

Infrarot- und Ramanspektroskopie

Kerstin Reiners, Sönke Bösch
SoSe 2003

Inhalt

Erster Teil am 19.06.2003:

- 1. Infrarot-Spektroskopie
- 2. Raman-Spektroskopie
- Vergleich: IR – Raman – Lumineszenz

Inhalt

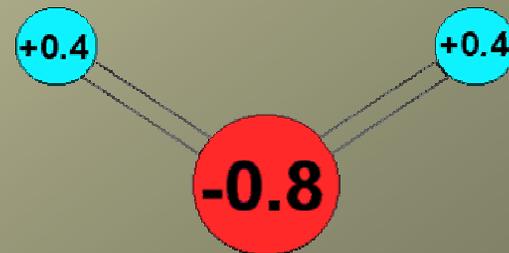
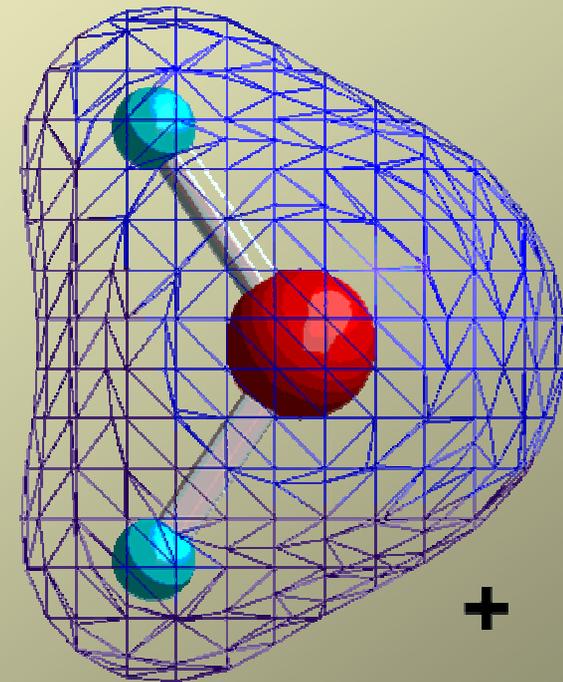
- 1. Infrarot-Spektroskopie
 - Grundlagen
 - Das Übergangsdipolmoment
 - Gruppenfrequenzen
 - Schwingungsarten

Das Dipolmoment

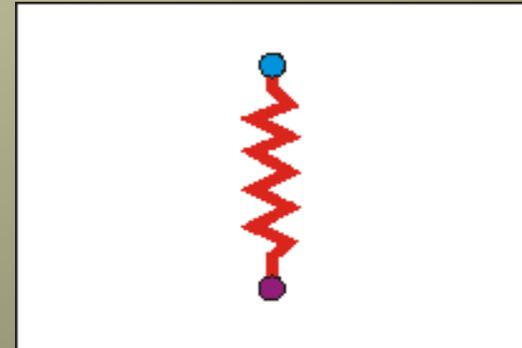
- Beschreibt die Ungleichverteilung von Ladungen innerhalb eines Moleküls unter Berücksichtigung des Abstandes

$$\vec{p} = \vec{r} \cdot q$$

- Beispiel:
Wassermolekül, bei dem die negative Ladung wegen der höheren Elektropositivität vor allem beim Sauerstoff lokalisiert ist.
- Diese Moleküle lassen sich durch ihr Dipolmoment beschreiben, sie wechselwirken mit dem elektrischen Feld

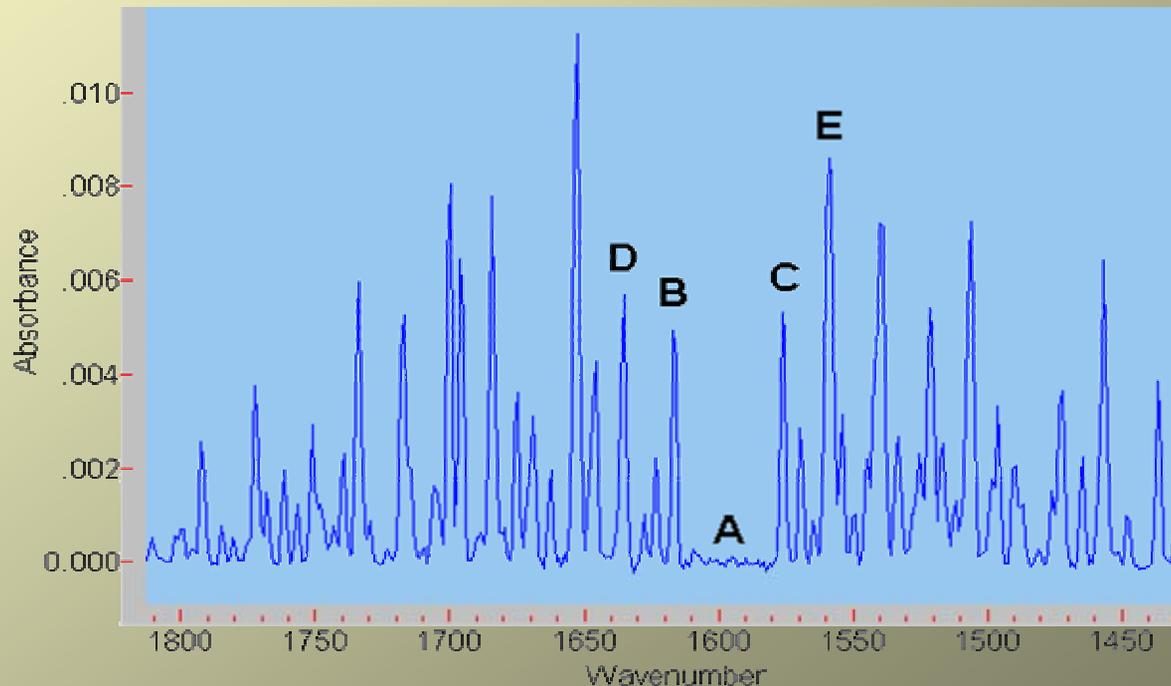


- Das Wassermolekül ist kein starrer Körper, die einzelnen Atome schwingen gegeneinander
- Im statischen E - Feld richtet sich das Molekül längs des Feldes aus und der Abstand zwischen den Atomen vergrößert sich
- Für die IR-Spektroskopie interessiert aber die Wechselwirkung mit der elektromagnetischen (optischen) Wechselfeldes. In diesem
 - Rotiert das Molekül und beginnt
 - In sich (der Bindungslänge) zu schwingen

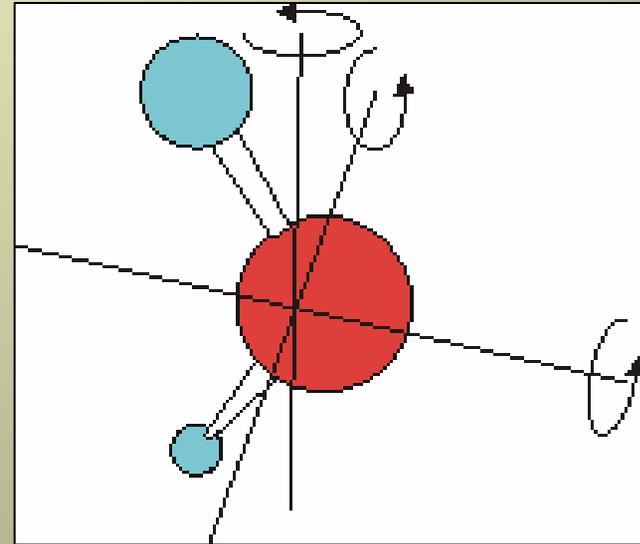


- Aus der Quantenmechanik bekannt: nur diskrete Energien erlaubt.
 - Energieübertrag ist daher nur dann möglich, wenn die Frequenz des Feldes mit der Übergangsfrequenz der Rotation bzw. Schwingung korreliert.
 - Reine Rotationsanregung: Frequenz liegt im Mikrowellenbereich, nicht genug Energie zur Anregung der Schwingung
 - Schwingungsanregung: Frequenz im IR-Bereich, gleichzeitig Anregung der Rotation
- => Rotations-Schwingungsspektrum, die Eigenschwingungen des Moleküls erscheinen als Absorptionslinien.

- Reine Schwingungsbande (A) kann nicht beobachtet werden
- Durch die Anregung der Rotation verschiebt sich die Linie zu etwas höheren Energien (B), rotiert das Molekül bereits, kann diese Rotation abgeregt werden, die Linie verschiebt sich zur niedrigeren Wellenzahl (C). (D) und (E) entsprechen Rotationen höherer Ordnung.



- Wasser besitzt drei von einander unabhängige unterschiedliche Drehachsen. Die Rotation um jede dieser Achsen hat ihr eigenes Trägheitsmoment mit eigener Anregungsfrequenz. So entstehen drei unterschiedliche Rotationsschwingungsbanden.
- Die Spektren lassen sich nur in der Gasphase beobachten (freie Rotation)

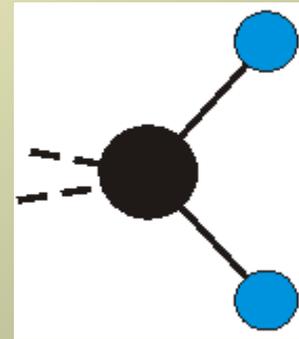


Das Übergangsdipolmoment

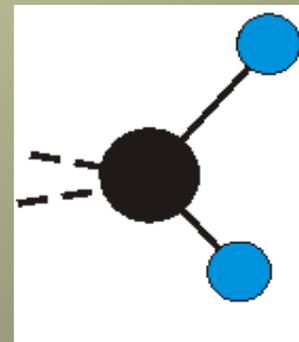
- Das Vorhandensein eines Dipolmomentes ist aber keine Voraussetzung für die Anregbarkeit eines Schwingungsüberganges. Es reicht, wenn sich durch die Schwingungsanregung das Dipolmoment ändert.
- Beispiel: Kohlendioxid (symmetrisches Molekül) wird durch IR-Licht z.B. zu asymmetrischen Streckerschwingungen angeregt



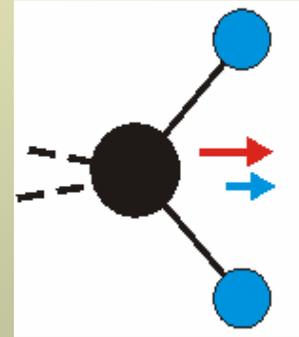
- Voraussetzung für die IR-Anregbarkeit eines Schwingungsübergang ist also, daß sich das dynamische Dipolmoment ändert.



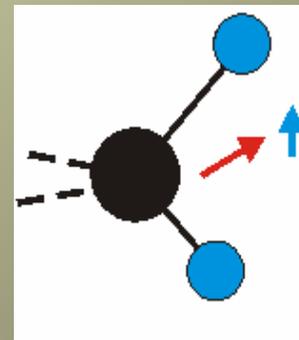
- Weitere Beispiele: symmetrische und asymmetrische Schwingung der Methylengruppe:



- Voraussetzung für die IR-Anregbarkeit eines Schwingungsübergang ist also, daß sich das dynamische Dipolmoment ändert.



- Weitere Beispiele: symmetrische und asymmetrische Schwingung der Methylengruppe:

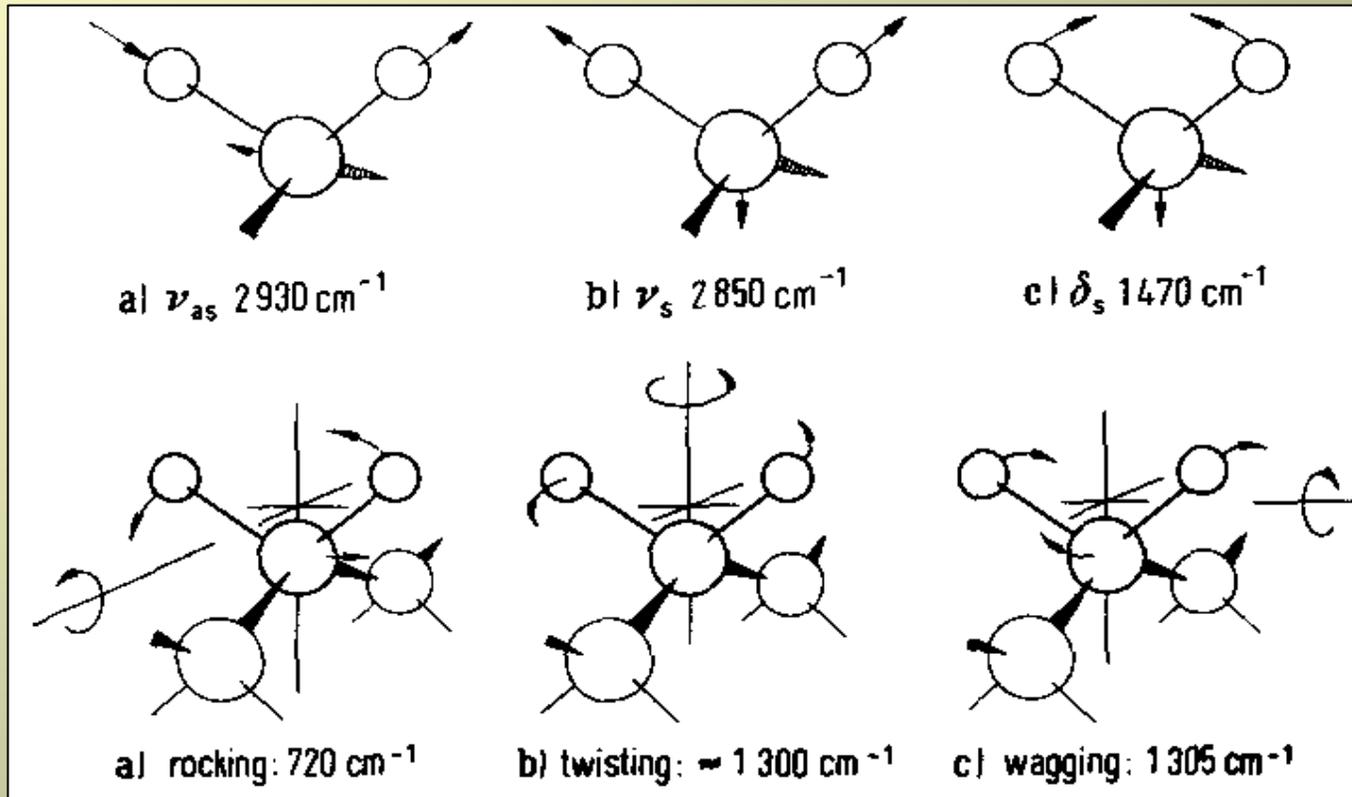


Gruppenfrequenzen

- Streng genommen betreffen Schwingungen immer das ganze Molekül. Näherungsweise lassen sich viele Schwingungen eines Moleküls isoliert betrachten. Durch die Massenträgheit schwingen schwerere Atome schwächer und langsamer als leichte, so daß man annehmen kann, daß sie sich jeweils in Ruhe befinden.
- Z.B. schwingen die einzelnen Methylengruppen in einem Alkan in sich viel schneller als gegeneinander (im C-C-C-Winkel).

