

Laser-Raman-Spektroskopie

Versuch im F2-Praktikum, durchgeführt am 16.06.04

Meßpartner: Sascha Rambeaud und Joachim Kalden

30. Juni 2004

Einleitung

In diesem Versuch sollte man sich mit dem Verfahren der „Laser-Raman-Spektroskopie“ vertraut machen. Dies geschah in drei Versuchsteilen. Zuerst wurde ein HeNe-Laser untersucht, um das Prinzip eines Lasers zu verstehen. Im zweiten Teil wurden die Bestandteile des späteren Detektionssystems, nämlich ein holographischer Notch-Filter und ein CCD-Spektrometer untersucht. Abschließend wurden dann verschiedene Proben Laser-Raman-spektroskopiert.

1 Der HeNe-Laser

Der verwendete HeNe-Laser ist ein Laser mit extern angeordneten Spiegeln, d. h. die Resonatorlänge kann über einen Spiegel variiert werden, der außerhalb des Laser-Apparats auf einer optischen Bank angebracht ist. Genauer gesagt: Zusätzlich zu dem Gerät muß extern ein Spiegel verfügbar sein, damit der Laser überhaupt lasen kann. Mittels einer Photodiode wurde dann der die Leistung gemessen, genauer der Photostrom, der sich über

$$P = I_{ph} \cdot 2,455V$$

leicht in die Leistung umrechnen lässt. Dieser Laser soll später bei der Spektroskopie als Anregungslichtquelle dienen.

1.1 Photostrom in Abhängigkeit des Entladungsstroms

Für diesen Versuchsteil varriierten wir den Entladungsstrom und maßen den Photostrom. Es ergibt sich in der Mitte des Meßbereichs ein linearer Zusammenhang, wobei der Laser erst bei $4,6mA$ anfängt zu lasen und bei etwa $9mA$ in Sättigung geht. Die Kennlinie eines Diodenlasers ist erst bei höheren Entladungsströmen linear, vorher steigt sie langsamer an, siehe Abb. 2.

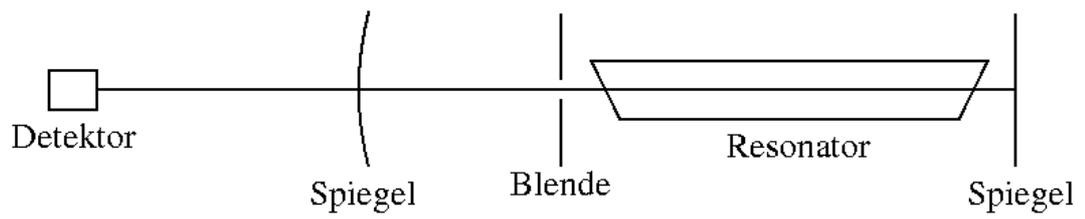


Abbildung 1: Versuchsskizze

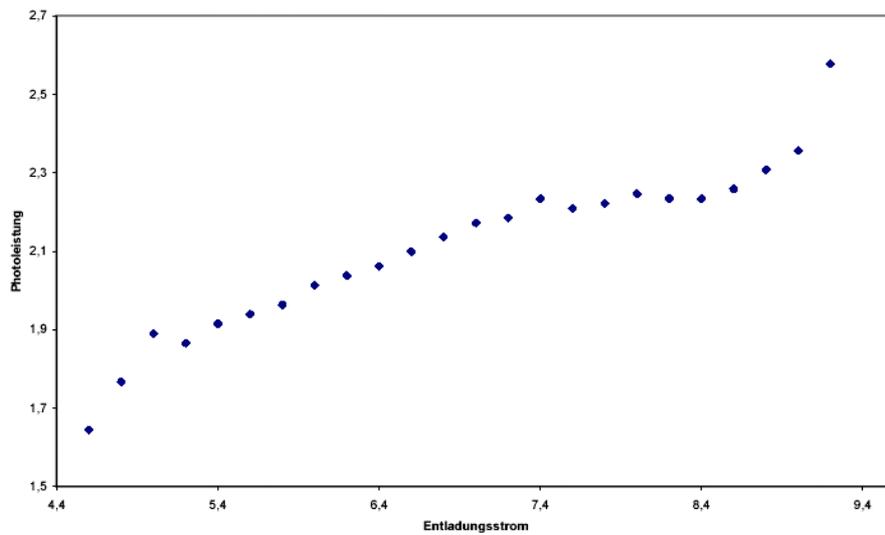


Abbildung 2: Kennlinie des HeNe-Lasers

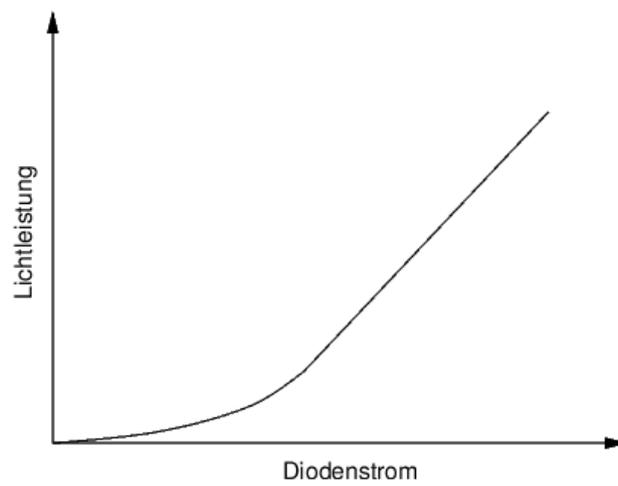


Abbildung 3: theor. Kennlinie eines Diodenlasers

1.2 Leistung in Abhängigkeit von der Resonatorlänge

Nun variierten wir bei konstantem Entladungsstrom von $9,2mA$ die Resonatorlänge. Das war etwas tückisch, denn bei jeder Längenänderung verliert man kurz den Laser, und muß dann versuchen, ihn „wiederzufinden“ (d.h. den austretenden Strahl mittels des externen Spiegels, den man verschoben hat, wieder in den Laser einzukoppeln), am Besten in dem man das Spiel des Halters auf der optischen Bank ausnutzt. Wir variierten die Länge im Bereich von $45cm$ - $85cm$. Vor jeder Messung justierten wir den Spiegel auf die optimale Leistung. Es ergab sich folgende Kurve: Wie man sieht,

