird bei dieser Art von Messung die Kapazität unterbewertet, da die im Ersatzschaltbild zwischen Port und Masse befindlichen Kapazitäten die Übertragung zwischen den Ports kaum beeinflusst. Die in Abb. 4.13 dargestellten Messwerte wurden deshalb um 0,075 pF erhöht. Der Wert resultiert aus der Serienschaltung von jeweils 0,15 pF im Fall der symmetrischen Erregung. Unabhängig davon unterscheiden sich die Messwerte von der Berechnung um ca. 0,17 pF. Die vergleichsweise exakte Messung mittels VNA ergibt im Grundzustand eine effektive Kapazität von 1,48 pF bei 400 MHz bzw. 1,52 pF bei 750 MHz. Die Messung des Stellbereiches wurde bei 400 MHz durchgeführt. Diese Frequenz hat sich experimentell als besonders geeignet erwiesen. Die niedriger gemessene Kapazität kann zum Teil dadurch erklärt werden. Die theoretische Berechnung der Kapazität anhand der Geometrie erfolgt unabhängig von der Frequenz bzw. vernachlässigt die Stromverteilung in den Elektroden. Die Genauigkeit ist dadurch begrenzt. Da die verschiedenen Einflüsse weder experimentell noch theoretisch eindeutig separiert werden können, kann eingeschätzt werden, dass die Berechnung und die Messungen maximal um 0,2 pF abweichen. Diese Abweichung wird als tolerierbar eingeschätzt, da es vordergründig auf den Stellbereich und nicht auf den absoluten Kapazitätswert ankommt. Das experimentell bestimmte, maximal nutzbare Kapazitätsverhältnis beträgt

$C_{\text{rat}}=3,2$. Der Wert ist mit anderen, aus der Literatur bekannten Daten vergleichbar.

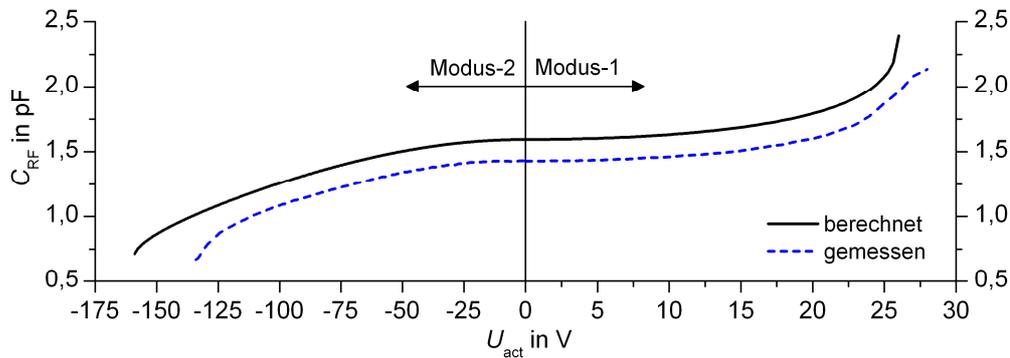


Abb. 4.13: Kapazität in Abhängigkeit von der Aktuierungsspannung

4.3.2 Großsignalfestigkeit

Zur Bestimmung der Großsignalfestigkeit wird der Varaktor in einer Resonatorschaltung nach Abb. 4.14 betrieben. Aufgrund der Resonanzüberhöhung übersteigt die Signalamplitude an der Spule bzw. am Varaktor die Amplitude am Schaltungseingang. Die eingesetzte Schaltung, welche in Abschnitt 5.2.1 genauer beschrieben ist, entspricht der Zielapplikation. Die Ergebnisse können somit direkt auf NMR-Messungen übertragen werden.

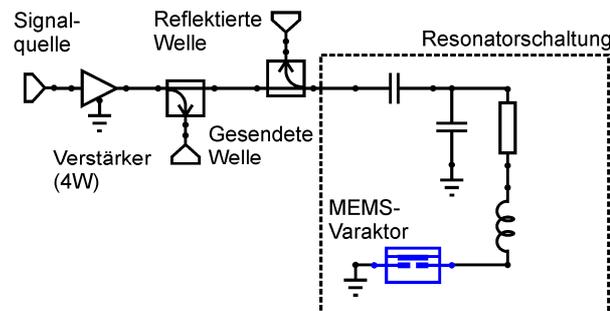


Abb. 4.14: Schaltung zur Bestimmung der Großsignalfestigkeit

Für die Messung wurde ein in [52] entwickeltes Puls-Reflektometer eingesetzt, womit der Einfluss der Signalpegel auf den Resonatorabgleich zeitaufgelöst bestimmt werden kann. Das auf LabView™ basierende Programm steuert einen Signalgenerator und zeichnet mit Hilfe einer Messkarte pulssynchron Signale auf. Zur Erhöhung des Dynamikbereichs werden logarithmische Detektoren (Gleichrichter) eingesetzt. Die verwendete Messtechnik ermöglicht die pulssynchrone Ausgabe von vier analogen Spannungen mit individuell gestaltbarem Signalverlauf zur Nachführung der Aktuierungsspannungen. Um

sicherzustellen, dass der Resonator immer optimal abgestimmt ist, also auch unmittelbar vor und nach dem Erregerpuls, werden zwei Belastungsphasen mit 20 dB Leistungskontrast definiert. Abbildung 4.15a zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf des Testsignals. Bei diesem Versuch war der Resonator auf 730 MHz abgeglichen. Der Signalgenerator wird bei $t=5$ ms aktiviert. Nach weiteren 5 ms wird die Leistung um 20 dB erhöht. Das Signal liegt anschließend für 10 ms mit voller Amplitude an. Synchron dazu wird die Aktuierungsspannung reduziert. Mit erneut zugeschalteter Dämpfung bleibt der Signalgenerator weitere 5 ms aktiviert. Diese Phase entspricht der Aufnahme des NMR-Signals. Abbildung 4.15b zeigt den zugehörigen Verlauf der Rückflusdämpfung RL und den entsprechenden Verlauf ohne angepasste Aktuierung. Vor dem Einschalten des Hochfrequenzsignals ist $RL \approx 0$ dB, da kein Messsignal zur Verfügung steht und beide Detektoren ihren Minimalwert anzeigen. In der Zeit vor und nach der maximalen Pulsleistung beträgt $RL \approx -30$ dB. Im Moment der Pulserregung bzw. der Leistungserhöhung zeigt nur die Kurve für die angepasste Aktuierung das gewünschte konstante Verhalten. Die minimale sprunghafte Verkleinerung der Rückflusdämpfung resultiert aus dem nicht ideal logarithmischen Verhalten der Detektoren. Ein stark gedämpftes mechanisches System kann bei endlich starker Erregung keine sprunghafte Bewegung ausführen. Dies ist ersichtlich, da sich im Fall fehlender Anpassung die Reaktion über eine Zeitspanne im Bereich von mehreren ms erstreckt.

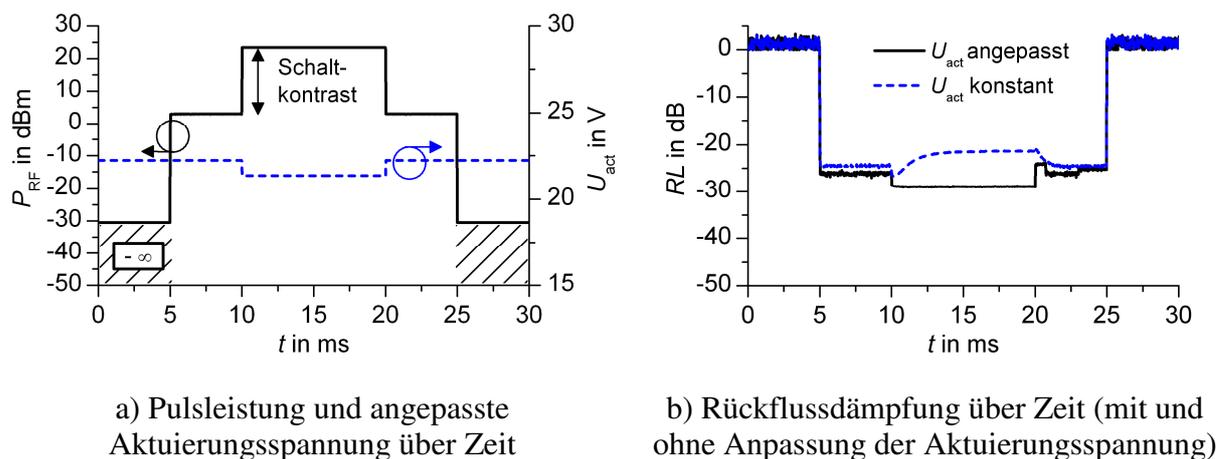


Abb. 4.15: Zeitlicher Verlauf der Pulsleistung und der Rückflusdämpfung bei entsprechend nachgeführter Aktuierungsspannung

Der Vergleich der Messwerte mit den theoretischen Betrachtungen erfordert die Herstellung einer Verbindung zwischen Pulsleistung und Signalamplitude. Zu diesem Zweck wird mit Hilfe der Gleichungen (4.3–4.5) und der bekannten

Aktuierungsspannung bzw. deren erforderlicher Anpassung die zugehörige Signalamplitude ermittelt. Vereinfacht dargestellt gilt es dazu, die in Abb. 4.5 dargestellten Kurven beginnend bei den ermittelten Aktuierungsspannungen für die niedrige Pulsleistung ($P_{\text{RF}}=3,0 \text{ dBm}=2 \text{ mW}$) entsprechend soweit zu verfolgen, bis der Wert der angepassten Aktuierungsspannung dem als optimal ermittelten Wert der Aktuierungsspannung bei erhöhter Pulsleistung ($P_{\text{RF}}=23,3 \text{ dBm}=213 \text{ mW}$) entspricht. Der zugehörige Abszissenwert entspricht dabei der nach der Theorie zu erwartenden Amplitude des Hochfrequenzsignals u_{RF} . Die auf diese Weise ermittelte Amplitude beträgt $u_{\text{RF}}=17,8 \text{ V}$. Oberhalb dieses Pegels ist eine dauerhafte Stabilisierung der Kapazität in diesem Fall nicht möglich.

Zur Bestimmung der dynamischen Grenzbelastbarkeit wird der Resonator mit $P_{\text{RF}}=36,0 \text{ dBm}=4,0 \text{ W}$ betrieben und der zeitliche Verlauf der Rückflussdämpfung bestimmt. Zur isolierten Betrachtung des dynamischen Verhaltens wird die Aktuierungsspannung nicht nachgeführt. Die höhere Pulsleistung entspricht einer Hochfrequenzamplitude von ca. 77 V und liegt damit deutlich oberhalb der Pull-In-Spannung. Um die Messwerte mit den theoretischen Untersuchungen zum dynamischen Verhalten (siehe Abb. 4.7) des Varaktors vergleichen zu können, gilt es, den Zusammenhang zwischen der Auslenkung des Elektrodenträgers und der Rückflussdämpfung herzustellen. Zu diesem Zweck wurde der, für die Messung eingesetzte Resonanzkreis entsprechend der in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Methode simuliert und die Kapazität des Varaktors im Ersatzschaltbild nach Abb. 4.12a in ausreichend feinen Schritten variiert. Anhand der Tupel aus Kapazität und Rückflussdämpfung wurde eine Interpolationsfunktion erstellt. Da der Zusammenhang zwischen Auslenkung des Elektrodenträgers und Varaktor-Kapazität bekannt ist, kann bei bekanntem zeitlichem Verlauf der Auslenkung auf die Rückflussdämpfung geschlossen werden. Dabei gilt es zu bemerken, dass die Auslenkung unter der Annahme konstanter Kraft simuliert wurde. Diese Annahme ist nur für kleine Auslenkungen und konstante Impedanzanpassung gültig. Da die Betrachtung auf Rückflussdämpfungen von kleiner als -10 dB beschränkt ist und somit weniger als 10% der Leistung reflektiert wird, sind die Gültigkeitskriterien weitgehend erfüllt.

Abbildung 4.16 zeigt den gemessenen und simulierten Verlauf der Rückflussdämpfung bei Belastung des Resonators mit $4,0 \text{ W}$. Der Verlauf der Kurven ist ähnlich, vor allem in Bezug auf die Periodendauer der überlagerten

Schwingung. Absolut betrachtet ist die gemessene Rückflusdämpfung größer als berechnet. Als mögliche Ursache kommen neben einen nicht optimalen Grundabgleich ungewünschte Bewegungsmoden des Elektrodenträgers in Betracht. Bei nicht ideal symmetrischer Erregung bewirkt die endlich kleine kapazitive Kopplung der beweglichen Elektroden zur Masse eine ungleiche Kraftverteilung zwischen den HF-Elektroden. Durch die nichtlineare elektrostatische Kraft würde eine mögliche Kippbewegung zusätzlich verstärkt werden. Eine solche Bewegungsform kann durchaus eine andere Dämpfungscharakteristik aufweisen und die Systemantwort beeinflussen. Unabhängig davon wird ersichtlich, dass bei Annahme einer maximal zulässigen Rückflusdämpfung von -10 dB Pulslängen von bis zu 40 μs zulässig sind. Wie die Untersuchungen in Abschnitt 6.1.3 zeigen, kann mit 4,0 W HF-Leistung ein 90°-Flipwinkel bei weniger als 1,3 μs Pulslänge erreicht werden. Die zulässige maximale Pulslänge erlaubt somit Nutationen mit mehr als sieben Perioden. Diese Möglichkeit übersteigt die Anforderungen der meisten NMR-Messungen bei weitem.

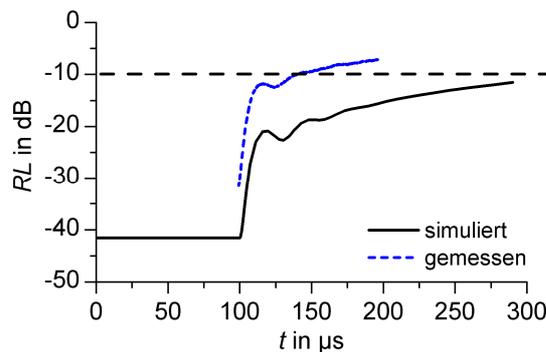


Abb. 4.16: Zeitlicher Verlauf der Rückflusdämpfung bei $P_{\text{RF}}=4,0$ W

Vergleichsuntersuchungen mit Varaktor-Dioden

Wie in Abschnitt 2.4.2 bereits erwähnt wurde, ist eine Veröffentlichung bekannt, bei welcher die nicht-magnetische Varaktor-Diode Panasonic[®] MA27V11 für den Resonanzabgleich eines NMR-Resonators eingesetzt wurde [27]. Um einen prinzipiellen Vergleich zu ermöglichen, wurden Untersuchungen mit der Varaktor-Diode des gleichen Typs durchgeführt. Varaktor-Dioden zeigen funktionell bedingt eine starke und instantane Reaktion auf wechselnde Lastsituationen. Dies ist mit dem direkten Einfluss der Sperrspannung auf die Ausprägung der Raumladungszone zu erklären. Bei dem Versuch wurde ein Resonator, welcher dem nach Abb. 4.14 ähnlich ist, bei niedriger HF-Leistung

optimal abgeglichen. Anschließend wurde der Resonator pulsförmig mit 30 mW HF-Leistung belastet. Ohne Anpassung der Stellspannungen beträgt die Rückflusdämpfung ca. -5 dB. Der Verlauf der Rückflusdämpfung ist synchron mit dem Erregerpuls. Eine Verzögerung oder ein zeitlicher Übergang ist nicht zu erkennen. Durch pulssynchrone Nachführung der Stellspannung konnte die Rückflusdämpfung bei 30 mW auf ca. -20 dB stabilisiert werden. Die beste Anpassung wird dabei, unabhängig von der Abgleichsfrequenz bzw. von der Stellspannung bei niedrigen HF-Pegeln, immer bei der maximalen Sperrspannung erzielt. Diese Beobachtung lässt sich damit erklären, dass durch eine hohe Sperrspannung der Übergang in den vorwärtsleitenden Zustand behindert wird. Die maximale Amplitude des HF-Signals wird somit durch die zulässige Höhe der Sperrspannung beschränkt, welche im Fall der eingesetzten Diode nur -8 V beträgt. Im Gegensatz zum MEMS-Varaktor ist der Bereich optimaler Anpassung somit auf Leistungen deutlich unter 100 mW beschränkt. Der entscheidende Vorteil des MEMS-Varaktor resultiert jedoch aus der verzögerten Reaktion des mechanischen Systems. Durch die unmittelbare Reaktion der Raumladungszone auf die Signalspannung entsteht bei Verwendung einer Varaktor-Diode kein Vorteil aus der Belastung mit kurzen, intensiven Pulsen.

Zwischenfazit zur Entwicklung des MEMS-Varaktors

Es kann eingeschätzt werden, dass der entwickelte MEMS-Varaktor einen ausreichend großen Stellbereich der Kapazität für den Frequenzabgleich der NMR-Resonatoren zur Verfügung stellt, und dass durch geeignetes Design und entsprechenden Betrieb hohe Amplituden der Hochfrequenzspannung entweder kompensiert oder für eine ausreichend lange Zeitspanne toleriert werden können. Die hohe elektrische Güte lässt eine gute Effizienz des Resonators erwarten. Der MEMS-Varaktor stellt somit ein universelles Bauelement dar, welches für den Einsatz in der NMR besonders geeignet ist.

5. Instrumentelle Aspekte der NMR

Im folgenden Abschnitt wird der NMR-Probenkopf vorgestellt. Dieser beinhaltet als wesentliche Baugruppen die Resonatorplatine mit dem Detektor und den MEMS-Varaktoren sowie die Probenrotationsvorrichtung. Die Entwicklung der Rotationsvorrichtung sowie die Konstruktion und Fertigung der Probenkopfgerüste wurde im Rahmen von zwei Forschungsprojekten¹⁹ von einem Projektpartner²⁰ durchgeführt, der in diesem Bereich bereits langjährig tätig ist. Die Beschreibung dieser Baugruppen wird auf ein, für das Verständnis notwendiges Minimum beschränkt. Detaillierte Informationen zu Spezifikationen und technischen Details werden auf Anfrage durch den Hersteller direkt bereitgestellt. Als Schwerpunkt des Abschnittes werden die Ausführungen zu einfach und zweifach abgestimmten Resonatorschaltungen betrachtet. Diese realisieren die Anpassung des Detektors an die Impedanz der Signalleitungen und der Verstärker.

5.1 NMR-Probenkopf

Der Aufbau eines Probenkopfes ist erforderlich, um den Mikrodetektor in dem mehrere Meter großen NMR-Magneten platzieren zu können. Darüber hinaus hat der Probenkopf die Funktion die Probenrotation und die variable Winkelorientierung zu realisieren. Abbildung 5.1 zeigt eine Fotografie der höchsten Ausbaustufe des verwendeten Prototyps. Die Resonatorplatine, welche die gesamte elektrische Funktionalität beinhaltet, wird im rechten Bildteil von einem weißen Kunststoffteil getragen. In diesem Bauteil ist die in Abschnitt 5.3 beschriebene Rotationsvorrichtung integriert. Die gesamte Baugruppe ist schwenkbar gelagert und kann durch ein Gestänge von außen im Winkel verstellt werden. Die Rotationsfrequenz wird optisch mittels Reflexlichttaster

¹⁹ Verbundprojekt: „NMR-Mikroresonatoren zur Erstellung von Metabolit-Profilen hämatopoetischer Stammzellen“, Projektträger Staatsministerium für Wissenschaft und Kunst Sachsen, Laufzeit 01.07.05–31.12.07 und Verbundprojekt: „NMR Metabolit-Profil-Erstellung in der Stammzell-Nische“, Projektträger Bundesministerium für Bildung und Forschung, Laufzeit 01.10.06–30.09.09

²⁰ NMR Service GmbH, Dr. Marco Braun, Nordhäuser Strasse 2, 99089 Erfurt, Deutschland, Internet: <http://www.nmr-service.de>

und Lichtleiter gemessen. Der Probenkopf stellt an seinem Fuß elektrische Anschlüsse für die Hochfrequenzsignale sowie für die DC-Steuersignale der MEMS-Varaktoren bereit. Zum Antrieb der pneumatisch betriebenen Rotationsvorrichtung stehen zwei Druckluftanschlüsse zur Verfügung.

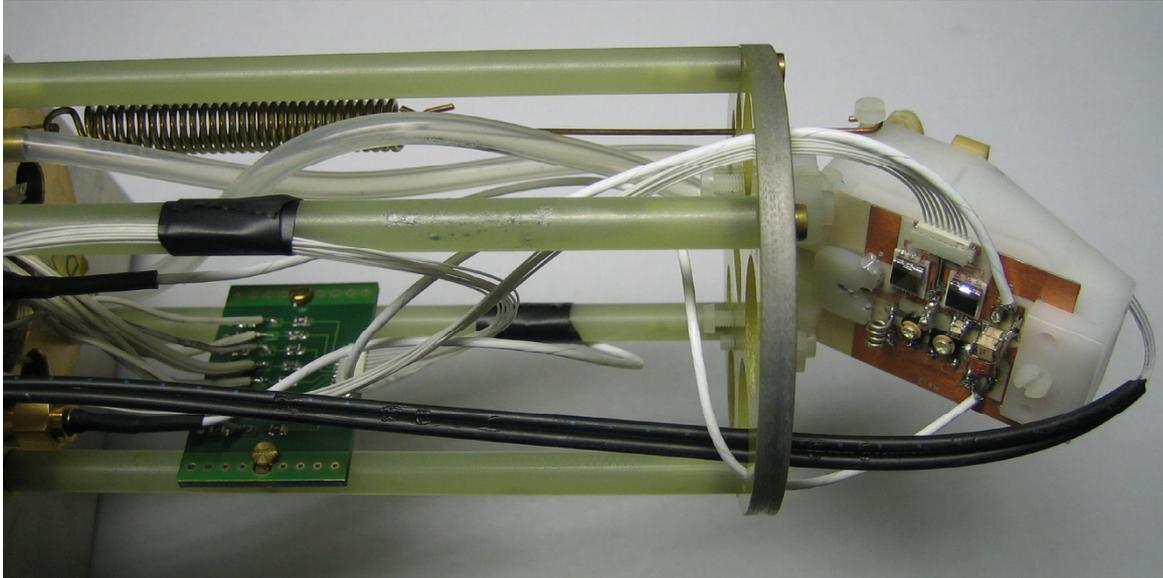


Abb. 5.1: Probenkopf mit demontierter Abschirmkappe

5.2 Impedanzanpassung mittels Resonatorschaltungen

5.2.1 Grundsaltungen und deren Wirkungsweise

Wie in Abschnitt 2.2 dargestellt wurde, repräsentiert der FID eine im Detektor induzierte Spannung. Um die verfügbare Signalleistung mittels Übertragungsleitungen transportieren zu können, muss eine Impedanzanpassung erfolgen. Die maximale Signalleistung P_{FID} unmittelbar nach der Erregung, die aus dem FID gewonnen werden kann, ist vom effektiven Widerstand R_c abhängig und wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$P_{\text{FID}} = \frac{s_0^2}{8R_c}. \quad (5.1)$$

Um die nach (5.1) berechnete Leistung abgreifen zu können, ist es notwendig, den Detektor in einer Schaltung zu betreiben, welche die Detektorspule mit dem konjugiert komplexen Wert der Impedanz abschließt. Diese als Leistungsanpassung bezeichnete Situation wird durch ein Anpassnetzwerk nach Abb. 5.2 realisiert.

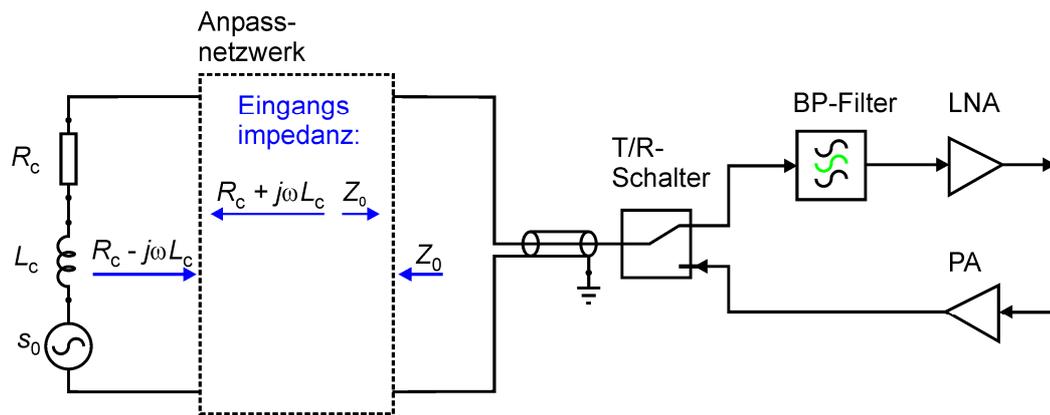


Abb. 5.2: Schematische Darstellung der Impedanzanpassung der Detektorspule

Das Anpassenetzwerk kompensiert den reaktiven Anteil der Spulenimpedanz und transformiert den kleinen Wirkwiderstand auf die charakteristische Impedanz der Signalleitung. Wenn dies verlustfrei erreicht wird, ist an der abgeschlossenen Signalleitung die transformierte Signalspannung s_t nach folgender Gleichung messbar:

$$s_t(t) = \frac{s(t)}{2} \sqrt{\frac{Z_0}{R_c}}. \quad (5.2)$$

Die charakteristische Impedanz Z_0 der Signalleitung beträgt in den meisten Fällen 50 Ω. Obwohl die Rauschspannung u_n am Spulenwiderstand ebenfalls der Impedanztransformation unterliegt, wird auf eine Unterscheidung bezüglich der Schreibweise zwischen transformiertem und nicht transformiertem Wert verzichtet. Der Grund dafür ist in der Definition der Rauschspannung nach (2.6) gegeben, aus welcher die Abhängigkeit von dem Widerstand offensichtlich hervor geht. Bei der Berechnung der jeweiligen Rauschspannung ist lediglich der korrekte Widerstand einzusetzen (R_c oder 50 Ω). Über die Verwendung des Faktors 0,5 wird entsprechend der Situation Leerlauf oder Leistungsanpassung (Abschluss der Leitung) entschieden.

Resonatoren für ¹H-NMR

Die Impedanzanpassung bzw. -transformation wird mit Hilfe der elektrischen Resonanz durch die Verwendung von abgleichbaren Kapazitäten erreicht. Abbildung 5.3 zeigt dazu zwei einfache Grundschaltungen. Zur Vereinfachung wird der Detektor als verlustbehaftete Induktivität und die Kondensatoren als

ideale Kapazitäten betrachtet. Diese Annahme basiert auf der Tatsache, dass besonders bei der Verwendung von kleinen Spulen die Güte eines Schwingkreises von deren Verlusten bestimmt wird. Die Schaltungen werden in dieser Arbeit abgeleitet von der Reihenfolge, in welcher die Detektorspule mit den Kapazitäten verschaltet ist, als Parallel-Serie-Schaltung (PS) oder als Serie-Parallel-Schaltung (SP) bezeichnet.