- Diese Abstraktion auf einzelnen Molekülgruppen führt zum Konzept der Gruppenfrequenzen.
- Viele chemische Gruppen haben charakteristische Absorptionsfrequenzen, die annähernd konstant sind und nur wenig von ihrer chemischen Umgebung abhängen.
- Innerhalb der einzelnen Schwingungsgruppen lassen sich die einzelnen Absorptionsbanden bestimmten Schwingungsübergängen zuordnen.

Schwingungsarten



Inhalt

- 2. Raman-Spektroskopie
 - Der Raman-Effekt
 - Die Raman-Spektroskopie
 - Raman-Spektroskopie bei Festkörpern



Nobelpreis für Physik 1930

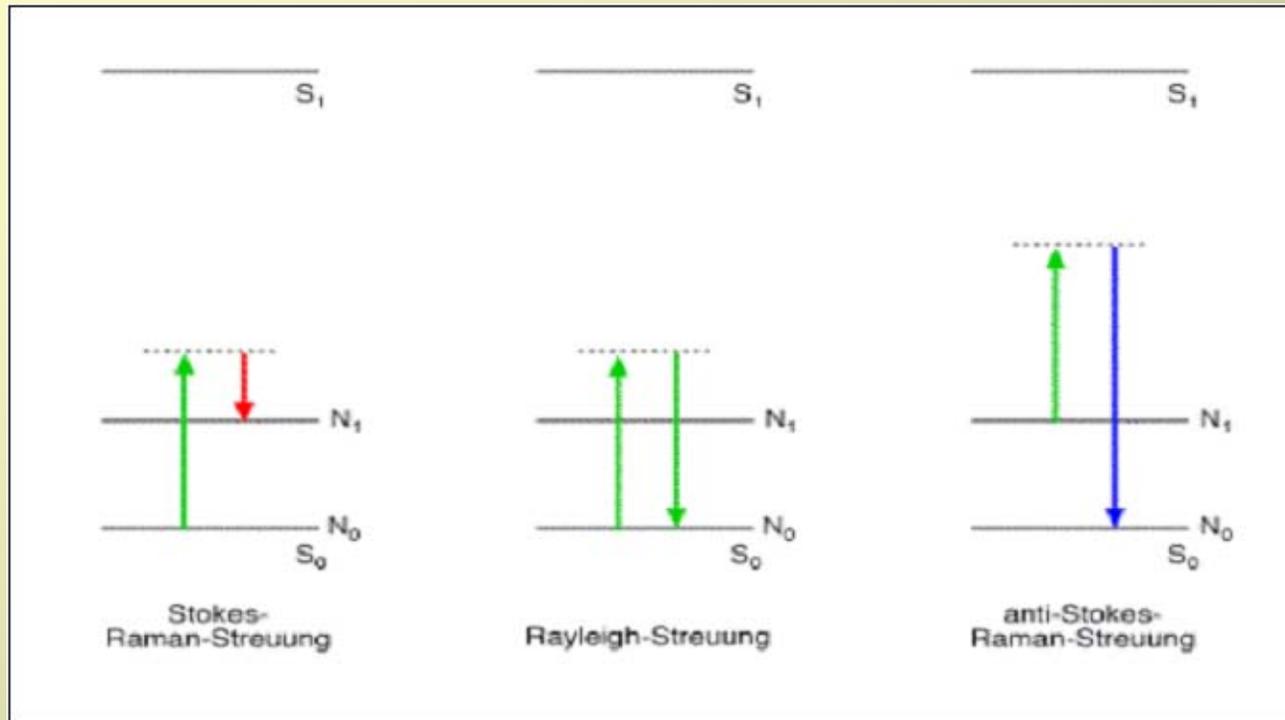


**Sir Chandrasekhara
Venkata Raman**

*1888, †1970

Calcutta University,
Calcutta, India

Der Raman-Effekt

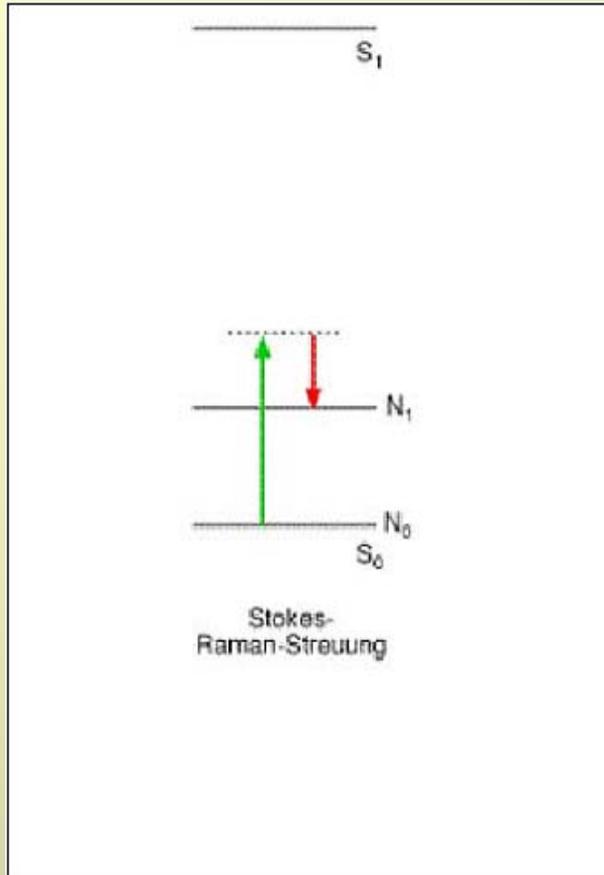


- Werden z.B. Moleküle mit monochromatischem Licht bestrahlt, zeigen sich neben der intensiven Spektrallinie (Rayleigh- bzw. elastische Streuung) weitere wesentlich schwächere Spektrallinien (Raman- oder inelastische Streuung)

Der Raman-Effekt

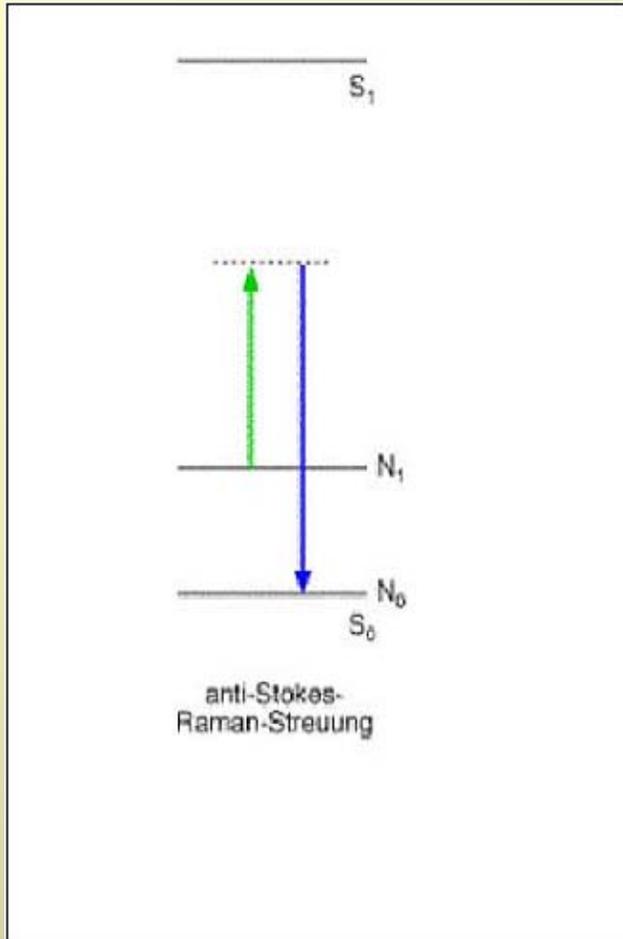
- Der **Raman-Effekt** kann als unelastischer Stoß zwischen einem Photon und einem Molekül aufgefasst werden.
- Die Energie, die dabei abgegeben oder aufgenommen wird, entspricht der Differenz zwischen zwei Energieniveaus einer Molekülschwingung.

Der Raman-Effekt



- **Entweder:** Das Molekül besitzt nach dem Stoß eine höhere Schwingungsenergie.
- Energieärmeres Streulicht (roter Pfeil) → geringere Frequenz
 - Die beobachtbaren Spektrallinien werden als *Stokes-Linien* bezeichnet.

Der Raman-Effekt



→ **Oder:** Das Molekül besitzt nach dem Stoß eine niedrigere Schwingungsenergie.

- Höhere Energie des gestreuten Lichts (blauer Pfeil) → höhere Frequenz
- Die beobachtbaren Spektrallinien werden als ***Anti-Stokes-Linien*** bezeichnet.
- (Fall ist nur möglich, wenn Molekül vor dem Stoß in höherem Energiezustand)

Die Raman-Spektroskopie

- Die Raman-Spektroskopie beruht auf dem **Raman-Effekt**.
- Mit ihr werden also die Wellenlängen und die Intensitäten von inelastisch gestreutem Licht gemessen.
- Die Frequenz des Raman-Streulichts ist gegenüber der des einfallenden Licht verschoben.

Die Raman-Spektroskopie

- Die Infrarot- und Raman-Spektroskopie ergänzen sich in ihrem Informationsgehalt.
- Anhand von **Auswahlregeln** kann vorhergesagt werden, welche Schwingungen Infrarot- bzw. Raman-aktiv sind.
- Typische Anwendungen der Raman-Spektroskopie sind die Strukturbestimmung, die qualitative Analyse von Mehrkomponentensystemen und die quantitative Analyse.

Die Raman-Spektroskopie

Die Auswahlregeln

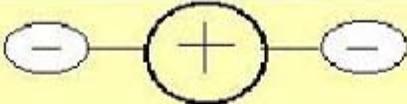
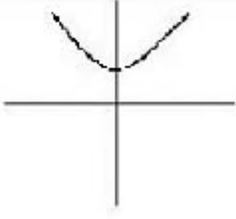
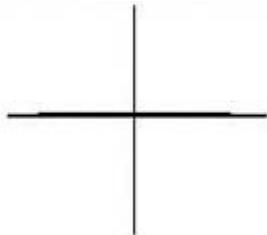
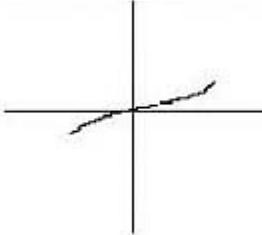
- Bei Wechselwirkung von Molekülen mit Photonen muss Gesamtdrehimpuls im elektronischen Grundzustand erhalten bleiben
- nur bestimmte Übergänge können induziert werden.

Die Raman-Spektroskopie

Die Auswahlregeln

- Allgemein gilt für ein Molekül mit Symmetriezentrum:
 - alle Schwingungen symmetrisch zum Symmetriezentrum sind im *IR-Spektrum* verboten.
 - alle antisymmetrischen Schwingungen sind im *Raman-Spektrum* verboten.
- (Alternativ-Verbot)**

Die Raman-Spektroskopie

Molekül:		(Z.B. CO ₂)
Schwingungsmode		
Variation von α bzw. χ in Normalkoordinaten		
Ableitung von α bzw. χ Raman-aktiv ?	$\neq 0$ Ja	$= 0$ Nein
Variation von \mathbf{p} bzw. \mathbf{P} in Normalkoordinaten		
Ableitung von \mathbf{p} bzw. \mathbf{P}	$= 0$	$\neq 0$
Infrarot-aktiv ?	Nein	Ja

Die Raman-Spektroskopie

- **Erinnerung:** *Infrarot-Absorption* wird beobachtet, wenn durch Normalschwingung Änderung des Dipolmoments μ im Molekül eintritt.
- Intensität der IR-Schwingungsbande I_{IR} ist proportional zum Quadrat der Änderung des Dipolmoments μ mit der Normalkoordinaten q :

$$I_{IR} \propto \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0^2$$

Die Raman-Spektroskopie

- *Raman-aktiv*: Während der Normalschwingung ändert sich die Polarisierbarkeit α des Moleküls.
- Die Intensität I_{Raman} einer Raman-Bande ist proportional zum Quadrat der Änderung der Polarisierbarkeit α mit der Normalkoordinaten q :

$$I_{Raman} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0^2$$

Die Raman-Spektroskopie

- **Die Auswahlregeln**
- Als Folge der Auswahlregeln kann für organische und biochemisch interessante Moleküle gesagt werden, dass die *Infrarot-Spektroskopie* mehr über funktionelle Gruppen aussagt und die *Raman-Spektroskopie* besonders hilfreich für die Charakterisierung des Kohlenstoffgerüsts ist.

Raman-Spektroskopie bei Festkörpern

- Theorie

→ Raman-Streuung durch WW von Licht mit Gitterschwingungen (Phononen)

→ Schwingungsamplitude an einer Stelle r :

$$Q_j = A_j \exp[\pm i(q_j \cdot r - \omega_j t)] \quad (1)$$

Raman-Spektroskopie bei Festkörpern

- Theorie

→ Einfall monochromatischen Lichts in Richtung k_j :

$$P = \varepsilon_0 \chi E = \varepsilon_0 \chi E_0 \exp[i(k_j \bullet r - \omega_i t)] \quad (2)$$

→ Taylorentwicklung in χ bzgl. der Schwingung Q_j :

$$\chi = \chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j + \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial Q_j \partial Q_k} \right)_0 Q_j Q_k + \dots \quad (3)$$

Raman-Spektroskopie bei Festkörpern

- Theorie

Gleichungen (1)-(3) ergeben:

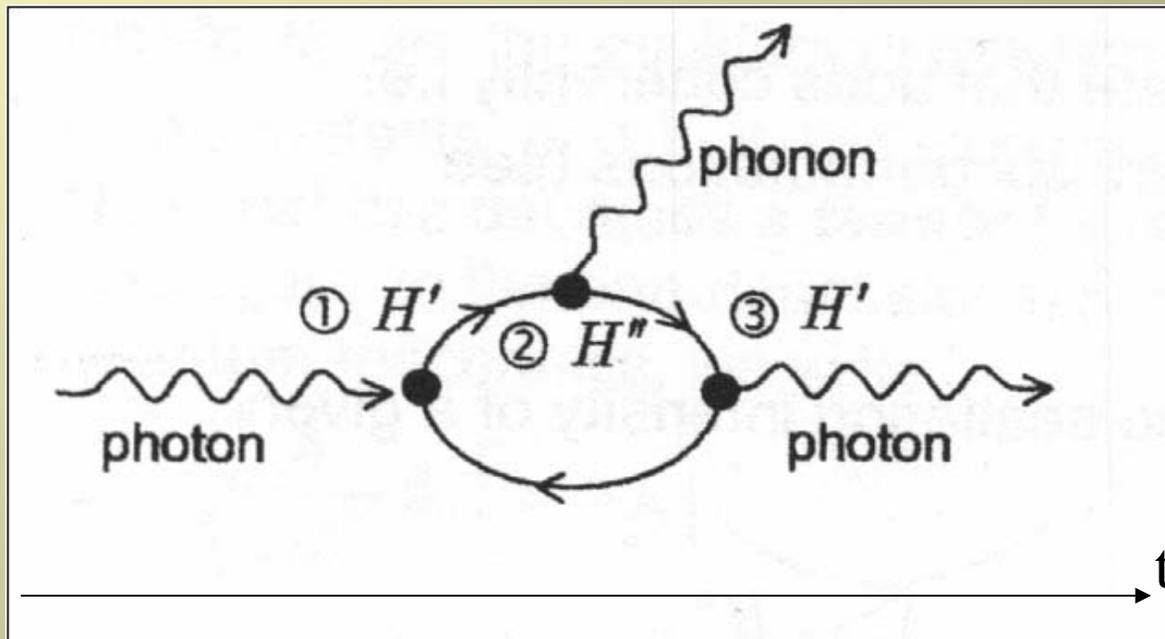
$$P = \varepsilon_0 \chi_0 E_0 \exp[i(k_i \cdot r - \omega_i t)] \\ + \varepsilon_0 E_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q_j} \right)_0 A_j \exp[-i(\omega_i \pm \omega_j)t] \exp[-i(k_i \pm q_j) \cdot r] + \dots$$

