

# Ramanspektren im nahen Infrarot: Ein Vergleich dreier Detektorsysteme

Michael Nippus

Universität München, Sektion Physik, Lehrst. Brandmüller, Schellingstr. 4/III, 8000 München 40, BRD

Raman spectra of various samples, excited by an YAG:Nd-Laser at 1,06  $\mu\text{m}$ , were recorded by three detection systems. A comparison was made of the detectivity of the infrared-Raman system against a visible Raman system working at 0,6471  $\mu\text{m}$ .

## EINFÜHRUNG

Ramanspektroskopie mit Hilfe von Infrarotlasern, insbesondere mit einem YAG:Nd-Laser, wurde bislang nur von wenigen Autoren angewendet.<sup>1-5</sup> Der Grund lag vor allem daran, daß die übliche Methode der Erregung mit Lasern im sichtbaren Spektralbereich in Verbindung mit Photomultipliern als Detektoren und Verstärkung des Signals durch Photonen zählen sich weitgehend bewährt hat. Auch bei im Sichtbaren stark absorbierenden Substanzen wie z.B. InSb ist heute mit geeigneten Signalverarbeitungsmethoden ein genügend großes Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) bei Resonanzramanspektren zu bekommen.<sup>6</sup> Größere Wellenlängen des Erregerlichtes sind angebracht bei der Untersuchung von Plasmon-Phonon-Wechselwirkung an Halbleitern, deren Bandgap kleiner als etwa 1,8 eV ist, weil sichtbares Licht die Elektronenverarmungsschicht von einigen 100 Å nicht mehr durchdringt.<sup>1</sup> Ferner kann bei der Zuordnung von Ramanlinien zu den jeweiligen Schwingungsrassen der Resonanz-Raman effekt störend wirken.<sup>7</sup> Der Meßbereich bei der Aufnahme von Polaritonen-Dispersionskurven wird mit kleinerem Wellenvektor des Erregerlichtes erweitert.<sup>8</sup> In dieser Arbeit soll anhand von Messungen mit verschiedenen Systemen eine Abschätzung über die Empfindlichkeits-einbuße gemacht werden, die man bei Erregung der Ramanspektren im nahen Infrarot auf sich nehmen muß. Es wird ein Verfahren angegeben, das es erlaubt, allein durch die Information, die in einem Ramanspektrum enthalten ist, auf die Empfindlichkeit des Geräts zu schließen.

## THEORIE

Vergleicht man zwei Ramanspektren einer Substanz, die mit verschiedenen Apparaturen aufgenommen worden sind, so bezeichnet man dasjenige mit dem größeren SNR als bessere. Somit bietet sich zum Vergleich die von Jones<sup>9</sup> eingeführte Detektivität  $D^*$  an:

$$D^* = A^{1/2}(\text{NEP})^{-1} [\text{cm Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}] \quad (1)$$

$$\text{NEP} = P_d(\text{SNR})^{-1} B^{-1/2} [\text{W Hz}^{-1/2}] \quad (2)$$

$$B = (4 RC)^{-1} [\text{Hz}]. \quad (3)$$

Die Detektivität ist also umgekehrt proportional zum Rauschleistungsäquivalent (NEP).  $A$  ist die lichtempfindliche Fläche,  $P_d$  die eingestrahlte Lichtleistung, die Bandbreite des Verstärkungssystems  $B$  wird durch die Zeitkonstante  $RC$  bestimmt.<sup>10,11</sup> Damit bei einer Quantenausbeute  $Q(\lambda)$  eine der Rauschzählrate  $\dot{n}_d$  äquivalente Signalzählrate erzeugt wird, muß auf die gesamte Detektorfläche eine Strahlungsleistung von

$$P_d = \frac{hc\dot{n}_d}{\lambda Q(\lambda)} [\text{W}] \quad (4)$$

fallen:  $h$  = Planck-Konstante,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit,  $\lambda$  = Wellenlänge. Damit ergibt sich die Detektivität zu

$$D^* = \frac{(AB)^{1/2}(\text{SNR})\lambda Q(\lambda)}{hc\dot{n}_d} [\text{cm Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}]. \quad (5)$$

NEP kann außerdem auch über die absolute Empfindlichkeit  $S(\lambda)[\text{A/W}]$ , den Verstärkungsfaktor  $G$  (Gain) und den Rauschstrom  $I_d[\text{A}]$  bestimmt werden:

$$\text{NEP} = \frac{(2eI_dGB)^{1/2}}{S(\lambda)} [\text{W Hz}^{-1/2}]. \quad (6)$$

$D^*$  ist bei Phasensynchroner Verstärkung von der verwendeten Chopping-Frequenz abhängig. Im folgenden ist angenommen, daß die optimale Frequenz gewählt wurde. Zur Berechnung der relativen Empfindlichkeiten werden folgende Angaben gemacht: Die Optik sei für alle zu vergleichenden Ramanspektren gleich, ebenso die Proben. Die lichtempfindliche Fläche  $A$  soll ebenfalls gleich sein. Im übrigen sollen die Einstellungen der Elektronik auf größtes SNR optimiert sein. Dann ergibt sich für die relative Detektivität:

$$R_{nm}^* = \frac{(\text{SNR})_n(\text{RC})_m^{1/2} S_m^2 P_m \nu_m^4}{(\text{SNR})_m(\text{RC})_n^{1/2} S_n^2 P_n \nu_n^4}. \quad (7)$$