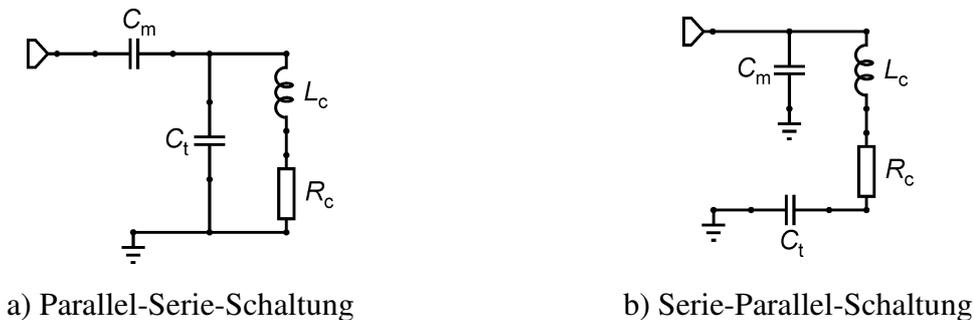


Abb. 5.3: Grundsaltungen zur Impedanzanpassung der Detektorspule

Das Funktionsprinzip der Anpassschaltung wird im Folgenden am Beispiel der Parallel-Serie-Schaltung beschrieben. An der Resonanzfrequenz weist die Parallelschaltung aus einer verlustbehafteten Spule und der so genannten Tune-Kapazität C_t einen hohen Wirkwiderstand auf, welcher ungefähr dem Produkt aus Spulenwiderstand und dem Quadrat der Spulengüte entspricht. Bei ausreichend hoher Güte beträgt der Wirkwiderstand des Netzwerks bei einer Frequenz etwas unterhalb der Resonanzfrequenz genau 50Ω . Bei dieser Frequenz ist die Reaktanz des Netzwerks positiv (induktives Verhalten). Die Kompensation der Reaktanz erfolgt durch Hinzufügen der so genannten Match-Kapazität C_m in Serie zum Parallelschwingkreis, wodurch die Eingangsimpedanz letztendlich rein resistiv ist und genau 50Ω beträgt. Es kann mathematisch gezeigt werden, dass der reflexionsfreie Abschluss der Leitung unter genannten Bedingungen (verlustbehaftete Spule, ideale Kapazitäten) mit dem konjugiert komplexen Abschluss der Spule korrespondiert.

Der Aufbau und die experimentelle Untersuchung von Testschaltungen haben gezeigt, dass die entwickelte Detektorspule nicht in jedem Fall mit den Grundsaltungen nach Abb. 5.3 abgeglichen werden kann. Besonders in der Konfiguration mit nur einer Spulenlage führen selbst kurze Leitungslängen zur Selbstresonanz. Aus diesem Grund und mit dem Vorteil, die Schaltung im Folgenden leichter um eine zweite Resonanz erweitern zu können, wird eine Resonatorschaltung nach Abb. 5.4 eingesetzt. In dieser der PS-Schaltung ähnlichen Ausführung, wird die Detektorspule zusätzlich um eine

Serienkapazität ergänzt. Der Kapazitätswert wird so gewählt, dass der Serienschwingkreis oberhalb der Resonanz betrieben wird und somit wie die Spule alleine eine induktive Impedanz darstellt. Der Abgleich mit Hilfe der herkömmlichen PS-Schaltung ist somit unverändert möglich.

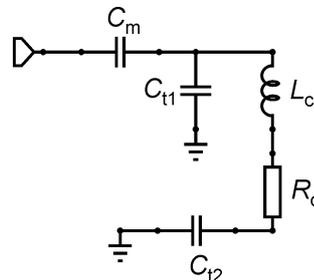


Abb. 5.4: Praktische Implementierungen einer Schaltung zur Impedanzanpassung der Detektorspule (Serie-Parallel-Serie-Schaltung)

Neben praktischen Vorzügen hinsichtlich der Abgleichbarkeit, resultiert aus der Verwendung dieser Schaltung ein zweiter Vorteil. Die Spulenseite, welche mit der zusätzlichen Kapazität verschaltet ist, ist nicht dem Massepotenzial zugewiesen. Durch geeignete Dimensionierung kann deshalb eine teilsymmetrische Erregung erreicht werden. Symmetrisch bedeutet dabei, dass die Spule nicht einseitig auf dem Massepotenzial liegt und die HF-Spannung in der vollen Amplitude am anderen Anschluss anliegt, sondern dass beide Anschlüsse der Spule mit der gleichen, jedoch im Vorzeichen unterschiedlichen HF-Spannung erregt werden. Die Vorteile des symmetrischen Betriebs sind zum einen die erhöhte Spannungsfestigkeit im Fall der Erregung und zum anderen die reduzierten Verluste im Fall der Detektion (und der Erregung). Die Erhöhung der Spannungsfestigkeit lässt sich damit begründen, dass nur die halbe HF-Spannungsamplitude (gegenüber der Masse) für das Erreichen eines bestimmten Spulenstroms benötigt wird. Die Reduzierung der Verluste basiert auf der Annahme, dass die Spule an beiden Anschlüssen mit der Masse durch eine verlustbehaftete, parasitäre Kapazität gekoppelt ist (siehe Ersatzschaltbild des Detektors nach Abb. 3.20). Bei der asymmetrischen Erregung wird diese Kapazität auf einer Spulenseite kurzgeschlossen, am anderen Spulenanschluss tritt sie jedoch entsprechend ihrer Ausprägung in vollem Maß in Erscheinung. Im symmetrischen Fall bildet sich eine virtuelle Masse in der „Spulenmitte“. Die Streukapazitäten können somit an diesem Punkt verschaltet werden und bilden damit eine Serienschaltung. Die Serienschaltung von zwei verlustbehafteten Kapazitäten resultiert in einem Netzwerk mit halber Kapazität und doppeltem Parallelwiderstand. Somit können zum einen die Selbstresonanz erhöht und zum

anderen die Verluste reduziert werden. Details zur mathematischen Herleitung können [53] entnommen werden.

Resonatoren für $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR

Die Anwendung von mehrfach abgeglichenen Resonatoren resultiert im Vergleich zu einfachen ^1H -Resonatoren in einer enormen Erweiterung der experimentellen Möglichkeiten. Hinsichtlich der ^{13}C -NMR dient der ^1H -Kanal vorrangig dem so genannten Polarisationstransfer und dem Entkoppeln. Das Entkoppeln dient der Reduzierung der Kopplung zwischen Protonen und ^{13}C -Kernen mit dem Ziel, die in Multiplets geteilten Kohlenstoff-Signale zu jeweils einer Spektrallinie ohne Teilung mit entsprechend höherem SNR_s zu überführen. Abhängig vom konkreten Experiment wird dazu der Sender des ^1H -Kanals vor oder während der Aufnahme des Kohlenstoff-Signals aktiviert. Es ist somit erforderlich, dass die Erregerpulse des ^1H -Kanals bei 750 MHz und die des ^{13}C -Kanals bei 188,7 MHz in der Spule gleichzeitig umgesetzt werden, und dass die Kanäle voneinander weitgehend isoliert sind. Während die erste Forderung nahe liegend ist, dient die Isolation der Kanäle bei der ^1H -Frequenz dem Vermeiden des Übersteuerns des LNAs des ^{13}C -Kanals und der Verringerung des Rauscheintrags vom Leistungsverstärker des ^1H -Kanals zum Detektor des ^{13}C -Kanals. Die Kanalisolation an der ^{13}C -Frequenz dient der Reduzierung der Verluste, welche auftreten, wenn Signalenergie in der Abschlusslast des ^1H -Kanals absorbiert wird.

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den ^{13}C -Kanal auf die Larmorfrequenz von ^2H (115,1 MHz) abzugleichen und deuteriertes Wasser als Probensubstanz zu verwenden²¹. Der Vorteil dabei ist die gute Verfügbarkeit von deuteriertem Wasser (D_2O) mit hoher Spindichte und somit die Möglichkeit, bei Testmessungen auf äußerst kostenintensive ^{13}C -angereicherte Probensubstanzen (1g \approx 1000 €) verzichten zu können. Da sich die Larmorfrequenz von ^2H und ^{13}C nur vergleichsweise wenig unterscheiden, ist kein prinzipieller Unterschied zu erwarten. Die Ergebnisse lassen sich deshalb wechselseitig übertragen.

²¹ Mit dem Hintergrund, dass im Frequenzbereich von 50–200 MHz (bei 17,6 T) die Larmorfrequenzen zahlreicher Kerne angesiedelt sind, wird der für ^{13}C -Messungen verwendete Kanal üblicher Weise als „X-Kanal“ bezeichnet.

Eine mögliche Schaltung den zweifach resonanten Abgleich praktisch zu realisieren, ist in Abb. 5.5 dargestellt. Es sind zahlreiche weitere Implementierungen sowie Konzepte zur Realisierung von drei- oder mehrfach resonanten Schaltungen bekannt. Diese werden aufgrund der geringen Bedeutung für diese Arbeit und der ausführlichen Beschreibung in [54] sowie in zahlreichen anderen Veröffentlichungen nicht diskutiert. Abbildung 5.5a zeigt die Detektorspule integriert in einem Netzwerk, welches von zwei Seiten mittels Signalquellen abgeschlossen ist. Die in der Schaltung links angeordnete Signalquelle entspricht dem ^1H -Kanal, die rechte dem ^{13}C -Kanal bzw. ^2H -Kanal. Zur Beschreibung der Funktion dienen die ergänzenden Abb. 5.5b und Abb. 5.5c. Die beiden Schaltungen zeigen das Netzwerk jeweils aus Sicht der Signalquellen respektive ihrer unterschiedlichen Frequenzen. Der Sperrkreis in Serie zum ^{13}C -Kanal bewirkt die Isolation an der ^1H -Frequenz. Entsprechend Abb. 5.5b stellt das Netzwerk eine SPS-Schaltung dar, welche um eine parallel geschaltete Induktivität (L_{iso}) ergänzt wurde. Während die Primärfunktion dieses Bauelements erst bei der Betrachtung des ^{13}C -Kanals ersichtlich wird, bewirkt die Induktivität im ^1H -Kanal Verluste. Die Schaltung aus Sicht des ^{13}C -Kanal ist in Abb. 5.5c dargestellt. Da die Match-Kapazität des ^1H -Kanals in der Regel sehr klein ist, wird diese im Modell als Leerlauf betrachtet. Die Funktion der Induktivität wird nun ersichtlich. Sie stellt eine Verbindung zwischen Detektorspule und Masse her. Die Teilschaltung stellt somit eine PS-Konfiguration dar. Der Sperrkreis (Parallelschaltung von L_{trap} und C_{trap}) kann als Kurzschluss interpretiert werden, da bei der praktischen Realisierung nur eine sehr kleine Induktivität eingesetzt wird.

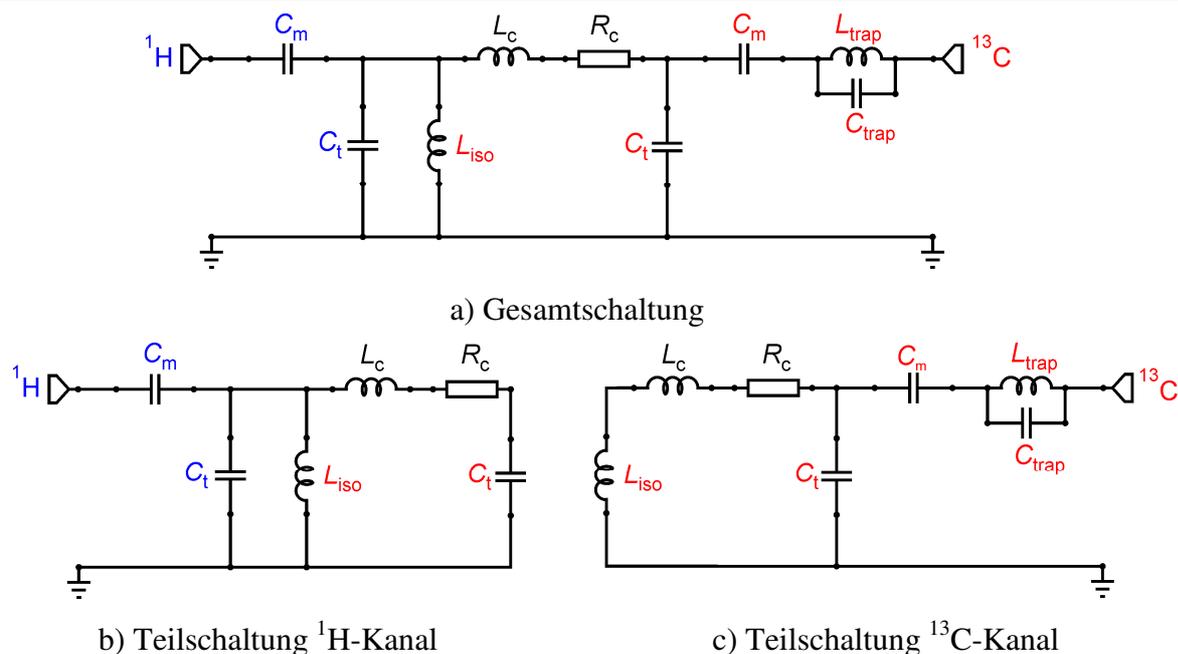


Abb. 5.5: Schaltung/Teilschaltungen für die zweifach resonante Impedanzanpassung der Detektorspule (Färbung der Bauelemente entsprechend der Kanalzugehörigkeit)

Die Implementierung der Schaltung erfordert die Betrachtung der gewünschten und erzielbaren Effizienzen der jeweiligen Kanäle. Die Effizienz beschreibt in diesem Zusammenhang den Anteil der Erregerleistung, welcher in der Detektorspule umgesetzt wird. Dabei gilt es vor allem, die Zusatzinduktivität auf der Seite des ^1H -Kanals zu betrachten. Zur Maximierung der ^{13}C -Effizienz sollte die Induktivität einen sehr kleinen Serienwiderstand aufweisen, im idealen Fall einen Kurzschluss darstellen. Da die Zusatzinduktivität jedoch im ^1H -Kanal parallel zum Detektor verschaltet ist, führen zu kleine Induktivitäten zu Schwierigkeiten, diesen abgleichen zu können. Vermittelt durch den bekannten Zusammenhang zwischen Impedanz und Stromverteilung in der Parallelschaltung würde zusätzlich die Effizienz des ^1H -Kanals stark reduziert werden. Unter der Maßgabe, dass ^{13}C -Signale um Größenordnungen kleinere Signalpegel aufweisen und bei $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR vor allem das Kohlenstoff-Signal von Interesse ist, wird in der Regel die Effizienz zu Gunsten des ^{13}C -Kanals verteilt. In diesem Fall bedeutet das, dass die Zusatzinduktivität als Solenoid-Luftspule ausgeführt wird und ungefähr der Induktivität der Detektorspule entspricht. Durch die Verwendung von Spulendraht mit vergleichsweise großem Durchmesser kann der Serienwiderstand auf einen sehr kleinen Wert begrenzt werden. Bei der Platzierung der Spule ist darauf zu achten, dass durch geeignete Orientierung das Spulenmagnetfeld nicht das organische Platinenmaterial penetriert und damit keine vermeidbaren Hintergrundsignale verursacht.

5.2.2 Aufbau und Charakterisierung der Resonatoren

Um die iterativ auszuführende Bestückung der Resonatorschaltung von einer geeigneten Anfangssituation aus beginnen zu können und um einen Einblick in praktisch nicht messbare Signalverläufe innerhalb der Schaltung zu erhalten, ist es nützlich, die Resonatorschaltung unter Berücksichtigung des Einflusses der Leitergeometrie zu simulieren. Zu diesem Zweck wurde ein MoM-Simulationsmodell der Resonatorplatine erstellt. Die Implementierung der MoM in der Software EMSight™ erlaubt die Verwendung von so genannten „internen Ports“. Dabei handelt es sich um ein mathematisch komplexes Konstrukt, das es ermöglicht, Schaltungselemente als 2-Tor-Elemente in ein EM-Simulationsmodell einzufügen. Auf diese Weise ist es möglich, Bauelemente und Netzwerke beliebig auf einer Platine zu platzieren und die umgebenden Leiter elektromagnetisch zu simulieren. Abbildung 5.6 zeigt das Simulationsmodell der Resonatorplatine. Angelehnt an die Darstellung in Abb. 5.5 sind den „internen Ports“ die diskreten (Abgleichs-)Elemente der Schaltung namentlich und farblich zugewiesen.

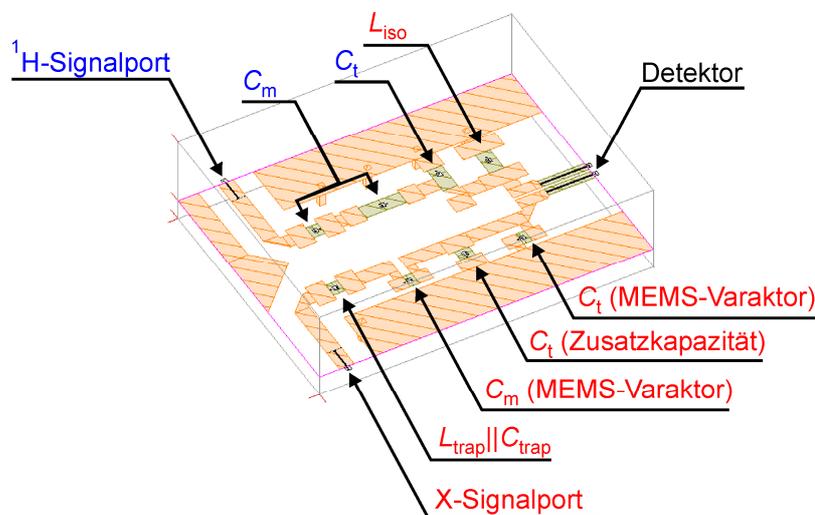


Abb. 5.6: Simulationsmodell der Resonatorplatine

Als Platinenmaterial wurde das Hochfrequenzlaminat RO4003 der Rogers® Corporation verwendet. Dieses Material ist hinsichtlich der Bearbeitungseigenschaften dem herkömmlichen FR4 sehr ähnlich, weist jedoch eine exakt definierte relative Permittivität ϵ_r von 3,38 und geringe dielektrische Verluste $\tan\delta$ von 0,0027 auf. Die Substratdicke beträgt 512 μm . Die beidseitige Kupfermetallisierung hat eine Stärke von jeweils 35 μm . Zusätzlich oder alternativ zur Verwendung der MEMS-Varaktoren wurden einstellbare

Kondensatoren der Serie CTZ3 von AVX[®] oder nicht-magnetische Festkondensatoren der Serie 100A von ATC[®] für den Schaltungsabgleich verwendet. Die geeigneten Werte der Bauelemente wurden in erster Näherung mittels Simulation bestimmt. Dazu wurden entsprechend der Übersicht in Tabelle 5.1 elektrische Modelle der Komponenten in das Simulationsmodell eingefügt. Die Angaben in der Tabelle sind beispielhaft für den ¹H/²H-Abgleich gewählt. Die Eigenschaften der Fest- und Trimmkondensatoren wurden den jeweiligen Datenblättern entnommen oder konnten als Modell von der Internetpräsenz der Hersteller bezogen werden. L_{iso} wurde als Solenoid-Luftspule realisiert. Die geeignete Anzahl der Windungen ($N=4$) und der Spuleninnendurchmesser von 1,5 mm wurden iterativ bestimmt. Die zur Simulation benötigten Werte für die Induktivität und den Widerstand wurden nach [55] berechnet. Der Sperrkreis wird durch einen Chipkondensator und einem zur Brücke geformten Kupferblech realisiert. Diese Ausführung hat zum einen den Vorteil, dass der exakte Abgleich auf die ¹H-Frequenz durch Verformen des dünnen Kupferbleches erreicht werden kann und zum anderen, dass ein kurzes Stück Blech nur wenig Serienwiderstand aufweist. Die angegebene Induktivität von L_{trap} wurde anhand der Resonanzfrequenz und der tatsächlich eingesetzten Chipkapazität berechnet. Als Modell für den Detektor²² und den MEMS-Varaktor wurden die Ersatzschaltbild nach Abb. 3.20 bzw. Abb. 4.12b verwendet. Die Ergebnisse der Simulation werden im Folgenden im Zusammenhang mit den Messwerten diskutiert.

²² Die Parallelschaltung der Spulenlagen wird entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 5.2.3 durch einen Koppelfaktor zwischen den Spuleninduktivitäten modelliert.

5. Instrumentelle Aspekte der NMR

Tabelle 5.1: Elektrische Bauelemente für den Resonatorabgleich (am Beispiel des $^1\text{H}/^2\text{H}$ -Abgleichs mit Helm620)

Komponente	Herstellerbezeichnung	Bauform	Elektrisches Modell	
			Topologie ¹⁾	Werte
^1H -Signalport	-	Lötpad	EM-Simulation	-
C_m (^1H -Kanal)	-	Kurzschluss	EM-Simulation	-
	AVX [®] CTZ3	Chip-trimmer	(C R)+L	C=1–3 pF R=57 k Ω L=4,3 nH
C_t (^1H -Kanal)	AVX [®] CTZ3	Chip-trimmer	(C R)+L	C=1–3 pF R=57 k Ω L=4,3 nH
L_{iso}	-	Drahtspule	L+R	L=12,3 nH R=0,2 Ω
Detektor	-	Mikrochip	Siehe Abb. 3.20	
C_t (X-Kanal, MEMS-Varaktor)	-	Mikrochip	Siehe Abb. 4.12b	
C_t (X-Kanal, Zusatzkapazität)	ATC [®] 100A	Chipkondensator	(C R)+L	C=51 pF R=12 k Ω L=0,3 nH
C_m (X-Kanal, MEMS-Varaktor)	-	Mikrochip	Siehe Abb. 4.12b	
C_{trap}	ATC [®] 100A	Chipkondensator	(C R)+L	C=15 pF R=4,4 k Ω L=0,3 nH
L_{trap}	-	Kupferblech	L+R	L=2,8 nH R=0,1 Ω
X-Signalport	-	Lötpad	EM-Simulation	-

¹⁾ C=Kapazität, L=Induktivität, R=Widerstand; ||=Parallelschaltung, +=Serienschaltung

Die gefertigten und bestückten Platinen sind in Abb. 5.7 abgebildet. Abbildung 5.7a zeigt den mittels MEMS-Varaktor abgleichbaren ^1H -Resonator, wobei der Varaktor die Kapazität C_{t2} ersetzt. Abbildung 5.7b zeigt den Resonator mit zwei Kanälen. Der in der Darstellungsebene unten befindliche Bereich entspricht dem ^1H -Kanal mit der deutlich erkennbaren Zusatzinduktivität. Die Varaktoren repräsentieren die Tune- und Match-Kapazität des X-Kanals.

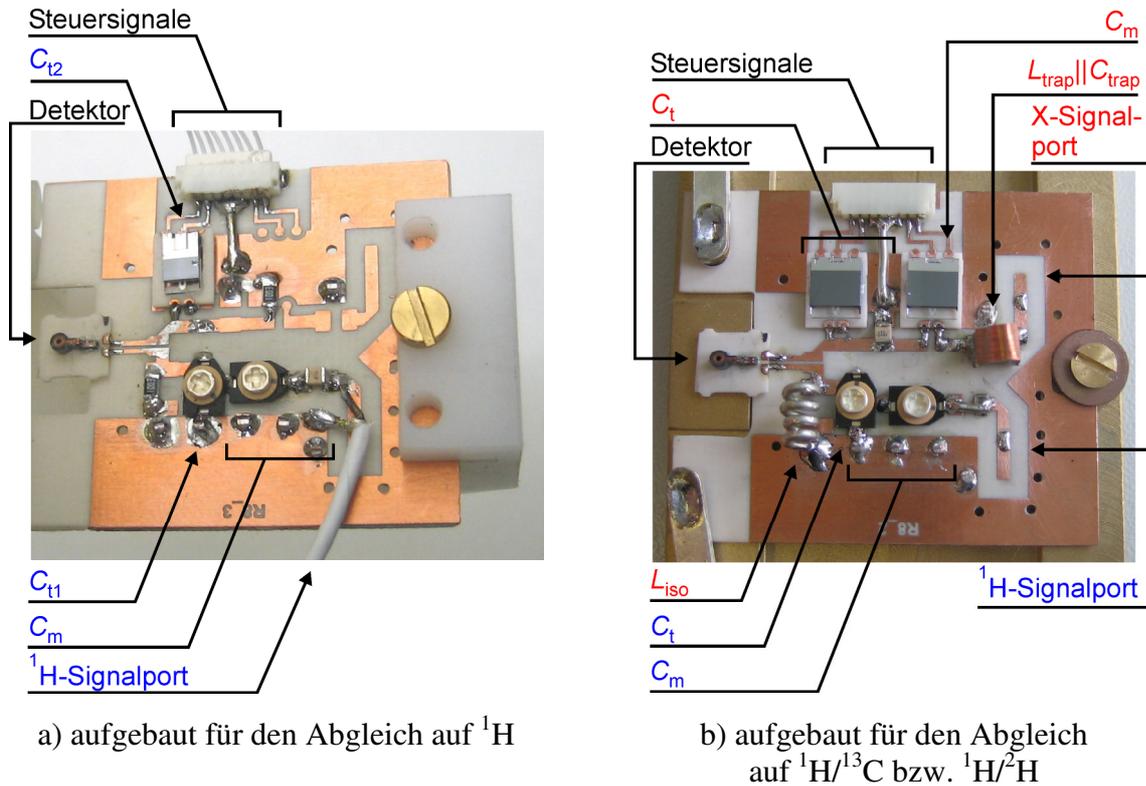


Abb. 5.7: Bestückte Resonator-Platinen

Abbildung 5.8 zeigt die gemessene und simulierte Rückflussdämpfung der Resonatorschaltungen nach Abb. 5.7a. Die Schaltung kann in einem Bereich von 741–765 MHz abgestimmt werden. Eine Anpassung des Match-Kondensators ist innerhalb dieses Frequenzbereichs nicht erforderlich. Die Rückflussdämpfung beträgt in jedem Fall weniger als -30 dB. Die gute Übereinstimmung der Messwerte mit der simulierten Impedanzanpassung in einem weiten Frequenzbereich deutet auf eine weitgehend korrekte Modellierung der Schaltung und deren Bauelemente hin.

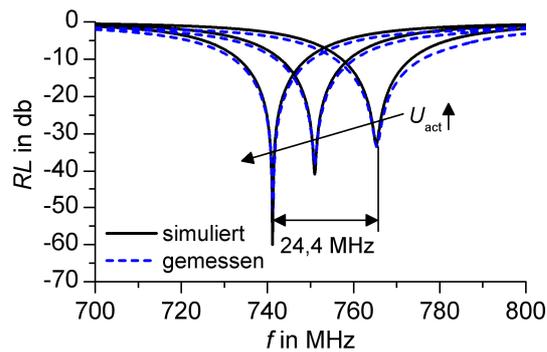


Abb. 5.8: Simulierte und gemessene Rückflussdämpfung über Frequenz der Resonatorschaltung nach Abb. 5.7a (Darstellung verschiedener Abgleichzustände)

Abbildung 5.9 zeigt die simulierte und gemessene Rückflussdämpfung RL sowie die Isolation IS des ^1H - und des X-Kanals des mit MEMS-Varaktoren aufgebauten Resonators nach Abb. 5.7b. Dargestellt sind jeweils die Extremzustände (minimale und maximale Abgleichfrequenz) der $^1\text{H}/^2\text{H}$ - und der $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Variante. Der Stellbereich liegt bei 115,1–116,1 MHz bzw. 187,9–189,5 MHz und ist damit ausreichend hoch, um einen Feinabgleich der Anpassung am Spektrometer vorzunehmen. Um zwischen den Varianten zu wechseln, gilt es im Wesentlichen die zusätzliche Tune-Kapazität im X-Kanal anzupassen (12 pF oder 51 pF). Die Rückflussdämpfung beider Kanäle beträgt unabhängig vom Frequenzabgleich maximal -30 dB. Die Kanäle sind somit reflexionsarm angepasst. Die Isolation an der ^1H -Frequenz von weniger als -30 dB ist ausreichend hoch und kann bei Bedarf durch ein zusätzliches externes Filter weiter erhöht werden. Der Vergleich der Kurven mit Messwerten, welche mit passiv abgeglichenen Resonatoren ermittelt wurden, ergibt keinen signifikanten Unterschied. Der Einsatz der Varaktoren resultiert in keinen zusätzlichen Resonanzen und erschwert somit nicht den Schaltungsentwurf. Aus elektrischer Sicht können die mit Varaktoren abgeglichenen Resonatoren deshalb wie herkömmliche Resonatoren betrachtet werden.