→ das induzierte Moment erzeugt Strahlung der Frequenz ω_s
mit den 3 Komponenten $\omega_s = \omega_i$; $\omega_s = \omega_i \pm \omega_j$

Raman-Spektroskopie bei Festkörpern

- Theorie

(Quantenmechanische Beschreibung)



Infrarot- und Raman- Spektroskopie

Kerstin Reiners und Sönke Bösch im
SoSe 2003

Inhalt

Zweiter Teil am 26.06.2003:

1. Fourier Transform Infrarotspektroskopie
2. Anwendungen der Infrarot-Spektroskopie
3. Anwendungen der Raman-Spektroskopie
4. NIR-FT-Raman-Spektroskopie

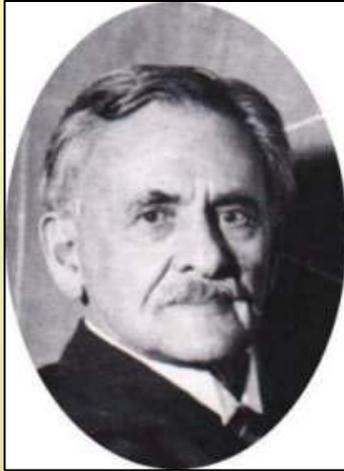
Inhalt

1. FTIR-Spektroskopie
 - a) Geschichte der FTIR-Spektroskopie
 - b) Typischer Versuchsaufbau
 - c) FTIR-Spektroskopie
 - d) Vergleich: herkömmliche Spektrometer vs. FT-Spektrometer

FTIR-Spektroskopie

- Grundlage der IR-Spektroskopie wurde um 1800 gelegt, als der Musiker und Astronom F.W. Herschel (1738-1822) die infrarote Strahlung entdeckte.
- nächster vorbereitender Schritt war die Entwicklung des Michelson-Interferometers 1891 durch A.A. Michelson (siehe Bild nächste Seite)(1852-1931, Nobelpreis 1907).

FTIR-Spektroskopie



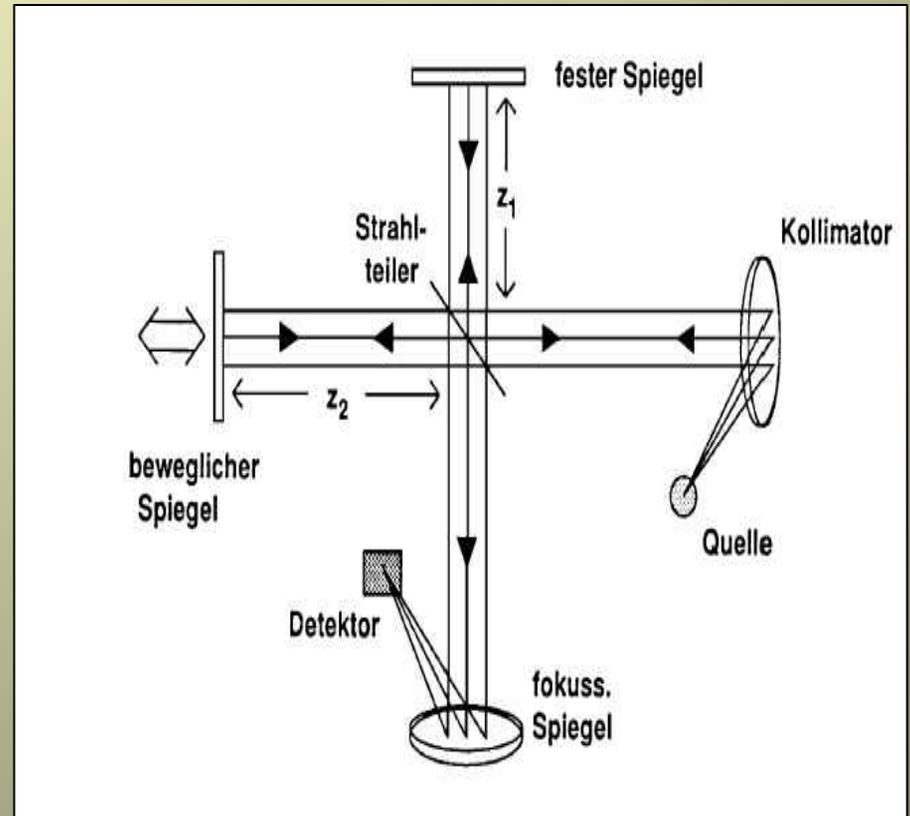
- Lord Rayleigh (Bild rechts) (1842-1919, Nobelpreis 1904) erkannte, dass man mit Hilfe der Fouriertransformation aus einem gemessenen Interferogramm das dazugehörige Spektrum berechnen kann.

FTIR-Spektroskopie

- Die erste Form der Fouriertransformations-Spektroskopie verwendeten Rubens und Wood 1911. Sie benutzten ein Zweiplatteninterferometer aus Quarz und arbeiteten im fernen Infrarot. Wegen dem zu hohen Rechenaufwand verwarfen sie ihre Methode aber wieder.
- 1953: Interesse für die FTIR-Spektroskopie erwacht erneut, als Fellgett den Multiplex-Vorteil erkennt
- 1956 veröffentlichten Gebbie und Vanesse das erste mit einem Michelson-Interferometer gemessene, langwellige IR-Spektrum.
- Wenige Jahre später: erste kommerzielle FTIR-Spektrometer von Grubb Parsons (1962) und Research and Industrial Instruments Company (1964)

FTIR-Spektroskopie

- Das FT-Spektrometer ist ein Interferometer. Die optische Wegdifferenz x zwischen den beiden Wegen ist variabel und der Detektor misst die auftreffende Strahlungsintensität I in Abhängigkeit von x . Das Ergebnis $I(x)$ nennt man Interferogramm. Durch Fouriertransformation erhält man dann das Spektrum $I(\tilde{\nu})$



FTIR-Spektroskopie

- Die Anwendung dieses Prinzip im Fern-Infrarot ($2\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) ist erst seit 1960 möglich, da es bis dahin nur schwache Lichtquellen und Detektoren gab.
- Außerdem gibt es hier ein Monochromatorproblem, da ja die Wellenlänge kleiner als der Gangunterschied sein muß.

FTIR-Spektroskopie

- Das Interferogramm $I(x)$ enthält bei beliebiger spektraler Verteilung des Lichts die Summe der Spektralbeiträge aller Frequenzen: $I(\tilde{\nu})$

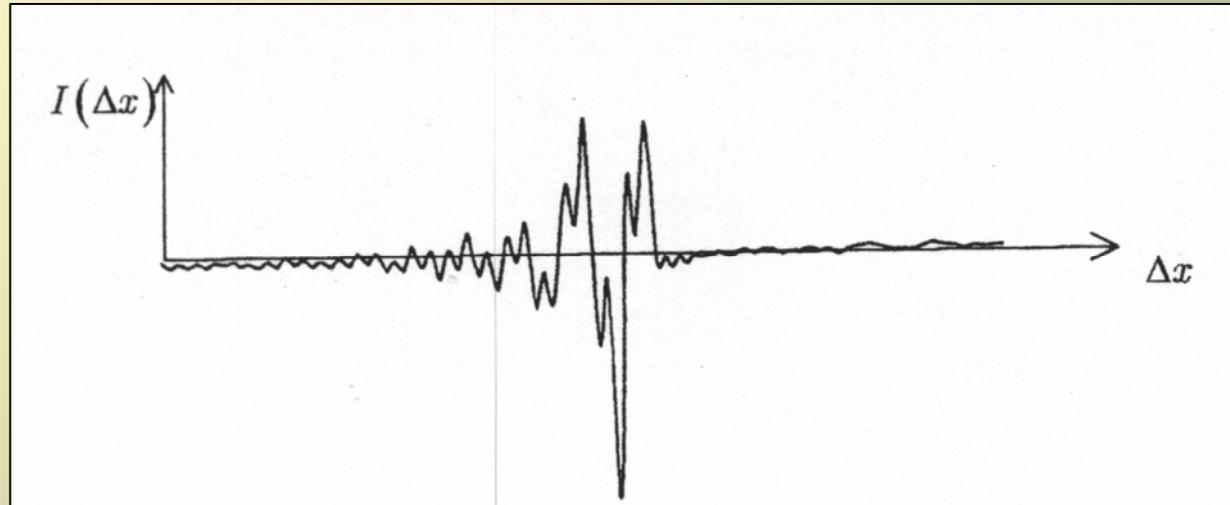
$$I(x) = \int_0^{\infty} I_0(\tilde{\nu})(1 + \cos 2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu}$$

$$I(x) = \int_0^{\infty} I_0(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} + \int_0^{\infty} I_0(\tilde{\nu}) \cos 2\pi\tilde{\nu}x d\tilde{\nu}$$

$$I(x) = I_{\infty} + I^*(x)$$

- $I^*(x)$ ist das Fourierintegral von $I(\tilde{\nu})$

Typisches FTIR-Spektrum



- Interferogramm für InSb, ein Halbleiter mit kleiner Bandlücke bei Raumtemperatur. Wegen des Phasenshifts der IR-Strahlung bei Reflexion ist das Interferogramm zu positiven Δx verschoben.

Das Auflösungsvermögen

- Durch den endlichen Vorschub x_{\max} wird jede Spektrallinie verbreitert, eine monochromatische Linie erhält bei einer linearen Abschneide-funktion eine Halbwertsbreite von $\delta\tilde{\nu}$
- Die maximale Auflösung ist abhängig von x_{\max} , es gilt:

$$\delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2x_{\max}}$$

Vergleich: herkömmliche Spektrometer vs. FT-Spektrometer

- Maximale Auflösung auf Kosten der Intensität (Spalt)
- Verbesserung der Auflösung um Faktor 2 = 16facher Zeitaufwand
- Anwendbar in Spektralbereichen mit schwachen Lichtquellen (FIR)
- Kein Spalt, Auflösungsvermögen abhängig von x_{\max}
- Verbesserung der Auflösung um Faktor 2 = doppelter Zeitaufwand

- Eine Frequenz nach der anderen
- Direkte Messung des Spektrums
- Spektrum liegt direkt vor
- Alle Frequenzkanäle gleichzeitig => Signal-Rausch-Verhältnis um $N^{1/2}$ gesteigert (Fellgettscher-Multiplex-Vorteil)
- Indirekte Messung des Spektrums
- Spektrum muss am PC berechnet werden
- Im sichtbaren Bereich unbrauchbar wegen zu kleiner Wellenlängen

Inhalt

2. Anwendungen der IR-Spektroskopie

- a) Verschiedene Anwendungsgebiete
- b) Versuch von Sopori et al.
- c) Versuch von Ho et al.
- d) Versuch von Krishnan et al.

Anwendungsgebiete

- IR-Spektroskopie im Bereich zwischen $10-10^4 \text{ cm}^{-1}$ kann u.a. eingesetzt werden, um folgendes zu bestimmen:
 - Bandlücke
 - Arten von Verunreinigungen
 - Konzentration von Verunreinigungen
 - Schichtdicken
 - Zusammensetzungen von drei- oder vierstoffigen Legierungen
 - Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit

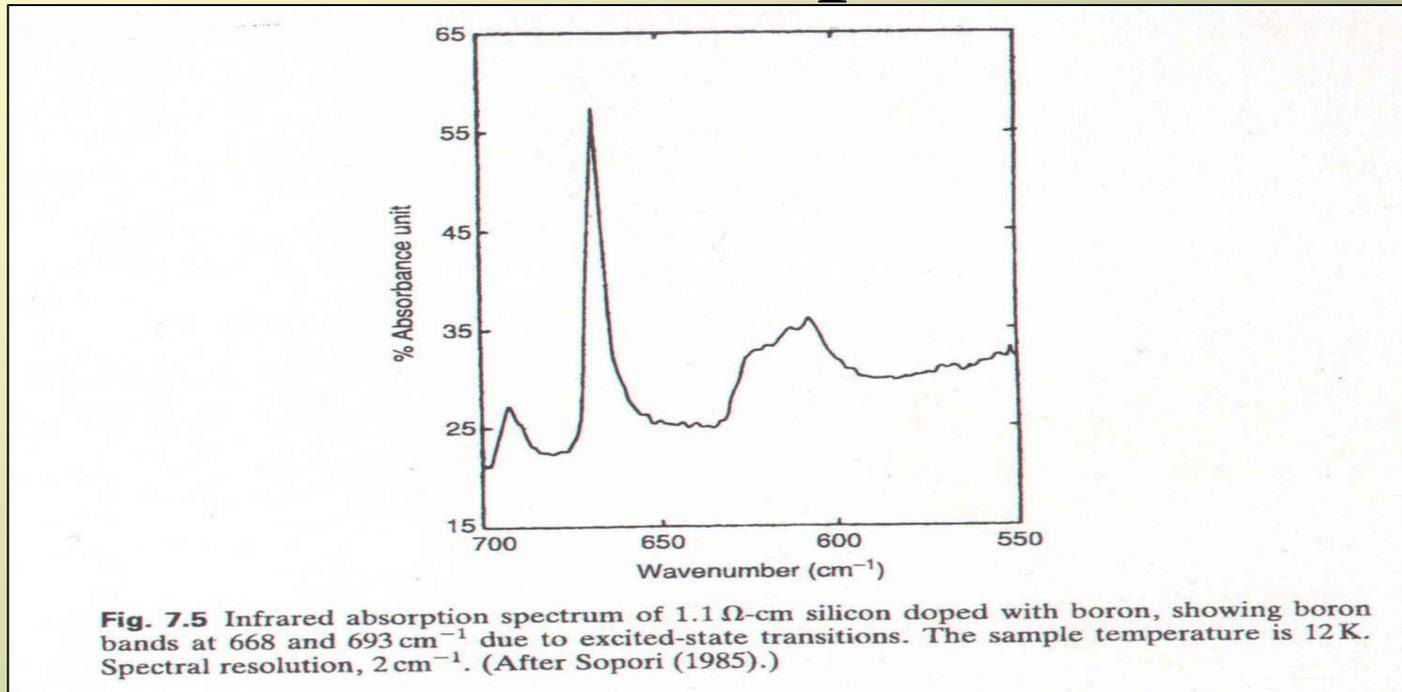
Anwendung: Verunreinigungen

- Verunreinigungen sieht man im IR-Spektrum durch ihre elektronische Absorption oder durch lokale vibronische Moden
- Flache Verunreinigungen („shallow impurities“) können durch mittleres bzw. fernes Infrarot angeregt oder ionisiert werden => Detektionsmechanismus
- Mögliche Methoden: Absorptionsspektroskopie oder Fotoleitung, dieses ist empfindlicher, aber schwerer zu realisieren, da (ohmsche) Kontakte aufgebracht werden müssen

Versuch von Sopori (1985)

- IR-Absorption zur Messung der Menge von Bor in Siliziumproben
- Vorher verwendet (von Pajot und Kobelsen): Linie bei 320 cm^{-1} , bei der Konzentrationen bis $10^{13}/\text{cm}^3$ gemessen werden konnten.
- Sopori verwendet Linie bei 668 cm^{-1} , die dem Übergang $P_{3/2} \Rightarrow P_{1/2}$ entspricht
- Untersuchung verschiedener Float-Zone- und Czochralski-Proben
 - Widerstandsmessungen über Vier-Punkt-Kontakte
 - Absorptionsmessung bei 12 K, FT-Spektrometer mit Auflösung 2 cm^{-1}

Versuch von Sopori (1985)



- Sichtbar: Durch das Bor verursachte Peaks bei 668 cm⁻¹ und 693 cm⁻¹.