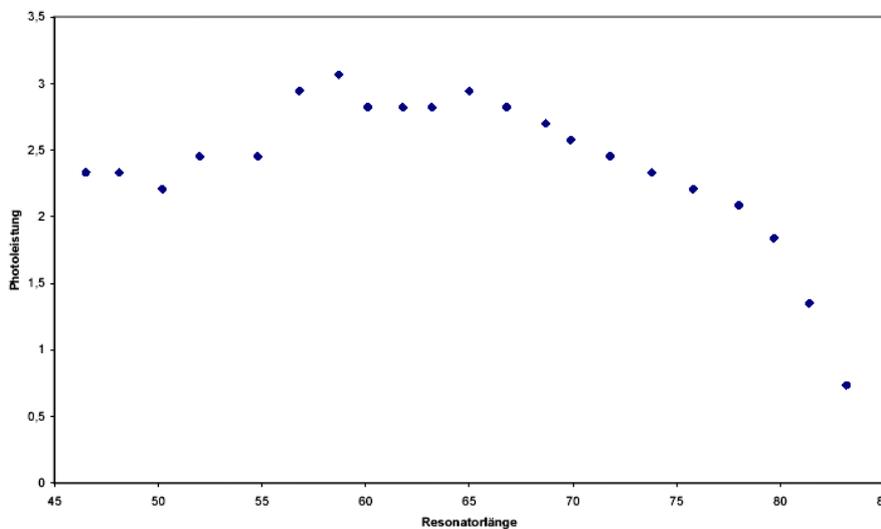


Abbildung 4: Leistung in Abh. der Resonatorlänge

bewegt sich die Leistung bis zu einer gewissen Länge in einem relativ festen Bereich zwischen $1,25mA$ und $0,95mA$, wo sie im Bereich von $63cm$ eigentlich ein Maximum erreichen sollte. Denn bei $63cm$ Resonatorlänge ist die Fokussierung optimal für den Verstärkungsprozess. Das dem nicht so ist liegt vermutlich daran, dass die Spiegeljustierung nicht optimal war! Danach fällt sie sehr schnell ab. Das ist leicht ersichtlich, betrachtet man das Stabilitätskriterium für optische Resonatoren

$$0 \leq g_1 g_2 \text{ mit } g_i = 1 - \frac{L}{r_i}.$$

Bei uns ist $r_1 = 85cm$ der Radius des Auskoppelspiegels und $r_2 = \infty$ der Radius des (planen) Einkoppelspiegels. Man erhält dann durch Einsetzen

$$L \leq r_1 = 85cm$$

Das stimmt relativ gut mit unserem Ergebnis überein. Extrapoliert man unsere Kurve, fällt die Leistung bei $L \approx 84cm$ auf 0 ab.

1.3 Modenspektrum des Lasers

Im letzten Versuchsteil tauschten wir die Photodiode gegen ein Fabry-Pérot-Interferometer aus, um das Modenspektrum zu messen. Das Interferometer war an ein Oszilloskop angeschlossen, auf dem das Spektrum vermessen wurde. Die X-Achse, also die Frequenz-Achse zu eichen, stellten wir zuerst das Bild so ein, dass das Spektrum zweimal auf dem Schirm zu sehen war. Der Abstand der Beiden Abbildungen entspricht dann dem freien Spektralbereich des Fabry-Pérot, nämlich hier 8GHz . Damit war es möglich, anschließend die absoluten Abstände der Moden am Schirm direkt abzulesen. Die Messung wurde bei insgesamt drei verschiedenen Resonatorlängen durchgeführt, nämlich bei $47,5\text{cm}$, $63,5\text{cm}$ und $83,2\text{cm}$. Folgende Werte wurden gemessen: Die angeregten Übergänge im aktiven Medium sind das Resultat

L/cm	Anzahl	Abstand/GHz	Theoriewert
47,5	3	303MHz	315MHz
63,5	5	191MHz	238MHz
83,2	5	137MHz	180MHz

Tabelle 1: Modenspektren

stehender Wellen im Resonator. Deshalb spielen sie sich in einem schmalen Frequenzband ab und bilden äquidistante Peaks im Spektrum. Die Randbedingung für stehende Wellen ist

$$\begin{aligned} L &= n\frac{\lambda}{2} \\ \nu &= \frac{c}{\lambda} \end{aligned} \Rightarrow \Delta\nu = \frac{c}{2L}.$$

Die theoretischen Werte sind ebenfalls in Tabelle 1 zu finden! Da bei kleineren Resonatorlängen die Peaks weiter auseinanderliegen, sind hier die Übereinstimmungen zwischen Experiment und Theorie wesentlich besser. Insgesamt war unsere Messung aber nicht so gut, die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment sollte nicht so groß sein.

Stellt man eine Blende in den Resonator, so wird beim Schließen dieser Blende die Intensität gedämpft und nach und nach verschwinden die kleineren Peaks, bis auch der Mittelpeak nicht mehr zu sehen ist, wenn die Blende ganz zu ist.

2 Notchfilter und CCD-Spektrometer

Für die spätere Spektroskopie benötigen wir außer dem Laser noch einen holographischen Notchfilter und ein CCD-Spektrometer. Diese Geräte wurden zuerst näher untersucht, um ihre Funktionsweise zu verstehen.