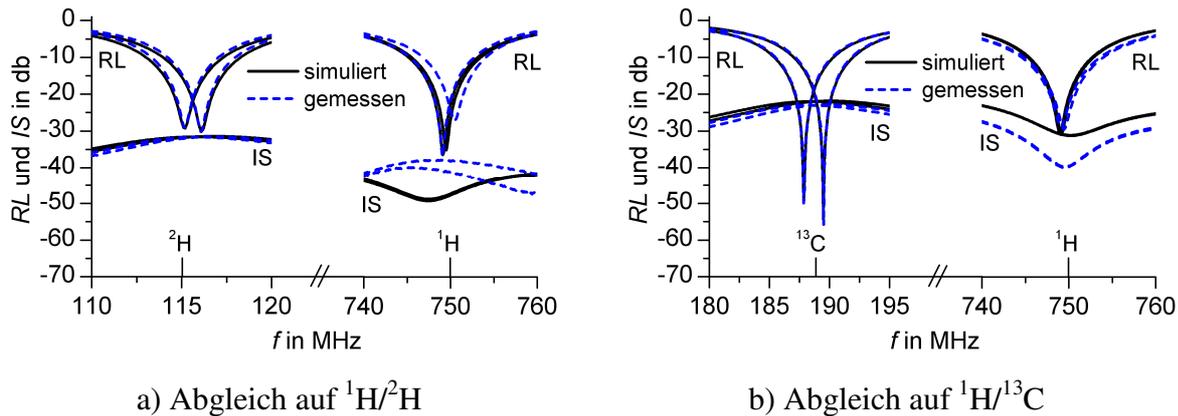


Abb. 5.9: Simulierte und gemessene Rückflussdämpfung und Isolation über Frequenz der Resonatorschaltungen nach Abb. 5.7b

5.2.3 Bestimmung des effektiven Detektorwiderstands

Für die quantitative Bestimmung der Rauschpegel bzw. der Signaltransformationsverhältnisse ist Kenntnis über den effektiven Spulenwiderstand R_c erforderlich. Dieser Wert wurde eingeführt, um die elektrischen Verluste des Detektors und der Resonatorschaltung abzubilden. Je nach Konfiguration des Detektors und Ausführung des Resonators ist dieser Wert unterschiedlich. Folglich kann R_c nicht allein anhand der gemessenen Spuleneigenschaften bestimmt werden. Aus diesem Grund wurde das Simulationsmodell der Resonatorplatine zusammen mit dem Ersatzschaltbild der Spule nach Abb. 3.20 verwendet. Der effektive Spulenwiderstand wurde bestimmt, indem eine simulierte Signalquelle mit bekannter Amplitude in Serie zur Detektorinduktivität platziert und die am Signalport empfangende Signalamplitude ermittelt wurde. Der gesuchte effektive Widerstand kann durch Umstellen der Transformationsgleichung (5.2) ermittelt werden.

Da nicht nur eine einfache Spulenlage, sondern auch Parallelschaltungen mit verschiedenen Abständen eingesetzt werden, ist für die Simulation der Resonatoren ein entsprechendes Detektormodell erforderlich. Die einfache parallele Anordnung des Ersatzschaltbildes würde die Kopplung der Spulen vernachlässigen. Die Induktivität wäre somit zu klein und die Kapazitätswerte der Abgleichelemente zu hoch. Die Verluste würden somit überschätzt werden. Das verwendete Simulationsprogramm erlaubt die Kopplung von Induktivitäten, benötigt dafür jedoch einen Koppelfaktor. Dieser kann nicht ohne weiteres gemessen werden, da das Vermessen eines Chipstapels mit on-Wafer-Probes problematisch ist. Der Koppelfaktor wurde deshalb auf andere Weise bestimmt.

Die Feldverteilung der Spule ist in Form einer analytisch beschriebenen Gleichung bekannt. Die Flussdichte in 320 μm bzw. 620 μm Entfernung zum Spulenmittelpunkt beträgt das 0,32 bzw. 0,09-fache des Wertes im Zentrum. Des Weiteren wurden Parallelschaltungen der Spule mit verschiedenen Abständen elektromagnetisch simuliert. Durch Vergleich der Induktivität der Einzelspule mit der der Parallelschaltungen wurden Koppelfaktoren von 0,28 und 0,15 ermittelt. Für die Simulation des Resonators wurden die Mittelwerte beider Methoden (0,30 und 0,12) verwendet. Da der Koppelfaktor zwischen den Werten 0–1 die Induktivität nur um 50% beeinflusst und die Leitungen des Resonators einen konstanten Anteil zur Induktivität beitragen, ist der Einfluss einer gewissen Unsicherheit bezüglich des Koppelfaktors nicht sehr groß. Die bestimmten effektiven Widerstandswerte betragen letztendlich 3,5 Ω im Fall der einlagigen Spule, 2,2 Ω bei Verwendung von Helm320 und 2,0 Ω für Helm620.

5.3 Pneumatische Probenrotation

Die Rotationsvorrichtung versetzt die Probenkapillare in schnelle Rotation. Es ist allgemein üblich, den Antrieb pneumatisch zu realisieren. Zu diesem Zweck wird ein kleiner Keramikhohlzylinder mit 5 mm Außendurchmesser und 15 mm Länge mit durchbohrten Verschlusskappen aus Kunststoff versehen. Die Kappen enthalten auf der Mantelfläche Strukturen, um einen Luftstrom in ein Drehmoment zu überführen oder um ein Luftlager zu realisieren. Die Probenkapillare wird in die passgenaue Bohrung eingeschoben und axial fixiert. Dieses Konzept wird in der Literatur als „piggy-back“ bezeichnet [15]. Aufgrund der komplexen Fragestellung zur Strömungsmechanik und der speziellen Anforderungen an geeignete Materialien (hohe mechanische Festigkeit, präzise Bearbeitbarkeit, geeignete magnetische Eigenschaften) wurde die Entwicklung der Vorrichtung durch den im Bau von Rotationssystemen sehr erfahrenen Projektpartner NMR Service GmbH durchgeführt. Die entwickelte Rotationsvorrichtung ist in Abb. 5.10 als montierte Baugruppe dargestellt.

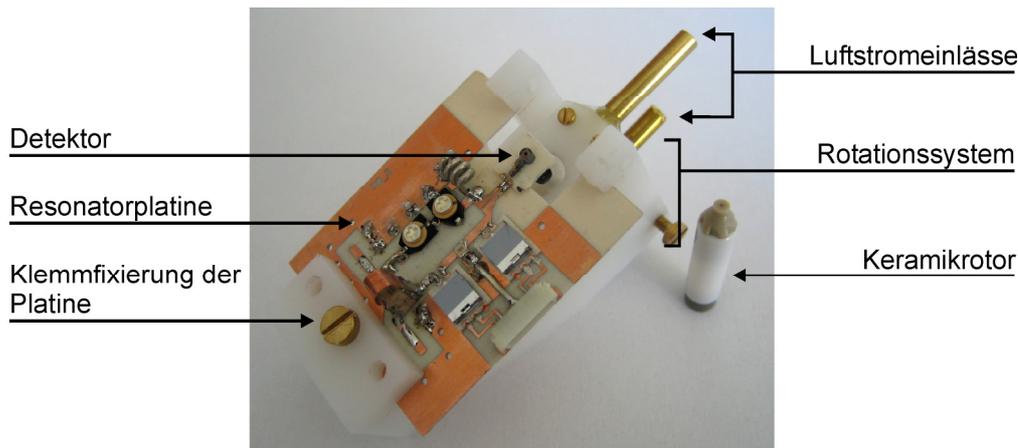


Abb. 5.10: Fotografie der pneumatischen Probenrotation mit Resonatorplatine

Die Funktionsweise der Rotationsvorrichtung kann anhand des vereinfachten, teilweise geschnittenen Schemas²³ nach Abb. 5.11 erläutert werden. Zum Betrieb werden zwei unabhängige Drücke, der Antriebsdruck und der Lagerungsdruck benötigt. Der Lagerungsdruck bewirkt einen Strom, der an beiden Enden des Zylinders von außen auf die Zylinderfläche trifft und damit eine radiale Luftlagerung realisiert. Das Drehmoment, welches zur Entstehung und Aufrechterhaltung der Rotation benötigt wird, resultiert aus dem tangentialen Umströmen der konischen Rotorkappe mit Luft des Antriebsdruckes. Die konische Gestaltung hat unter Nutzung des so genannten hydrodynamischen Paradoxons die Funktion, den Rotor axial zu fixieren. Diese Technik wird seit längerem in der NMR eingesetzt und geht auf Arbeiten von Andrew [56] zurück.

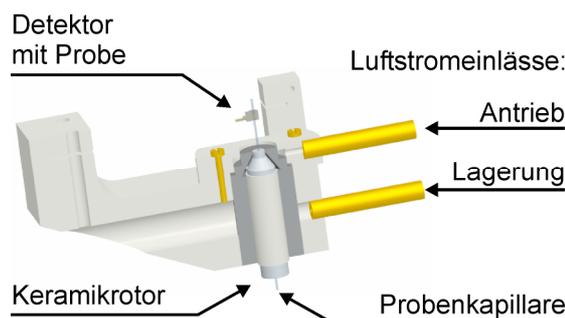


Abb. 5.11: Schematische Schnittdarstellung der pneumatischen Probenrotation (Details zur Strömungsführung vernachlässigt)

²³ Details zum Verlauf der Strömungskanäle sind aus Gründen der Geheimhaltung nicht dargestellt.

Das Hochfahren des Rotationssystems wird durch eine experimentell ermittelte Druckkurve erreicht. Dabei wird die Drehzahl mittels einer optischen Drehratedetektion und einem Anzeigegerät überwacht. Es hat sich gezeigt, dass bis zu einer Frequenz von 2,3 kHz die Rotation stabil erfolgt. Oberhalb dieser Frequenz beginnt der, über die Spule hinaus stehende Teil der Kapillare zu schwingen, wodurch bei weiterer Erhöhung der Rotationsfrequenz die Kapillare auf der Höhe der Spule bricht. Die erreichbare Drehzahl ist jedoch für NMR-Messungen mit flüssigen Proben mehr als ausreichend.

Zwischenfazit

In diesem Abschnitt wurden die Funktionen und Komponenten des Probenkopfes beschrieben. Neben dem Einfluss auf die NMR-Eigenschaften hat die Konstruktion des Probenkopfes wesentlichen Einfluss auf die praktische Nutzbarkeit und beeinflusst somit die Nachhaltigkeit der Entwicklung. Durch die Zusammenarbeit mit der NMR Service GmbH konnte ein System geschaffen werden, welches trotz zahlreicher innovativer Lösungen mit NMR-Standardausrüstung kompatibel ist und nach Einweisung auch von nicht mit den Details vertrauten Anwendern eingesetzt werden kann.

6. Charakterisierung der NMR-Eigenschaften

Neben der Bestimmung der Baugruppeneigenschaften sind für die Beurteilung der Entwicklung vor allem die NMR-Eigenschaften wie die Empfindlichkeit und die spektrale Auflösung von Bedeutung. Im folgenden Abschnitt werden diese Eigenschaften systematisch bestimmt, analysiert und mit den Berechnungen bzw. theoretischen Vorhersagen verglichen.

6.1 Detektionsempfindlichkeit und B_1 -Feldhomogenität

6.1.1 Vorbereitung für Charakterisierungsmessungen

Die Charakterisierung des neu entwickelten Detektors erfordert die Auswahl geeigneter Anfangswerte von experimentellen Parametern wie der Pulsleistung P_{RF} und der Pulslänge τ , welche vermittelt durch den Spulenstrom nach (3.7) in Beziehung zueinander stehen. Die Pulsleistung, welche in der verwendeten Software (XWinNMRTM und TopSpinTM von Bruker[®]) in Form einer relativen Dämpfung gegenüber der maximalen Ausgangsleistung des Verstärkers definiert wird, wurde mittels eines Richtkopplers und eines Oszilloskops kalibriert und ist somit als Absolutwert bekannt. Neben den Erregungsparametern gilt es, die Signaldetektion zu konfigurieren. Die Abtastperiode (engl. dwell time, t_{dw}) beschreibt den zeitlichen Abstand zwischen zwei Messungen, wobei die Abtastung des in-phase- und des quadrature-Kanals abhängig von der verwendeten Software entweder als getrennte Messungen oder als Aufnahme eines komplexen Wertepaares verstanden wird. In dieser Arbeit wird letztere Definition angewendet. Die Abtastperiode muss in Übereinstimmung mit der Bandbreite des Aliasingfilters gewählt werden. Die kleinste einzustellende Bandbreite im analogen Modus²⁴ beträgt 125 kHz. Die Abtastperiode muss demnach kleiner als 4 μ s sein. Aufgrund der Verwendung der I&Q-Demodulation ist sowohl die Phaseninformation als auch das gesamte Spektrum von -125 kHz bis +125 kHz verfügbar. Ergänzend kann bemerkt werden, dass sich durch Verwenden des digitalen Filters (digitaler Modus) der Abgleich von

²⁴ Analoges und digitaler Modus beschreiben die analoge bzw. analoge und digitale Filterung des FIDs. In beiden Modi wird das Signal digitalisiert und als Datensatz gespeichert.

Abtastperiode und Filterbandbreite flexibler gestalten würde. Im digitalen Modus wird durch Überabtastung (engl. over sampling) entsprechend dem Nyquist-Shannon-Theorem korrekt gemessen und der Datensatz anschließend mittels digitaler Filter auf die gewünschte Bandbreite reduziert. Der Vorteil beim Vermessen von Flüssigkeiten mit schmalen Linienbreiten und damit vergleichsweise langen Messzeiten wäre die Begrenzung des Datenvolumens und die Verkürzung der Antwortzeit des Messsystems (Fourier-Transformation, Speicherung, Anzeige). Da jedoch die konkrete Implementierung des digitalen Filters unbekannt ist und die dimensionslos angezeigten Signalamplituden des FIDs bei Verwendung dieses Filters, von nicht physikalisch-ursächlich in Verbindung stehenden Parametern wie der Messzeit und der Anzahl der Messpunkte abhängig sind, können die Amplituden nicht ohne weiteres in Signalspannungen umgerechnet werden. Aus diesem Grund wird der analoge Modus verwendet. Abgesehen von den großen Datenmengen entsteht daraus kein Nachteil.

Die Verstärkung des LNAs (engl. receiver gain, RG) wird unter Nutzung des vollen Dynamikbereichs an die Amplitude des FIDs angepasst. Da die Software die Amplitude des FIDs dimensionslos anzeigt, ist zum Rückschluss auf elektrische Eigenschaften ebenfalls eine Kalibrierung erforderlich. Zu diesem Zweck wurde ein Signalgenerator (SML03 R&S[®]) mit niedrigem Signalpegel anstelle des Probenkopfes an das Spektrometer angeschlossen. Unter Variation von RG wurden die jeweiligen Amplituden ermittelt und diese auf die Signalpegel sowie auf die eingestellte Verstärkung normiert. Dabei zeigte sich, dass RG nahezu linearen Einfluss auf die Spannungsverstärkung des LNAs nimmt. Der Konvertierungsfaktor zwischen den angezeigten dimensionslosen Messwerten und dem Signalpegel in μV beträgt $0,35 \cdot RG \mu\text{V}^{-1}$.

Die Messvorbereitungen werden mit der Definition des Pulsprogramms abgeschlossen. Dabei handelt es sich um eine Liste von Anweisungen, wie die Spektrometerhardware zu steuern ist. Abbildung 6.1 zeigt die grafische Darstellung eines einfachen ^1H -NMR-Pulsprogramms. In der Darstellung sind die verschiedenen aufeinander folgenden Ereignisse illustriert und durch Zeitspannen voneinander separiert. Das Pulsprogramm beginnt mit der Wartezeit D_1 , welcher bei Messungen ohne Mittelung (engl. single scan bzw. number of scans, $NS=1$) keine besondere Bedeutung zukommt. Bei sich wiederholenden Messungen muss D_1 auf die Zeitkonstante T_1 der Probensubstanz abgestimmt werden. Die Pulsdauer τ beschreibt die Länge des

HF-Pulses. Die Verzögerungszeit D_2 stellt eine Wartezeit dar, die dem Abklingen des Erregerpulses in der Detektorspule dient, um ein Übersteuern des LNAs zu vermeiden. Bei den vergleichsweise kleinen Spulengüten von Mikrospulen ist dieser Parameter unkritisch und kann sehr kurz ($D_2 \approx 10 \mu\text{s}$) gewählt werden. Die Messzeit t_{acq} beschreibt die Zeit, in der der FID aufgezeichnet wird. Vorgaben zur korrekten Wahl dieses Parameters wurden in Abschnitt 2.2 diskutiert.

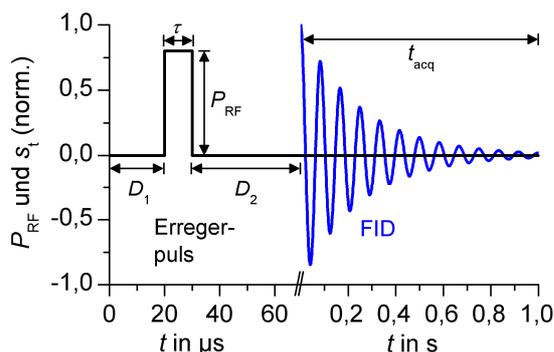


Abb. 6.1: Grafische Darstellung eines Pulsprogramms für ^1H -NMR

Durch Ausführen des Pulsprogramms wird ein FID aufgenommen. Abbildung 6.2 zeigt den zeitlichen Verlauf eines typischen, mit dem in dieser Arbeit entwickeltem Detektor gemessenen FIDs. Die Darstellung ist um die relevanten Kenngrößen ergänzt. Die transformierte Signalspannung unmittelbar nach der Erregung des Spinsystems s_{0t} wird anhand des Betrags des komplexen Signals bestimmt. Die Grafik zeigt die Approximation der Kurve mit einer exponentiellen Funktion mit der Zeitkonstante T_2^* . Diese dient der Abschätzung der Linienbreite nach (2.8) und der Bestimmung der geeigneten Messzeit t_{acq} nach (2.10). Die Darstellung zeigt, dass es nicht in jedem Fall möglich ist, das Abklingverhalten mit einer exponentiellen Funktion optimal abzubilden. Der Untersuchung im Abschnitt 6.2.2 vorwegnehmend, ist dies ein Hinweis auf eine von der idealen Lorentz-Funktion abweichenden Linienform. Ein derartiger Signalverlauf war jedoch zu erwarten, da bei nicht ideal homogenem Feld kein Zusammenhang bekannt ist, der eine Kurvenform exakt entsprechend der Lorentz-Funktion impliziert. Die experimentelle Praxis hat jedoch gezeigt, dass die Annahme des exponentiellen Abklingens bezüglich der Berechnung von SNR_t und SNR_s in der überwiegenden Anzahl der Fälle gerechtfertigt ist.

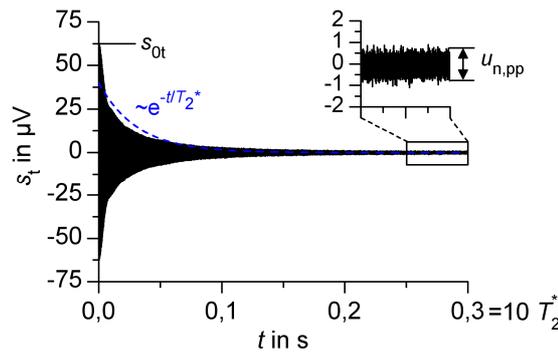


Abb. 6.2: Typischer Verlauf des Realteils eines FIDs

Neben dem Signalpegel und der Kurvenform ist der Rauschpegel des FIDs von Bedeutung. Dieser wird numerisch durch die Bestimmung des Effektivwertes nach Abklingen des Signals entsprechend folgender Gleichung bestimmt:

$$u_n = \sqrt{\frac{1}{K-E} \sum_{i=E}^K (s_t(i \cdot t_{dw}) - \bar{s}_t)^2} \quad (6.1)$$

mit $E \cdot t_{dw} \geq 8 \cdot T_2^*$ und $K = \frac{t_{acq}}{t_{dw}}$.

Die Summationsgrenzen müssen dazu so gewählt werden, dass das Signal ausreichend abgeklungen und noch eine genügend große Anzahl von Messpunkten vorhanden ist. Gleichung (6.1) kann auf den Real- oder den Imaginärteil des FIDs angewendet werden.

6.1.2 Analyse des Einflusses experimenteller Parameter

Im Folgenden wird der in Abschnitt 3.1.3 theoretisch bestimmte Zusammenhang zwischen der Probensäulenlänge und der Empfindlichkeit im Zeitbereich sowie der Nutationshomogenität experimentell geprüft. Dazu werden verschieden lange Proben mit den drei verfügbaren Detektorkonfigurationen vermessen. Als Resonator wurde eine Schaltung mit nur einer Resonanzfrequenz verwendet. Der Einfluss der zusätzlichen Resonanz wird anhand der Resonatoreffizienz in Abschnitt 6.1.3 betrachtet. Der Untersuchung in Abschnitt 6.2.2 vorwegnehmend, wird der Detektor zur Erhöhung der spektralen Auflösung und zum Nachteil der Empfindlichkeit im Zeitbereich gegenüber dem B_0 -Feld abweichend von $\alpha=90^\circ$ auf den magischen Winkel eingestellt. Da der Großteil der Messwerte demzufolge im magischen Winkel aufgenommen wurde, werden auch die von der spektralen Auflösung unabhängigen Zeitbereichsgrößen

anhand von Messwerten im magischen Winkel diskutiert. Zusätzliche Messreihen, welche unter Variation des Winkels aufgenommen wurden, jedoch hier nicht explizit dargestellt werden, haben die erwartete Proportionalität zwischen der Empfindlichkeit im Zeitbereich und dem Sinus des Orientierungswinkels bestätigt.

Einfluss der Probensäulenlänge auf die Signalspannung und Empfindlichkeit

Zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen der Probensäulenlänge und der Signalspannung wurden Kapillaren mit verschieden langen Probensäulen präpariert. Die Probensubstanz wurde mittels Unterdruck in die Kapillare aufgezogen. Der Unterdruck wurde mit Hilfe von Hamilton[®]-Spritzen für μl -Volumen erzeugt, welche mit einem flexiblen Teflonschlauch und einem speziell angepassten Quetschverbinder an die Kapillare geflanscht wurden. Die Präparationen erfolgten unter einem Messmikroskop mit einem $50\ \mu\text{m}$ Maßstab. Erfahrungsgemäß kann das Probenvolumen auf diese Weise im Bereich von $\pm 1\ \text{nl}$ genau eingestellt werden. Die Volumenbestimmung erfolgte nach der Präparation ebenfalls mit einem Messmikroskop. Die Messgenauigkeit wird durch die Ablesung und durch die unbekannte Form des Meniskus der Probensäule limitiert. Auf Basis der Projektion der unscharf erscheinenden Probenrandbereiche wird von einer Messunsicherheit von $\pm 0,5\ \text{nl}$ ausgegangen.

Abbildung 6.3 zeigt die Signalspannung s_{0t} und die Empfindlichkeit $S_{m,t}$ in Abhängigkeit von der Probensäulenlänge. Die Empfindlichkeit im Zeitbereich wird anhand des gemessenen SNR_t und der bekannten Probenmenge nach (3.8) bestimmt. Die Graphen in Abb. 6.3 zeigen neben den Messwerten auch die theoretisch bestimmten Abhängigkeiten. Die in Abschnitt 3.1.3 berechneten Signalamplituden wurden mit den effektiven Widerständen nach Tabelle 6.1 und (5.2) transformiert. In Tabelle 6.1 sind neben den Widerständen drei weitere Skalierungsparameter angegeben, welche auf die simulierten Werte angewendet wurden. Der als Magischer-Winkel-Faktor MAF bezeichnete Wert hat seinen Ursprung in der Orientierung des Detektors im magischen Winkel und entspricht dem Sinus von $54,7^\circ$. Die Rauschzahl NF beschreibt eine Eigenschaft des Spektrometers, welche durch Vergleich der gemessenen Rauschspannung und dem bekannten weißen Rauschen an $50\ \Omega$ bestimmt wurde. Da die Berechnung der Empfindlichkeit ohne den Einfluss externer Rauschquellen erfolgte, müssen

die Ergebnisse zum Vergleich entsprechend angepasst werden. Letztendlich wurde ein Anpassfaktor AP multiplikativ auf die simulierten Werte angewendet, um eine weitgehend gute Übereinstimmung zwischen den Messpunkten und der Berechnung zu erreichen. Die Richtigkeit der Berechnung wird somit anhand dieses Parameters diskutiert.

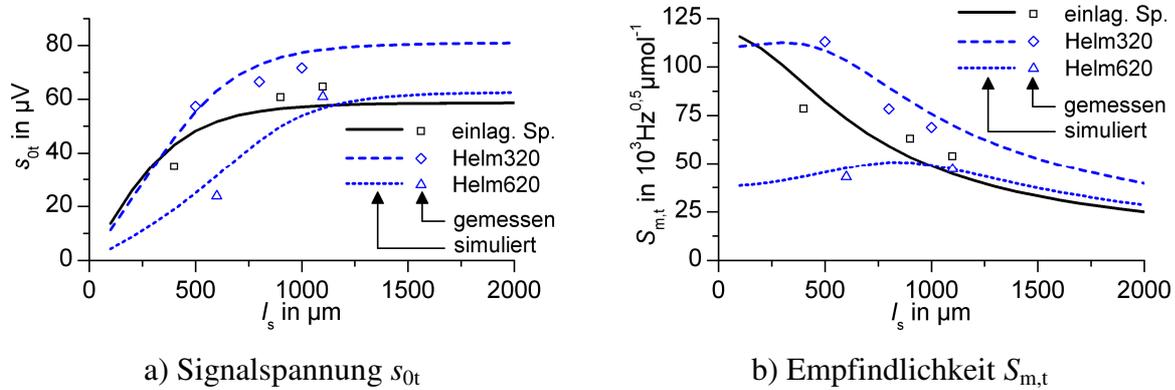


Abb. 6.3: Abhängigkeit der simulierten und gemessenen Signalspannung und der Empfindlichkeit von der Länge der Probensäule

Tabelle 6.1: Simulations- und Skalierungsparameter

Parameter	Formelz.	einlag. Sp.	Helm320	Helm620
Effektiver Widerstand ¹⁾	R_c	3,5 Ω	2,2 Ω	2,0 Ω
Magischer-Winkel-Faktor	MAF	0,82	0,82	0,82
Rauschzahl	NF	3,0 dB	3,0 dB	3,0 dB
Anpassfaktor	AP	0,93	1,08	0,71

¹⁾ Bestimmung nach Abschnitt 5.2.3

Insgesamt bilden die Messwerte den berechneten Verlauf gut ab. Der erforderliche Anpassfaktor beträgt im Fall der einlagigen Spule und des Helm320-Detektors nahezu eins. Im Fall des Helm620-Detektors ist die Abweichung mit $AP=0,71$ etwas größer. Eine schlüssige Erklärung dafür konnte nicht bestimmt werden. Es ist festzustellen, dass im Bereich der Probensäulenlänge von 0,8–1,2 mm die Signalstärken und Empfindlichkeiten im Zeitbereich aller drei Detektoren relativ ähnlich sind und im Wesentlichen zwischen $50.000\text{--}100.000 \text{ Hz}^{0,5} \mu\text{mol}^{-1}$ liegen. Mit Verweis auf die Tabellen 2.2–2.4 gibt es nur einen weiteren publizierten Detektor [23], der eine ähnliche Empfindlichkeit aufweist. Da die Empfindlichkeit im Spektralbereich von primärem Interesse ist, wird eine detaillierte Abgrenzung gegenüber bekannten

Lösungen an entsprechender Stelle in den Abschnitten 6.2 bzw. 7 vorgenommen.