Versuch von Sopori (1985)

- Nach der Analyse einiger Proben stellt Sopori für die Bor-Konzentration folgende Formel auf:

$$N_B = 2,575 * 10^{15} \alpha_{668}$$

- Diese gilt in einem Bereich von $N_B = 10^{15}$ bis 10^{17} cm^{-3} .
- Diese Methode ist auch in polykristallinem Silizium anwendbar, da sich die Linie nicht deutlich verbreitert und unbeeinflusst von hohen Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentrationen ist.

Versuch von Ho (1992)

- IR-Absorption in Silizium dotiert mit neutralen Magnesium-Donatoren
- Spektrum wurde bereits 1972 mittels normaler Spektroskopie gemessen
- Ho benutzt FTIR-Spektroskopie bei Heliumtemperaturen, kann mehr Linien auflösen und findet neue Peaks

Versuch von Ho (1992)

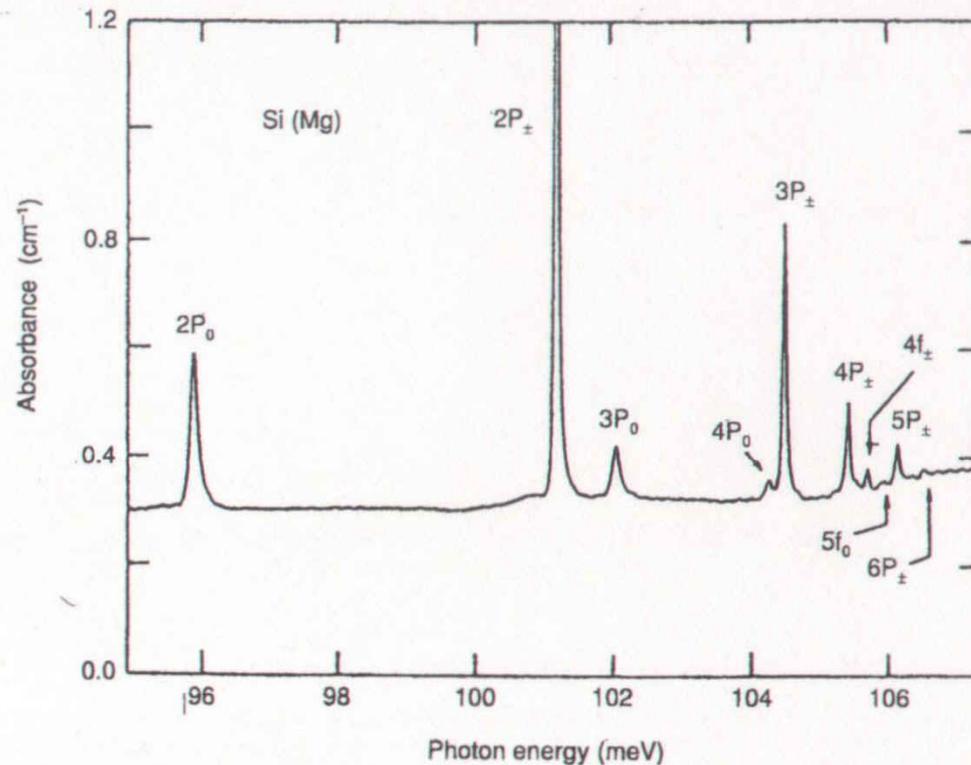


Fig. 7.6 Infrared absorption features due to neutral magnesium donors in silicon with a carrier concentration (at room temperature) of $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. The sample is held at liquid helium temperature. Peaks are marked according to the excited state hydrogen-like transition they represent. (After Ho *et al.* (1992).)

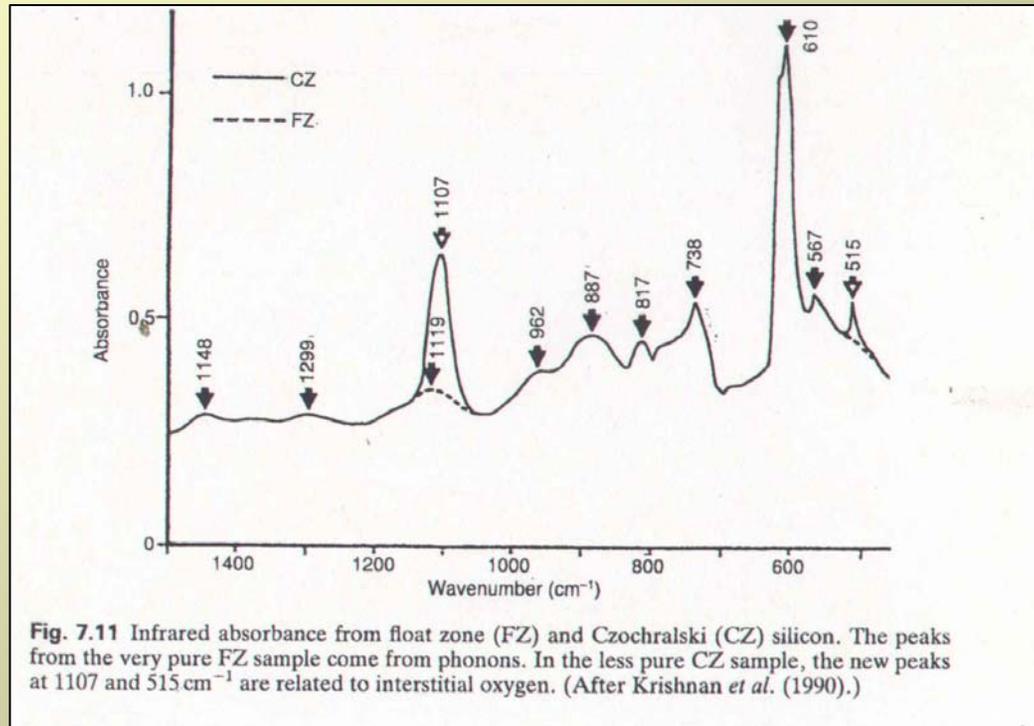
Lokale vibronische Moden (LVM)

- Bereits erwähnt: Sauerstoffkonzentration in Silizium ist ein wichtiges Qualitätsmerkmal, da die entstehenden Si_2O Niederschläge andere Verunreinigungen einfangen, wenn ihre Konzentration nicht zu hoch ist und somit die Qualität des Halbleiters verbessern können
- Bei zu hohen Sauerstoffkonzentrationen verändert sich der Halbleiter mechanisch und wird so geschwächt.

Versuch von Krishnan (1990)

- Zunächst Untersuchung des eigentlichen Phononenspektrums von Silizium
- Vergleich der Spektren von mittels der Float-Zone (FZ)-Methode hergestellten sehr reinen Proben mit weniger reinen Proben (Czochralski (CZ)-Methode)

Versuch von Krishnan (1990)



- Die Linien im FZ-Spektrum entstehen durch Phononen
- Im CZ-Spektrum zusätzliche Linien durch Sauerstoff

Versuch von Krishnan (1990)

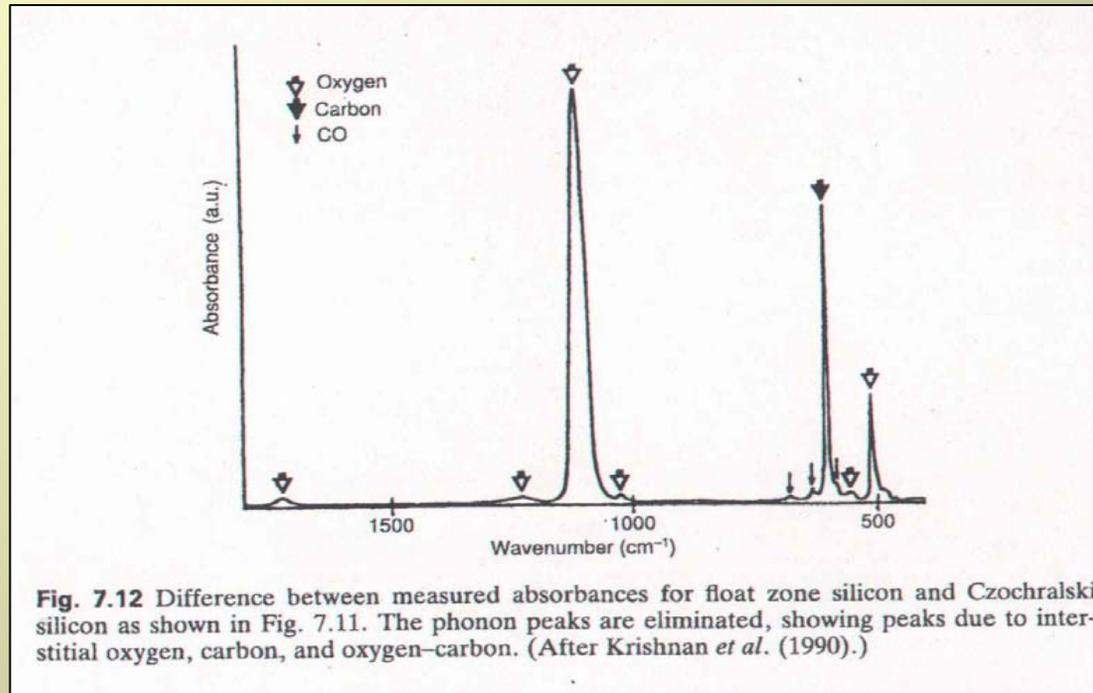


Fig. 7.12 Difference between measured absorbances for float zone silicon and Czochralski silicon as shown in Fig. 7.11. The phonon peaks are eliminated, showing peaks due to interstitial oxygen, carbon, and oxygen-carbon. (After Krishnan *et al.* (1990).)

- Differenz der beiden Absorptionsspektren: alle Linien bis auf die bei 607 cm^{-1} verursacht durch Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen.

Versuch von Krishnan (1990)

- Übertragung der Messdaten auf eine verlässliche quantitative Beschreibung ist schwierig.
Verschiedene Studien darüber, wie die Absorption bei 1107 cm^{-1} in die Sauerstoffkonzentration umgerechnet werden kann, haben Koeffizienten von $2,45 \cdot 10^{17}$ bis $6,00 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ ergeben
- Geeinigt hat man sich schließlich auf einen Wert von $3,1 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$.

Versuch von Krishnan (1990)

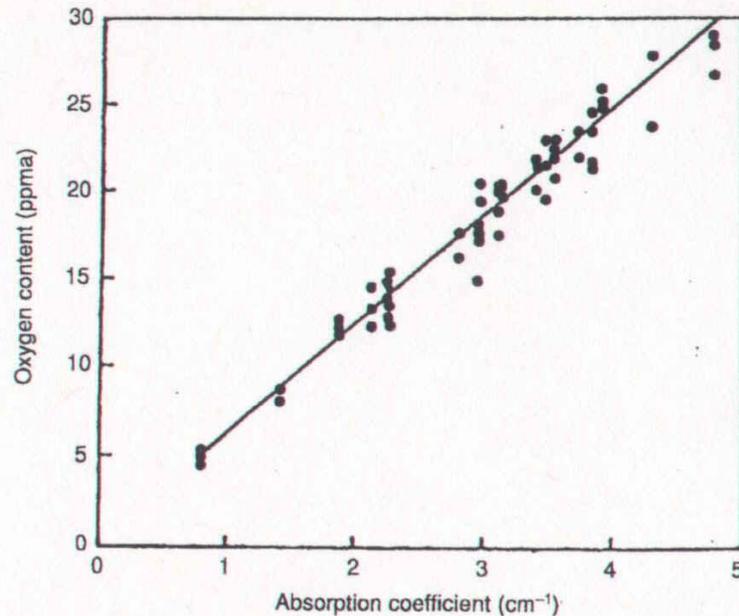
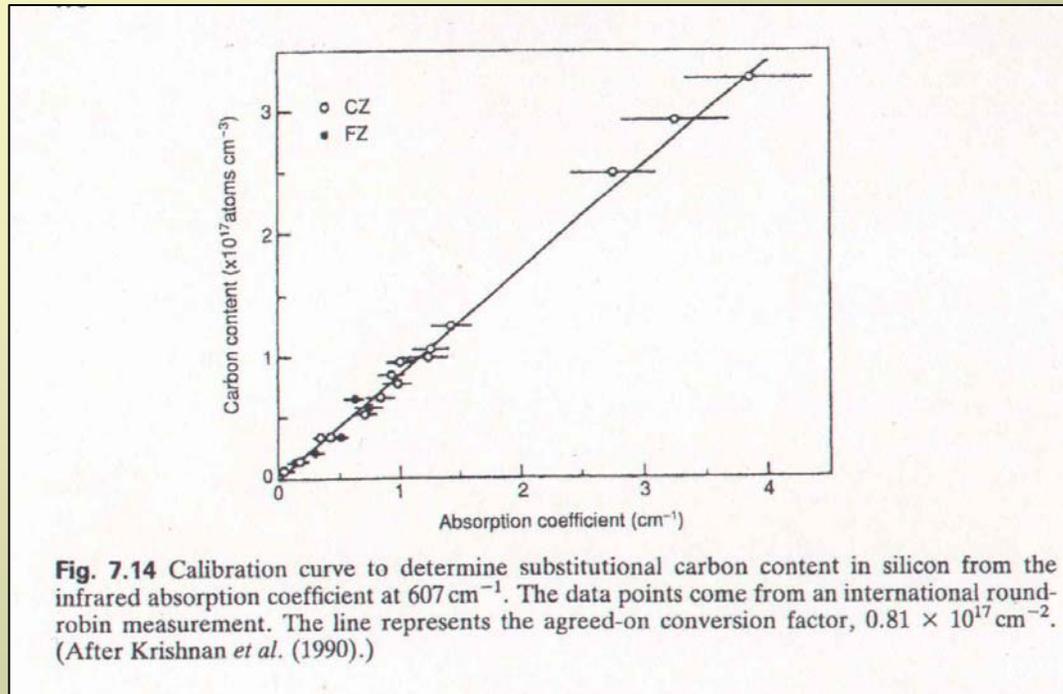


Fig. 7.13 Calibration curve to determine interstitial oxygen content in silicon (in parts per million atomic) from the infrared absorption coefficient at 1107 cm^{-1} . The data points come from an international round-robin measurement. The line represents the agreed-upon conversion factor. The conversion factor for the oxygen content per cubic centimeter is $3.1 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$. (After Krishnan *et al.* (1990).)