In der Raman-Terminologie wird statt der Wellenlänge oft die Wellenzahl angegeben. Diese ist einfach der Kehrwert der Wellenlänge. Es gilt in der Quantenmechanik

$$p = \frac{h}{\lambda} = 2\pi \frac{\hbar}{\lambda} := \hbar k.$$

Der Faktor 2π wird dann weggelassen. Üblicherweise wird k in cm^{-1} angegeben. Der Abstand zweier Frequenzen in Wellenzahlen ist dann

$$\Delta k = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}.$$

2.1 Der holographische Notchfilter

Der Notchfilter ist ein optischer Filter, der alles Licht außer einer spezifischen Frequenz durchlässt. Für diese Frequenz (bzw. in einem sehr schmalen Band um diese Frequenz) ist der Notchfilter ein Spiegel mit einer Reflexivität von 99,9999%, das heißt der durchgelassene Anteil liegt um den Faktor 10^{-6} unter der Eingangsintensität. Das wird später sehr nützlich sein, da die Intensität des Raman-Streu-Lichts etwa um den selben Faktor schwächer ist als das eingestrahlte Licht und sonst, also ohne Filter, gar nicht sichtbar wäre. Um den vorhandenen Notchfilter zu untersuchen, nahmen wir ein Spektrum einer normalen Lampe auf, deren Licht gefiltert wurde. Wie man sieht, ist

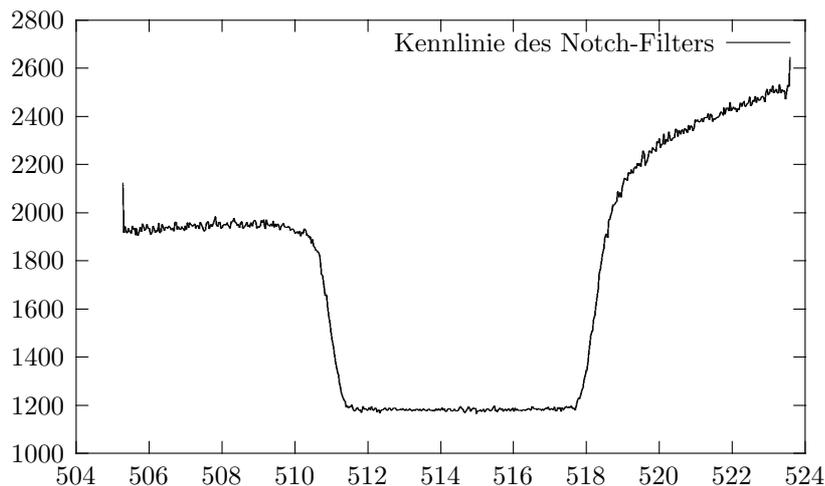


Abbildung 5: Spektrum der Lampe mit Notchfilter

im Bereich von 511nm bis 518nm ein Minimum. Dort liegt die spezifische Frequenz des Filters.

2.2 Auflösungsvermögen des CCD-Spektrometers

Für diesen Versuchsteil wurde die normale Lampe gegen einen Argon-Ionen-Laser ausgetauscht, der bei $514,5\text{nm}$ strahlt. Dann wurde die Spaltbreite verändert und für verschiedene Spaltbreiten die volle Halbwertsbreite des $514,5\text{nm}$ -Peaks bestimmt. Aus dem Abstand der Messpunkte im Spektrum kann man außerdem auf das Auflösungsvermögen der CCD-Kamera schließen.

Wie man sieht, geht die Kurve bei 430nm in Sättigung. Hier ist der Spalt

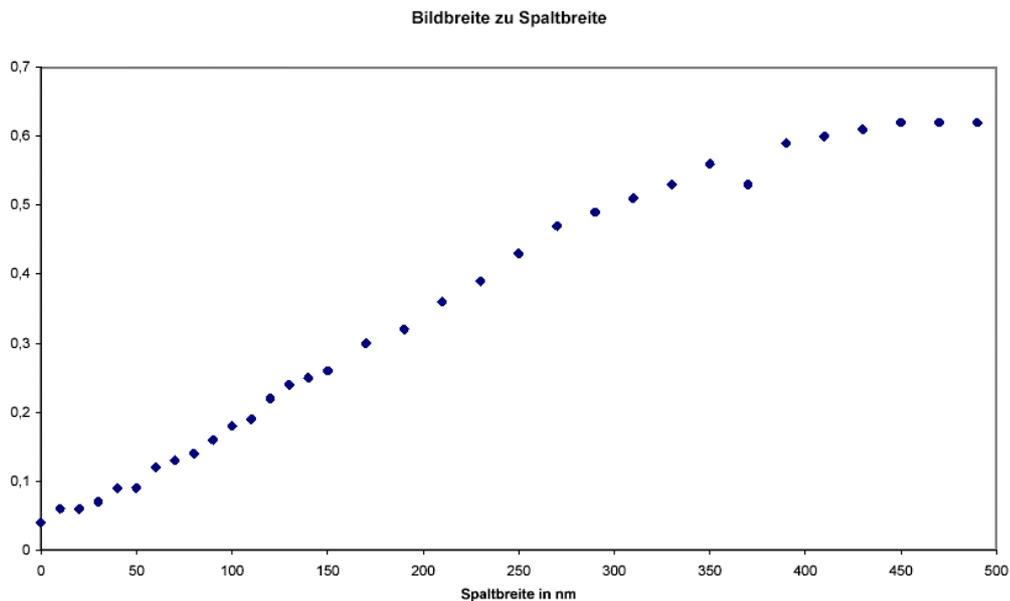


Abbildung 6: Auflösungsvermögen des CCD-Spektrometers

größer als der Durchmesser des eingestrahlteten Lichtbündels und hat somit keine Wirkung mehr auf die „Wahrnehmung“ des Spektrometers. Im Bereich kleiner Spaltbreiten kann man sehr gut die Auflösung des CCD-Chips erkennen, sie liegt bei $0,03\text{nm}$. An der Tatsache, dass die Kurve nicht durch den Ursprung geht, kann man erkennen, dass der Spalt bei der Einstellung 0nm nicht vollständig geschlossen war. Um für die späteren Messungen einen Mittelweg zwischen Signalintensität und -Auflösungsvermögen zu finden, wurden alle weiteren Messungen bei einer Spaltbreite von etwa 70nm durchgeführt.