Neben der Validierung der theoretischen Betrachtungen kann anhand Abb. 6.3 die prinzipielle Eignung der verschiedenen Detektorkonfigurationen diskutiert werden. Den Untersuchungen in Abschnitt 6.2 vorwegnehmend, kann zwischen kurzen ($l_s < 0,9$ mm) und langen ($l_s = 0,9 - 1,3$ mm) Probensäulen unterschieden werden. Prinzipbedingt ist die Helm620-Konfiguration durch die Separation der Spulenlagen für kurze Probensäulen weniger gut geeignet, da das Maximum des normierten B_1 -Feldes nicht im Spulenzentrum liegt. Dies wird in Abb. 6.3b deutlich. Bei langen Probensäulen fällt der Unterschied zwischen den verschiedenen Konfigurationen vergleichsweise klein aus. Tendenziell sind die Helmholtz-Konfigurationen besser geeignet. Letztendlich wird über die Verwendung anhand der Linienbreite und der Empfindlichkeit im Spektralbereich bzw. bei Bedarf anhand der Homogenität des B_1 -Feldes entschieden.

Einfluss der Probensäulenlänge auf die Nutationshomogenität

Die Bestimmung der Nutationskurve erfolgt durch Aufnahme von FIDs mit Variation der Pulslänge oder der Pulsleistung. Die Variation der Pulslänge ist aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen Pulslänge und Flipwinkel komfortabler auszuwerten. Der unerwünschte Einfluss der Pulslänge auf die Bandbreite des Pulses kann durch entsprechende Wahl der Sendefrequenz gering gehalten werden. In [57] ist die Durchführung und Auswertung von Nutationsmessungen ausführlich beschrieben. Im vorliegenden Fall stellt sich die Frage, ob die Kurve anhand des FIDs oder des Spektrums bestimmt werden sollte. Bei optimaler Linienform entsprechend der Lorentz-Funktion und schmaler Linienbreite ist das Spektrum gut geeignet. Amplitude und Phase sind manuell und automatisiert leicht zu ermitteln. In den meisten anderen Fällen ist es jedoch vorteilhaft, die Signalspannung unmittelbar nach der Erregung des FIDs zu betrachten. Aus dieser kann jedoch nicht ohne weiteres die Phase abgeleitet werden. Die isolierte Betrachtung der Amplitude würde in einer Nutationskurve resultieren, welche nur positive Werte bzw. Nullstellen aufweist und somit nicht der üblichen Darstellung als gedämpfte harmonische Funktion entspricht. Aus diesem Grund wird eine hybride Methode eingesetzt, die den FID sowie das Spektrum betrachtet. Dazu wird anhand der Signalspannung s_{0t}

eine nur aus positiven Werten bestehende Kurve erstellt. Die Phaseninformation bzw. das Vorzeichen wird aus dem phasenkorrigierten²⁵ Spektrum gewonnen. Die auf diese Weise gewonnene Zuordnung mit den Funktionswerten ± 1 wird mit der phasenneutralen Nutationskurve multipliziert und somit in die übliche Darstellungsform überführt.

Abbildung 6.4 zeigt exemplarisch die gemessene und simulierte Nutationskurve der Helm320-Konfiguration mit einer 500 μm und einer 1050 μm langen Probensäule. Für die Erstellung der simulierten Kurven wird der Spulenstrom benötigt. Dieser wurde anhand der experimentell verwendeten Pulsleistung und dem Simulationsmodell des Resonators ermittelt. Zur Kompensation der Orientierung im magischen Winkel wurde das berechnete B_1 -Feld entsprechend MAF reduziert. Die Graphen in Abb. 6.4 zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation hinsichtlich der Periodendauer und der Nutationshomogenität. Die gemessene Nutationshomogenität beträgt bei einer 500 μm langen Probensäule 92%. Dieser hohe Wert bestätigt die Vorteile der Helmholtz-Konfiguration. Je nach Probenlänge und eingesetzter Detektorkonfiguration fällt die Nutationshomogenität unterschiedlich aus. Insgesamt liegt $H_{450^\circ/90^\circ}$ für alle relevanten Konfigurationen im Bereich von 40–92%.

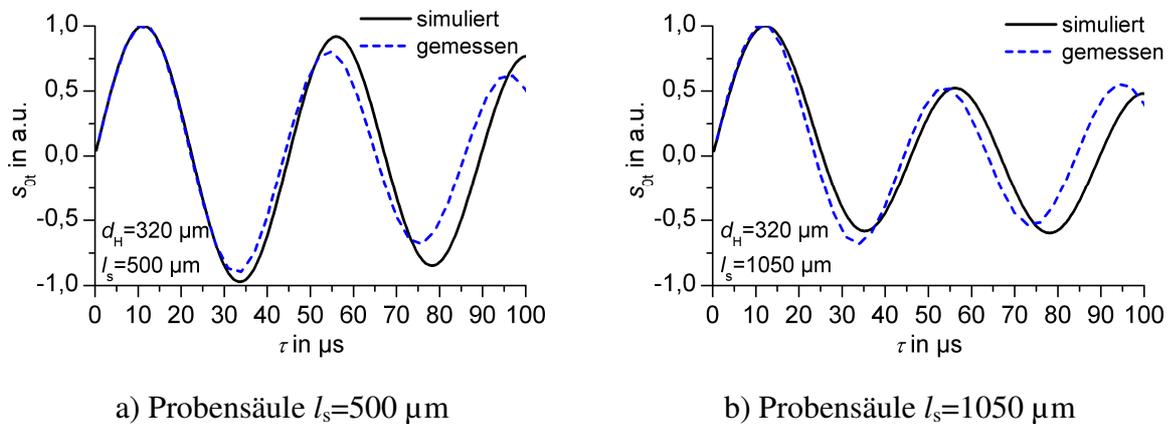


Abb. 6.4: Nutationskurven der Helmholtz-Spule mit $d_H=320 \mu\text{m}$

Die gemessene Nutationshomogenität entspricht ungefähr den besten publizierten Werten von Mikrodetektoren. Makroskopische Probenköpfe weisen jedoch in der Regel noch bessere Werte auf. Zum Teil ist bei mehr als zehn

²⁵ Die Phasenkorrektur des Spektrums dient dem Erhalten des so genannten Absorptionsspektrums, dessen Bedeutung in Abschnitt 6.2.1 erläutert wird.

Nutationsperioden keine Veränderung der Signalintensität zu beobachten. Für bestimmte NMR-Messungen ist dies von Bedeutung. Für den angestrebten Einsatz ist die erreichte Homogenität jedoch ausreichend.

Einfluss der HF-Leistung auf die Impedanzanpassung mit MEMS-Varaktoren abgeglicher Resonatoren

Zur Bestimmung des Einflusses der pulsleistungsabhängigen Varaktor-Kapazität auf die Impedanzanpassung des Resonators, wurden Nutationsmessungen mit unterschiedlichen Leistungspegeln durchgeführt. Abbildung 6.5 zeigt die Nutationskurve des mit MEMS-Varaktoren abgestimmten ^2H -Kanals bei einer Pulsleistung von 0,6 W bzw. 7,8 W. Zum Vergleich wurde der Zeitvektor der Nutationskurve mit geringerer Pulsleistung um Faktor $(7,8/0,6)^{0,5}$ gestaucht. Die Pulsleistung von 7,8 W führt im ^2H -Kanal bereits zu Pulslängen für einen 90° -Flipwinkel im Bereich von 3–4 μs . Stärkere Pulse sind bei NMR-Messungen von Flüssigkeiten nur selten erforderlich. Wie in Abb. 6.5 ersichtlich ist, skaliert die Pulslänge ungefähr mit der Wurzel des reziproken Werts der Pulsleistung (4-fache Pulsleistung führt zu halber Pulslänge bei gleichem Flipwinkel). Eine nachteilige Beeinträchtigung durch MEMS-Varaktoren ist selbst bei vergleichsweise langen und intensiven Pulsen nicht zu beobachten. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorbetrachtungen und mit den Messwerten auf Komponentenebene.

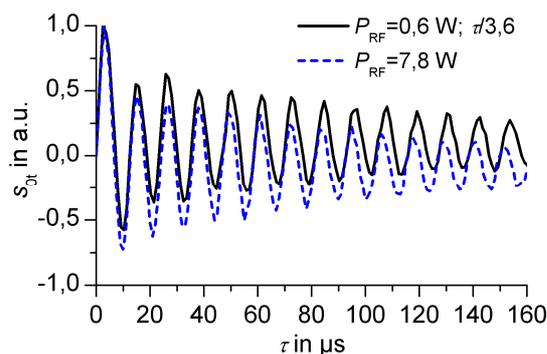


Abb. 6.5: Nutationskurve des ^2H -Kanals eines mittels MEMS-Varaktoren abgeglichen Resonators für $P_{\text{RF}}=0,6\text{ W}$ (Zeitachse um Faktor 3,6 gestaucht) und $P_{\text{RF}}=7,8\text{ W}$

6.1.3 Charakterisierung der Resonatoreffizienz

Die Effizienz η wird als das Verhältnis zwischen der im Detektor umgesetzten und der zugeführten elektrischen Leistung definiert und als Maß für die Güte der Resonatorschaltung behandelt. Die experimentelle Bestimmung des

Absolutwertes ist nicht ohne weiteres möglich, weshalb eine vergleichende Betrachtung angestrebt wird. Zur Bestimmung des Referenzwertes wird dem Simulationsmodell der einfach resonanten Schaltung nach Abschnitt 5.2 eine beliebige Erregerleistung zugeführt und die übertragene Leistung anhand der Spannungs- und Stromverläufe an den Anschlüssen des Detektors berechnet. Durch Quotientenbildung ergibt sich eine Referenzeffizienz von 88,2%. Für die experimentelle Bestimmung der Effizienzen der anderen Resonatorconfigurationen wird die Abhängigkeit der Nutationsfrequenz von der Pulsleistung ermittelt, woraus die erforderliche Pulsleistung für die beliebig gewählte Vergleichsnutationsfrequenz von $\gamma B_1/2\pi=250$ kHz bzw. $\tau_{90^\circ}=1,0$ μ s berechnet wird. Die Gegenüberstellung der Pulsleistungen in Tabelle 6.2 unter Beachtung der unterschiedlichen gyromagnetischen Verhältnisse γ erlaubt die Bestimmung der Effizienz der jeweiligen Kanäle. Anders als bei der Bestimmung der ^1H -Effizienz, muss beim ^{13}C - bzw. ^2H -Kanal die Frequenzabhängigkeit des Spulenwiderstands berücksichtigt werden. Der Spulenwiderstand hat im Zusammenhang mit dem Spulenstrom direkten Einfluss auf die Pulsleistung. Entsprechend der Charakterisierung der Spule in Abschnitt 3.3 wird bei 115,1 MHz bzw. 188,7 MHz im Vergleich zu 750,0 MHz ein um Faktor 1,9 bzw. 1,7 kleinerer effektiver Widerstand angenommen.

6. Charakterisierung der NMR-Eigenschaften

Tabelle 6.2: Einfluss der Mehrfachresonanz auf die Kanaleffizienz (Messwerte für Helm620, Probensäulenlänge 1,0–1,2 mm, Ausrichtung im magischen Winkel)

Kanal	Resonator ¹⁾	Abgleich ²⁾	P_{RF}	τ_{90°	P_{RF} für $\tau_{90^\circ}=1,0 \mu s$	η
	$^1H, ^2H, ^{13}C$	P oder MV	mW	μs	W	%
1H	1H	P	49,0	11,5	6,5	88,2³⁾
1H	$^1H/^2H$	P	49,0	14,5	10,3	55,5
2H	$^1H/^2H$	P	970,0	11,0	117,4	108,7 ⁴⁾
1H	$^1H/^{13}C$	P	49,0	13,0	8,3	69,0
^{13}C	$^1H/^{13}C$	P	450,0	8,5	32,5	165,3 ⁴⁾
1H	$^1H/^2H$	MV	49,0	15,5	11,8	48,6
2H	$^1H/^2H$	MV	970,0	10,5	106,9	118,7 ⁴⁾

¹⁾ 1H =Resonator mit einer Resonanz; $^1H/X$ = Resonator mit zwei Resonanzen,

²⁾ Abgleich mit passiven Trimmern (P) oder kombiniert mit MEMS-Varaktor(en) (MV), ³⁾ Referenzwert ermittelt durch Simulation, ⁴⁾ um $\gamma_{^{13}C} \approx 0,25 \cdot \gamma_{^1H}$ bzw.

$\gamma_{^2H} \approx 0,15 \cdot \gamma_{^1H}$ und um die Frequenzabhängigkeit des Spulenwiderstands korrigiert

Beim $^1H/^2H$ -Resonator wird im Vergleich zum Resonator mit nur einer Abstimmfrequenz im 1H -Kanal eine 1,6-fach höhere Pulsleistung benötigt. Im Vergleich zur Referenz kann die Effizienz zu $\eta_{^1H} = 55,5\%$ bestimmt werden. Aufgrund der differierenden gyromagnetischen Verhältnisse wird im 2H -Kanal bei gleicher Pulslänge ein 6,5-fach höherer Spulenstrom benötigt. Im Zusammenhang mit dem kleineren Spulenwiderstand bei 115,1 MHz würde bei konstant angenommener Schaltungseffizienz eine $6,5^2/1,9 = 22,2$ Mal höhere Pulsleistung benötigt. Die Messungen haben jedoch gezeigt, dass mit 117,4 W eine nur 18,1-fach höhere Leistung erforderlich ist. Die Effizienz ist demnach gegenüber der Referenz höher und beträgt rechnerisch $\eta_{^2H} = 108,7\%$. Zur Erregung der ^{13}C -Kerne wird ein 4,0-fach höherer Strom bzw. eine $4,0^2/1,7 = 9,4$ Mal höhere Pulsleistung benötigt. Bei Messungen wurde nur eine 5,0-fach höhere Leistung benötigt. Die berechnete Effizienz ist somit ebenfalls höher und beträgt sogar $\eta_{^{13}C} = 165,3\%$. Als mögliche Ursache für Werte über 100% kann die weitgehend unbekannte Frequenzabhängigkeit der Wandlungseffizienz (elektrische Leistung zu Magnetfeld) des Detektors genannt werden. Für die Berechnungen wurde ein Verlauf des effektiven Widerstands entsprechend der Quadratwurzel der Frequenz vorausgesetzt. Dieser bildet die gemessene Güte gut ab. Es ist jedoch vorstellbar, dass sich die resistiven Verluste und die

Substratverluste in Abhängigkeit von der Frequenz unterschiedlich verteilen. Eine Dominanz der resistiven Verluste durch eine Abnahme der Verluste im Substrat bei niedrigeren Frequenzen würde dazu führen, dass mehr Strom in der Spule fließt und somit für die gleiche Nutationsfrequenz eine kleinere Pulsleistung erforderlich wäre. Die Effizienz des Resonators wäre damit im Vergleich zur höheren Frequenz scheinbar höher. Eine genauere Analyse des Sachverhaltes ist aufgrund der zahlreichen, komplexen Interaktionen innerhalb des Messsystems praktisch nicht durchführbar. Unter Berücksichtigung des Primärziels kann jedoch festgestellt werden, dass die Verteilung der Effizienz erfolgreich zu Gunsten des hinsichtlich der Empfindlichkeit benachteiligten X-Kanals realisiert wurde, ohne dabei die Empfindlichkeit im ^1H -Kanal unverhältnismäßig zu reduzieren. Für eine absolute Bewertung der Resonatorqualität kann letztendlich nur auf die Empfindlichkeit im Zeitbereich reflektiert werden, welche im Vergleich zu Werten aus der Literatur sehr hoch ist.

Der Vergleich zwischen den passiv abgeglichenen und den mit MEMS-Varaktor bestückten Resonatoren zeigt, dass die Effizienz mit 55,5% und 108,7% bzw. 48,6% und 118,7% relativ ähnlich ist. Der Ersatz von Chipkapazitäten bzw. von mechanischen Trimmern bestehend aus hoch entwickelten Keramiken und gut leitfähigen Metallen, gegen die neu entwickelten elektrisch steuerbaren MEMS-Varaktoren beeinflusst die Sensitivität somit nicht signifikant. Die passiv abgeglichenen Resonatoren wurden für die Charakterisierungsmessungen mit großem Aufwand exakt auf die Larmorfrequenzen abgestimmt. Im praktischen Einsatz ist diese Situation nicht in jedem Fall zu gewährleisten. Der Probenkopf würde nach langwierigem Shimmen vermutlich nicht demontiert werden, um eine Drift der Anpassung nachzustellen. Mit Hilfe der MEMS-Varaktoren kann der Abgleich bei geschlossenem und in den Magnet montiertem Probenkopf erfolgen sowie die Nachführung während einer Langzeitmessung realisiert werden. Somit ist sicher gestellt, dass die maximal erreichbare Empfindlichkeit jederzeit verfügbar ist und ohne Beeinflussung des Messablaufs auch tatsächlich genutzt werden kann.

6.2 Spektrale Auflösung

6.2.1 Mathematische Prozessierung der Messdaten

Neben den Zeitbereichsgrößen sind die spektralen Eigenschaften von Interesse. Der FID wird mittels Fourier-Transformation in den Spektralbereich überführt. Abbildung 6.6 zeigt in der Gegenüberstellung einen FID nach Abb. 6.2 und das korrespondierende Spektrum²⁶, welches wie der FID aus komplexen Wertepaaren besteht. Dargestellt ist der Realteil nach erfolgter Phasenkorrektur. Die Phasenkorrektur beschreibt ein Verfahren, bei dem das komplexe Spektrum S mit

$$S_{\text{kor}}(i) = S(i) \cdot e^{j(\varphi_0 + i\varphi_1)}, \quad (6.2)$$

mit den Koeffizienten φ_0 und φ_1 in nullter und erster Ordnung phasenverschoben wird. Die Koeffizienten werden so gewählt, dass der Realteil des Spektrums weitgehend symmetrische Spektrallinien aufweist. Die auf diese Weise gewonnene Kurve wird als Absorptionsspektrum bezeichnet, der Imaginärteil entsprechend Dispersionsspektrum.

²⁶ Die Frequenzachse eines NMR-Spektrums verläuft in der Regel von positiven zu negativen Werten. Auf der Abszisse ist eigentlich nicht die Larmorfrequenz sondern die Entschirmung aufgetragen, welche nach „links“ ansteigt. Im Fall von Kernen mit positivem gyromagnetischem Verhältnis ist die Larmorfrequenz negativ. Eine geringere Schirmung bzw. eine höhere Entschirmung führt zu einer höheren Flussdichte und somit zu negativeren Frequenzen, welche dementsprechend weiter „links“ aufgetragen werden. Bezüglich der Frequenz erfolgt die Darstellung demnach entsprechend üblicher Konventionen von negativen zu positiven Werten. Die Beschriftung bleibt jedoch negiert. Der gesamte Sachverhalt wird in [58] sehr ausführlich beschrieben.

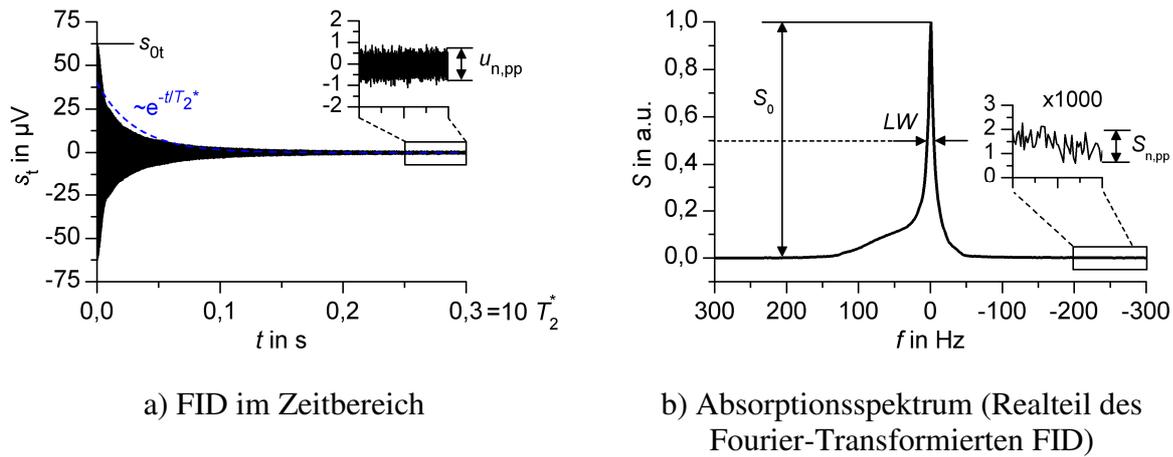


Abb. 6.6: Fourier-Transformation des FIDs

Aus dem Spektrum können die in Abb. 6.6b dargestellten Kenngrößen abgeleitet werden. Besonders bedeutend sind die Amplitude der Spektrallinie S_0 und die Linienbreite LW . Der Effektivwert des spektralen Rauschens S_n wird wie im Zeitbereich numerisch nach folgender Gleichung bestimmt:

$$S_n = \sqrt{\frac{1}{K - E} \sum_{i=E}^K (S(i) - \bar{S})^2} \quad (6.3)$$

mit $E \geq i(S_0) + 10 \cdot LW \cdot t_{\text{acq}}$

und $K = E + 100 \dots 1000$.

Die Aussage der generischen Beschreibung der Summationsgrenzen kann im Wesentlichen darauf reduziert werden, dass der zu betrachtende Bereich einen gewissen Mindestabstand zur Spektrallinie aufweisen und nicht am Rand des Spektrums liegen sollte. Je nach Filterbandbreite und gewählter Abtastperiode ist die Rauschdichte am Rand des Spektrums geringer. Das ermittelte Rauschen wäre dann ungeeignet, um als Quotient mit der Amplitude S_0 ein sinnvolles Maß für das SNR_s nach folgender Gleichung darzustellen:

$$SNR_s = \frac{S_0}{S_n} \quad (6.4)$$

Praktisch wird nur in seltenen Fällen der FID ohne zusätzliche Prozessierung direkt Fourier-transformiert. Die bedeutendsten Prozessierungsmethoden werden als Nullauffüllung (engl. zero filling, ZF), Linienverbreiterung (engl. line broadening, LB) und Auflösungserhöhung (engl. resolution enhancement, RE)

bezeichnet. Beim ZF wird der FID um Punkte mit den Werten Null erweitert. Die effektive Messzeit und die Anzahl der Punkte werden dadurch erhöht. Als Konsequenz hat das Spektrum mehr Punkte mit höherer Frequenzauflösung. Neben einem gewissen visuellen Gewinn erleichtert der glatte Kurvenverlauf die Auswertung. Im Gegensatz zu ZF hat LB einen deutlichen Einfluss auf die Linienbreite und auf SNR_s . Beim LB wird der FID mit einer abklingenden exponentiellen Funktion multipliziert. Wenn diese Funktion die gleiche Zeitkonstante wie der FID (T_2^*) aufweist, spricht man von angepasster Linienverbreiterung (engl. matched line broadening, mLb). In der Konsequenz wird entsprechend (2.7) und (2.8) die Linienbreite verdoppelt und es ergibt sich im Vergleich zu $t_{acq}=10 \cdot T_2^*$ ein um Faktor 2,24 höheres SNR_s nach folgender Gleichung [3]:

$$SNR_{s,mLB} = SNR_t \sqrt{T_2^*} \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (6.5)$$

Die Technik des REs bietet die Möglichkeit, trotz begrenzter spektraler Auflösung den Informationsgehalt des Spektrums zu erhöhen. Da die Linienbreite in direktem Zusammenhang mit dem Abklingen des FIDs steht, liegt es nahe, durch Multiplikation mit einer ansteigenden exponentiellen Funktion die effektive Zeitkonstante T_2^* zu maskieren. Wie in [59] ausgeführt wird, ist dazu besonders die Lorentz-Gauss-Transformation nach

$$s(t)_{RE} = s(t) \cdot e^{\frac{t}{a} - \frac{t^2}{b}} \quad (6.6)$$

mit den positiven Koeffizienten a und b geeignet. Die Wichtungsfunktion erhöht das Signal und das Rauschen. Der quadratische Term im Exponenten bewirkt eine Absenkung der Wichtungsfunktion im Bereich des FIDs, der vom Rauschen dominiert wird, wodurch der zu erwartende nachteilige Einfluss auf das SNR_s beschränkt wird. Eine allgemeine Vorschrift für die Auswahl der Koeffizienten ist nicht bekannt, ebenso ist der Zusammenhang zwischen SNR_t und SNR_s von nicht trivialer Natur. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass mit Hilfe von RE die Linienbreite halbiert werden kann und dabei SNR_s um maximal 35% reduziert wird. Die resultierende Linienform weicht dabei jedoch zunehmend von der Lorentz-Funktion ab.

6.2.2 Spektren nicht-rotierender Proben

Die Bestimmung der spektralen Auflösung und der Empfindlichkeit im Spektralbereich unter dem Einfluss der Probensäulenlänge und der Winkelausrichtung stellen einen wesentlichen Teil der experimentellen Charakterisierung dar. Die Betrachtung der Empfindlichkeit im Zeitbereich und der Nutationshomogenität hat zur Erkenntnis geführt, dass kurze Probensäulen zu bevorzugen sind. Wie in Abschnitt 3.1.2 gezeigt wurde, haben kurze Probensäulen jedoch die Eigenschaft, die Linienbreite zu erhöhen. Durch Begrenzung der Probensäule mittels Anpassfluids (oder durch Einsatz der Probenrotation) kann dieser Einfluss zum Teil kompensiert werden. Das Ziel dieses Abschnitts ist es, den Zusammenhang zwischen der Probensäulenlänge und der Winkelausrichtung auf die spektrale Auflösung quantitativ zu bestimmen und die optimale Ausprägung der Parameter hinsichtlich der Maximierung der Empfindlichkeit zu ermitteln. Für die Messungen ohne Rotation wurde, um die Präsenz von Metall so weit wie möglich zu minimieren, als Resonator eine Schaltung mit nur einer Resonanzfrequenz verwendet. Zusätzlich wurde die Rotationsvorrichtung durch einen geometrisch identischen Ersatz aus Kunststoff ausgetauscht.

Einfluss der Probensäulenlänge und der Winkelausrichtung auf die spektrale Auflösung

Der Einfluss der Probensäulenlänge und der Winkelausrichtung auf die spektrale Auflösung wird exemplarisch anhand der einlagigen Detektorkonfiguration unter Verwendung einer ausgedehnten und einer finiten Probensäule evaluiert. Es hat sich gezeigt, dass derartige Messungen ohne Shimmen²⁷ des B_0 -Feldes durchgeführt werden müssen. Der nicht triviale Zusammenhang zwischen den Shim-Gradienten und der Linienform in Überlagerung mit der unbekanntenen „natürlichen“ Ausprägung des B_0 -Feldes resultiert in einer nahezu beliebig gestaltbaren Maskierung intrinsischer Phänomene. Abbildung 6.7 zeigt deshalb die Spektren mit dem Winkel α als Parameter ohne Shimmen. Die Spektren sind

²⁷ Die Situation, in welcher der Strom aller Shimspulen auf Null gesetzt wird, wird im Weiteren als „ohne Shimmen“ bezeichnet.

auf einheitliche Amplituden skaliert, um die Linienform isoliert beurteilen zu können.