- ppm Sauerstoff über Absorptionskoeffizient.

Versuch von Krishnan (1990)



- Kohlenstoffkonzentrationsbestimmung mit der Linie bei 607 cm^{-1} , Koeffizient: $0,81 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$.

Inhalt

3. Anwendungen der Raman-Spektroskopie

a) Versuchsaufbauten

b) Ramanspektren

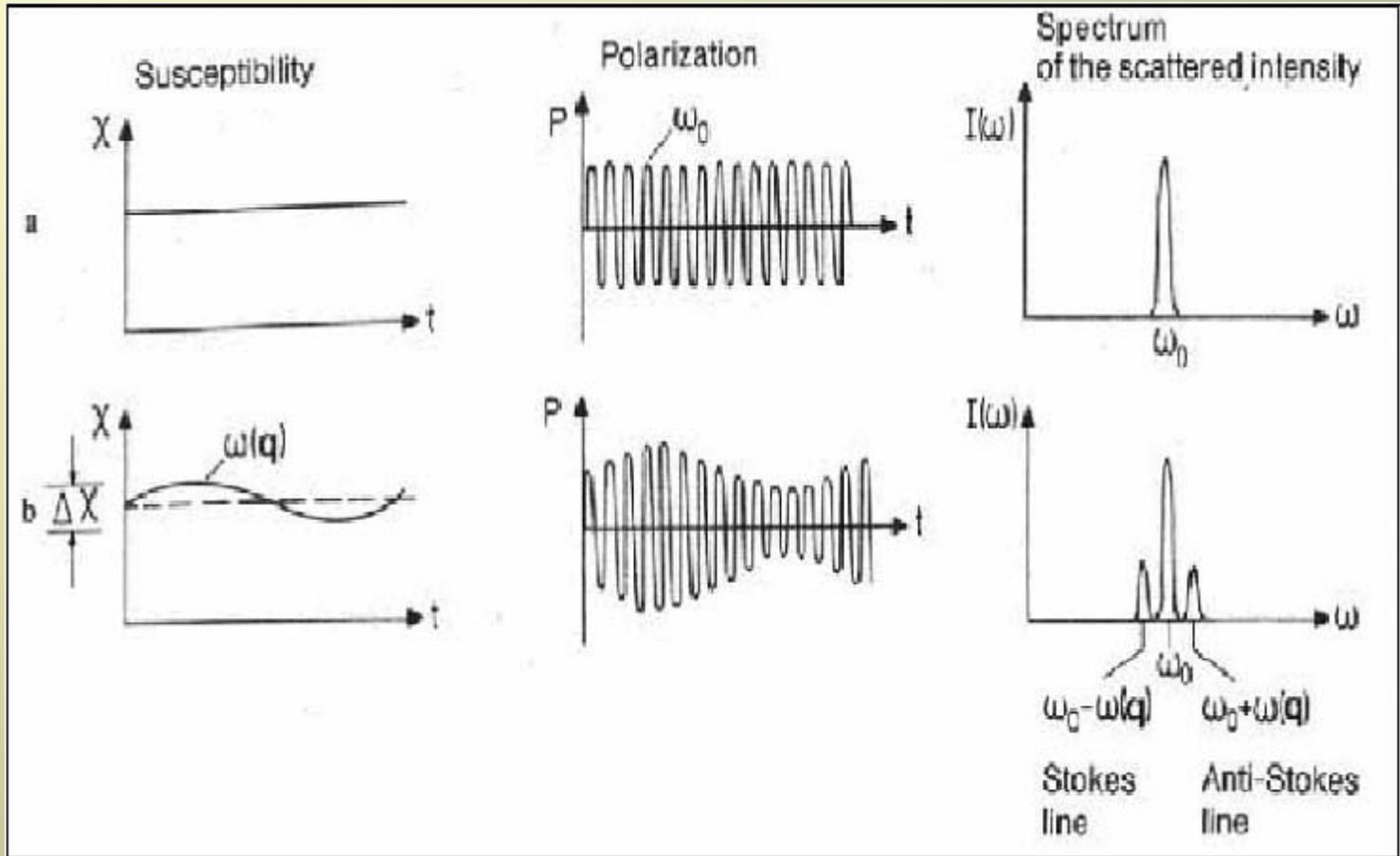
- Linienform

- Streuintensität

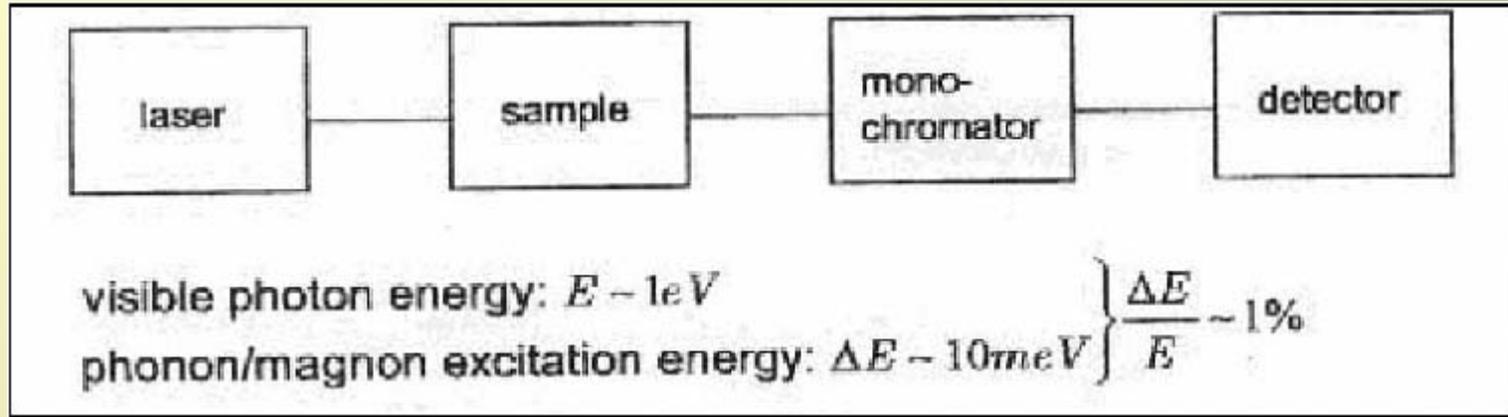
- Bestimmung eines Ramanprozesses

c) Resonanz-Raman-Streuung

Kleine Wiederholung

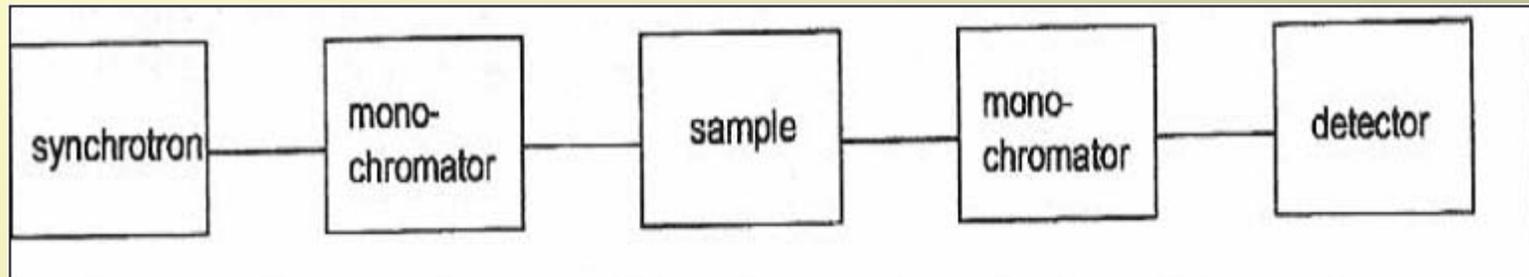


a) Versuchsaufbauten



- Allg. Aufbau für Raman-Streuexperiment
- Hohe Auflösung erforderlich → Meist Verwendung von 2 oder 3fachgitter-Monochrom.
- Auflösungsvermögen: k-Vektor des Photons ($\sim 10^{-3} \text{ 1/\AA}$)

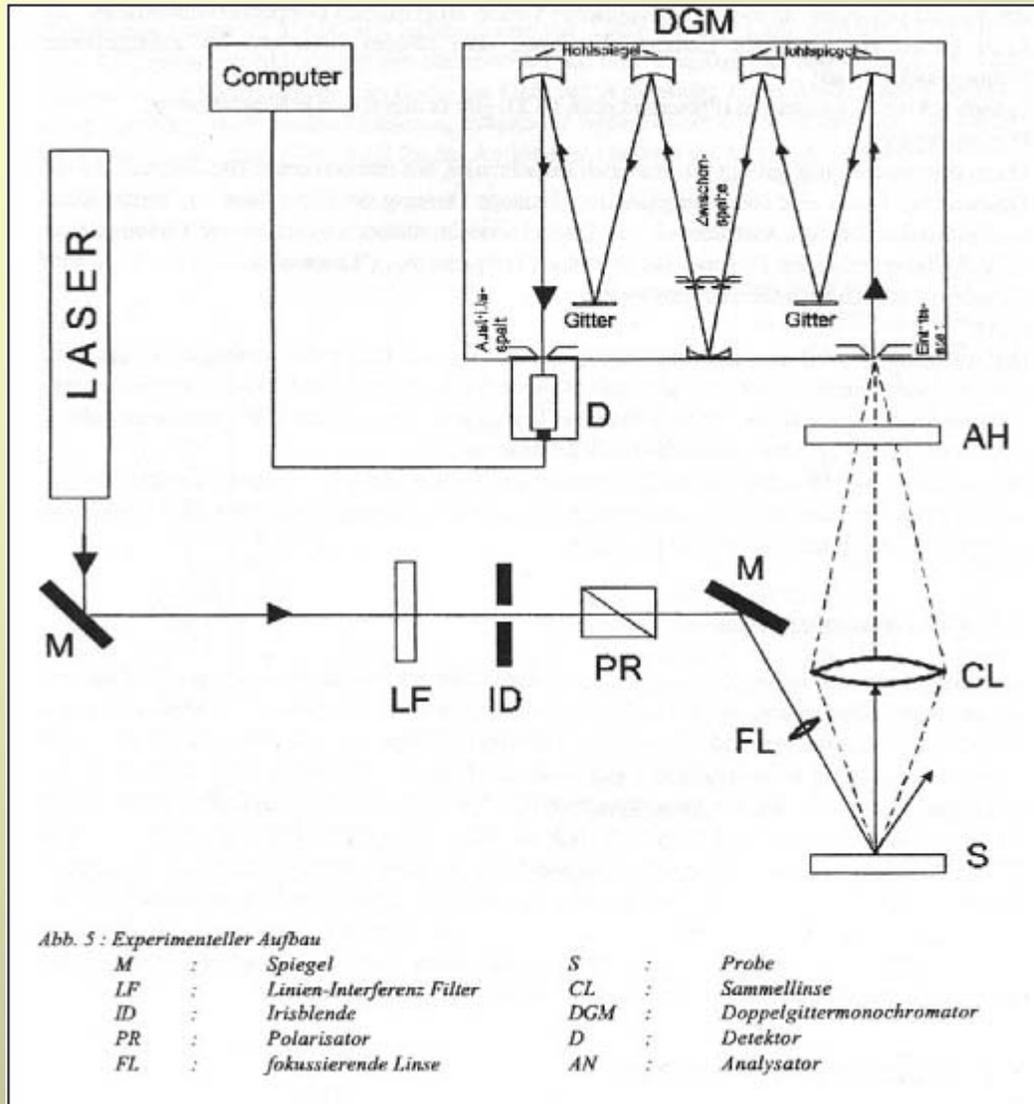
a) Versuchsaufbauten



- Ramanstreuung mittlerweile auch mit hochenergetischer Strahlung möglich (X-Rays)
- Oft Verwendung von Si oder Ge-Einkristallen als Monochromatoren
- k -Vektor $\sim 1 \text{ \AA}^{-1} \rightarrow$ Phononen in ges. Brillouinzone detektierbar

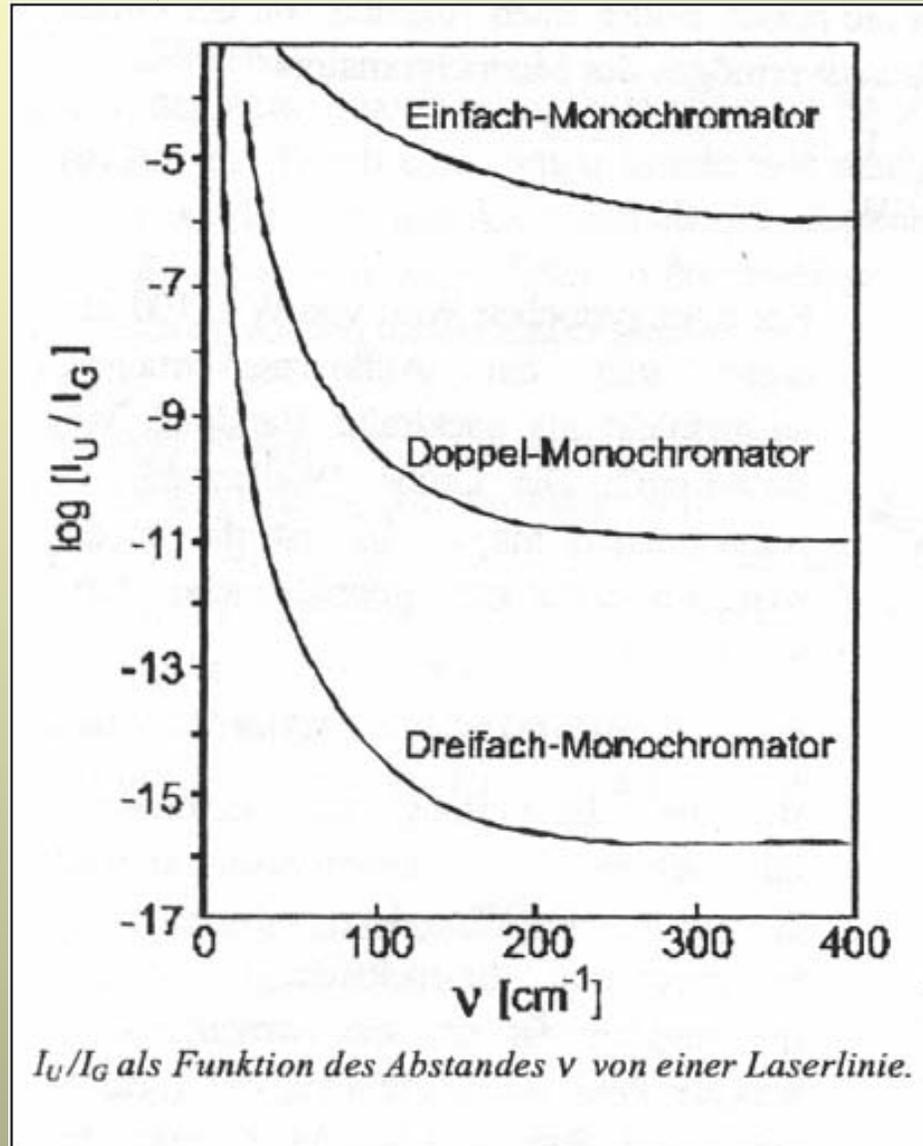
$$E \sim 1-10 \text{ keV}, \frac{\Delta E}{E} \sim 10^{-6}.$$