3 Laser-Raman-Spektroskopie

Nachdem wir uns mit allen Komponenten des Aufbaus vertraut gemacht hatten, wurde nun spektroskopiert. Der Rechner nahm jedes Spektrum mehrmals auf und mittelte, um systematische Fehler zu entfernen. Es wurden insgesamt sechs verschiedene Stoffe untersucht, und zwar Silizium, Germanium, Gallium-Phosphid, Gallium-Arsenid, Gallium-Antimonid und Kalium-Chrom-Oxid. Die jeweilige Probe wurde auf das Mikroskop gebracht und dann mit dem Laser bestrahlt. Mit einem Filter wurde dabei die Laserleistung nochmals reduziert, um die Kamera im Mikroskop nicht zu überlasten. Für die polarisationsabhängigen Messungen wurde zusätzlich ein $\lambda/4$ -Plättchen eingesetzt, um das Laserlicht zirkular zu polarisieren. Außerdem konnte man durch interne Polfilter vor und hinter der Streuung verschiedene Streugeometrien betrachten.

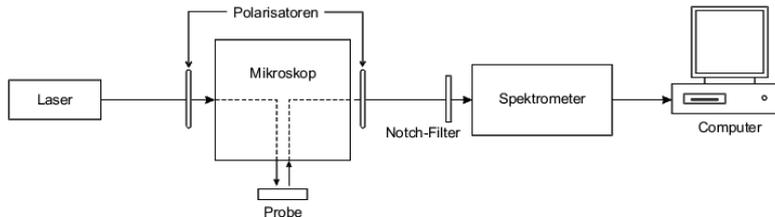


Abbildung 7: Versuchsskizze

3.1 Diverse Raman-Spektren

Hier sind verschiedene Spektren gezeigt. Bei Silizium, Gallium-Arsenid und Gallium-Phosphid lassen sich ausser den Einphonon-Peaks auch Signale erkennen, die aus Wechselwirkungen eines Phonons mit mehreren anderen Phononen stammen. In der Regel handelt es sich hierbei um Zweiphonon-Peaks, da die Prozesse mit steigender Ordnung immer unwahrscheinlicher werden.

	GaP:GaAs	GaAs:GaSb
Theoretisch	1,7	1,23
Experimentell	1,89	1,41

Tabelle 2: Frequenzverhältnisse

GaAs, GaSb und GaP kristallisieren alle in Zinkblendestruktur, so dass man mit der Annahme, die Atombindungen seien „Ideale Federn“ mit Eigenfrequenz $\omega^2 = k/\mu$ einen Vergleich der drei LO-Phonon-Frequenzen wagen kann (auch wenn dieses Modell den meisten Festkörperwechselwirkungen nicht beikommt). Zum Einen wird man erwarten, dass die reduzierte Masse

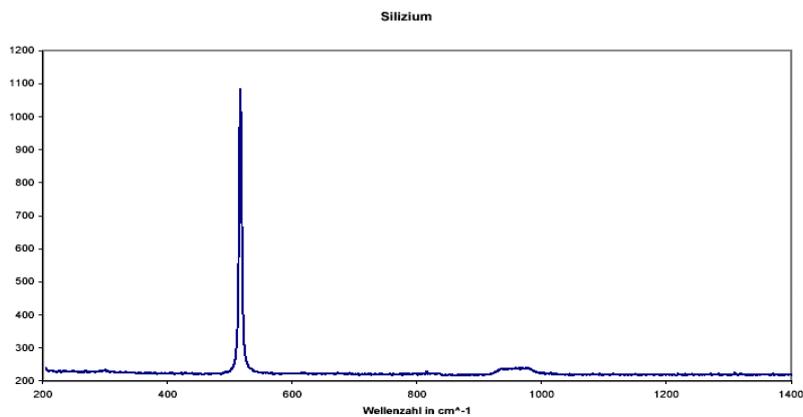


Abbildung 8: Stokeslinien von Silizium

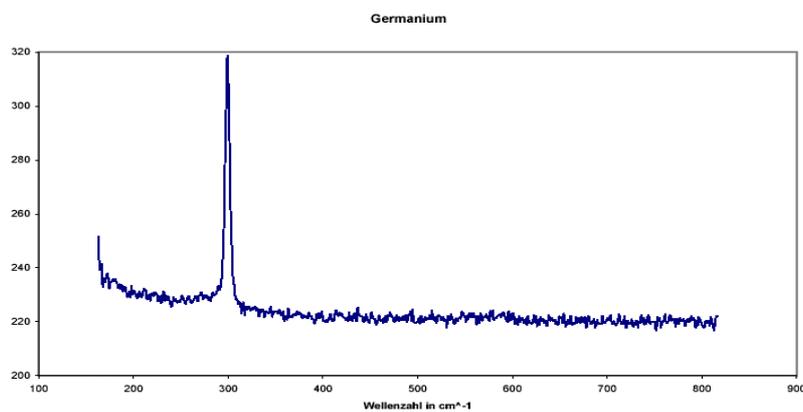


Abbildung 9: Stokeslinien von Germanium

μ , die in die Frequenz eingeht, mit steigender Masse des Galliumpartners steigt, zum Anderen, dass mit steigender Größe des Partners die Bindung (und damit k) schwächer wird. Beide Effekte mindern die Frequenz, was in den Spektren deutlich sichtbar wird. Da die Bindungsstärken nicht bekannt sind, betrachten wir nur die Bindungspartner, die im Periodensystem eng beieinander liegen.