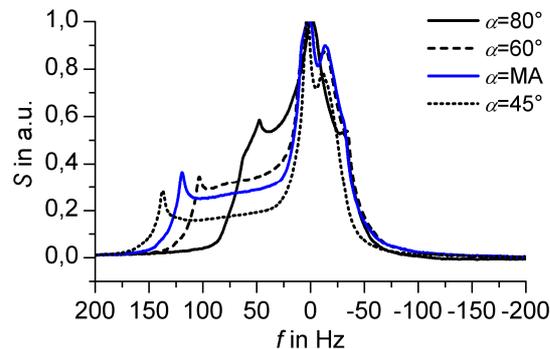


Abb. 6.7: Einfluss des Winkels auf das Spektrum der einlagigen Spule mit einer ausgedehnten Probensäule (ohne Shimmen)

Es ist ersichtlich, dass die Spektren jeweils ein Haupt- und ein Nebenmaximum aufweisen. Das Hauptmaximum ist zum Teil gespalten. Der Frequenzabstand zwischen Haupt- und Nebenmaximum ist eine monotone Funktion des Winkels. Die Präsenz des Nebenmaximums verhindert die Identifikation eines optimalen Winkels. Zur Bestimmung der Ursache für das Auftreten des Nebenmaximums war die Erstellung einer Zuordnung zwischen Signalfrequenz und Position innerhalb des Probenvolumens durch ein modifiziertes Nutationsexperiment erforderlich. Bei diesem wurden wie zur Bestimmung der B_1 -Feldhomogenität FIDs für verschiedene Pulslängen aufgenommen. Betrachtet wurde jedoch nicht die Nutation einer einzelnen Spektrallinie sondern die des gespaltenen Hauptmaximums und des Nebenmaximums. Die Messung ergab für beide Bestandteile des Hauptmaximums eine sehr ähnliche Nutationsfrequenz, welche der einer sehr kurzen, im Spulenzentrum platzierten Probensäule entspricht. Das Nebenmaximum hat eine um ca. 75% kleinere Nutationsfrequenz, welche auf ein entsprechend reduziertes B_1 -Feld hinweist. Es liegt der Schluss nahe, dass ein Großteil des Signals des Nebenmaximums von Teilen des Probenvolumens generiert wird, welche einem gegenüber dem Spulenzentrum deutlich kleineren B_1 -Feld ausgesetzt sind. Unter Berücksichtigung der bekannten Verteilung des normierten B_1 -Feldes im Probenvolumen nach Abb. 3.12 tragen somit vor allem Probenbereiche weit außerhalb der Spulenmitte zum Nebenmaximum bei.

Respektive der höheren Empfindlichkeit im Zeitbereich liegt es nahe, das Auftreten des Nebenmaximums durch die Verwendung einer kürzeren Probensäule zu verhindern. Versuche mit verschiedenen langen Probensäulen haben ergeben, dass Probensäulenlängen im Bereich von $1,1 \pm 0,2$ mm für

Messungen ohne Rotation besonders gut geeignet sind, da kein ausgeprägtes Nebenmaximum auftritt und der nachteilige Einfluss der finiten Länge nicht signifikant ist. Abbildung 6.8 zeigt zur Veranschaulichung die Spektren einer 1,2 mm langen Probensäule ohne und mit Shimmen. In Abwesenheit des ausgeprägten Nebenmaximums ist der Einfluss des Winkels α auf die spektrale Auflösung deutlicher sichtbar. Die Linienbreite des Hauptmaximums sinkt mit flacherem Winkel. Abbildung 6.8b zeigt die gleichen Messungen unter Verwendung der Shim-Vorrichtung, mit welcher die Linienbreite und die Linienform stark verbessert werden. Der Zusammenhang zwischen flacherem Winkel und kleinerer Linienbreite bleibt weitgehend erhalten, jedoch mit dem Unterschied, dass die Linienbreite mit 10 Hz im magischen Winkel am kleinsten ist.

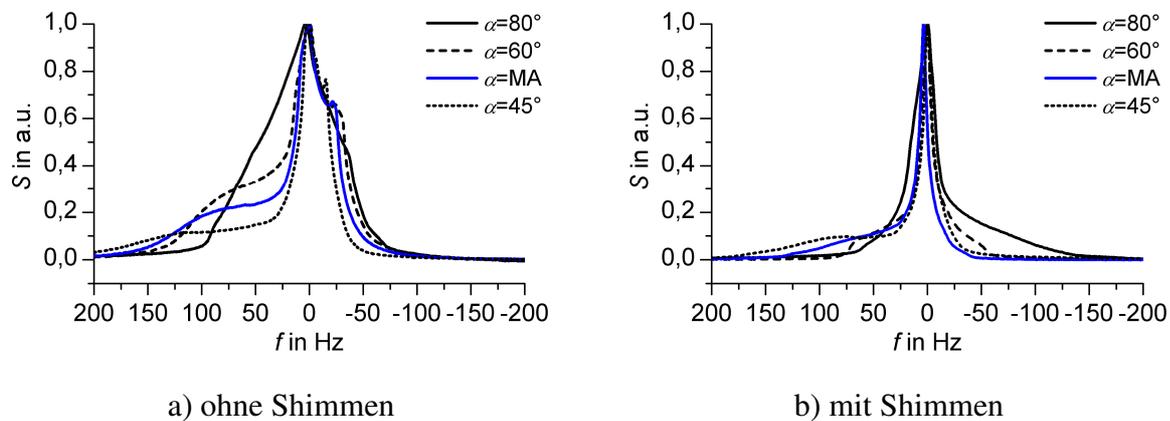


Abb. 6.8: Einfluss des Winkels auf das Spektrum einer 1,2 mm langen Probensäule

Die Linienform entspricht bei keinem Winkel der symmetrischen Lorentzfunktion. Das Signal weist eine so genannte Schulter auf. Anders als ein Nebenmaximum entsteht eine Schulter durch einen eher stetigen Verlauf des B_0 -Feldes in Teilbereichen des Probenvolumens. Unter Berücksichtigung der theoretischen Untersuchung in Abschnitt 3.1.2 tritt ein derartiger Gradient vorzugsweise im Bereich der Stirnflächen der zylinderförmigen Geometrie auf. Bei den bisherigen Betrachtungen wurden die Probensäulen durch Luft (bzw. ein Gemisch aus Luft und verdampfter Probensubstanz) abgeschlossen. Der Suszeptibilitätssprung an den Grenzflächen ist dadurch entsprechend groß. Um den Sachverhalt zu untersuchen, wurden Messungen mit Probensäulen durchgeführt, welche von dem Anpassfluid FC-43 begrenzt wurden. Wie erwartet, beeinflusst das Anpassfluid die Linienform im Bereich des Maximums nur wenig. Die Signalschulter wird jedoch in ein unscharf ausgeprägtes Nebenmaximum überführt. Phänomenologisch lässt sich die Beobachtung damit

begründen, dass durch die Suszeptibilitätsanpassung das B_0 -Feld im Randbereich weniger stark variiert. Die lokalen Larmorfrequenzen der betroffenen Probenteilbereiche weichen demnach weniger voneinander ab. Das resultierende Signal ist somit auf einen kleineren spektralen Bereich mit höherer Intensität gegenüber dem Rauschen konzentriert. Es kann somit festgestellt werden, dass durch das Anpassfluid die Form und die spektrale Breite der Signalschulter beeinflusst wird. Eine vollständige Neutralisierung konnte nicht erreicht werden. Als möglicher Grund können die nicht exakt übereinstimmenden Suszeptibilitäten der Probensubstanz und des Anpassfluids (FC-43 weist eine ähnliche Suszeptibilität wie Kupfer auf) benannt werden. Perspektivisch ist es vorstellbar ein besser geeignetes Anpassfluid zu identifizieren oder ggf. sogar zu synthetisieren. Eine derartige Aktivität liegt jedoch außerhalb des Fokus dieser Arbeit.

Hinsichtlich der Untersuchung von nicht-rotierenden Proben mit einer einlagigen Detektorspule bleibt festzustellen, dass Probensäulen im Bereich von $1,1 \pm 0,2$ mm Länge unter Ausrichtung im magischen Winkel zu Linienbreiten von ca. 10 Hz führen. Abhängig von der Begrenzung der Probensäule weist das Spektrum eine Signalschulter oder ein schwach ausgeprägtes Nebenmaximum auf. Ähnliche Messreihen mit den Helmholtzanordnungen haben gezeigt, dass mit diesen auch kleinere Linienbreiten und bessere Linienformen erreicht werden können. Verifikationsmessungen mit diesen Aufbauten haben den abgeleiteten Zusammenhang zwischen der Probengröße und der Winkelausrichtung auf das Spektrum bestätigt. Aus diesem Grund wird auf eine getrennte, ausführliche Darstellung der Eigenschaften von Helm320 und Helm620 verzichtet und im Folgenden lediglich ein Referenzspektrum zur Bestimmung der Kenngrößen dargestellt.

Aufnahme von Referenzspektren und Ermitteln der Kenngrößen

Im Folgenden wird exemplarisch ein mit optimierten Parametern aufgenommenes Referenzspektrum zur Quantifizierung der Kenngrößen bei nicht-rotierender Probe dargestellt. Abbildung 6.9 zeigt das Spektrum einer $l_s=1,15$ mm langen Probensäule (Wasser) mit optimiertem Shim. Zur Detektion wurde die Helm620-Konfiguration eingesetzt, welche im magischen Winkel orientiert war. Das absolute Probenvolumen beträgt $V_{\text{tot}}=36,1$ nl und die Probenmenge $n_s=2,0$ μmol . Unter Verwendung einer HF-Leistung von

$P_{\text{RF}}=49$ mW beträgt die Pulslänge für einen 90° -Flipwinkel $\tau_{90^\circ}=10$ μs . Die Signalamplitude beträgt $s_{0t}=61,4$ μV . Die Bandbreite von $B=125$ kHz resultiert in einer effektiven Rauschspannung von $u_n=234$ nV. Das SNR im Zeitbereich beträgt somit $SNR_t=92.631$ $\text{Hz}^{0,5}$ und die Empfindlichkeit entsprechend $S_{m,t}=46.315$ $\text{Hz}^{0,5}$ μmol^{-1} . Ohne Anwendung einer Prozessierungstechnik beträgt die Linienbreite $LW=2,9$ Hz (0,004 ppm) und das SNR im Spektralbereich bei einer Aufnahmezeit von $t_{\text{acq}}=1,05$ s $SNR_s=4.665$. Die Empfindlichkeit im Spektralbereich berechnet sich zu $S_{m,s}=2.332$ μmol^{-1} . Durch Anwendung der angepassten Wichtung vergrößert sich die Linienbreite, das SNR_s und die Empfindlichkeit auf $LW=5,8$ Hz, $SNR_s=9.328$ und $S_{m,s}=4.664$ μmol^{-1} . Eine Auflösungserhöhung kann mit Hilfe der Lorentz-Gauss-Transformation mit den Parametern $a=80$ ms und $b=(200$ ms) 2 erreicht werden. Die Linienbreite beträgt in diesem Fall $LW=1,7$ Hz. In dieser Konstellation erhöht RE den Rauschpegel nicht, sondern bewirkt sogar eine geringe Erhöhung der Empfindlichkeit auf $S_{m,s}=2.436$ μmol^{-1} .

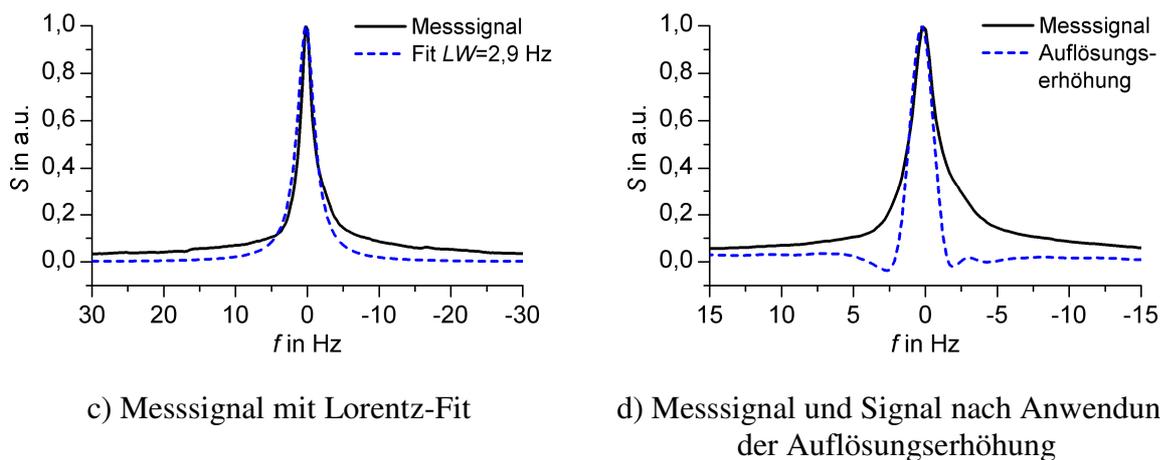


Abb. 6.9: Optimiertes Spektrum einer 1,15 mm langen Probensäule, aufgenommen mit Helm620

Die Verwendung der Helm620-Konfiguration resultiert im Fall von nicht-rotierenden Proben im Vergleich zu den anderen Konfigurationen in der höchsten spektralen Auflösung. Die nach Abb. 6.3b geringere Empfindlichkeit im Zeitbereich wird durch die kleinere Linienbreite kompensiert. Helm620 weist somit auch die höchste Empfindlichkeit im Spektralbereich auf. Die Orientierung des Detektors im magischen Winkel resultiert in einer symmetrischen Linienform und der schmalsten Linienbreite. Aus diesem Grund wird im Folgenden diese Orientierung verwendet. Der Gesamtbewertung in Abschnitt 7 vorwegnehmend, können als Zwischenergebnis die relativen

Empfindlichkeiten nach (2.13) und (2.14) berechnet werden. Die relative Empfindlichkeit im Zeitbereich beträgt ohne Anwendung einer Prozessierungstechnik $S_{\text{rel,t}}=0,51$ und ist bereits bei einer vergleichsweise langen Probe mit den besten Werten anderer Detektoren vergleichbar. Die relative Empfindlichkeit im Spektralbereich von $S_{\text{rel,s}}=0,14$ ist nahezu identisch mit dem höchsten bekannten Wert für einen mikrotechnologisch gefertigten Detektor. Beim Vergleich mit der Referenz ist zu berücksichtigen, dass die Berechnung auf V_{obs} basieren und für einen Vergleich eigentlich von einem mindestens 3,3-fach kleineren Wert ausgegangen werden sollte. Die gemessene relative Empfindlichkeit im Zeitbereich wäre dann deutlich größer. Im Spektralbereich kann der Referenzwert aufgrund der besseren Linienform und der schmalen Linienbreite nicht übertroffen werden. Zur Verkleinerung der Probensäule mit dem Ziel, die Empfindlichkeit unter Beibehaltung der hohen spektralen Auflösung weiter zu erhöhen, wird im Folgenden die Probenrotation eingesetzt.

6.2.3 Auflösungserhöhung durch Probenrotation

Neben speziellen Effekten, wie dem Einfluss der Rotation im magischen Winkel auf die Dipol-Dipol-Kopplung von Festkörpern, hat die Rotation allgemein einen Mittelungseffekt auf die Verteilung des B_0 -Feldes innerhalb des Probenvolumens. Es ist somit möglich die Empfindlichkeit durch Verkürzung der Probensäule zu erhöhen, ohne dabei die spektrale Auflösung zu stark zu reduzieren. Die Rotationsmessungen wurden mit einem zweifach abgeglichenen Resonator mit entsprechend mehr Bauelementen durchgeführt. Da die Rotationsvorrichtung zum Teil aus Metall besteht, ist auch die Präsenz von weiteren metallischen Elementen weniger kritisch.

Abbildung 6.10 zeigt die Spektren einer 0,7 mm langen Probensäule, welche unter Verwendung der Shim-Vorrichtung bei zwei verschiedenen Rotationsfrequenzen aufgenommen wurden. Durch Erhöhen der Rotationsfrequenz wird die Linienbreite verkleinert. Das SNR_s steigt jedoch nicht wie erwartet an. Als Ursache für diese Beobachtung konnte die Veränderung der Probengeometrie durch Fliehkräfte identifiziert werden. Durch die fehlende axiale Begrenzung unterliegt die Probensubstanz einer zum Teil reversiblen Ausdehnung, welche aufgrund ortsabhängiger Empfindlichkeit in einem Sensitivitätsverlust resultiert.

6. Charakterisierung der NMR-Eigenschaften

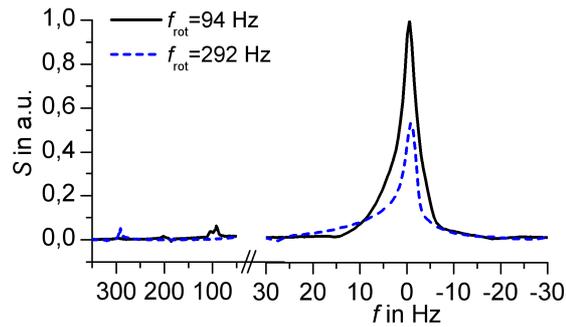


Abb. 6.10: Spektrum einer 0,7 mm langen Probensäule, aufgenommen mit der einlagigen Spule bei verschiedenen Rotationsfrequenzen

Zur Vermeidung dieses Effekts wurden Probensäulen angefertigt, welche beidseitig von FC-43 begrenzt wurden. Abbildung 6.11 zeigt, dass auf diese Weise auch höhere Rotationsfrequenzen nur einen geringen Einfluss auf die Probengeometrie bzw. Probenposition haben. Die gewählten Rotationsfrequenzen resultieren in einer Linienbreite von $LW=3,3-3,4$ Hz bei kleinen Seitenbandamplituden. Das absolute Probenvolumen beträgt nur $V_{\text{tot}}=12,6$ nl und die Probenmenge $n_s=0,7$ μmol . Das Signal hat eine Amplitude von $s_{\text{ot}}=34,8$ μV . Das SNR im Zeitbereich beträgt $SNR_t=54.800$ $\text{Hz}^{0,5}$ und die Empfindlichkeit entsprechend $S_{m,t}=79.450$ $\text{Hz}^{0,5}$ μmol^{-1} . Die Aufnahmezeit von $t_{\text{acq}}=0,96$ s ergibt ein SNR im Spektralbereich ohne Prozessierung von $SNR_s=2.874$ und eine spektrale Empfindlichkeit von $S_{m,s}=4.159$ μmol^{-1} . Bei Anwendung der angepassten Wichtung beträgt die Empfindlichkeit $S_{m,s}=8.662$ μmol^{-1} . Die Linienbreite wird dadurch auf $LW=6,6$ Hz vergrößert. Durch RE mit $a=80$ ms und $b=(200$ ms) 2 wird die Linienbreite auf $LW=1,8$ Hz reduziert und die Empfindlichkeit wie bei der statischen Messung mit $S_{m,s}=4.242$ μmol^{-1} leicht erhöht. Im Vergleich zu den statischen Messungen ist die Empfindlichkeit im Spektralbereich bei Anwendung der Rotation um Faktor 1,8 höher.

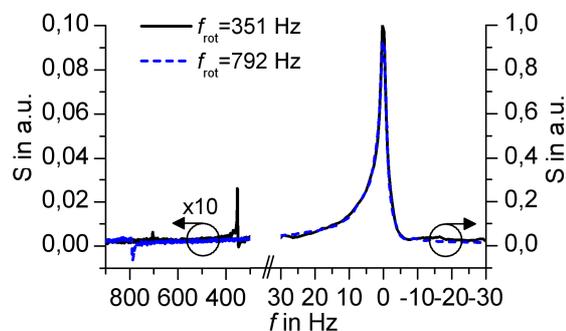


Abb. 6.11: Spektrum einer 0,4 mm langen, von FC-43 begrenzten Probensäule, aufgenommen mit der einlagigen Spule bei verschiedenen Rotationsfrequenzen

Ermitteln der Kenngrößen

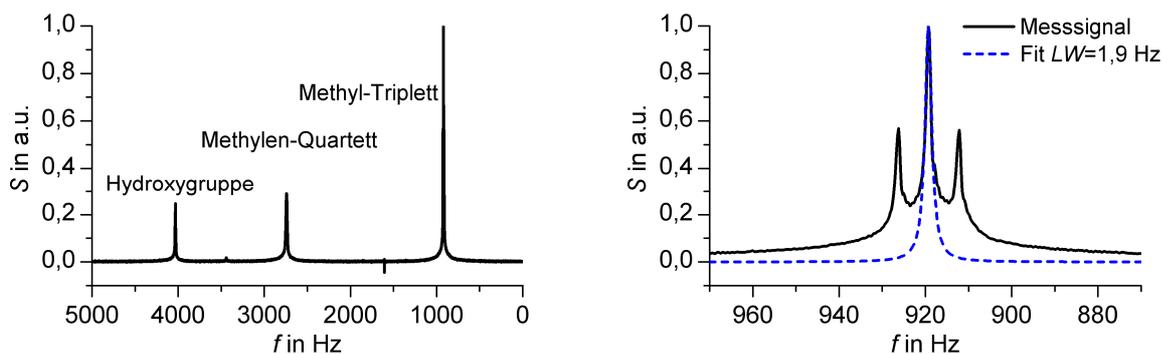
Wie im Fall der statischen Messung können anhand der Messung nach Abb. 6.11 die relativen Empfindlichkeiten bestimmt werden. Die relative Empfindlichkeit im Zeitbereich beträgt ohne Anwendung einer Prozessierungstechnik $S_{rel,t}=0,62$. Nur der Referenzprobenkopf aus [11] mit $S_{rel,t}=1,00$, der manuell gewickelte Detektor aus [13] mit $S_{rel,t}=0,76$ und der mikrotechnologisch gefertigte Detektor aus [23] mit $S_{rel,t}=0,68$ weisen höhere Werte auf. Bezüglich der absoluten Empfindlichkeit weist nur der, für kleinere Probenvolumen ausgelegte Detektor aus [23] mit $S_{m,t}=78.000\text{--}119.000\text{ Hz}^{0,5}\mu\text{mol}^{-1}$ höhere Werte auf. Die relative Empfindlichkeit im Spektralbereich von $S_{rel,s}=0,18$ ist der höchste bekannte Wert eines mittels mikrotechnologischer Verfahren hergestellten Detektors. Der absolute Wert von $S_{m,s}=4.159\mu\text{mol}^{-1}$ wird nur durch [23] mit $S_{m,s}=4.495\mu\text{mol}^{-1}$ und dem Referenzprobenkopf aus [11] mit $S_{m,s}=4.720\mu\text{mol}^{-1}$ übertroffen. Im Vergleich zu [23] ist die hier gezeigte Linienbreite mit weniger als 4 Hz gegenüber 12 Hz deutlich kleiner. Der Informationsgehalt des Spektrums ist somit größer. Die zweckmäßigerweise erforderliche Korrektur der Messwerte um den Einfluss des größeren absoluten Probenvolumens kann nur für den Referenzprobenkopf quantitativ vorgenommen werden, da für den anderen Detektor nur ein Schätzwert über das tatsächlich benötigte Volumen bekannt ist. Das Verhältnis aus Messvolumen und absolutem Probenvolumen beträgt beim Referenzprobenkopf 3,3. Es kann somit eingeschätzt werden, dass der in dieser Arbeit entwickelte Detektor vergleichbare Linienbreiten, jedoch eine um Faktor 2,9 erhöhte absolute Empfindlichkeit im Spektralbereich aufweist. Das Ergebnis wird daher als signifikanter Fortschritt eingeschätzt.

6.3 Identifikation von Referenzsubstanzen und Testmessungen von Proben mit biologischem Bezug

Zur quantitativen Bestimmung der Empfindlichkeit ist die Verwendung von einfachen Proben wie Wasser gut geeignet. Praktisch relevante Proben ergeben jedoch deutlich geringere Signalstärken und komplexere Spektren, so dass die prinzipielle Eignung für diese Proben separat nachgewiesen werden sollte. Deshalb werden im Folgenden exemplarisch Messwerte dargestellt, welche mit solchen Proben erzielt wurden.

Messungen mit Referenzsubstanzen

Abbildung 6.12 zeigt das Spektrum von 31,4 nl EtOH, welches ohne Probenrotation aufgenommen wurde. Die korrespondierende Stoffmenge von 0,53 μmol ergibt ohne mathematische Prozessierung bei $t_{\text{acq}}=1,05$ s ein SNR_s von 1.003 bei einer Linienbreite von 1,9 Hz. Dies entspricht einer Empfindlichkeit im Spektralbereich bezogen auf das Methyl-Triplett von $1.892 \mu\text{mol}^{-1}$. Durch Anwendung von LB wird bei Verdopplung der Linienbreite ein SNR_s von 1.928 erreicht. Wie in Abb. 6.12b ersichtlich, sind die Linien des charakteristischen Methyl-Triplets nicht vollständig separiert, jedoch deutlich voneinander zu unterscheiden. Es hat sich gezeigt, dass manuelles Shimmen mit einem komplexeren Signal einfacher ist, da Entwicklungstendenzen besser erkennbar sind. Im Vergleich zu Wasser konnte die Linienbreite somit weiter reduziert werden.



a) Darstellung des gesamten Spektrums

b) vergrößerte Darstellung des Methyl-Triplets mit Lorentz-Fit

Abb. 6.12: Spektrum einer nicht-rotierenden 1,0 mm langen Probensäule (EtOH), aufgenommen mit Helm620

Wie in vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, kann durch Verwenden einer kleineren Probensäule und durch Anwendung der Rotation die Empfindlichkeit erhöht werden. Das Maximum wird durch das kleinste handhabbare Probenvolumen bestimmt. Zu Demonstrationszwecken wurden 4,7 nl EtOH ($l_s=0,1-0,2$ mm) in FC-43 eingeschlossen und bei einer Rotationsfrequenz von 347 Hz vermessen. Aufgrund der Oberflächenspannungen und dem kleinen Probenvolumen kann die Probenform dabei nicht mehr als Zylinder approximiert werden. Ethanol bildet an der Grenzfläche zu FC-43 einen konkaven Meniskus aus. Der Scheitelpunkt ist dabei gegenüber der Außengrenze beidseitig um 50 μm in Richtung des Probeninneren versetzt. Die Angabe der Probensäulenlänge erfolgt deshalb in Form einer Spannweite. Zur

Berechnung des Volumens wurde der Mittelwert ($l_s=0,15$ mm) herangezogen. Abbildung 6.13a zeigt einen Auszug des gemessenen Spektrums. Das Triplet ist deutlich zu identifizieren. Ohne Rotation wäre das Signal nicht vom Rauschen zu unterscheiden. Für derart kleine Probenvolumen ist die Rotation somit als notwendig zu erachten. Die Linienbreite ohne Auflösungserhöhung von 5,2 Hz resultiert in einer Empfindlichkeit im Spektralbereich bezogen auf das Methyl-Triplett von $4.339 \mu\text{mol}^{-1}$. Durch Anwenden von RE können die Linien des Triplets fast vollständig isoliert werden ($LW=3,0$ Hz). Die Lorentz-Gauss-Transformation mit den Parametern $a=80$ ms und $b=(200 \text{ ms})^2$ bewirkt dabei eine moderate Reduzierung des SNR_s um 35%. Die Nutationskurve in Abb. 6.13b mit einer Homogenität von $H_{450^\circ/90^\circ}=81\%$ zeigt deutlich die Vorteile einer kurzen Probensäule.