a) Versuchsaufbauten



- Lichtdetektion mit PM oder CCD (Einkanal- bzw. Vielkanalmodus)
- LF (Linieninterferenzfilter) bzw. Plasma-linienfilter für Hintergrundstrahlung
- Doppelgittermonochromator (DGM) für höheres Auflösungsvermögen

a) Versuchsaufbauten



a) Versuchsaufbauten

- Streugeometrie:
 - 90° bei Gasen und Flüssigkeiten
 - 180° Rückstreugeometrie bei opaken Festkörpern und genauen Analysen der Raman-aktiven Anregungen bzgl. Kristallsymmetrie

a) Versuchsaufbauten

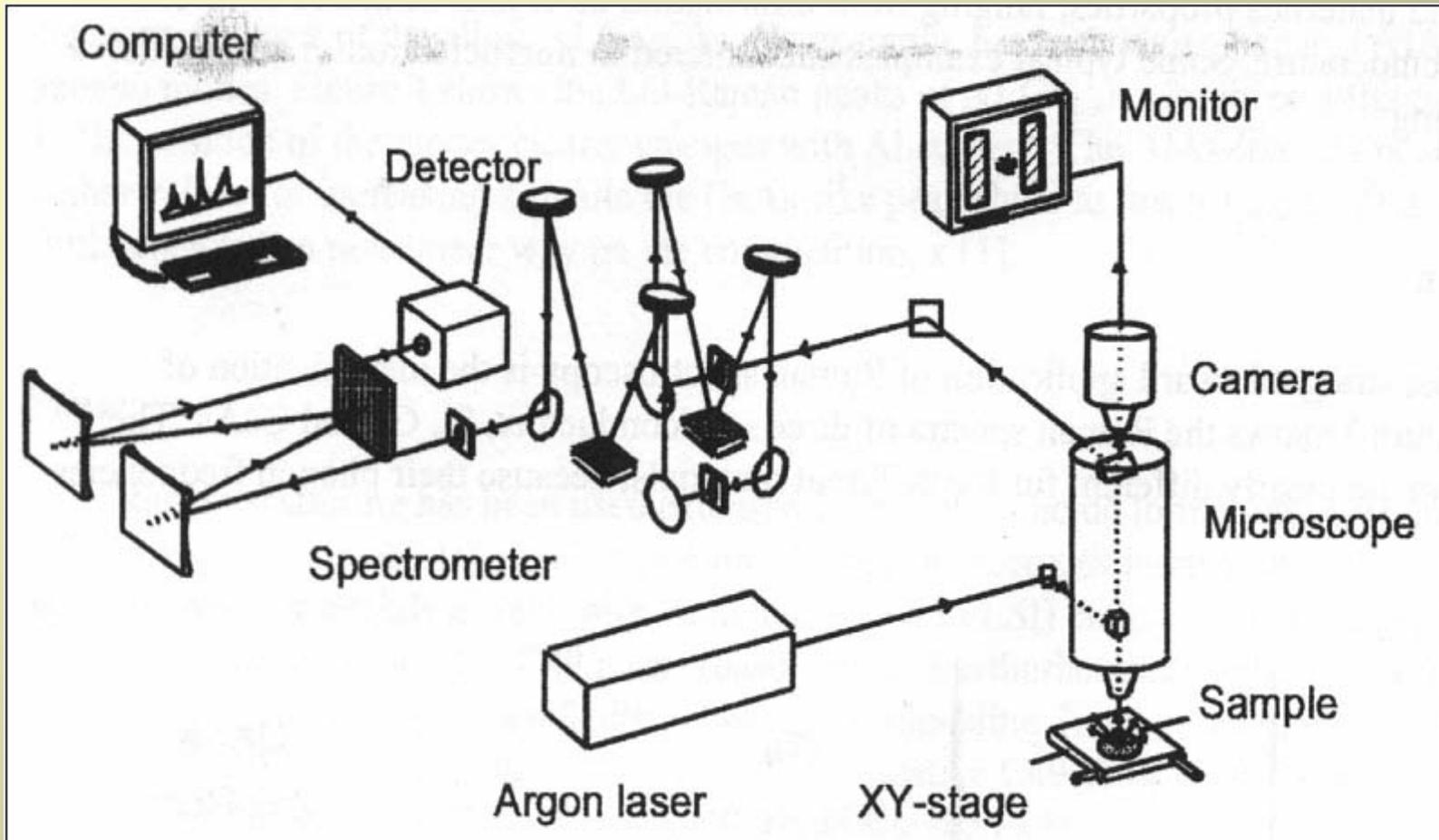
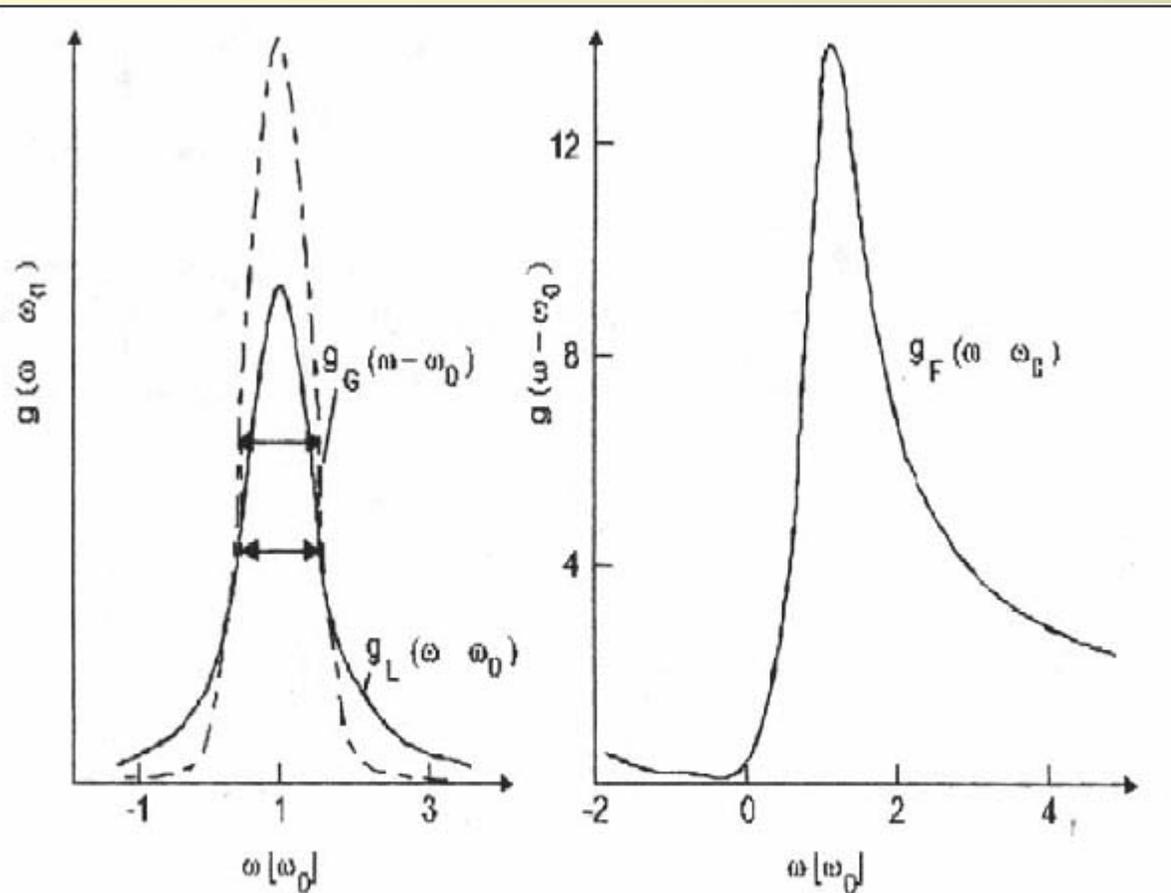


Figure 1. Typical micro-Raman spectroscopy instrument.

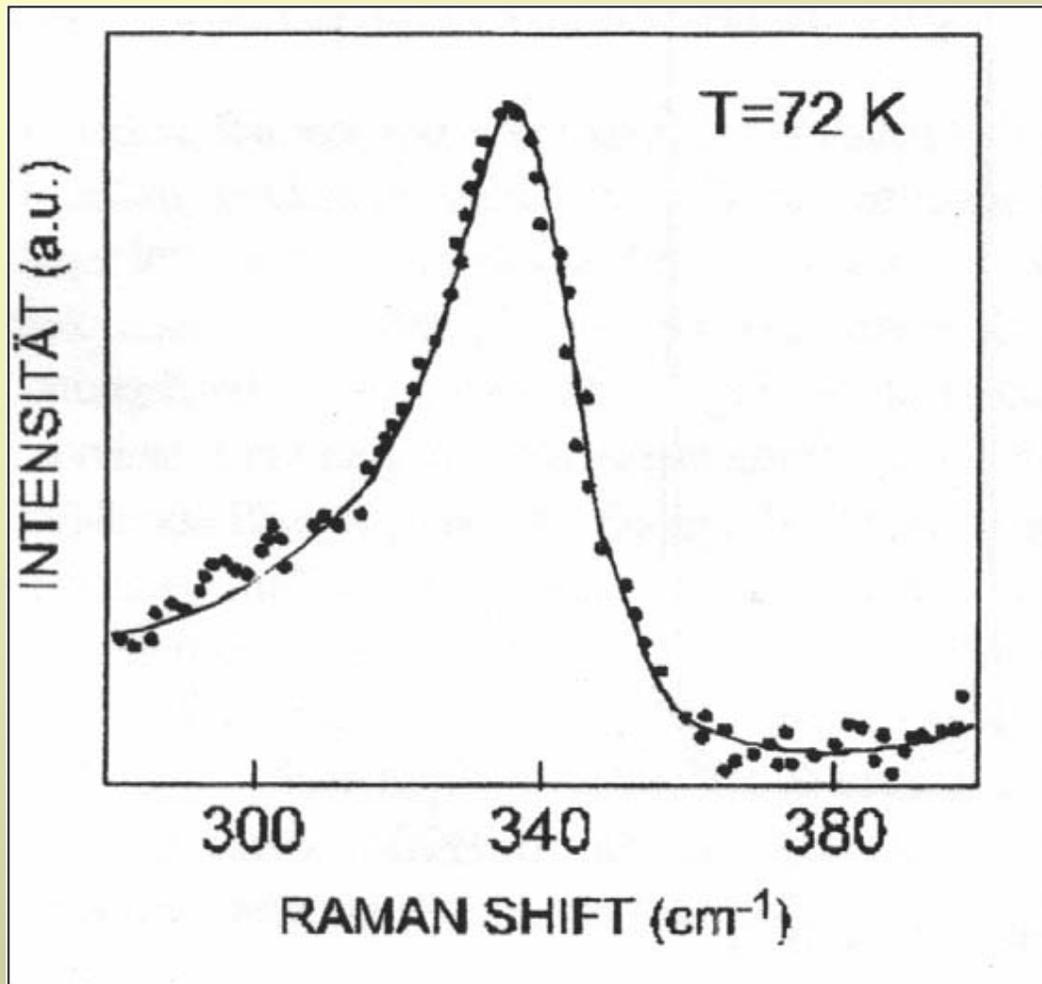
b) Ramanspektren



- Lorentzkurve kommt in der Praxis häufig vor (nat. Linienbreite)
- Gausskurve bei stat. Verteilg. von Störeinflüssen auf Energiezustände
- Fano-Form durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Abb. 11 : Linienformen von Spektrallinien; (g_L) Lorentz-Linie, (g_G) Gauß-Linie, (g_F) Fano-Linie.

b) Ramanspektren

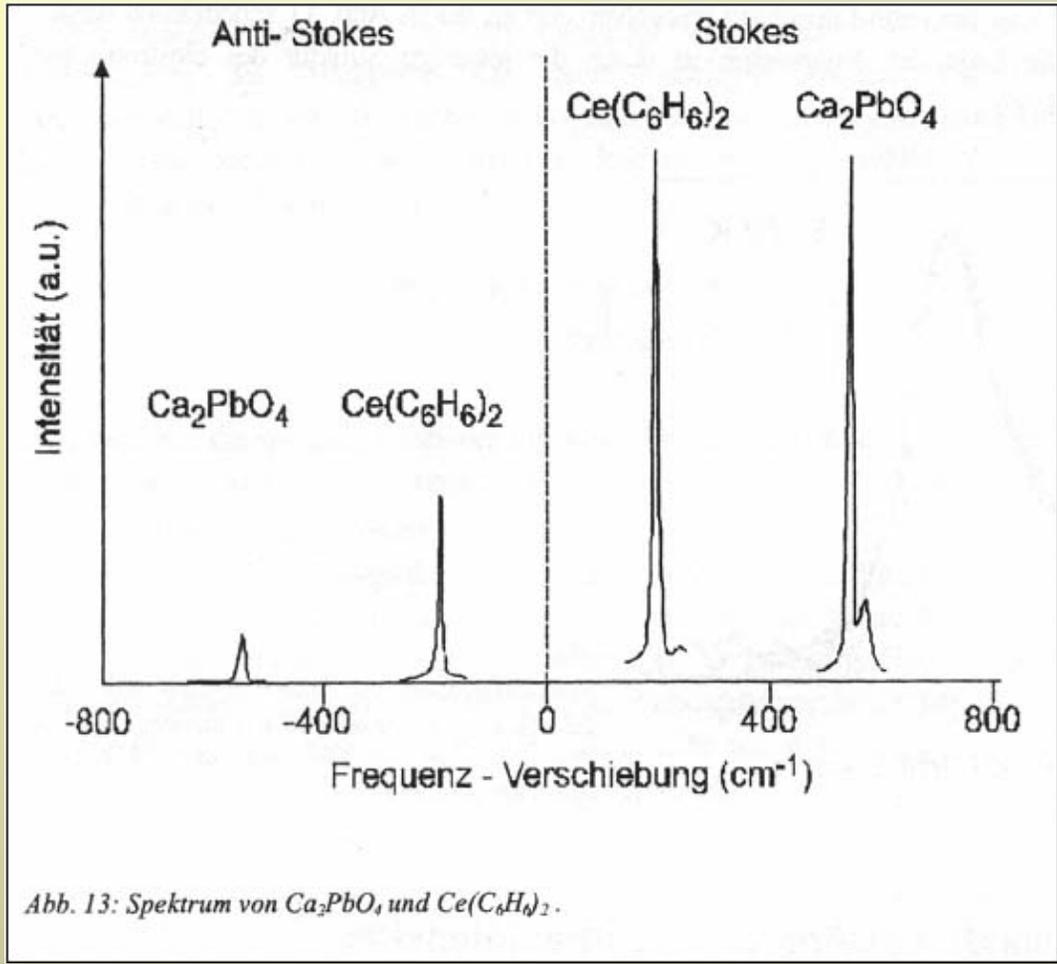


- Bsp: hochtemp. Supraleiter YBa₂Cu₃O_{7-x} (T_c=90K)

WW zwischen 340-1/cm-Phonon und elektr. Kontinuum, Energielücke bei T < T_c

b) Ramanspektren

-Verhältnis der Streuintensitäten



- Anti-Stokes-Prozess ist stark Temperaturabh.
- Intensitätsverlust bei hochfrequenten Phononen

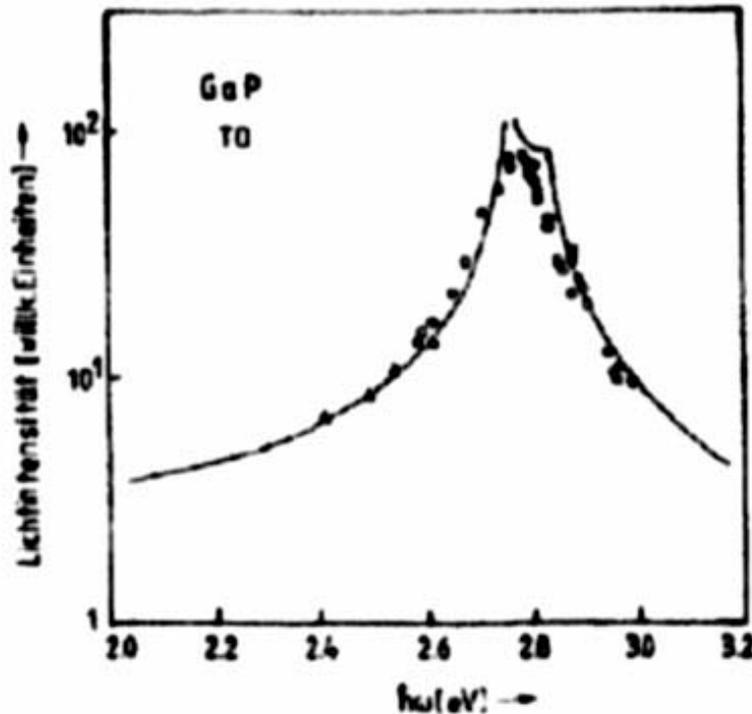
Abb. 13: Spektrum von Ca_2PbO_4 und $Ce(C_6H_6)_2$.