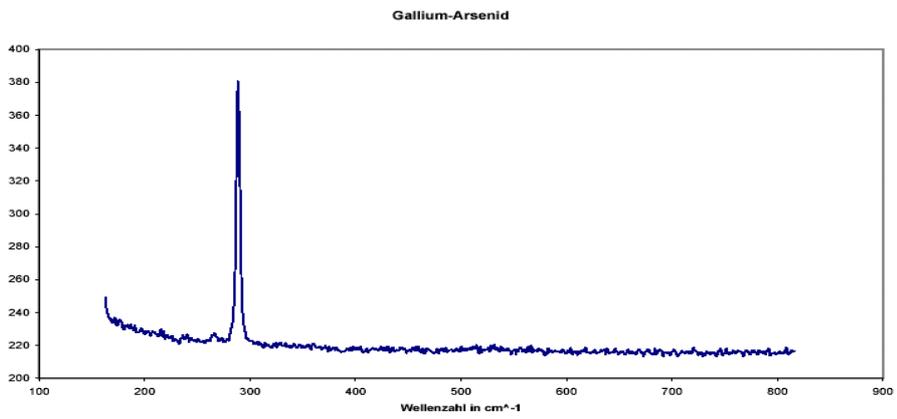


Abbildung 10: Stokeslinien von Gallium-Arsenid

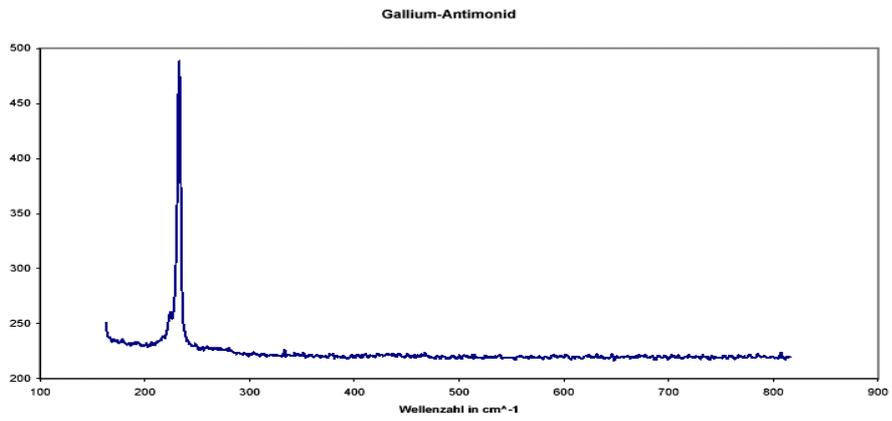


Abbildung 11: Stokeslinien von Gallium-Antimonid

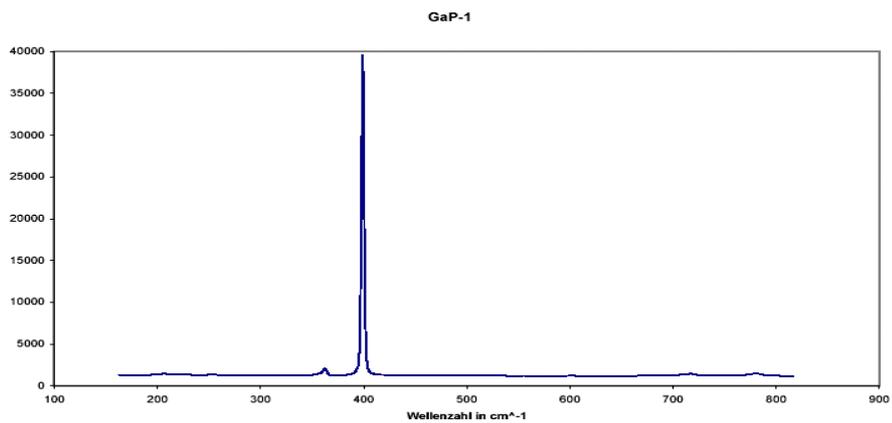


Abbildung 12: Stokeslinien von Gallium-Phosphid

3.2 Titandioxid in verschiedenen Modifikationen

Bei normaler Zimmertemperatur gibt es Titandioxid in 3 verschiedenen Formen, die Anatas, Rutil und Brookit genannt werden. Alle Formen kommen in der Natur vor, wobei am Häufigsten Rutil vorkommt. Rutil beschreibt eine minimal deformierte hcp-Konfiguration der Sauerstoffatome, während Anatas einer fcc-Struktur entspricht. Bei beiden Formen werden die Hälfte der Oktaederlücken mit Titan besetzt. Wie man an den Spektren sieht, hängen diese also entscheidend von der Kristallstruktur ab!