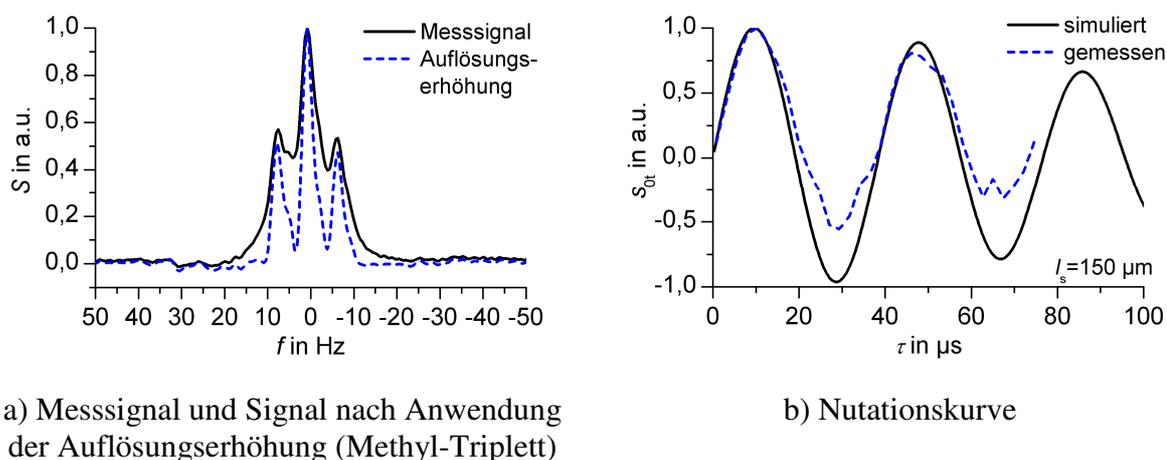


Abb. 6.13: Spektrum einer rotierenden 0,1–0,2 mm langen Probensäule (EtOH), aufgenommen mit der einlagigen Spule

Messungen von Proben mit biologischem Bezug

Hinsichtlich der angestrebten quantitativen Charakterisierung von Metaboliten, ist von sehr geringeren Stoffmengen (0,08–0,8 nmol) und sehr komplexen Spektren auszugehen. Zur Evaluierung der Eignung des Probenkopfes wurden 31,4 nl einer Lösung von zwölf verschiedenen Metaboliten, jeweils 40-millimolar konzentriert, untersucht. Es handelte sich dabei um die Substanzen Alanin, Milchsäure, Zitronensäure, myo-Inosit, Cystein, Ethylenglykol, Glutaminsäure, Glycin, 2-Hydroxybernsteinsäure, Prolin, Brenztraubensäure und Serin. Dies entspricht einer Stoffmenge von jeweils 1,3 nmol. Aus der kleinen Stoffmenge resultiert ein SNR_s der Metabolite von kleiner als eins, so dass bei Einzelmessungen kein Signal sichtbar wird. Durch Akkumulierung

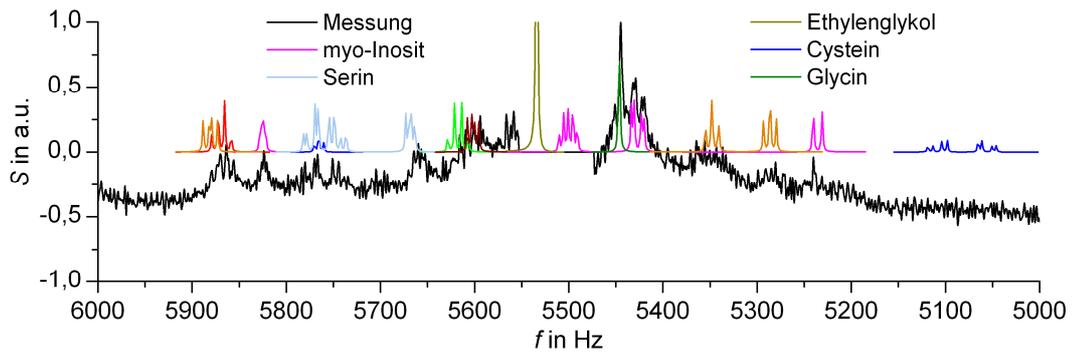
mehrerer Messungen wird das SNR_s erhöht. Wichtig ist dabei, dass weder die Probe noch die Abstimmung des Shims oder die Larmorfrequenz driften bzw. einer anderen Veränderung unterliegen. Um Shimmen zu können und um die Drift der Larmorfrequenz manuell zu kompensieren²⁸, wurde eine 3-molare EtOH/D₂O Mischung (17,5% EtOH/82,5% D₂O) als Lösungsmittel verwendet.

Abbildung 6.14 zeigt das aus 1200 Einzelmessungen (6 h 40 min, $D_1=20$ s) ermittelte Spektrum. Die spektrale Auflösung wurde durch RE mit den Parametern $a=80$ ms und $b=(200 \text{ ms})^2$ erhöht. Die um zwei Größenordnungen stärkeren Signale des Lösungsmittels wurden durch Kurvenfit mit Lorentz- und Gauss-Funktionen mit 2–3 Hz Linienbreite und 38 Hz breitem Signalfuß angenähert und durch Subtraktion entfernt. An den Frequenzen, an welchen der Fit nicht ausreichend gut mit der Linienform übereinstimmte, wurde das Spektrum auf Null gesetzt. Diese Bereiche des Spektrums stehen nicht für die Auswertung zur Verfügung. Das SNR_s der stärksten Metabolit-Signale liegt bei ca. 15. Der Vergleich mit dem in Abb. 6.14 ebenfalls dargestellten simulierten²⁹ Spektrum zeigt, dass es möglich ist, die Substanzen qualitativ zu identifizieren. Da die Signalpegel bekannt sind, ist eine quantitative Bestimmung innerhalb der, durch das Rauschen verursachten, statistischen Unsicherheit durchführbar.

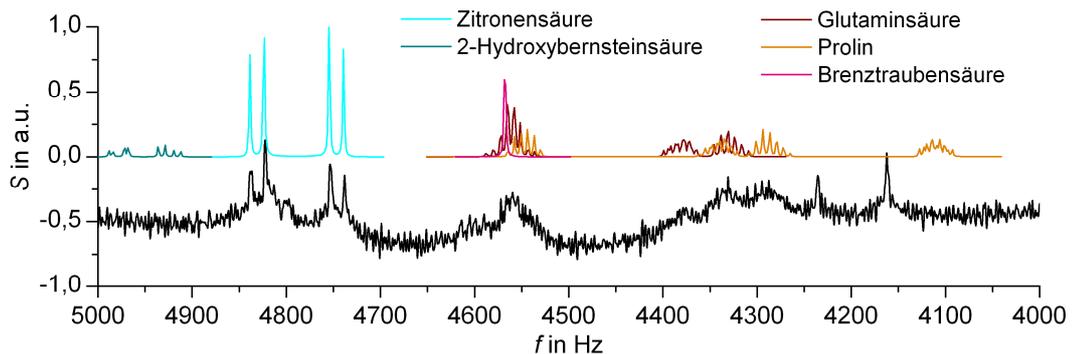
²⁸ Möglichkeiten zum Einsatz des Lock-Kanals zum Zweck der Driftkompensation werden im Folgenden diskutiert.

²⁹ Die Simulation des Spektrums und die Präparation der Proben wurde durch den Projektpartner Dr. Thomas Riemer, IZKF-Leipzig, Medizinische Fakultät, Universität Leipzig durchgeführt.

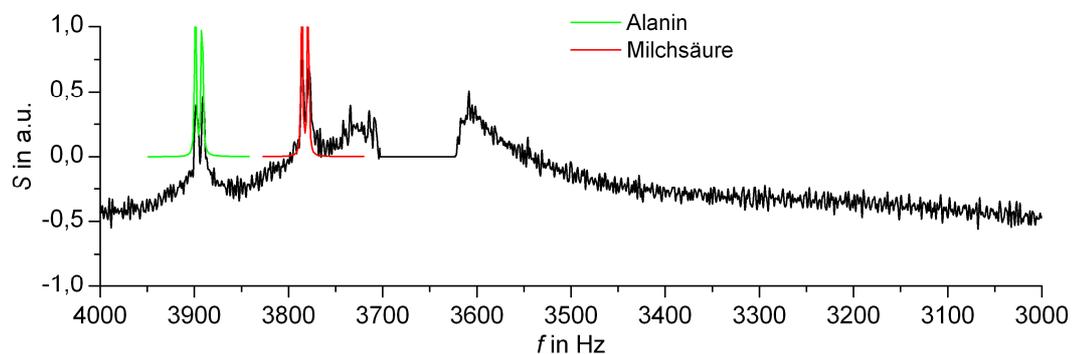
6. Charakterisierung der NMR-Eigenschaften



a) Spektrum von 6.000–5.000 Hz (EtOH-Methylen-Quartett entfernt)



b) Spektrum von 5.000–4.000 Hz



c) Spektrum von 4.000–3.000 Hz (EtOH-Methyl-Triplett entfernt)

Abb. 6.14: Gemessenes und simuliertes Spektrum einer 1,0 mm langen Proben säule bestehend aus zwölf verschiedenen Metaboliten gelöst in EtOH/D₂O und aufgenommen mit Helm620

Diskussion zum möglichen Einsatz des Lock-Kanals

Die meisten NMR-Spektrometer stellen einen integrierten ²H-Lock-Kanal zur Verfügung. Dabei handelt es sich um einen unabhängigen Messkanal mit Signalquelle und Empfänger. Der Lock-Kanal erfasst die Larmorfrequenz quasi kontinuierlich und führt diese mit Hilfe einer bestromten Spule nach. Auf diese Weise ist es nicht erforderlich, aufwändig nachzubearbeitende Einzelmessungen aufzunehmen. Des Weiteren stabilisiert der Lock die Larmorfrequenz auch

während einer Messung. Dies ist nützlich, da zu vermuten ist, dass das Feld nicht nur zwischen den Messungen sondern auch während einer einzelnen Messung einer Veränderung unterliegt. Die daraus resultierende Mindestlinienbreite wäre weder durch Shimmen, noch durch Optimieren des Detektors überwindbar. Ob dies im konkreten Fall tatsächlich als beschränkender Faktor wirkt, konnte nicht nachgewiesen werden. In jedem Fall stellt die Verfügbarkeit eines Lock-Kanals einen Vorteil dar. Zu Versuchszwecken wurde der zweite Kanal des Resonators als Lock-Kanal verwendet, mit dem Ergebnis, dass das kleine Probenvolumen selbst bei vollständiger Befüllung mit D₂O kein ausreichend starkes Signal liefert, um mit dem Lock-Kanal des Spektrometers zu funktionieren. Unabhängig von Einstellungen der Sendeleistung und der Reglerparameter findet das System keinen stabilen Lock.

Aus diesem Grund wurde eine zweite, ca. 5 mm große Spule in den Probenkopf integriert, welche in ca. 2 cm Distanz zum Mikrodetektor platziert mit D₂O befüllt und auf die ²H-Frequenz abgeglichen wurde. Es zeigte sich, dass das Signal im Prinzip ausreichend stark war, jedoch durch die für den Mikrodetektor erforderlichen Shim-Gradienten eine zu hohe Linienbreite von mehr als 200 Hz aufwies. Der Lock ist damit gegenüber einer Frequenzdrift zu unempfindlich. Da es in jedem Fall gilt, die Shim-Gradienten zum Vorteil des Mikrodetektors ausulegen, muss eine Lock-Spule verwendet werden, welche Gradienten tolerieren kann. Zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit wird der Probenkopf bei der NMR Service GmbH dahingehend optimiert, dass die Lock-Spule in das Rotationssystem integriert wird. Der Rotor wird mit einem speziellen Einsatz versehen, welcher eine ringförmige Befüllung mit D₂O ermöglicht. Durch die Rotation wird die Wirkung der transversalen Gradienten weitestgehend neutralisiert. Da der Mikrodetektor jedoch auch axiale Shim-Gradienten benötigt, kann durch Rotation allein noch kein ausreichend schmales Signal erreicht werden. Zur Kompensation der axialen Gradienten wird das System um drei, auf der Rotationsachse platzierte Shim-Spulen erweitert. Eine der Spulen befindet sich in der geometrischen Mitte zwischen der Lock-Spule und dem Mikrodetektor. Die beiden anderen befinden sich symmetrisch auf der jeweils anderen Seite der Detektoren. Durch gegensinnige Bestromung der Shim-Spulen vor und hinter der Lock-Spule kann lokal ein Gradient erzeugt werden, welcher den ursprünglichen Shim-Gradienten kompensiert. Die ungewünschte Rückwirkung auf den Mikrodetektor kann durch die dritte Shim-

Spule durch gleichsinnige Bestromung kompensiert werden. Auf diese Weise sollte es möglich sein, ein starkes Lock-Signal mit schmaler Linienbreite auch in Gegenwart starker Feldgradienten zu erzielen. In diesem Fall steht ein externer Lock-Kanal zur Verfügung, der verwendet werden kann, ohne den ^1H - oder X-Kanal hinsichtlich der Effizienz oder der Wahl des Lösungsmittels zu beeinflussen.

7. Ergebnisbewertung

Zur abschließenden Bewertung der Ergebnisse werden die absoluten und relativen Empfindlichkeiten sowie die spektrale Auflösung betrachtet. In Tabelle 7.1 sind auf Basis der Daten aus den Tabellen 2.2–2.4 die, nach Ansicht des Autors, besten publizierten Detektoren den Ergebnissen dieser Arbeit gegenüber gestellt. Aus der Vielzahl der Messwerte wurde für die nicht-rotierenden Proben mit vergleichsweise großem Volumen die Ergebnisse der Helm620-Konfiguration und für die rotierenden Proben die der einlagigen Spule herangezogen.

Tabelle 7.1: Auswahl der skalierten¹⁾ Empfindlichkeiten verschiedener Mikrodetektoren

Ref.	V_{obs}	V_{tot}	$S_{\text{m,t}}$	$S_{\text{rel,t}}$	LW	$S_{\text{m,s}}$	$S_{\text{rel,s}}$
	nl	$\times V_{\text{obs}}$	$10^3 \text{ Hz}^{0,5} \mu\text{mol}^{-1}$	1	Hz	μmol^{-1}	1
Manuell gewickelte Spulen:							
[11]	1.500	3,3	26,0	1,00	1,0	4.720	1,00
[13]	131	11	44,7	0,76	3,6	4.152	0,39
Mikrotechnologisch gefertigte Spulen:							
[23] ²⁾	5	10^5	119,0	0,68	22,5	4.495	0,14
[23] ³⁾	9	10^5	78,0	0,55	12,0	3.975	0,15
[23] ⁴⁾	5	10^5	107,0	0,61	90,0	2.019	0,06
Leitungsresonatoren:							
[25]	32	1	10,2	0,11	1,7	1.405	0,08
[26]	600	-	5,9	0,17	1,3	934	0,15
Ergebnisse dieser Arbeit:							
Nicht-rotierende Proben:							
H ₂ O	36,1	1	46,3	0,51	2,9	2.332	0,14
EtOH ⁶⁾	31,4	1	-	-	1,9	-	-
Rotierende Probe:							
H ₂ O	12,6	1	79,5	0,62	3,4	4.159	0,18
EtOH ⁶⁾	4,7	1	-	-	5,2	-	-

¹⁾ $B_0=17,6$ T, Probensubstanz H₂O, $S_{\text{m,t}}$ und $S_{\text{m,s}}$ bezogen auf V_{obs} , t_{acq} definiert nach (2.10), $S_{\text{rel,t}}$ und $S_{\text{rel,s}}$ normiert nach (2.13) und (2.14), ²⁾ Planarspule, ³⁾ Helmholtz-Spule, ⁴⁾ Solenoid-Spule, ⁵⁾ Information über V_{tot} nach Rücksprache mit Autoren,

⁶⁾ Die Empfindlichkeiten der EtOH-Messungen sind zur Vermeidung von Verwechslungen mit H₂O-Daten nicht in der Tabelle aufgeführt, können jedoch Abschnitt 6.3 entnommen werden.

Die Probenvolumen der verglichenen Detektoren umfassen einen Bereich von 5 nl bis 1500 nl. Im Fall der manuell gewickelten Spulen werden aus nahe liegenden Gründen in der Tendenz größere Volumen eingesetzt. In der Konsequenz ist die Empfindlichkeit im Zeitbereich $S_{\text{m,t}}$ gegenüber den geometrisch kleineren mikrotechnologisch gefertigten Detektoren niedriger. Der

Vergleich mit den Leitungsresonatoren zeigt, dass diese trotz kleiner Probenvolumen nur eine vergleichsweise niedrige Empfindlichkeit im Zeitbereich erreichen. Gründe dafür wurden in Abschnitt 2.3.4 genannt. Die Betrachtung der relativen Empfindlichkeit im Zeitbereich $S_{rel,t}$ ergibt, dass die größeren manuell gewickelten Spulen die höchsten Werte erzielen. Der kommerziell verfügbare Probenkopf aus [11] wurde deshalb als Vergleichsreferenz gewählt. Diese Beobachtung ist wie folgt zu interpretieren: Die Verkleinerung der Detektorspule führt absolut betrachtet zu höheren Empfindlichkeiten im Zeitbereich. Die kleinere relative Empfindlichkeit besagt jedoch, dass die Empfindlichkeit nicht proportional dem reziproken Wert der Skalierung (bestimmt anhand der dritten Wurzel des Probenvolumens) steigt, sondern einem flacheren Verlauf folgt. Die Ursache dafür ist der höhere effektive Widerstand eines kleineren Detektors. Während die Leiterlänge einer Spule linear skaliert, führt eine Skalierung des Leiterdurchmessers zu einer quadratischen Reduzierung des Querschnitts. Weiterhin weisen Leitermaterialien, welche für die mikrotechnologische Herstellung verwendet werden, häufig einen im Vergleich zu kommerziell verfügbarem Spulendraht höheren spezifischen Widerstand auf. Unabhängig davon ist die in dieser Arbeit erreichte absolute Empfindlichkeit im Zeitbereich sehr hoch und wird nur durch den kleineren Detektor aus [23] übertroffen. Im Rahmen der experimentellen Charakterisierung wurden mit kleineren Probenvolumen auch höhere Werte als $79.500 \text{ Hz}^{0,5} \mu\text{mol}^{-1}$ gemessen. Die Betrachtung an dieser Stelle wird jedoch auf praktisch einsetzbare Konfigurationen beschränkt. Die hohe erzielte relative Empfindlichkeit im Zeitbereich von 0,51–0,62 sagt aus, dass der entwickelte Detektor ein gutes Verhältnis von Induktivität und Widerstand aufweist. Die elektrische Dimensionierung und die Herstellungstechnologie sind somit nachträglich als geeignet zu beurteilen.

Die spektrale Auflösung in Form von T_2^* ist nach (2.12) ein vermittelnder Faktor zwischen der Empfindlichkeit im Zeitbereich und im Spektralbereich. Wie bereits bei den Betrachtungen zum Stand der Technik ausgeführt wurde, haben mikrotechnologisch gefertigte Detektoren in der Regel eine geringere spektrale Auflösung. Publikationen über manuell gewickelten Spulen und Leitungsresonatoren zeigen mehrheitlich schmalere Linienbreiten. Im Fall der Leitungsresonatoren führt dies zu einer akzeptablen, jedoch im Vergleich zu manuell gewickelten Spulen geringeren Empfindlichkeit im Spektralbereich.

Der neu entwickelte Mikrodetektor weist eine Linienbreite von 1,9–5,2 Hz (0,003–0,007 ppm) auf. Dies ist die höchste bisher gezeigte spektrale Auflösung eines mikrotechnologisch gefertigten Detektors. Entsprechend hoch ist die Empfindlichkeit im Spektralbereich mit Werten von 2.332–4.159 μmol^{-1} . Die relative Empfindlichkeit im Spektralbereich von 0,14–0,18 ist im Vergleich zu vielen anderen Detektoren hoch, jedoch kleiner als bei konventionell aufgebauten Probenköpfen. Die Ursachen dafür sind die Linienbreite, welche bei der Referenz [11] exzellente 1,0 Hz beträgt sowie die Linienform. Die gemessenen Spektren weisen einen mehr oder weniger breiten Signalfuß auf. Ein Teil des Signals steht somit nicht in vollem Maß für die Ausprägung der Spektrallinie zur Verfügung. Es kann somit eingeschätzt werden, dass die Maßnahmen zur Homogenisierung des B_0 -Feldes im Vergleich zur Ausgangssituation bzw. zu anderen Detektoren die spektrale Auflösung deutlich verbessert hat. Dennoch ist eine weiterführende Optimierung der Linienbreite und Linienform möglich. Diese Optimierung würde die Empfindlichkeit vermutlich noch weiter erhöhen. Inwieweit dies bei geometrisch eng begrenzten Proben realisierbar ist, kann nicht ohne weiteres eingeschätzt werden.

Abschließend wird die Thematik des absoluten Probenvolumens betrachtet. Wie bereits ausgeführt wurde, ist die Vergrößerung des Probenvolumens zum Vorteil der Linienbreite bezüglich der NMR-Messung von kleinen Probenmengen sehr nachteilig. Der Anteil der Probe, welcher nicht im unmittelbaren Spulenzentrum platziert ist, trägt nahezu nicht zum Signal bei. Der Vergleich mit anderen Detektoren auf Basis der Empfindlichkeit müsste deshalb die Volumenvergrößerung berücksichtigen. Wie bereits ausgeführt wurde, wird der Vergleich aufgrund unzureichender Informationen häufig erschwert. Im Fall des Referenzprobenkopfes ist jedoch bekannt, dass ein 3,3-fach größeres Volumen als das für die Berechnung herangezogene eingesetzt werden muss. Für den sehr empfindlichen Mikrodetektor aus [23] ist nur ein Schätzwert der Autoren für die Volumenvergrößerung von ca. zehn bekannt, wodurch sich die sonst vergleichbaren Ergebnisse um eine Größenordnung unterscheiden. Unter Berücksichtigung dieser Zahlen ist der in dieser Arbeit entwickelte Detektor um mindestens den Faktor 2,9 empfindlicher als alle anderen publizierten Mikrodetektoren. Da die erforderliche Messzeit zum Erzielen eines gewünschten SNR proportional dem Quadrat der Empfindlichkeit skaliert, kann davon ausgegangen werden, dass die Neuentwicklung Messungen von sehr

kleinen Stoffmengen um den Faktor 8,4 beschleunigt. Wie in Abschnitt 6.3 gezeigt wurde, können somit Stoffmengen im Bereich von wenigen nmol innerhalb eines halben Tages gemessen werden. Die Beschleunigung um den Faktor 8,4 ist dabei als wesentlich einzuschätzen, da die experimentelle Praxis Messungen über mehrere Tage häufig nicht zulässt.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Arbeit war die Entwicklung eines neuartigen NMR-Mikrodetektors für die Analyse von flüssigen Probensubstanzen mit Volumen im Bereich von 5 nl bis 50 nl mit hoher Empfindlichkeit und guter spektraler Auflösung. Der Detektor sollte zusammen mit einem elektrisch stellbaren Kondensator in einer geeigneten Resonatorschaltung betrieben und in Form eines einsetzbaren Probenkopfes aufgebaut werden.

Als Resultat der ausführlichen Literaturstudie und der detaillierten Analyse publizierter Mikrodetektoren konnten Kriterien für den Entwurf eines verbesserten Mikrodetektors abgeleitet werden. Da Geometrie und elektrische Funktionalität gleichermaßen die NMR-Eigenschaften beeinflussen, galt es beim Entwurf weniger eine Kompromisslösung zu finden, als viel mehr beide Eigenschaften parallel zu optimieren. Gute elektrische Eigenschaften konnten durch die Verwendung von gut leitfähigem Metall in angemessener Dicke erzielt werden. Der nachteilige Einfluss auf die Homogenität des Magnetfeldes wurde durch die neuartige und patentierte Formgebung minimiert. Im Gegensatz zu fast allen bekannten Ansätzen wurde die Verwendung geometrisch begrenzter Probensäulen bei der Entwicklung des neuen Detektors konzeptionell berücksichtigt. Die Verwendung einer Probenrotationsvorrichtung war diesbezüglich erforderlich. Die elektrischen Eigenschaften und die Empfindlichkeit im Zeitbereich wurden mit Hilfe analytisch beschriebener Gleichungen und der dreidimensionalen elektromagnetischen Simulation vorausberechnet. Der Vergleich mit den Messwerten bestätigt die Richtigkeit der Berechnungen. Durch die Entwicklung einer geeigneten Herstellungstechnologie konnte der Detektor so gefertigt werden, wie es hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften als vorteilhaft bestimmt wurde. Der entwickelte und gefertigte Mikrodetektor weist somit alle Eigenschaften auf, welche erforderlich sind, um eine hohe Empfindlichkeit und eine gute spektrale Auflösung zu erreichen.

Zur Realisierung eines adaptiven, elektrisch steuerbaren Frequenzabgleichs wurde ein stellbarer MEMS-Kondensator entwickelt. Ähnlich wie bei dem Mikrodetektor wurde ein Anforderungskatalog erstellt. Zur Beurteilung der Eignung für den Einsatz in der NMR sind neben dem Stellbereich vor allem die

elektrische Güte und die Großsignalfestigkeit zu betrachten. Die hohe elektrische Güte wurde durch die Verwendung von niederohmigen Elektroden und einem hochisolierenden Glassubstrat erreicht. Die Verwendung von Silizium ist zur Implementierung der mechanischen Funktionalität unerlässlich. Die Penetration des halbleitenden Materials durch das elektrische Feld hat in der Regel sehr nachteiligen Einfluss auf die elektrische Güte. Durch entsprechende Elektrodengestaltung konnte dieser Einfluss minimiert werden. Die elektrischen Eigenschaften an der Zielfrequenz sind mit denen von hochentwickelten Festkondensatoren vergleichbar.

Zur Realisierung der Impedanzanpassung wurden verschiedene Schaltungen evaluiert und das am besten geeignete Konzept ausgewählt. Die entwickelte Resonatorschaltung realisiert den Abgleich des Mikrodetektors bei einer bzw. zwei Frequenzen unter Verwendung von Festkondensatoren, mechanisch stellbaren Kondensatoren und den neu entwickelten MEMS-Varaktoren. Die experimentelle Charakterisierung der Schaltungen hat ergeben, dass beide Kanäle eine hohe Effizienz aufweisen, und dass das Simulationsmodell das reale Verhalten mit guter Genauigkeit abbildet.

Die Charakterisierung der NMR-Eigenschaften wurde in die Bestimmung der Detektionsempfindlichkeit und der spektralen Auflösung unterteilt. Die experimentell bestimmte Empfindlichkeit ist, wie die elektrischen Eigenschaften des Detektors erwarten ließen, sehr hoch und stimmt gut mit den Berechnungen überein. Die geringe Linienbreite, welche aus der neuartigen Formgebung resultiert, wird als großer Fortschritt gegenüber bekannten Lösungen eingeschätzt. Mit Hilfe der Probenrotation kann trotz eng begrenzter Probenvolumen die hohe spektrale Auflösung aufrechterhalten werden. NMR-Messungen an Referenzproben haben gezeigt, dass diese identifiziert werden können und die angestrebte hohe Empfindlichkeit auch für praktisch relevante Proben verfügbar ist. Die angestrebten Ziele wurden somit erreicht. Als Ergebnis der Arbeit steht ein Probenkopf zur Verfügung, der ohne Einschränkung im Umfeld der Forschung einsetzbar ist.

Ausblick

Hinsichtlich der möglichen Weiterentwicklung zu einem Produkt sollte vor allem die Probenhandhabung optimiert werden. Generell ist das Arbeiten mit

Flüssigkeiten im Bereich weniger nl schwierig. Praktisch relevante Proben werden durch Prozesse wie Gefriertrocknen aus den Zellen extrahiert und liegen danach in fester Form vor. Das Lösen der kleinen Stoffmengen und der Transport der Lösung in der Kapillare haben sich unter Verwendung normaler Labortechnik als herausfordernd erwiesen. Zur Vereinfachung des Vorgangs müsste eine spezielle Vorrichtung entwickelt werden, welche eine Möglichkeit zur Ablage der Probe und ein Reservoir für das Lösungsmittel bereitstellt. Die Substanzen müssten in einem abgeschlossenen Volumen zusammengeführt und anschließend in die Glaskapillare transportiert werden. Unter Berücksichtigung der rasanten Fortschritte im Bereich der Mikrofluidik wäre eine solche Entwicklung mit großer Erfolgswahrscheinlichkeit umsetzbar. Mit Hilfe einer optimierten Probenhandhabung würde sich die Bedienung vereinfachen und weitgehend den gewohnten Standards in diesem Bereich entsprechen. Das System würde somit ein kommerziell platzierbares, patentrechtlich geschütztes Produkt mit Alleinstellungsmerkmalen darstellen.