Eindeutige Bestimmung eines Raman-Prozesses

- Auswahlkriterien (Siehe Teil 1)
- Zu einer Stokes-Mode bei ω_p muss eine Anti-Stokes-Mode existieren (bei $-\omega_p$)
- Frequenzverschiebung ω_p der Ramanmoden bleibt bei versch. Anregungsfreq. gleich (Unterschied zu Lumineszenz + Plasmastrahlung)
- Identifizierung der Plasmalinien auch durch entfernen des Linienfilters

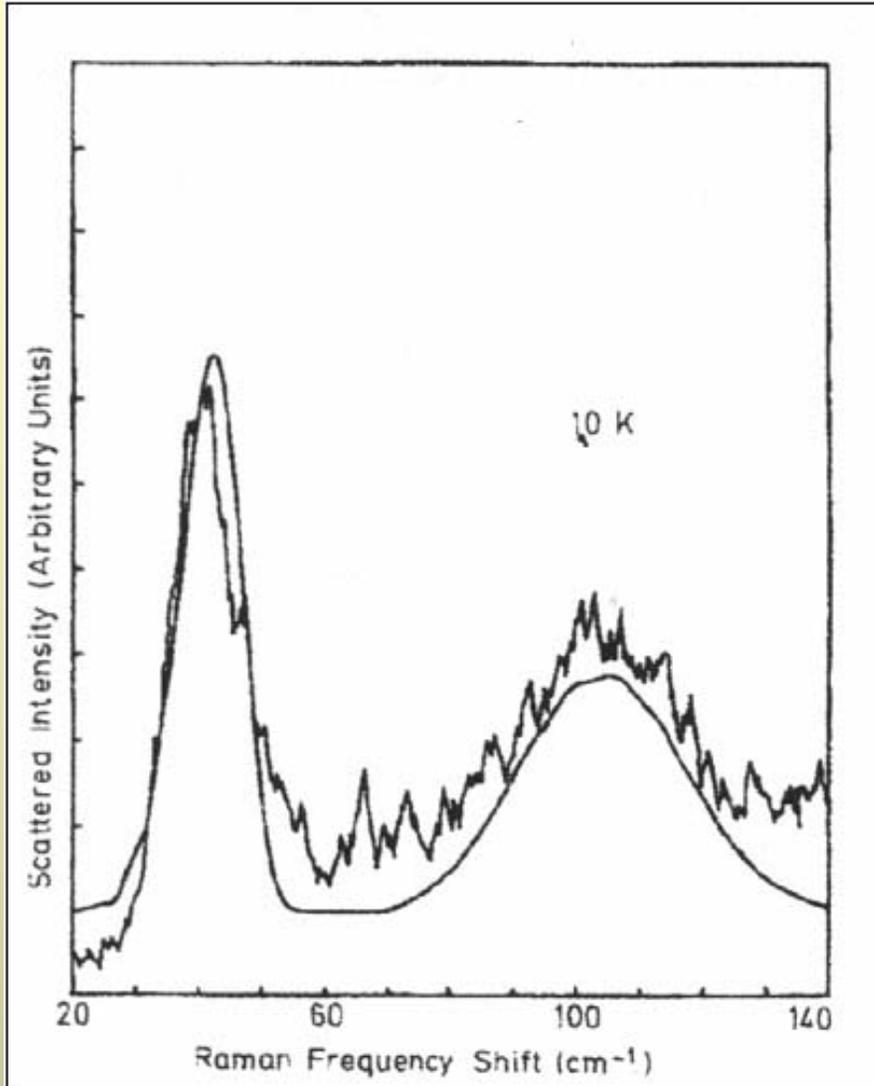
Resonanz-Raman-Streuung

GaP:



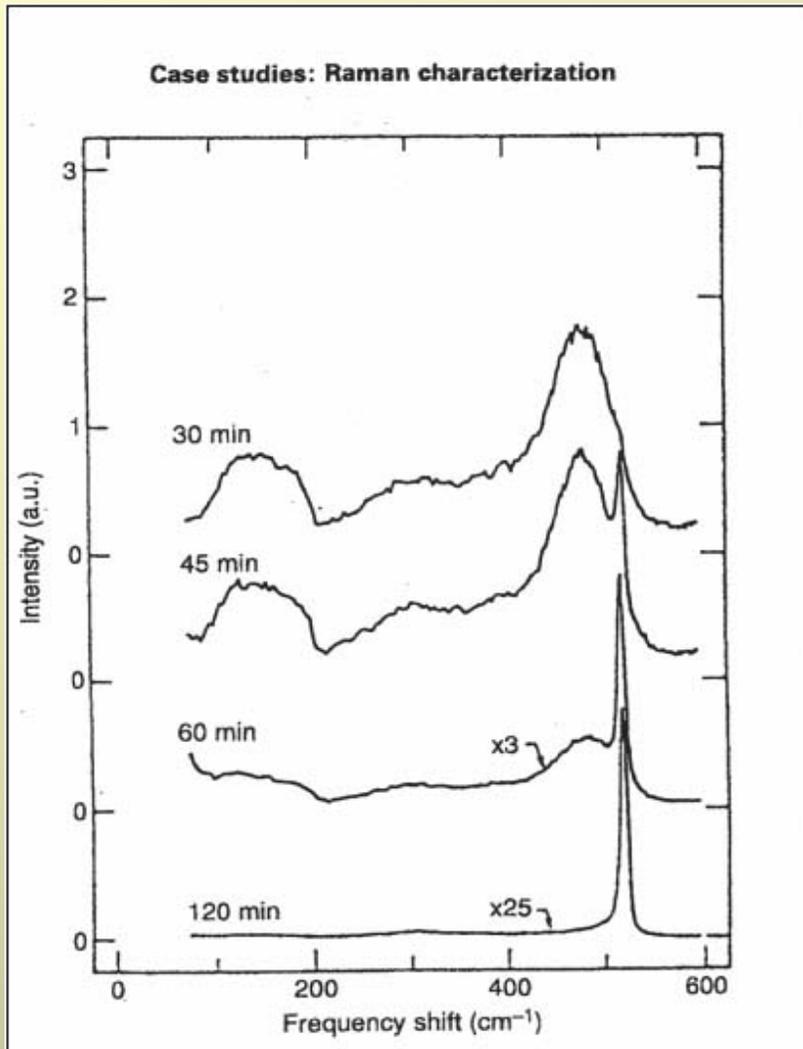
- Photon regt in *reellen* Zwischenzustand an
→ Intensitätsänderung durch Resonanzeffekte (Erhöhung der Übergangswsk.)

Rotationsschwingungen und Magnonen



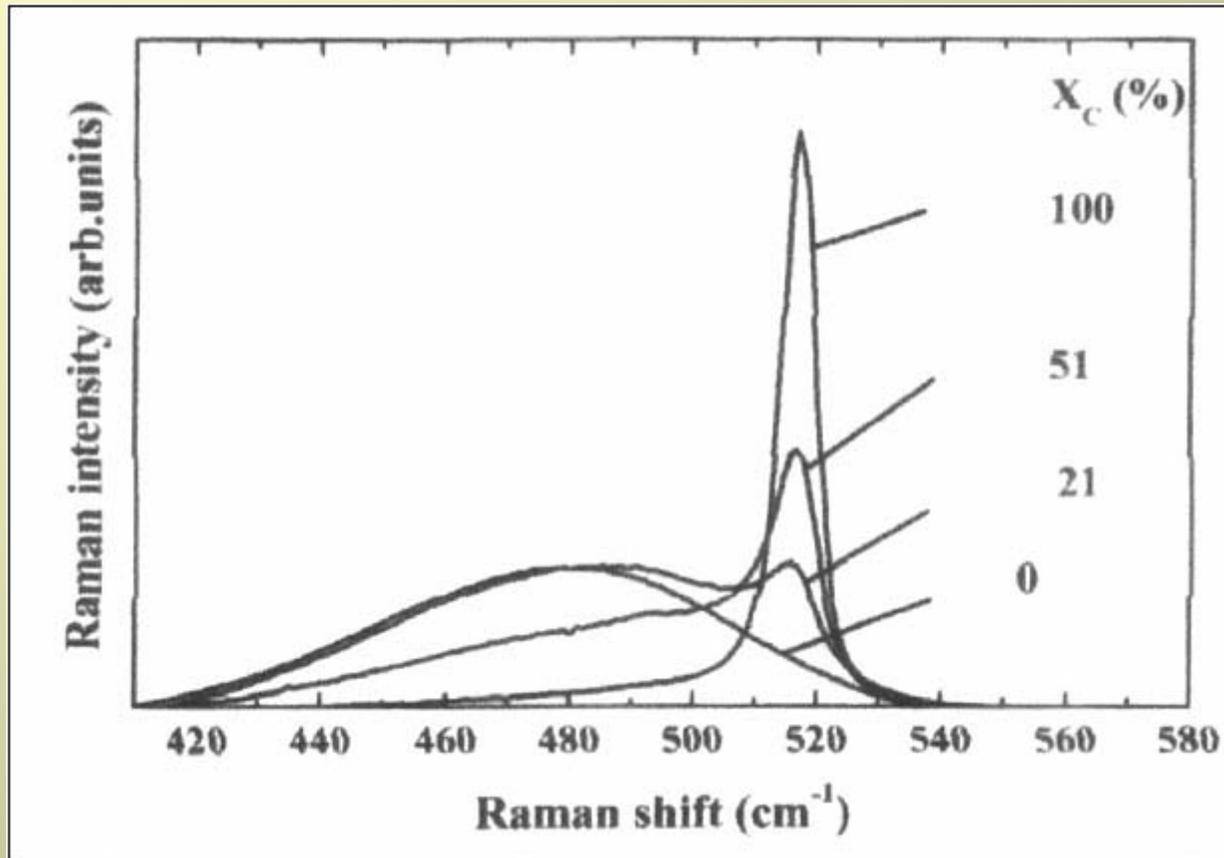
- Bsp. Für ein auf Magnonen zurückzuführendes Raman-Spektrum

Verunreinigung von Festkörpern



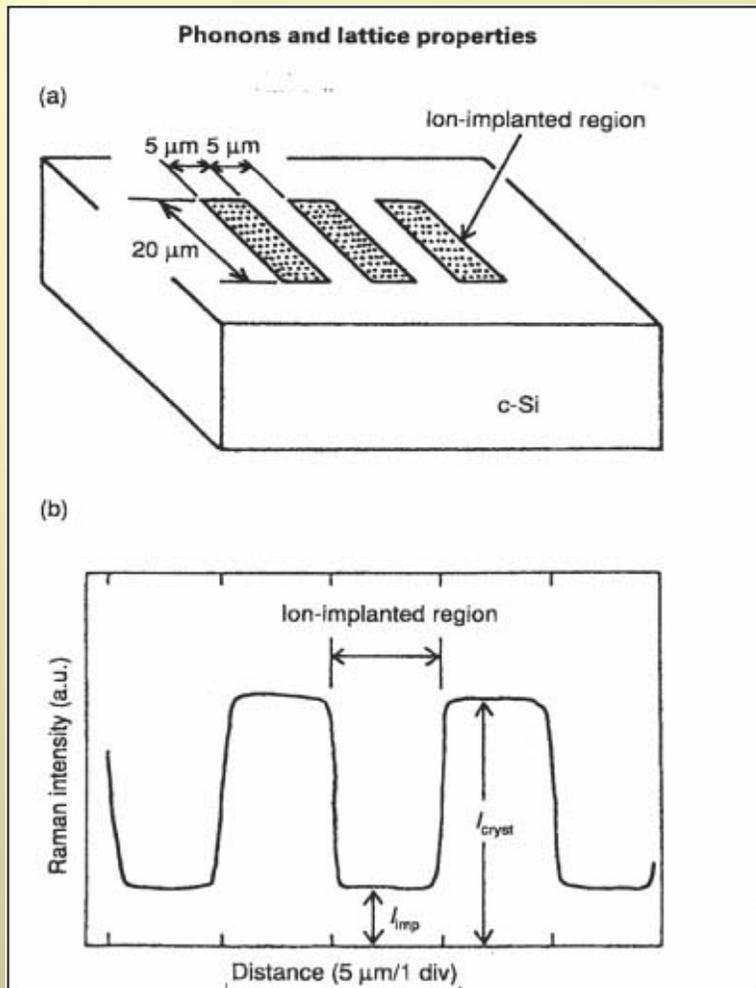
- Erhitzen einer a-Si-Probe bei 600°C
- Bereits nach 45 min ist scharfe 520 1/cm – Linie von c-Si erkennbar