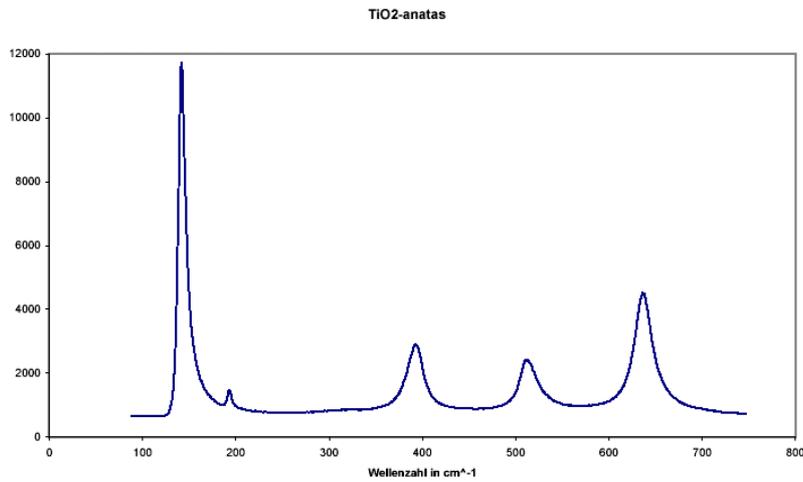


Abbildung 13: Stokeslinien von *Anatas* – TiO_2

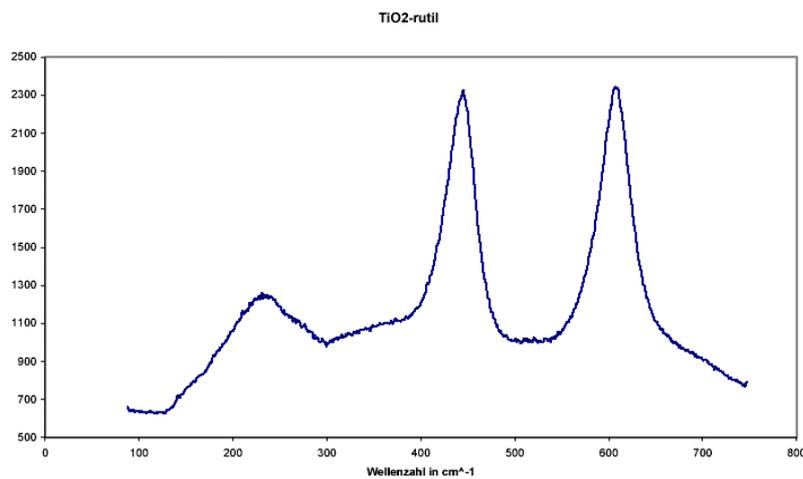


Abbildung 14: Stokeslinien von *Rutil* – TiO_2

3.3 Polarisationsabhängige Spektroskopie am Beispiel von Gallium-Phosphid

Um die Polarisationsabhängigkeit der Spektren zu bestimmen, untersuchten wir GaP in verschiedenen Orientierungen. Man erkennt deutlich, dass es Auswahlregeln gibt: Für $x(y', y')\bar{x}$ (Porto-Notation) und $x(y, z)\bar{x}$ ist das LO-Photon erlaubt, während $x(y', z')\bar{x}$ und $x(y, y)\bar{x}$ weder LO noch TO zulässt!