A Numerische Bestimmung der Magnetfeldhomogenität

Die Bestimmung der Magnetfeldhomogenität erfolgt auf Basis des Konzepts der magnetischen Oberflächenladungen, welches in [9] als Äquivalent zum Coulombschen Gesetz für die Magnetostatik entwickelt wurde. Es wird dabei angenommen, dass auf der Oberfläche eines Körpers mit der Suszeptibilität χ , welcher einem Magnetfeld ausgesetzt wird, sich äquivalente magnetische Ladungen befinden, deren Wirkung in Überlagerung zum eingepprägten Magnetfeld das Feld innerhalb und außerhalb des Körpers beschreibt. In [10] wurde das in [9] entwickelte Konzept implementiert. Im Folgenden wird auf Basis der Darstellung in [10] das Verfahren, welches im Rahmen dieser Arbeit Anwendung findet, dargestellt.

Zur Bestimmung des Demagnetisierungsfeldes B_d eines Körpers mit der Suszeptibilität χ wird dessen Oberfläche entsprechend der Darstellung in Abb. A.1 in finite Teilbereiche zerlegt. In der Illustration wurde eine zylindrische Geometrie gewählt. Das Verfahren ist jedoch auf jede Geometrie anwendbar. Im Fall eines Quaders ist die Oberflächendiskretisierung trivial. Ein Holzzylinder unterscheidet sich von einem Zylinder dadurch, dass eine zweite Mantelfläche existiert, und dass die Stirnflächen keine Scheiben sondern Ringe darstellen. Mit der dargestellten Diskretisierung ist eine Anpassung an diese Situation ohne Probleme möglich.

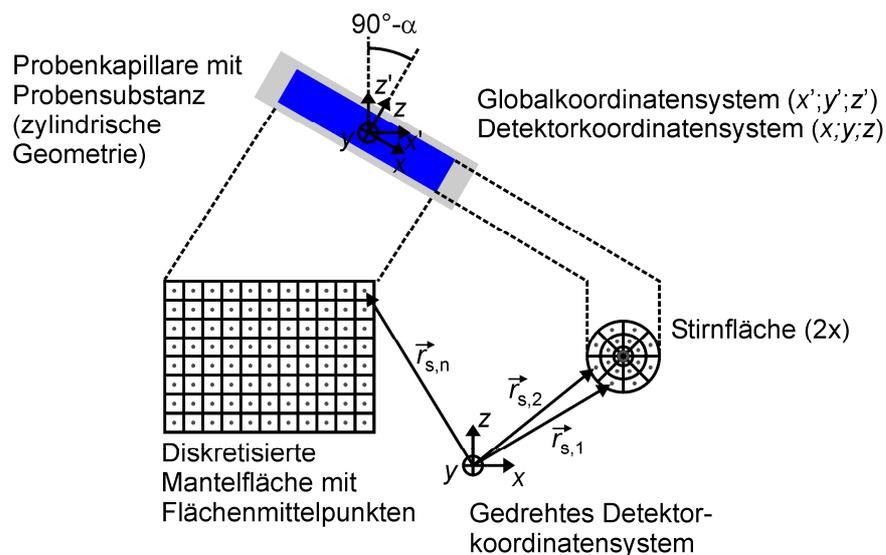


Abb. A.1: Numerische Bestimmung der Magnetfeldhomogenität anhand eines zylindrischen Körpers

Die Mittenposition, die Fläche und der Normaleneinheitsvektor einer jeden Teilfläche werden in Form von Listen (Implementierung in Mathematica™) in folgender Form gespeichert:

$$\vec{r}_s = \left\{ \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}, \dots, \begin{pmatrix} x_n \\ y_n \\ z_n \end{pmatrix} \right\}, \quad (\text{A.1})$$

$$\vec{n}_s = \left\{ \begin{pmatrix} nx_1 \\ ny_1 \\ nz_1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} nx_2 \\ ny_2 \\ nz_2 \end{pmatrix}, \dots, \begin{pmatrix} nx_n \\ ny_n \\ nz_n \end{pmatrix} \right\}, \quad (\text{A.2})$$

$$A_s = \{A_1, A_2, \dots, A_n\}. \quad (\text{A.3})$$

Der Normaleneinheitsvektor zeigt dabei jeweils nach außen. Mittels einer Summationsschleife wird das Demagnetisierungsfeld B_d des Körpers nach folgender Gleichung näherungsweise berechnet [10]:

$$\vec{B}_d(\vec{r}) \cong \chi(\vec{r}) \begin{pmatrix} B_0 \cos \alpha \\ 0 \\ B_0 \sin \alpha \end{pmatrix} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{4\pi} \chi \vec{n}_{s,i} \cdot \begin{pmatrix} B_0 \cos \alpha \\ 0 \\ B_0 \sin \alpha \end{pmatrix} \frac{\vec{r} - \vec{r}_{s,i}}{|\vec{r} - \vec{r}_{s,i}|^3} A_{s,i}, \quad (\text{A.4})$$

wobei die Suszeptibilität nach

$$\chi(\vec{r}) = \begin{cases} \chi, & \text{innerhalb des Volumens} \\ 0, & \text{außerhalb des Volumens} \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

innerhalb des Körper χ beträgt und außerhalb Null. Die Situation, in welcher der Körper nicht von Vakuum sondern von Luft umgeben ist, wird dadurch nachempfunden, dass die Suszeptibilität um den Wert des umgeben Mediums nach folgender Gleichung angepasst wird:

$$\chi' = \chi - 0,36 \cdot 10^{-6}. \quad (\text{A.6})$$

Dieses Vorgehen ist möglich, da sich nach [10] die Demagnetisierungsfelder mehrerer Körper unter der Bedingung $|\chi| \ll 1$ überlagern lassen. Die Umgebung

lässt sich als die boolesche Subtraktion eines unendlich großen Volumens und der Geometrie des Körpers mit der Suszeptibilität des Mediums beschreiben. Da die Außenflächen der Umgebung unendlich weit entfernt sind, beschränkt sich dessen Wirkung auf die magnetischen Ladungen auf der Oberfläche des Volumens des Körpers. Die Normaleneinheitsvektoren zeigen entsprechend der Definition aus Sicht des Körpers nicht nach außen sondern nach innen. Da die Suszeptibilität in (A.4) in beiden Termen als Faktor auftritt, würde ein Körper mit der negierten Suszeptibilität des Mediums somit das gleiche Demagnetisierungsfeld bewirken. Unter Beachtung der Möglichkeit, die Felder mehrerer Körper überlagern zu können, kann somit (A.6) angewendet werden, um ein Medium mit $\chi \neq 0$ zu berücksichtigen.

Für die Bestimmung der Larmorfrequenz ist nur die Komponente des Demagnetisierungsfeldes in Richtung des B_0 -Feldes relevant [39]. Da für dessen Berechnung das Detektorkoordinatensystem ($x;y;z$, siehe Abb. 2.2) verwendet wurde, erfolgt die Berechnung des skalaren ortsabhängigen B_0 -Feldes durch die Bildung des Skalarprodukts mit einem Einheitsvektor parallel zum B_0 -Feld nach folgender Gleichung:

$$\begin{aligned}
 B_0(\vec{r}) &\equiv \left(\begin{pmatrix} B_0 \cos \alpha \\ 0 \\ B_0 \sin \alpha \end{pmatrix} + \sum \vec{B}_d(\vec{r}) \right) \cdot \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ 0 \\ \sin \alpha \end{pmatrix} \\
 &= B_0 + \sum \vec{B}_d(\vec{r}) \cdot \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ 0 \\ \sin \alpha \end{pmatrix}.
 \end{aligned}
 \tag{A.7}$$

Die Summation in (A.7) beschreibt die Überlagerung der Felder mehrerer dia- oder paramagnetischer Körper mit $|\chi| \ll 1$.

B Numerische Bestimmung der Signalspannung

Zur Bestimmung der Signalspannung unmittelbar nach der Erregung des Spinsystems s_0 gilt es, die Signalbeiträge eines jeden Probenteilvolumens nach (2.3) numerisch zu integrieren. Gl. (2.3–2.5) sind zur Übersicht im Folgenden erneut angegeben:

$$s(t) = e^{\frac{-t}{T_2}} \iiint_{V_{\text{tot}}} A_0(\vec{r}) \cos(\omega_L(\vec{r})t - \varphi(\vec{r})) dV, \quad (\text{B.1})$$

$$A_0(\vec{r}) = \omega_L(\vec{r}) M(\vec{r}) \sin \theta(\vec{r}) \sqrt{B_{1n,x'}(\vec{r})^2 + B_{1n,y'}(\vec{r})^2}, \quad (\text{B.2})$$

$$\varphi(\vec{r}) = \tan^{-1} \frac{B_{1n,y'}(\vec{r})}{B_{1n,x'}(\vec{r})}. \quad (\text{B.3})$$

Zur Bestimmung der lokalen Signalintensität nach (B.2) ist Kenntnis über die Magnetisierung M , über das normierte B_1 -Feld und über den Flipwinkel θ erforderlich. Die Larmorfrequenz wird als Konstante (-2π 750 MHz) definiert, da die geringen lokalen Abweichungen sehr wohl Einfluss auf die Linienbreite nehmen, jedoch nicht auf s_0 . Der Flipwinkel ist entsprechend (3.7) vom normierten B_1 -Feld, vom Spulenstrom i_c und von der Pulslänge τ abhängig. Der Spulenstrom wird entsprechend der Pulsleistung und der simulierten Reaktion des Resonators nach Abschnitt 5.2 auf einen konkreten Wert festgelegt. Im Fall der einlagigen Spule und einer Pulsleistung von 49 mW beträgt der Spulenstrom bspw. 150 mA. Die Pulslänge wird bei der Berechnung der Signalspannung als Variable geführt, so dass neben der Signalspannung die Nutation unmittelbar als Ergebnis zur Verfügung steht.

Es gilt demnach die Magnetisierung und das normierte B_1 -Feld zu bestimmen. Die Magnetisierung wird nach [19] bestimmt nach

$$M = \frac{N_s \gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T_s} B_0, \quad (\text{B.4})$$

mit der Spindichte N_s , dem reduzierten planckschen Wirkungsquantum \hbar und dem Spin der Probensubstanz I . Der Spin von Wasserstoff beträgt $1/2$. Die Spindichte wird nach [19] entsprechend folgender Gleichung berechnet:

$$N_s = \frac{n_{\text{eq}} N_A \rho_s}{M_s}, \quad (\text{B.5})$$

mit der Avogadro-Konstante N_A und der Anzahl der äquivalenten Spins n_{eq} pro Molekül. Im Fall von Wasser beträgt die Anzahl der äquivalenten Spins zwei, so dass sich eine Spindichte von $6,67 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ergibt. Die Magnetisierung beträgt in diesem Fall $0,057 \text{ A/m}$.

Im Folgenden wird das normierte B_1 -Feld einer symmetrisch im Koordinatenursprung positionierten, kreisförmigen Leiterschleife mit dem Durchmesser D bestimmt. Die Spiralspule des Detektors wird als additive Überlagerung der Felder von fünf Leiterschleifen mit $450 \mu\text{m}$, $550 \mu\text{m}$, $650 \mu\text{m}$, $750 \mu\text{m}$ und $850 \mu\text{m}$ Durchmesser modelliert. Wie der Vergleich mit der EM-Simulation in Abb. 3.12b und Abb. 3.13b gezeigt hat, resultiert aus dieser Vereinfachung ein vernachlässigbar kleiner Fehler. Das normierte B_1 -Feld kann entsprechend der Darstellung in [4] in den drei Raumrichtungen des Detektorkoordinatensystems $(x;y;z)$, siehe Abb. 2.2) nach den folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$B_{\text{In},x} = \frac{\mu_0 k}{4\pi \sqrt{D/2 \cdot \sqrt{y^2 + z^2}}} \cdot \left[J_1(k) + \frac{D^2/4 - (y^2 + z^2) - x^2}{\left(D/2 - \sqrt{y^2 + z^2}\right)^2 + x^2} J_2(k) \right], \quad (\text{B.6})$$

$$B_{\text{In},y} = \cos\left(\tan^{-1}(y, z)\right) \cdot \frac{\mu_0 k x}{4\pi \sqrt{y^2 + z^2} \sqrt{D/2 \cdot \sqrt{y^2 + z^2}}} \cdot \left[-J_1(k) + \frac{D^2/4 + (y^2 + z^2) + x^2}{\left(D/2 - \sqrt{y^2 + z^2}\right)^2 + x^2} J_2(k) \right], \quad (\text{B.7})$$

$$B_{\ln,z} = \sin\left(\tan^{-1}(y,z)\right) \cdot \frac{\mu_0 k x}{4\pi\sqrt{y^2+z^2}\sqrt{D/2\cdot\sqrt{y^2+z^2}}} \cdot \left[-J_1(k) + \frac{D^2/4 + (y^2+z^2) + x^2}{\left(D/2 - \sqrt{y^2+z^2}\right)^2 + x^2} J_2(k) \right], \quad (\text{B.8})$$

mit dem Parameter k und dem elliptischen Integral erster Art J_1 und zweiter Art J_2 in der Legendre-Form nach

$$k = \sqrt{\frac{2D\sqrt{y^2+z^2}}{\left(D/2 + \sqrt{y^2+z^2}\right)^2 + x^2}}, \quad (\text{B.9})$$

$$J_1(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\sqrt{1-k^2\sin^2\psi}} d\psi, \quad (\text{B.10})$$

$$J_2(k) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1-k^2\sin^2\psi} d\psi. \quad (\text{B.11})$$

Da für die Berechnung der Signalspannung die Komponenten des normierten B_1 -Feldes in der Ebene, dessen Normale parallel zum B_0 -Feld verläuft (x' - y' -Ebene) benötigt werden, muss eine Koordinatentransformation nach der folgenden Vorschrift vorgenommen werden:

$$B_{\ln,x'} = B_{\ln,x} \sin \alpha + B_{\ln,z} \cos \alpha, \quad (\text{B.12})$$

$$B_{\ln,y'} = B_{\ln,y}. \quad (\text{B.13})$$

Bei bekanntem normiertem B_1 -Feld ist die lokale Signalintensität eine Funktion des Ortsvektors und der Pulslänge. Für die numerische Integration von (B.1) zum Zeitpunkt $t=0$ wird das Probenvolumen entsprechend Abb. B.1 in Teilvolumen unterteilt.

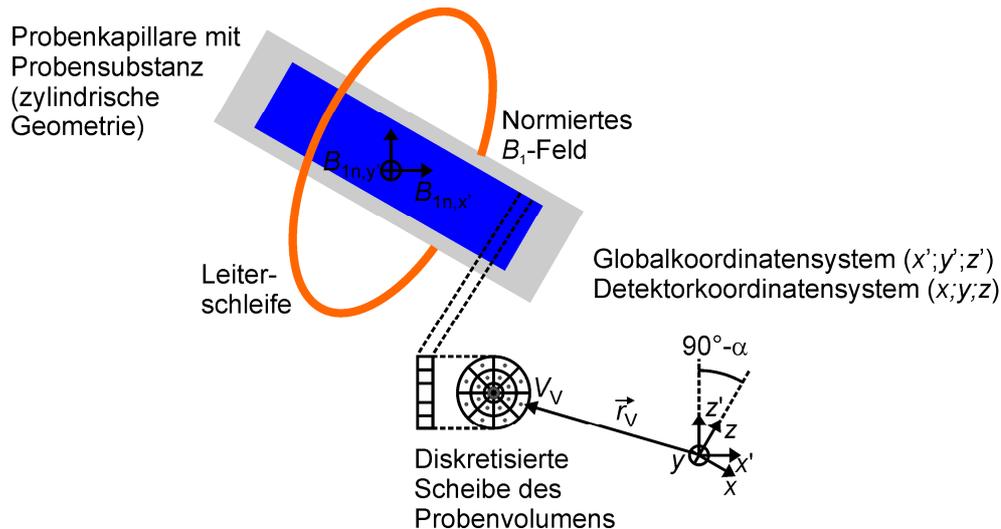


Abb. B.1: Illustration zur numerischen Bestimmung der Signalspannung

Die Mittenposition und das Volumen jedes Teilvolumens wird in Form von Listen (Implementierung in Mathematica™) in folgender Form gespeichert:

$$\vec{r}_v = \left\{ \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}, \dots, \begin{pmatrix} x_n \\ y_n \\ z_n \end{pmatrix} \right\}, \quad (\text{B.14})$$

$$V_v = \{V_1, V_2, \dots, V_n\}, \quad (\text{B.15})$$

wobei r_v der Position und V_v dem Volumen des Teilvolumens entspricht. Mittels einer Summationsschleife wird die Signalspannung in Abhängigkeit von der Pulslänge nach folgender Gleichung berechnet:

$$s(t=0, \tau) = e^{\frac{0}{T_2}} \sum_{i=1}^n A_0(\vec{r}_{v,i}, \tau) V_{v,i} \cdot \cos\left(-2\pi \cdot 750 \text{ MHz} \cdot 0 - \varphi(\vec{r}_{v,i})\right). \quad (\text{B.16})$$

Als Ergebnis steht unmittelbar die Nutationskurve (s_0 in Abhängigkeit von τ) zur Verfügung. Die gesuchte Signalspannung s_0 entspricht $s(\tau_{90^\circ})$ bzw. dem ersten lokalen Maximum von $s(\tau)$.

C Bestimmung der Spulengüte

Die Spulengüte wird anhand der gemessenen S-Parameter bestimmt. Für die Darstellung, in welcher Weise die Art der Erregung (symmetrisch oder asymmetrisch) die Güte beeinflusst, bietet sich die Verwendung der Y-Parameter an. Diese können nach [60] entsprechend der folgenden Gleichungen auf Basis der S-Parameter bestimmt werden:

$$Y_{11} = \frac{1}{Z_0} \frac{(1 - S_{11})(1 + S_{22}) + S_{12}S_{21}}{(1 + S_{11})(1 + S_{22}) - S_{12}S_{21}}, \quad (\text{C.1})$$

$$Y_{12} = \frac{1}{Z_0} \frac{-2S_{12}}{(1 + S_{11})(1 + S_{22}) - S_{12}S_{21}}, \quad (\text{C.2})$$

$$Y_{21} = \frac{1}{Z_0} \frac{-2S_{21}}{(1 + S_{11})(1 + S_{22}) - S_{12}S_{21}}, \quad (\text{C.3})$$

$$Y_{22} = \frac{1}{Z_0} \frac{(1 + S_{11})(1 - S_{22}) + S_{12}S_{21}}{(1 + S_{11})(1 + S_{22}) - S_{12}S_{21}}. \quad (\text{C.4})$$

Abbildung C.1a zeigt ein mögliches Ersatzschaltbild eines beliebigen reziproken 2-Tor-Netzwerks in π -Konfiguration [60]. Die Admittanzen der einzelnen Zweige können direkt anhand der Y-Parameter bestimmt werden. Abbildung C.1b zeigt eine andere mögliche Darstellung der Schaltung nach Abb. C.1a. Die Admittanz im Verbindungszweig wurde durch die Serienschaltung einer Induktivität und eines Widerstands und die Admittanzen in den Parallelzweigen durch die Parallelschaltung einer Kapazität und eines Leitwertes ersetzt. Abgesehen von der Annahme, dass das Netzwerk symmetrisch ist ($S_{11}=S_{22}$), stellt diese Darstellung keine Vereinfachung dar. Jede beliebige Admittanz kann durch Verschalten eines reaktiven und eines resistiven Bauelementes abgebildet werden. Dabei wird keine Aussage darüber getroffen, ob die Werte der Bauelemente frequenzabhängig oder physikalisch sinnvoll sind.

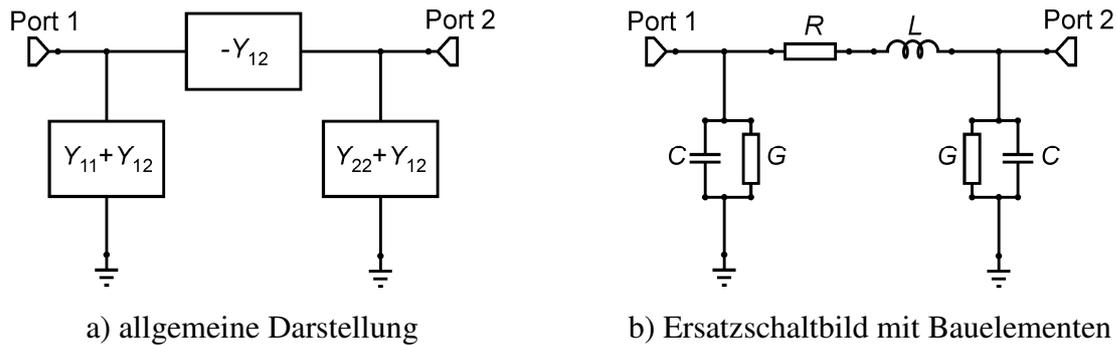


Abb. C.1: Ersatzschaltbild eines reziproken 2-Tor-Netzwerks in π -Konfiguration

Die jeweiligen Bauelementewerte können durch folgende Zusammenhänge berechnet werden:

$$L = \text{Im} \left(\frac{-1}{Y_{12}} \right) (2\pi f)^{-1}, \quad (\text{C.5})$$

$$R = \text{Re} \left(\frac{-1}{Y_{12}} \right), \quad (\text{C.6})$$

$$C = \text{Im}(Y_{11} + Y_{12}) (2\pi f)^{-1}, \quad (\text{C.7})$$

$$G = \text{Re}(Y_{11} + Y_{12}). \quad (\text{C.8})$$

Basierend auf der Darstellung in Abb. C.1b sind in Abb. C.2 und C.3 die Auswirkungen der asymmetrischen bzw. der symmetrischen Erregung illustriert. Im Fall der asymmetrischen Erregung wird ein Anschluss des Netzwerks dem Massepotenzial zugewiesen. Der rechte Parallelzweig wird dadurch unwirksam. Das elektrische Verhalten wird somit durch die Parallelschaltung des Verbindungszweiges und des linken Parallelzweiges bestimmt. Im Fall der symmetrischen Erregung, bei welcher beide Anschlüsse des Netzwerks mit einem Signal gleicher Amplitude jedoch um 180° versetzter Phase erregt werden, ist die Situation verschieden. Wie in [53] ausgeführt wurde, können aufgrund der Symmetriebedingungen die Massepunkte der Parallelzweige als miteinander verbunden betrachtet werden. Die Serienschaltung von zwei gleichen, verlustbehafteten Kapazitäten resultiert bekanntlich in der Halbierung der Kapazität und des Paralleleitwertes. Die Belastung des induktiven

Verbindungszweiges wird dadurch reduziert, wodurch die Güte und die Selbstresonanzfrequenz steigen. Eine symmetrische Erregung ist somit im Allgemeinen zu bevorzugen.

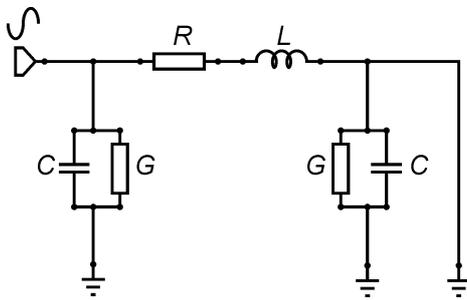


Abb. C.2: Potenzialverteilung bei asymmetrischer Erregung

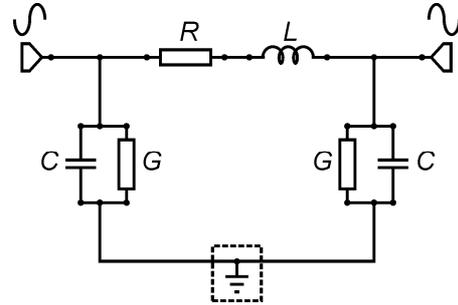


Abb. C.3: Potenzialverteilung bei symmetrischer Erregung

Die Bestimmung der Detektorinduktivität und der Detektorgüte als numerische Werte entsprechend der Darstellung in Abb. 3.21 erfolgt im Fall der asymmetrischen Erregung nach den folgenden Gleichungen:

$$L_c = \text{Im} \left(\left(\frac{1}{R + j\omega L} + G + j\omega C \right)^{-1} \right) (2\pi f)^{-1}, \quad (\text{C.9})$$

$$Q_{\text{asym}} = \frac{\text{Im} \left(\left(\frac{1}{R + j\omega L} + G + j\omega C \right)^{-1} \right)}{\text{Re} \left(\left(\frac{1}{R + j\omega L} + G + j\omega C \right)^{-1} \right)}. \quad (\text{C.10})$$

Im Fall der symmetrischen Erregung ist der Sachverhalt ähnlich und wird durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$L_c = \text{Im} \left(\left(\frac{1}{R + j\omega L} + \frac{G}{2} + \frac{j\omega C}{2} \right)^{-1} \right) (2\pi f)^{-1}, \quad (\text{C.11})$$

$$Q_{\text{sym}} = \frac{\text{Im} \left(\left(\frac{1}{R + j\omega L} + \frac{G}{2} + \frac{j\omega C}{2} \right)^{-1} \right)}{\text{Re} \left(\left(\frac{1}{R + j\omega L} + \frac{G}{2} + \frac{j\omega C}{2} \right)^{-1} \right)}. \quad (\text{C.12})$$

Literaturverzeichnis

- [1] Weishaupt, D.; Köchli, V. D.; Marincek, B.: *Wie funktioniert MRI?: Eine Einführung in Physik und Funktionsweise der Magnetresonanzbildgebung*. Berlin: Springer Verlag, 2006
- [2] Boero, G.: *Integrated NMR Probe for Magnetometry*. Konstanz: Hartmung-Gorre Verlag, 2000, S. 54
- [3] Hoult, D. I.: *Sensitivity of the NMR Experiment*. In: Grant, D. M.; Harris, R. K. (Hrsg.) *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*. New York: Wiley, 1996, S. 4256–4266
- [4] Saint-Jalmes, H.; Taquin, J.; Barjhoux Y.: *Optimization of Homogeneous Electromagnetic Coil Systems: Application to Whole-Body NMR Imaging Magnets*. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 52, 1981, S. 1501–1508
- [5] Lacey, M. E.; Subramanian, R.; Olson, D. L.; Webb, A. G.; Sweedler, J. V.: *High-Resolution NMR Spectroscopy of Sample Volumes from 1 nl to 10 μ l*. *Chem. Rev.*, Vol. 99, 1999, S. 3133–3152
- [6] Dechow, J.: *Entwicklung und Charakterisierung mikrostrukturierter Empfangsspulen für die NMR-Spektroskopie*. Berlin: Verlag im Internet GmbH, 2001, S. 32
- [7] Massin, C.; Boero, G.; Vincent, F.; Abenheim, J.; Besse, P.-A.; Popovoc, R. S.: *High-Q Factor RF Planar Microcoils for Micro-Scale NMR Spectroscopy*. *Sens. Actuators A*, Vol. 97-98, 2002, S. 280–288
- [8] Doty, F. D.; Entzminger, G.; Yang, Y. A.: *Magnetism in High-Resolution NMR Probe Design. I. General methods*. *Conc. Magn. Reson.*, Vol. 10, 1998, S. 133–156
- [9] Growney, E.; Friedman, G.; Gerals, R.: *Computation of Distortions in Magnetic-Field and Spectrum for Nuclear Magnetic Resonance Instruments*. *J. Appl. Phys.*, Vol. 85(8), 1999, S. 5205–5207
- [10] Boero, G.: *Integrated NMR Probe for Magnetometry*. Konstanz: Hartmung-Gorre Verlag, 2000, S. 60–63
- [11] Olson, D. L.; Norcross, J. A.; O’Neil-Johnson, M.; Molitor, P. F.; Detlefsen, D. J.; Wilson, A. G.; Peck, T. L.: *Microflow NMR: Concepts and Capabilities*. *J. Anal. Chem.*, Vol. 76, 2004, S. 2966–2974
- [12] Olson, D. L.; Peck, T. L.; Webb, A. G.; Magin, R. L.; Sweedler, J. V.: *High-Resolution Microcoil H-NMR for Mass-Limited, Nanoliter-Volume Samples*. *Science*, Vol. 270, 1995, S. 1967–1970