Verunreinigung von Festkörpern



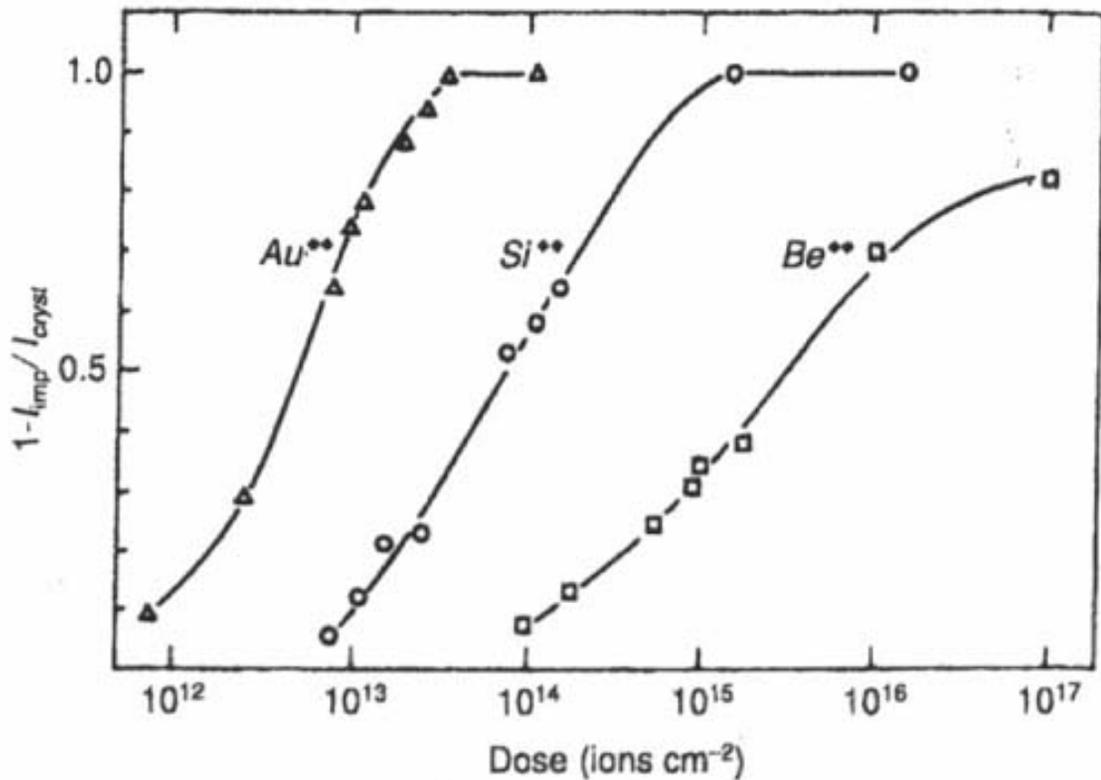
- Andere Darstellung, X_c = Anteil an c-Si

Verunreinigung von Festkörpern



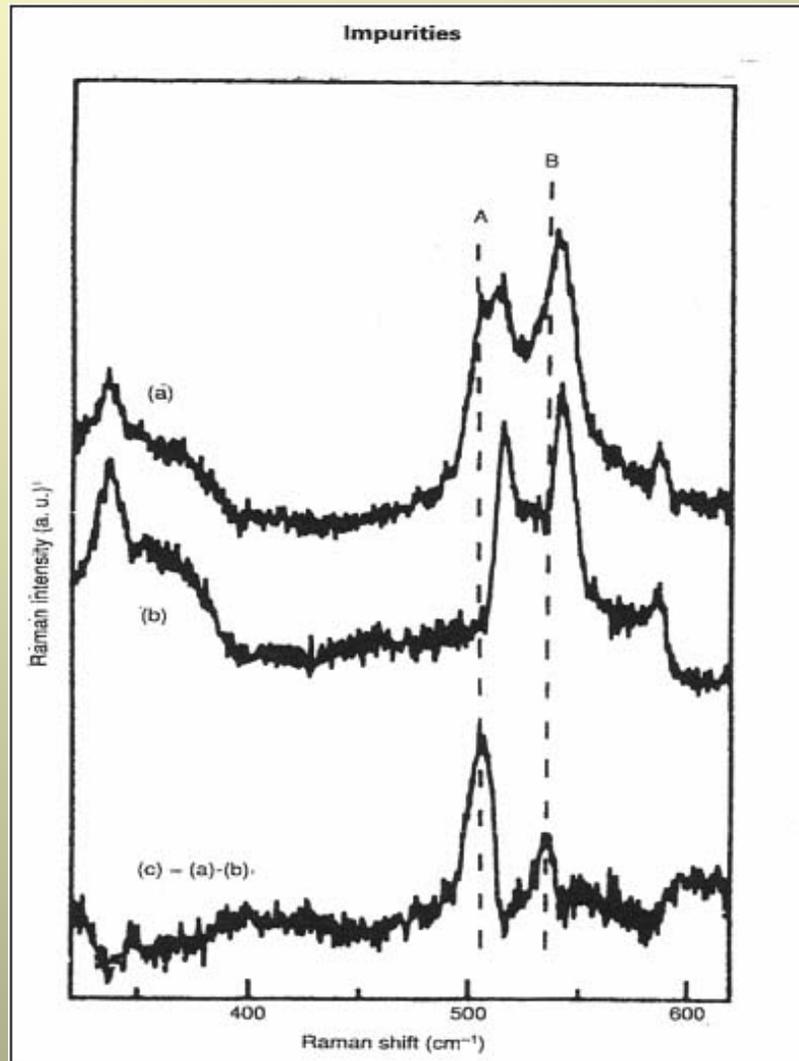
- Verunreinigung bestimmter Regionen einer Probe mit Ionenstrahl
- Mit Raman-Microprobe Aufbau wird Probe abgefahren und gem. Intensität über den Ort aufgetragen

Verunreinigung von Festkörpern

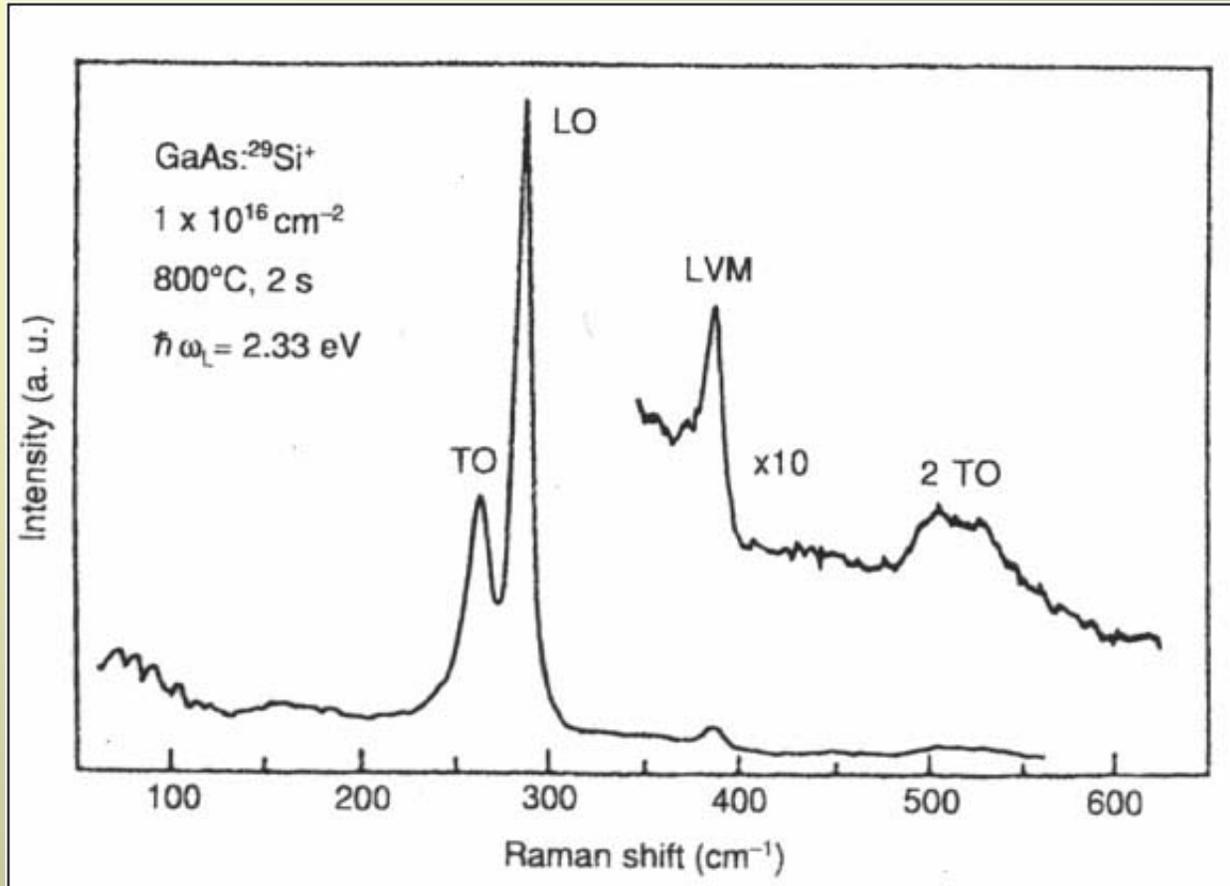


- Intensitätsverlust sehr hoch bei stark verunreinigten Proben

Verunreinigung von Festkörpern



Verunreinigung von Festkörpern



- Ramanspektrum bei Raumtemperatur für mit Si verunreinigtes GaAs

Inhalt

4. NIR-FT-Raman-Spektroskopie

(Überblick)

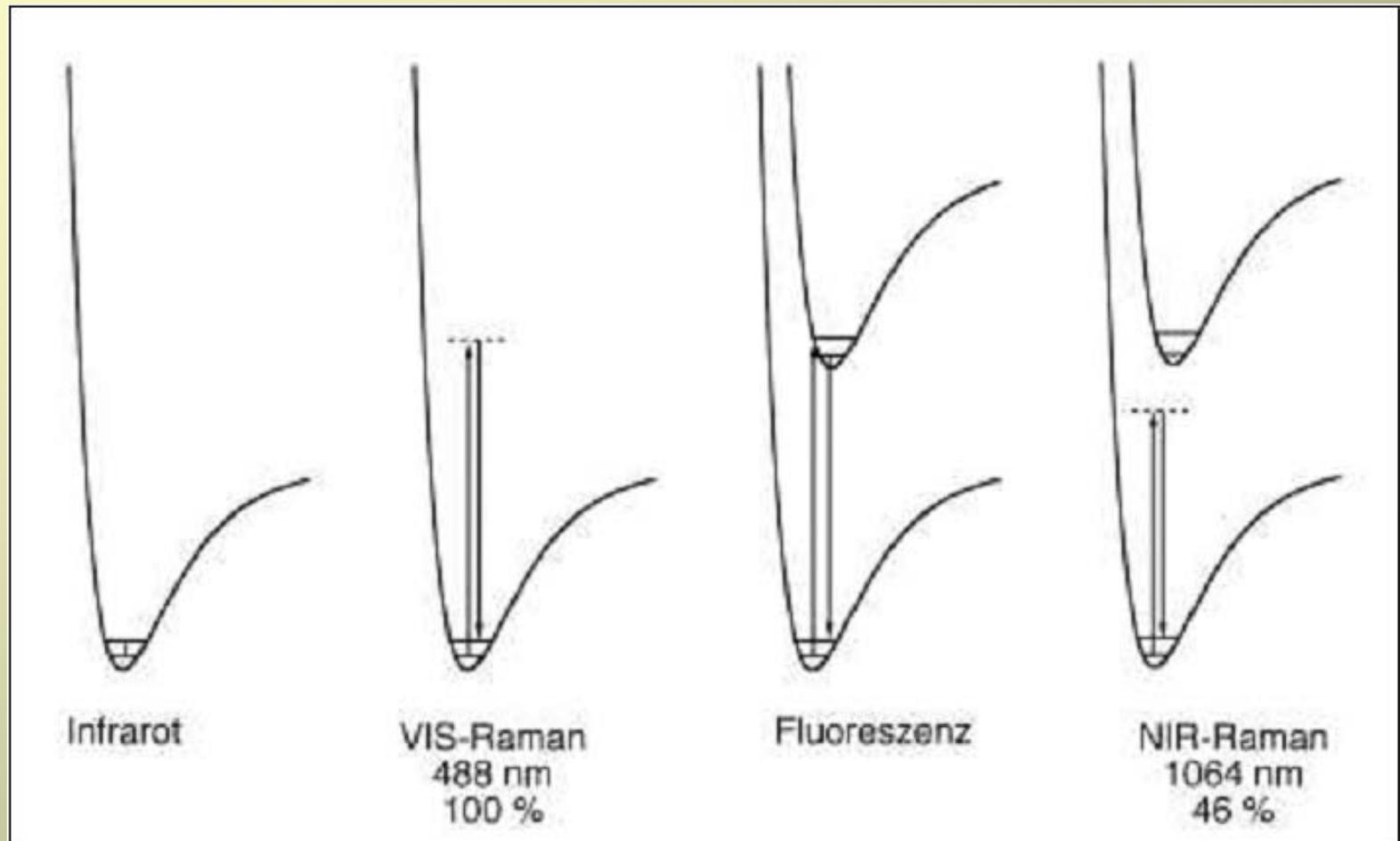
NIR-FT-Raman-Spektroskopie

- Problem: Bei Anregung des Raman Effekts im sichtbaren Spektralbereich neigen besonders biologische Proben zur Fluoreszenz , wodurch die Raman-Spektren völlig verdeckt werden können.
- Lösung: Durch die Anregung des Raman-Effekts mit Strahlung im nahen Infrarot (NIR), mit einer Wellenlänge von 1064 nm, tritt die Fluoreszenzanregung praktisch nicht mehr auf. Jedoch verringert sich die Intensität der Raman-Streustrahlung mit der 4. Potenz der absoluten Wellenzahl so drastisch, daß das Spektrometersystem eine besonders große Empfindlichkeit besitzen muß.

NIR-FT-Raman-Spektroskopie

- Durch Verwendung von Raman-Spektrometern mit Interferometer Ausgleich des Intensitätsverlusts durch vergrößerten Strahlungsfluß (Jacquinot-Vorteil, beruht auf Verwendung von kreisförmigen Blenden mit relativ großen Durchmessern)
- kreisförmige optische Abbildungen sind wesentlich toleranter gegenüber Probendejustage

NIR-FT-Raman-Spektroskopie



NIR-FT-Raman-Spektroskopie

- Die Anregung bei 1064 nm (also im NIR) weist zusätzliche Vorteile auf:
- verwendete Detektoren (Ge oder InGaAs) besitzen größte Empfindlichkeit im Bereich der zu detektierenden Raman-Spektren
- Lichtleitfasern haben im entsprechenden Spektralbereich maximale Transmission
→ Laserstrahlung und Raman-Streustrahlung über Entfernungen von mehreren Metern praktisch ohne Verluste transportierbar

NIR-FT-Raman-Spektroskopie

- Nachteil der NIR-FT-Raman-Spektroskopie: Eigenabsorption von organischen Lösungsmitteln, der Probe an sich und besonders von Wasser.
- Aber: Im Absorptionsspektrum des Wassers liegt die Anregungswellenlänge im Absorptionsminimum, so daß Anregung bis in mehrere Millimeter Tiefe (fast) ohne Abschwächung
- Maximale Absorption der Raman-Streustrahlung in spektralem Bereich, wo i. d. R. keine Raman-Banden auftreten (Ausnahme: Valenzschwingung von Disulfid-Brücken)
- Bei geringen Schichtdicken lassen sich so trotz Eigenabsorption Raman-Spektren mit einem guten Signal/Rausch-Verhältnis erhalten.

Bereich der mit Ramanstreuung abfragbaren
Moden in der 1. Brillouinzone eines
Festkörpers