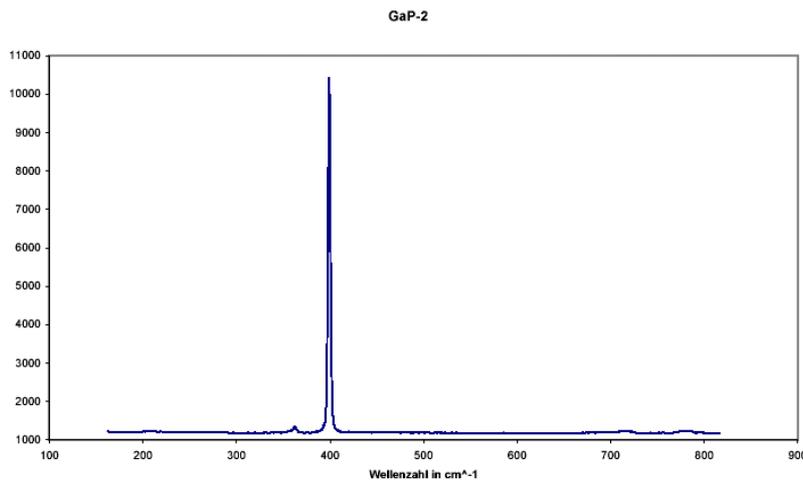


Abbildung 15: GaP in $x(y', y')\bar{x}$

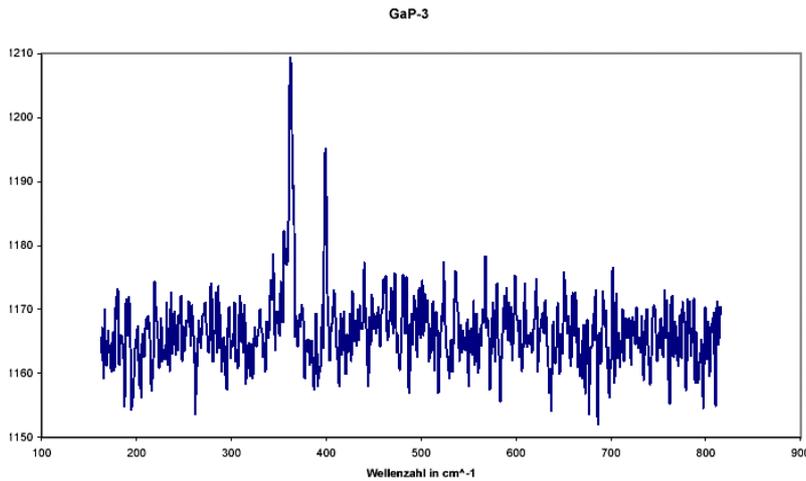


Abbildung 16: GaP in $x(y', z')\bar{x}$

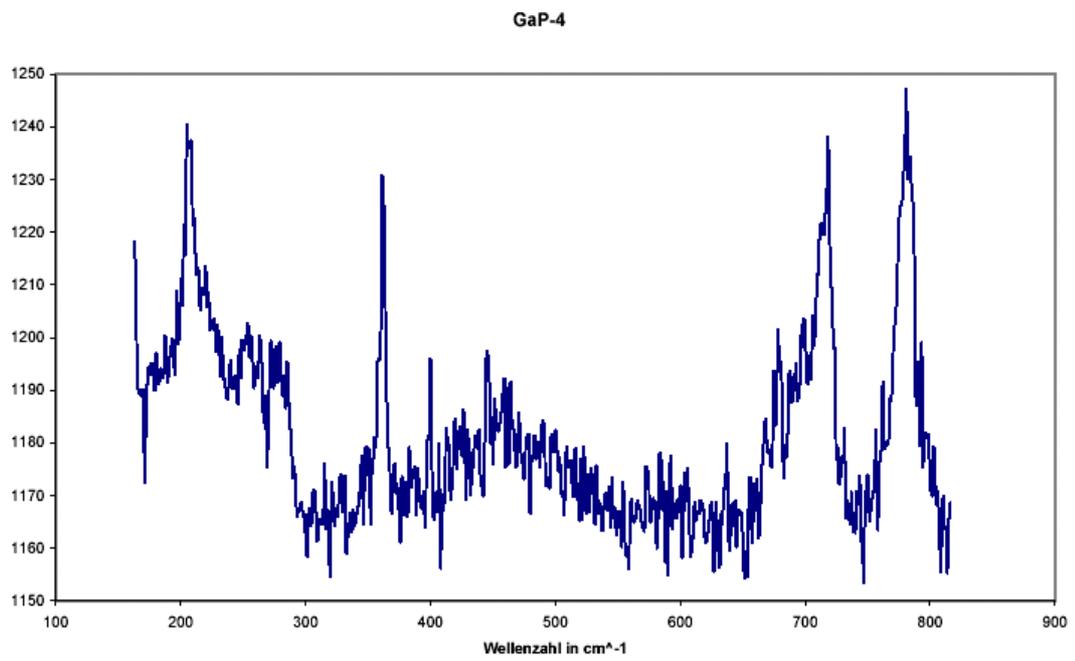


Abbildung 17: GaP in $x(y, y)\bar{x}$

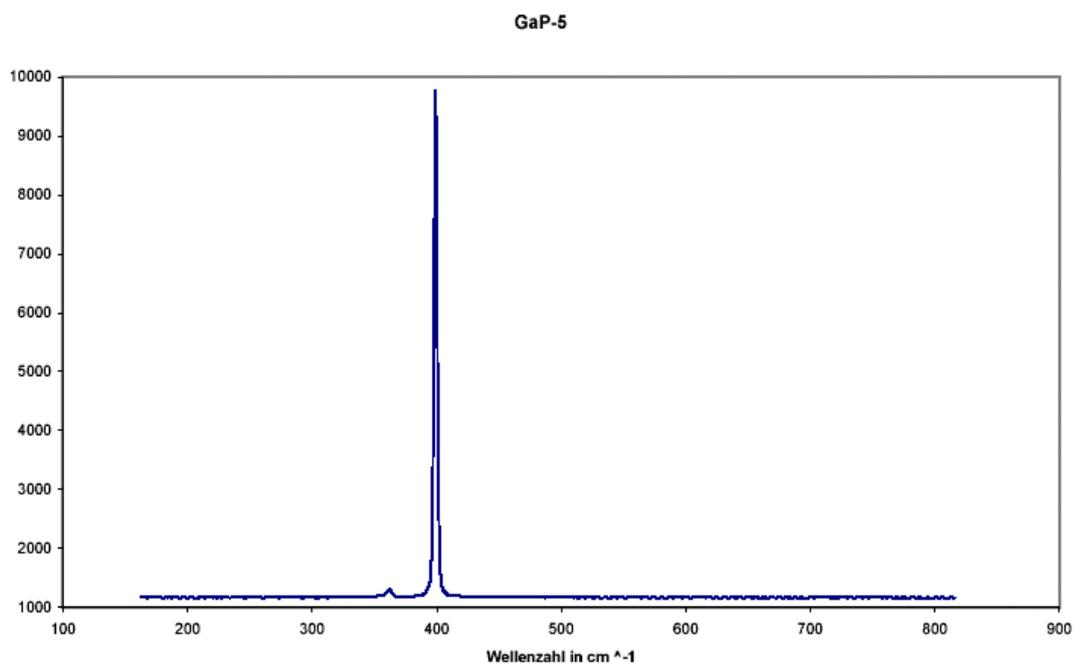


Abbildung 18: GaP in $x(y, z)\bar{x}$

3.4 Temperaturbestimmung bei K_2CrO_4

Bei K_2CrO_4 nahmen wir das Stokes-Spektrum und das Anti-Stokes-Spektrum auf. Die Koordinaten der Peaks sind in Tabelle 3 abzulesen. Die Peaks von