- [13] Subramanian, R.; Lam, M. M.; Webb, A. G.: *RF Microcoil Design for Practical NMR of Mass-Limited Samples*. J. Magn. Reson., Vol. 133, 1998, S. 227–231
- [14] Behnia, B.; Webb, A. G.: *Limited-Sample NMR Using Solenoidal Microcoils, Perfluorocarbon Plugs, and Capillary Spinning*. Anal. Chem., Vol. 70, 1998, S. 5326–5331
- [15] Janssen, H.; Brinkmann, A.; van Eck, E. R. H.; van Bentum, P. J. M.; Kentgens, A. P. M.: *Microcoil High-Resolution Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy*. J. Am. Chem. Soc., Vol. 128, 2006, S. 8722–8723
- [16] Sakellariou, D.; Le Goff, G.; Jacquinet, J.-F.: *High-Resolution, High-Sensitivity NMR of Nanolitre Anisotropic Samples by Coil Spinning*. Nature, Vol. 447, 2007, S. 694–698
- [17] Stocker, J. E.; Peck, T. L.; Webb, A. G.; Feng, M.; Magin, R. L.: *Nanoliter Volume, High-Resolution NMR Microspectroscopy Using a 60 μ m Planar Microcoil*. IEEE Trans. Biomed. Eng., Vol. 44, 1997, S. 1122–1127
- [18] Trumbull, J. D.; Glasgow, I. K.; Beebe, D. J.; Magin, R. L.: *Integrating Microfabricated Fluidic Systems and NMR Spectroscopy*. IEEE Trans. Biomed. Eng., Vol. 47, 2000, S. 3–7
- [19] Massin, C.; Vincent, F.; Homsy, A.; Ehrmann, K.; Boero, G.; Besse, P.-A.; Daridon, A.; Verpoorte, E.; de Rooij, N. F.; Popovic, R. S.: *Planar Microcoil-Based Microfluidic NMR Probes*. J. Magn. Reson., Vol. 164, 2003, S. 242–255
- [20] Wensink, H.; Hermes, D. C.; van den Berg, A.: *High Signal to Noise Ratio in Low Field NMR on Chip, Simulations and Experimental Results*. In: Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electromechanical Systems (MEMS), Maastricht, Niederlande, 2004, S. 407–410
- [21] Walton, J. H.; de Ropp, J. S.; Shutov, M. V.; Goloshevsky, A. G.; McCarthy, M. J.; Smith, R. L.; Collins, S. D.: *A Micromachined Double-Tuned NMR Microprobe*. Anal. Chem., Vol. 75, 2003, S. 5030–5036
- [22] Ehrmann, K.; Saillen, N.; Vincent, F.; Massin, C.; Besse, P.-A.; Popovic, R. S.: *Microfabrication of Helmholtz Coils with Integrated Channels for NMR Spectroscopy*. In: Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electromechanical Systems (MEMS), Istanbul, Türkei, 2006, S. 366–369
- [23] Ehrmann, K.; Saillen, N.; Vincent, F.; Stettler, M.; Jordan, M.; Wurm, F. M.; Besse, P.-A.; Popovic, R.: *Microfabricated Solenoids and Helmholtz Coils for NMR Spectroscopy of Mammalian Cells*. Lab on a Chip, Vol. 7, 2007, S. 373–380

- [24] van Bentum, P. J. M.; Janssen, J. W. G.; Kentgens, A. P. M.; Bart, J.; Gardeniers, J. G. E.: *Stripline Probes for Nuclear Magnetic Resonance*. J. Magn. Reson., Vol. 189, 2007, S. 104–113
- [25] Maguire, Y.; Chuang, I. L.; Zhang, S.; Gershenfeld, N.: *Ultra-Small-Sample Molecular Structure Detection Using Microslot Waveguide Nuclear Spin Resonance*. Proc. Natl. Acad. Sci., Vol. 104, 2007, S. 9198–9203
- [26] Bart, J.; Janssen, J. W. G.; van Bentum, P. J. M.; Kentgens, A. P. M.; Gardeniers, J. G. E.: *A Stripline Based Microfluidic Probe for NMR Spectroscopy*. In: Proceedings of μ TAS, Paris, Frankreich, 2007, S. 258–260
- [27] Zhang, X.; Webb, A.: *Design of a Four-Coil Surface Array for In Vivo Magnetic Resonance Microscopy at 600 MHz*. Concepts Magn. Reson. Part B (Magn. Reson. Engineering), Vol. 24B, 2005, S. 6–14
- [28] Borwick, R.; Stupar, P.; DeNatale, J.; Anderson, R.; Tsai, C.; Garrett, K.: *A High Q, Large Tuning Range, Tunable Capacitor for RF Applications*. In: Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electromechanical Systems (MEMS), Las Vegas, Nevada, USA, 2002, S. 669–672
- [29] Klymyshyn, D. M.; Haluzan, D. T.; Boerner, M.; Achenbach, S.; Mohr, J.; Mappes, T.: *High Aspect Ratio Vertical Cantilever RF-MEMS Variable Capacitor*. IEEE Microwave Compon. Lett., Vol. 17(2), 2007, S. 127–129
- [30] Lu, Y.; Katehi, L. P. B.; Peroulis, D.: *High-Power MEMS Varactors and Impedance Tuners for Millimeter-Wave Applications*. IEEE Trans. Microw. Theory Tech., Vol. 53(11), 2005, S. 3672–3678
- [31] Dec, A.; Suyama, K.: *Micromachined Varactor with Wide Tuning Range*. Electron. Lett., Vol. 33(11), 1997, S. 922–924
- [32] Girbau, D.; Otegi, N.; Pradell, L.; Lazaro, A.: *A MEMS Capacitor with Improved RF Power Handling Capability*. In: Proceedings of GAAS 2005, Paris, Frankreich, 2005, S. 501–504
- [33] Lacroix, B.; Pothier, A.; Crunteanu, A.; Cibert, C.; Dumas-Bouchiat, F.; Champeaux, C.; Catherinot, A.; Blondy, P.: *Sub-Microsecond RF MEMS Switched Capacitors*. IEEE Trans. Microw. Theory Tech., Vol. 55(6), 2007, S. 1314–1321
- [34] Rijks, T. G. S. M.; Steeneken, P. G.; Van Beek, J. T. M.; Ulenaers, M. J. E.; Jourdain, A.; Tilmans, H. A. C.; De Coster, J.; Puers, R.: *Microelectromechanical Tunable Capacitors for Reconfigurable RF Architectures*. J. Micromech. Microeng., Vol. 16(3), 2006, S. 601–611

- [35] Borwick, R. L.; Stupar, P. A.; DeNatale, J.; Anderson, R.; Tsai, C.; Garrett, K.; Erlandson, R.: *A High Q, Large Tuning Range MEMS Capacitor for RF filter Systems*. Sens. Actuators A, Vol. 103(1-2), 2003, S. 33–41
- [36] Nieminen, H.; Ermolov, V.; Nybergh, K.; Silanto, S.; Ryhänen, T.: *Microelectromechanical Capacitors for RF applications*. J. Micromech. Microeng., Vol. 12, 2002, S. 177–186
- [37] Hill, H. D. W.: *Probes for High Resolution*. In: Grant, D. M.; Harris, R. K. (Hrsg.) *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*. New York: Wiley, 1996, S. 3762–3768
- [38] Wu, Y.; Gamble, H. S.; Armstrong, B. M.; Fusco, V. F.; Stewart, J. A. C.: *SiO₂ Interface Layer Effects on Microwave Loss of High-Resistivity CPW Line*. IEEE Microw. and Guided Wave Lett., Vol. 9(1), 1999, S. 10–12
- [39] Barbara, T. M.: *Cylindrical Demagnetization Fields and Microprobe Design in High-Resolution NMR*. J. Magn. Reson., Vol. 109, 1994, S. 265–269
- [40] Bakker, C. J. G.; de Roos, R.: *Concerning the Preparation and Use of Substances with a Magnetic Susceptibility Equal to the Magnetic Susceptibility of Air*. Magn. Reson. Med., Vol. 56, 2006, S. 1107–1113
- [41] Lide, D. R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 86. Aufl., Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005, S. 4/134-139
- [42] Leidich, S.; Riemer, T.; Hofmann, L.; Kaufmann, C.; Gessner, T.: *Suszeptibilitätskompensierte Detektoreinrichtung für Kernspinresonanz-Messungen kleiner Probenvolumen*. Patent Nr. DE102007002440B4, 2007
- [43] Boero, G.: *Integrated NMR Probe for Magnetometry*. Konstanz: Hartmung-Gorre Verlag, 2000, S. 54–57
- [44] Hofmann, L.: *Entwicklung und Charakterisierung einer Technologie zur Herstellung von planaren Mikrospulen mit hohem Aspektverhältnis*. Diplomarbeit. TU Chemnitz, 2006
- [45] Scuderi, A.; Biondi, T.; Ragonese, E.; Palmisano, G.: *A Lumped Scalable Model for Silicon Integrated Spiral Inductors*. IEEE Trans. Circuits and Systems, Vol. 51(6), 2004, S. 1203–1209
- [46] Bertz, A.; Küchler, M.; Knöfler, R.; Gessner, T.: *A Novel High Aspect Ratio Technology for MEMS Fabrication Using Standard Silicon Wafers*. Sens. Actuators A, Vol. 97-98, 2002, S. 691–701
- [47] Shaw, K. A.; Zhang, Z. L.; MacDonald, N. C.: *SCREAM I: a Single Mask, Single-Crystal Silicon, Reactive Ion Etching Process for*

- Microelectromechanical Structures*. Sens. Actuators A, Vol. 40, 1994, S. 63–70
- [48] Mehner, J.: *Entwurf in der Mikrosystemtechnik*. München: Dresden Univ. Press, 1999, S. 99–104
- [49] Veijola, T.; Kuisma, H.; Lahdenperä, J.; Ryhänen, T.: *Equivalent-Circuit Model of the Squeezed Gas Film in a Silicon Accelerometer*. Sens. Actuators A, Vol. 48, 1995, S. 239–248
- [50] Blech, J. J.: *On Isothermal Squeeze Films*. J. Lubrication Technol., Vol. 105, 1983, S. 615–620
- [51] Jia, C.; Wiemer, M.; Gessner, T.: *Direct Bonding with On-Wafer Metal Interconnections*. Microsyst. Technol., Vol. 12, 2006, S. 391–396
- [52] Sharma, S.: *Automated Pulsed Signal Reflectometer for Time-Domain RF-MEMS Characterization in the UHF Band*. Master Thesis. University of Nevada Reno, USA, 2008
- [53] Murphy-Boesch, J. A.; Koretsky, A. P.: *Apparatus and Method for Increasing the Sensitivity of a Nuclear Magnetic Resonance Probe*. Patent Nr. US4633181, 1983
- [54] Kan, S.; Fan, M.; Courtieu, J.: *A single-coil Triple Resonance Probe for NMR Experiments*. Rev. Sci. Instrum., Vol. 51, 1980, S. 887–890
- [55] Minard, K. R.; Wind, R. A.: *Solenoidal Microcoil Design Part II: Optimizing Winding Parameters for Maximum Signal-to-Noise Performance*. Conc. Magn. Reson., Vol. 13, 2001, S. 190–210
- [56] Andrew, E. R.; Farnell, L. F.; Firth, M.; Gledhill, T. D.; Roberts, I.: *High-Speed Rotors for Nuclear Magnetic Resonance Studies on Solids*. J. Magn. Reson., Vol. 1, 1969, S. 27–34
- [57] Keifer, P. A.: *90° Pulse Width Calibrations: How to Read a Pulse Width Array*. Conc. Magn. Reson., Vol. 11, 1999, S. 165–180
- [58] Levitt, M. H.: *The Signs of Frequencies and Phases in NMR*. J. Magn. Reson., Vol. 126, 1997, S. 164–182
- [59] Morris, G. A.; Barjat, H.; Horne, T. L.: *Reference Deconvolution Methods*. J. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectros., Vol. 31, 1997, S. 198–257
- [60] Pozar, D. M.: *Microwave Engineering, 3rd Edition*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004, S. 187f

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1:	Funktionsprinzip der NMR	26
Abb. 2.2:	Prinzipieller Aufbau eines NMR-Spektrometers	28
Abb. 2.3:	Normiertes B_1 -Feld von zwei kreisförmigen, in der y' - z' -Ebene liegenden Leiterschleifen mit unterschiedlichen Durchmessern	32
Abb. 2.4:	Larmordifferenzfrequenz eines infinit langen Zylinders und einer Leiterschleife	36
Abb. 2.5:	Schematische Darstellung einer Solenoid-Mikrospule	41
Abb. 2.6:	Schematische Darstellung verschiedener Konfigurationen mikrotechnologisch gefertigter Detektorspulen	46
Abb. 2.7:	Schematische Darstellung eines Stripline-Detektors	51
Abb. 3.1:	Schematische Darstellung des assemblierten Mikrodetektors	67
Abb. 3.2:	Fotografie der gefertigten Komponenten	67
Abb. 3.3:	Modell der Spule zur Bestimmung der optimalen Windungszahl	68
Abb. 3.4:	Quotient aus dem normiertem B_1 -Feld im Spulenzentrum und der Quadratwurzel des Spulenwiderstands R_c aufgetragen über der Windungszahl	70
Abb. 3.5:	EM-Simulationsmodell der Spule und simulierte Verteilung des Magnetfeldes	72
Abb. 3.6:	Normiertes B_1 -Feld im Spulenzentrum und R_c aufgetragen über der Windungszahl	74
Abb. 3.7:	Lokale Larmorfrequenz und lokale Signalintensität innerhalb eines zylinderförmigen Probenvolumens	76
Abb. 3.8:	Schnittdarstellung des Detektors in der Konfiguration SL	78
Abb. 3.9:	Schematische Darstellung der Suszeptibilitätsanpassung	79
Abb. 3.10:	Demagnetisierungsfeld der suszeptibilitätsangepassten Spulenlage (Ausrichtung im magischen Winkel)	81
Abb. 3.11:	Lokale Larmorfrequenz innerhalb des einlagigen Detektors und simuliertes Spektrum	83
Abb. 3.12:	Normiertes B_1 -Feld einer einlagigen Spule	86
Abb. 3.13:	Normiertes B_1 -Feld der Helmholtz-Spulen	87

Abb. 3.14:	Simulierte Signalspannung und Empfindlichkeit im Zeitbereich	89
Abb. 3.15:	Simulierte Nutationshomogenität $H_{450^\circ/90^\circ}$ in Abhängigkeit von der Probensäulenlänge	90
Abb. 3.16:	Teststrukturen zur elektrochemischen Metallabscheidung [44]	92
Abb. 3.17:	REM-Aufnahmen der gefertigten Spulen [44]	94
Abb. 3.18:	Spulen im Waferverbund kontaktiert mit on-Wafer-Probes [44]	95
Abb. 3.19:	S-Parameter einer Spulenanlage (gemessen und simuliert)	95
Abb. 3.20:	Ersatzschaltbild einer Spulenanlage in π -Konfiguration	96
Abb. 3.21:	Induktivität und Gütefaktor einer Spulenanlage aufgetragen über der Messfrequenz	96
Abb. 4.1:	Schematische Darstellung des MEMS-Varaktors	101
Abb. 4.2:	Aufteilung des Varaktors in Sektionen für die MoM-Simulation (Darstellung nicht maßstäblich)	104
Abb. 4.3:	Schematische Darstellung der Elektromechanik und Konzept zur Ansteuerung	105
Abb. 4.4:	HF-Elektrodenabstand und HF-Kapazität über Aktuierungsspannung	106
Abb. 4.5:	Abhängigkeit der Aktuierungsspannung von der Amplitude der Hochfrequenzspannung	109
Abb. 4.6:	Mechanische Übertragungsfunktion für verschiedene Kapazitätsstellungen	112
Abb. 4.7:	Simulierte Sprungantwort für verschiedene Stellungen der Kapazität bei $u_{RF} = 77$ V ($P_{RF} = 4,0$ W)	113
Abb. 4.8:	Schematische Darstellung des Fertigungsprozesses	113
Abb. 4.9:	REM-Aufnahme des Elektrodenträgers vor der Metallisierung	115
Abb. 4.10:	Mikroskopaufnahme und Fotografie des MEMS-Varaktors	116
Abb. 4.11:	Gemessene und simulierte elektrische Eigenschaften des Varaktors	117
Abb. 4.12:	Ersatzschaltbild des Varaktors	119
Abb. 4.13:	Kapazität in Abhängigkeit von der Aktuierungsspannung	120
Abb. 4.14:	Schaltung zur Bestimmung der Großsignalfestigkeit	120

Abb. 4.15:	Zeitlicher Verlauf der Pulsleistung und Rückflussdämpfung bei entsprechend nachgeführter Aktuierungsspannung	121
Abb. 4.16:	Zeitlicher Verlauf der Rückflussdämpfung bei $P_{\text{RF}}=4,0 \text{ W}$	123
Abb. 5.1:	Probenkopf mit demontierter Abschirmkappe	126
Abb. 5.2:	Schematische Darstellung der Impedanzanpassung der Detektorspule	127
Abb. 5.3:	Grundsaltungen zur Impedanzanpassung der Detektorspule	128
Abb. 5.4:	Praktische Implementierungen einer Schaltung zur Impedanzanpassung der Detektorspule (Serie-Parallel-Serie-Schaltung)	129
Abb. 5.5:	Schaltung/Teilschaltungen für die zweifach resonante Impedanzanpassung der Detektorspule (Färbung der Bauelemente entsprechend der Kanalzugehörigkeit)	132
Abb. 5.6:	Simulationsmodell der Resonatorplatine	133
Abb. 5.7:	Bestückte Resonator-Platinen	136
Abb. 5.8:	Simulierte und gemessene Rückflussdämpfung über Frequenz der Resonatorschaltung nach Abb. 5.7a	137
Abb. 5.9:	Simulierte und gemessene Rückflussdämpfung und Isolation über Frequenz der Resonatorschaltungen nach Abb. 5.7b	138
Abb. 5.10:	Fotografie der pneumatischen Probenrotation mit Resonatorplatine	140
Abb. 5.11:	Schematische Schnittdarstellung der pneumatischen Probenrotation (Details zur Strömungsführung vernachlässigt)	140
Abb. 6.1:	Grafische Darstellung eines Pulsprogramms für $^1\text{H-NMR}$	145
Abb. 6.2:	Typischer Verlauf des Realteils eines FIDs	146
Abb. 6.3:	Abhängigkeit der simulierten und gemessenen Signalspannung und der Empfindlichkeit von der Länge der Probensäule	148
Abb. 6.4:	Nutationskurven der Helmholtz-Spule mit $d_{\text{H}}=320 \mu\text{m}$	150
Abb. 6.5:	Nutationskurve des ^2H -Kanals eines mittels MEMS-Varaktoren abgeglichen Resonators für $P_{\text{RF}}=0,6 \text{ W}$ und $P_{\text{RF}}=7,8 \text{ W}$	151

Abb. 6.6:	Fourier-Transformation des FIDs	156
Abb. 6.7:	Einfluss des Winkels auf das Spektrum der einlagigen Spule mit einer ausgedehnten Probensäule (ohne Shimmen)	159
Abb. 6.8:	Einfluss des Winkels auf das Spektrum einer 1,2 mm langen Probensäule	160
Abb. 6.9:	Optimiertes Spektrum einer 1,15 mm langen Probensäule aufgenommen mit Helm620	162
Abb. 6.10:	Spektrum einer 0,7 mm langen Probensäule, aufgenommen mit der einlagigen Spule bei verschiedenen Rotationsfrequenzen	164
Abb. 6.11:	Spektrum einer 0,4 mm langen, von FC-43 begrenzten Probensäule, aufgenommen mit der einlagigen Spule bei verschiedenen Rotationsfrequenzen	164
Abb. 6.12:	Spektrum einer nicht-rotierenden 1,0 mm langen Probensäule (EtOH), aufgenommen mit Helm620	166
Abb. 6.13:	Spektrum einer rotierenden 0,1–0,2 mm langen Probensäule (EtOH), aufgenommen mit der einlagigen Spule	167
Abb. 6.14:	Gemessenes und simuliertes Spektrum einer 1,0 mm langen Probensäule bestehend aus zwölf verschiedenen Metaboliten gelöst in EtOH/D ₂ O und aufgenommen mit Helm620	169
Abb. A.1:	Numerische Bestimmung der Magnetfeldhomogenität anhand eines zylindrischen Körpers	183
Abb. B.1:	Illustration zur numerischen Bestimmung der Signalspannung	190
Abb. C.1:	Ersatzschaltbild eines reziproken 2-Tor-Netzwerks in π -Konfiguration	192
Abb. C.2:	Potenzialverteilung bei asymmetrischer Erregung	193
Abb. C.3:	Potenzialverteilung bei symmetrischer Erregung	193

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Eigenschaften des CapNMR™ Referenzprobenkopfes nach [11], Empfindlichkeiten auf V_{obs} normiert und auf 17,6 T skaliert	39
Tabelle 2.2:	Skalierte Empfindlichkeiten der auf Solenoid-Spulen basierten Detektoren	45
Tabelle 2.3:	Skalierte Empfindlichkeiten der mikrotechnologisch gefertigten Detektorspulen	50
Tabelle 2.4:	Skalierte Empfindlichkeiten der Leitungsresonatoren	53
Tabelle 2.5:	Qualitative Bewertung der verschiedenen Mikrodetektorkonzepte	62
Tabelle 3.1:	Entwurfskriterien und Konzepte zur Realisierung eines NMR-Mikrodetektors	66
Tabelle 3.2:	Gewählte Parameter der Spulengeometrie	71
Tabelle 4.1:	Entwurfskriterien und Konzepte zur Realisierung eines MEMS-Varaktors	100
Tabelle 4.2:	Parameter der Varaktor-Geometrie	103
Tabelle 5.1:	Elektrische Bauelemente für den Resonatorabgleich (am Beispiel des $^1\text{H}/^2\text{H}$ -Abgleichs mit Helm620)	135
Tabelle 6.1:	Simulations- und Skalierungsparameter	148
Tabelle 6.2:	Einfluss der Mehrfachresonanz auf die Kanaleffizienz (Messwerte für Helm620, Probensäulenlänge 1,0–1,2 mm, Ausrichtung im magischen Winkel)	153
Tabelle 7.1:	Auswahl der skalierten Empfindlichkeiten verschiedener Mikrodetektoren	174

Thesen

zur Dissertation

„Entwicklung eines integrierten Mikroresonators für die kernmagnetische Resonanzspektroskopie kleinster Probenvolumen“

zur Erlangung des akademischen Grades eines „Dr.-Ing.“

an der Technischen Universität Chemnitz,

Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

1. NMR-Mikrodetektoren können für die Analyse von Proben, welche nur in kleinen Mengen vorliegen, zur Steigerung des Signal-Rausch-Verhältnisses eingesetzt werden.
2. Die Empfindlichkeit eines NMR-Detektors im Zeitbereich, definiert als das auf die eingesetzte Stoffmenge bezogene Signal-Rausch-Verhältnis im Zeitbereich, kann durch Verkleinerung des Spulendurchmessers erhöht werden.
3. Die maximal anzustrebende Verkleinerung wird durch die vorliegende Menge der Probensubstanz und deren Löslichkeit bestimmt. Hinsichtlich der Empfindlichkeitsmaximierung sollte eine Lösung mit höchstmöglicher Konzentration und eine Detektorspule verwendet werden, deren nutzbares Innenvolumen dem Volumen dieser Lösung entspricht.
4. NMR-Mikrodetektoren bestehen in der Regel aus verschiedenen Materialien, deren unterschiedliche magnetische Suszeptibilität die Homogenität des statischen Magnetfeldes beeinflussen, wodurch die effektive Zeitkonstante der transversalen Relaxation verkürzt wird und die spektrale Auflösung sinkt.

5. Die Empfindlichkeit im Spektralbereich ist von der Empfindlichkeit im Zeitbereich und von der spektralen Auflösung abhängig. Da die Verkleinerung des Detektors in der Regel zur Reduzierung der spektralen Auflösung führt, ist es möglich, dass trotz erhöhter Empfindlichkeit im Zeitbereich eine Verringerung der Empfindlichkeit im Spektralbereich zu verzeichnen ist.
6. Manuell gewickelte Mikrodetektoren für Probenvolumen größer als 100 nl weisen in Zusammenhang mit speziellen Maßnahmen zur Kompensation des Einflusses der Konstruktionsmaterialien auf die Homogenität des statischen Magnetfeldes vergleichsweise hohe spektrale Auslösungen und hohe Empfindlichkeiten im Zeit- und Spektralbereich auf.
7. Leitungsresonatoren weisen aufgrund ihrer einfachen Geometrie eine hohe spektrale Auflösung auf. Da die Erregung und Detektion der Kernspins jedoch im Prinzip durch einen einfachen Leiterzug erfolgt, ist die Empfindlichkeit im Zeitbereich geringer als bei anderen Detektorprinzipien. Dieser Nachteil kann nicht durch die hohe spektrale Auflösung kompensiert werden.
8. Mikrotechnologisch gefertigte Detektoren weisen das größte Miniaturisierungspotenzial und die höchste Empfindlichkeit im Zeitbereich auf. Aufgrund der eingeschränkten Materialauswahl ist in der Regel eine große Beeinflussung der Homogenität des statischen Magnetfeldes zu beobachten. Die Überwindung dieses Nachteils ist wesentlich für das Erzielen einer sehr hohen Empfindlichkeit im Spektralbereich.
9. Durch geeignete Platzierung und Gestaltung können mikrotechnologische Standardmaterialien wie Silizium und Kupfer für die Herstellung von Mikrodetektoren mit hoher spektraler Auflösung und somit hoher Empfindlichkeit im Spektralbereich eingesetzt werden.
10. Die Art und Weise der Probenhandhabung in Form von Kapillaren oder integrierten Kanälen und die geometrische Begrenzung des flüssigen Probenvolumens bestimmt wesentlich die praktische Nutzbarkeit eines Mikrodetektors. Anteile des Probenvolumens, welche aufgrund vereinfachter Handhabung oder zum Erhöhen der spektralen Auflösung

außerhalb des zentralen Detektorvolumens platziert werden, reduzieren die Empfindlichkeit, da dieser Teil der Probe nur unwesentlich zur Generierung des NMR-Signals beiträgt und der Vorteil der höheren spektralen Auflösung diesen Nachteil nicht kompensieren kann.

11. Der Einsatz einer Probenrotationsvorrichtung erweitert die Möglichkeiten zur geometrischen Begrenzung des Probenvolumens. Der Einfluss von Inhomogenitäten des statischen Magnetfeldes an den Grenzflächen des Probenvolumens sowie der von externen transversalen Gradienten wird durch die Rotation der Probe deutlich reduziert.
12. Durch das Platzieren des Interconnects zwischen der elektrischen Zuleitung und der innenliegenden Windung der Spule in einer geätzten Grube im Substrat, kann auf Polymere zur Planarisierung der Oberfläche verzichtet werden, wodurch ein mögliches ^1H - und ^{13}C -NMR-Hintergrundsignal des Detektors ausgeschlossen wird.
13. Die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften des Detektors in Zusammenhang mit der elektromagnetischen Modellierung der Resonatorschaltung ermöglicht eine gute Vorhersage des Systemverhaltens.
14. Der Einsatz von MEMS-Varaktoren anstelle von Kapazitätsdioden resultiert in einer höheren Großsignalfestigkeit, wodurch eine höhere Nutationsfrequenz bzw. die Erregung des Spinsystems mit höherer Bandbreite erfolgen kann.
15. Die Verwendung der Silizium-Bulk-Technologie zur Herstellung von MEMS-Varaktoren führt zu robusten, einfach handhabbaren Bauelementen mittlerer Größe.
16. Die Verwendung einer vergleichsweise großen Elektrodenfläche und eines kleinen Elektrodenabstands führt zur Dämpfung des mechanischen Verhaltens des MEMS-Varaktors. Dieser Effekt kann für die Erhöhung der Festigkeit gegenüber gepulsten HF-Signalen sehr hoher Amplitude genutzt werden.