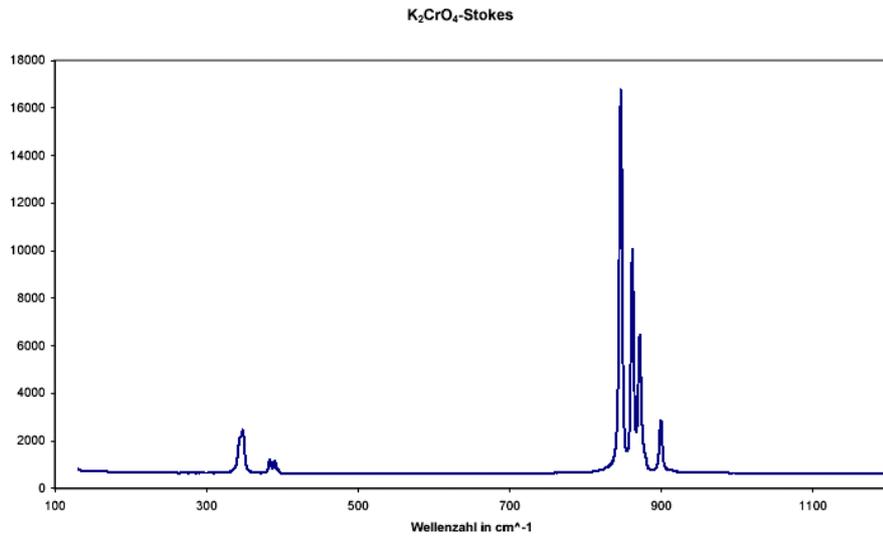


Abbildung 19: K_2CrO_4 - Stokes

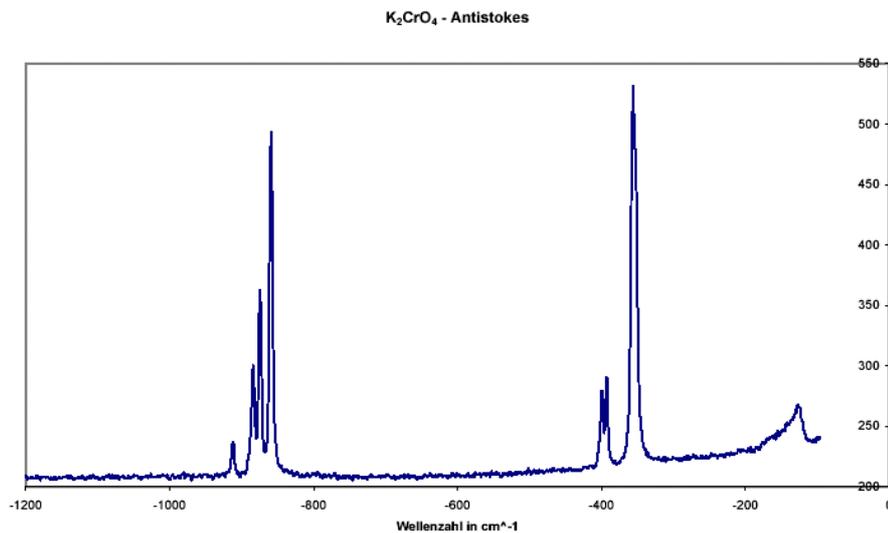


Abbildung 20: K_2CrO_4 - Anti-Stokes

Stokes- und Anti-Stokes-Prozess sollten eigentlich bei denselben Wellenzahlen liegen. Durch die leichte Verschiebung sollte man für weitere Untersuchungen den Mittelwert wählen.

Trägt man nun das Verhältnis von Stokes-Counts zu Anti-Stokes-counts bei

Anti-Stokes		Stokes	
Shift/cm ⁻¹	Intensität/counts	Shift/cm ⁻¹	Intensität/counts
911	235.9	899.97	2838
883.5	300	871.76	6423.5
874.4	363	862.1	10031.5
858.3	491.9	846.91	16719.5
398.62	279.16	391.26	1023
392.3	290.4	384.37	1129.3
355.8	531.2	348	2445.15

Tabelle 3: Peakkoordinaten in Stokes- und Anti-Stokes-Spektren

den Peaks logarithmisch auf, kann man daraus die Temperatur ablesen. Das liegt daran, dass der Anti-Stokes-Prozess temperaturabhängig ist. Denn dabei werden Phononen vernichtet, der Kristall gibt also Energie an das Strahlungsfeld ab. Legt man eine Boltzmannverteilung zu Grunde, so ist

$$\frac{I_{AS}}{I_S} \approx e^{-\frac{h\Omega}{k_B T}}.$$

Die Steigung unseres logarithmischen Graphen entspricht also gerade dem Kehrwert der Proben temperatur.

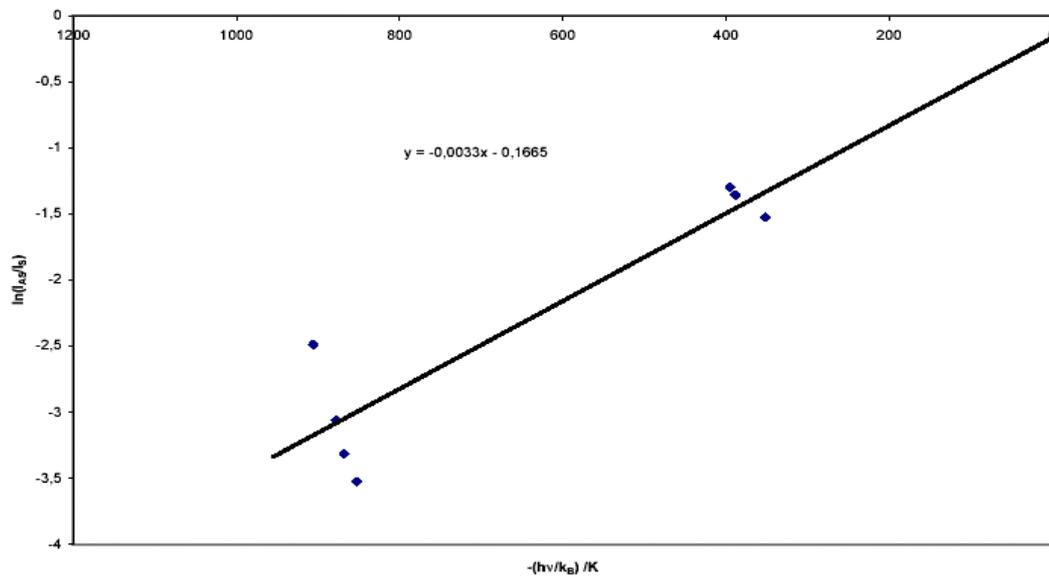


Abbildung 21: Zur Temperaturbestimmung der Probe

$$|a| = 0,0033 \iff T \approx 303,03K = 29,87^\circ C$$

Tetraedermoden

Fünfatomige Atome wie das hier verwendete CrO_4^{2-} besitzen 9 Freiheitsgrade ($5 \cdot 3 - 2 \cdot 3$) und daher ebenso viele Fundamentalschwingungen. Diese 9 Schwingungen lassen sich bei tetraederförmigen Anordnungen wie hier nochmal in 3 Symmetriegruppen zusammenfassen. Die Werte entstammen einer

Art der Symmetrie	A_1	E	T_2
Entartung	1	2	$2 \cdot 3$
Frequenz/ cm^{-1}	ν_1	ν_2	$\frac{\nu_3}{\nu_4}$
	846	349	890/378

Tabelle 4: Tetraedermoden

Anleitungsbeilage und beziehen sich auf CrO_4^{2-} -Anionen in der Gasphase. Man kann diese einzelnen Moden gut den obigen Peaks zuordnen, die Abweichung zu den gemessenen Wellenzahlen ist auf weitere Effekte im Festkörper zurückführbar.