Dabei bedeutet:  $S$  = Spektrale Spaltbreite,  $P$  = Laserleistung,  $\nu = \nu_L - \nu_R$  = absolute Ramanwellenzahl,  $\nu_L$  = Laserwellenzahl,  $\nu_R$  = Ramanverschiebung. Ist die absolute Detektivität des einen Detektors bekannt, läßt sich aus (7) die absolute Detektivität des anderen aus dem SNR der einzelnen Ramanlinien und den Meßbedingungen bestimmen. Für die Lichtleistung  $P_R$  einer Ramanlinie gilt

$$P_R = \text{const } S^2 P \nu^4. \quad (8)$$

Dabei wurde angenommen: (a) Die Spaltbreite  $S$  ist kleiner als die Bildbreite des Laserstreucentrums. (b) Die Ramanintensität ist proportional zur Laserleistung. (c) Es ist kein Resonanz-Ramaneffekt vorhanden.

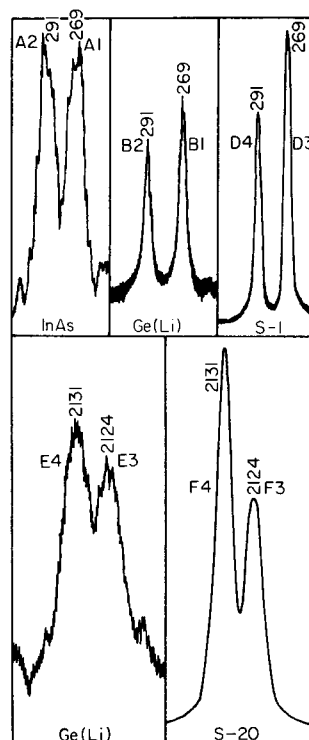
## EXPERIMENT UND ERGEBNISSE

Die Ramanspektren wurden mit einem YAG: Nd-Laser bei  $1,06 \mu\text{m}$  ( $P$  bis  $1 \text{ W cw}$ ) und mit einem Kr-Ionenlaser bei  $0,6471 \mu\text{m}$  ( $P$  bis  $0,5 \text{ W cw}$ ) erregt. Der Doppelmonochromator hatte Gitter mit  $600 \text{ Strich mm}^{-1}$ , Blase für  $1,3 \mu\text{m}$ . Folgende Detektoren wurden verwendet: (a) Photomultiplier ITT FW130, S-20 Kathode, magnetisch defokussiert, Anodenspannung  $1,6 \text{ kV}$ ,  $\dot{n}_d = 30 \text{ counts s}^{-1}$  (Zimmertemperatur); (b) Photomultiplier EMI 9684, S-1 Kathode, magnetisch defokussiert, Anodenspannung  $2 \text{ kV}$ ,  $\dot{n}_d = 1 \text{ counts s}^{-1}$  ( $-70^\circ\text{C}$ ); (c) Photodiode InAs, Barnes Engineering A-100, gekühlt mit flüssigem Stickstoff,  $D^*(3 \mu\text{m}) = 7 \cdot 10^{11} \text{ cm W}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$ ; (d) PIN-Diode, Ge(Li): Dieser IR-Detektor wurde im wesentlichen nach den Angaben von Ref. 12 und 13 gebaut. Er wird mit einem 301 Dewar (Canberra 7600) ständig auf Stickstofftemperatur ( $80 \text{ K}$ ) gehalten. Der Feldeffekttransistor der Eingangsstufe des Vorverstärkers (Canberra 970) wurde mit dem Ladewiderstand dicht an die Kristalldiode innerhalb des Kryostaten zur Verbesserung des SNR eingebaut. Die lichtempfindliche Fläche ist durch zwei gekühlte Blenden<sup>15</sup> auf etwa  $2 \text{ mm}^2$  begrenzt, um thermische Einstrahlung zu vermindern. Die Diodenspannung betrug  $600 \text{ V}$ , die günstigste Choppingfrequenz lag bei  $1,5 \text{ kHz}$ .

Die Detektorsignale wurden mit einem Phötonenzähler oder einem Lock-In-Verstärker (PAR 124) auf einem Kompensationsschreiber registriert. Der Lichtkegel am Ausgang des Doppelmonochromators wurde kurzbrennweitig ( $f = 25\text{--}50 \text{ mm}$ ) auf die Detektorflächen abgebildet. Einige Spektren sind in Abb. 1 zu sehen. In Abb. 2 sind die aus Gleichung (7) berechneten spektralen Detektivitäten der vier Ramansysteme aufgetragen. Die spektrale Empfindlichkeit des InAs-Detektors wurde den Werkangaben entnommen. Ferner sind in Abb. 2 die spektralen Detektivitäten der in<sup>12-14</sup> beschriebenen Ge-Detektoren eingetragen. Die in<sup>12,13</sup> gemessenen Werte für  $D^*$  sind möglicherweise zu groß, da dort mit wesentlich höheren Lichtleistungen ( $\sim 10^{-8} \text{ W}$ ) gemessen wurde und die  $D^*$  über Extrapolation sehr großer SNR hervorgingen. Die spektrale Empfindlichkeit mit dem S-20 Detektor ist um zwei Größenordnungen zu klein, da der Doppelmonochromator in 2. Ordnung verwendet wurde.

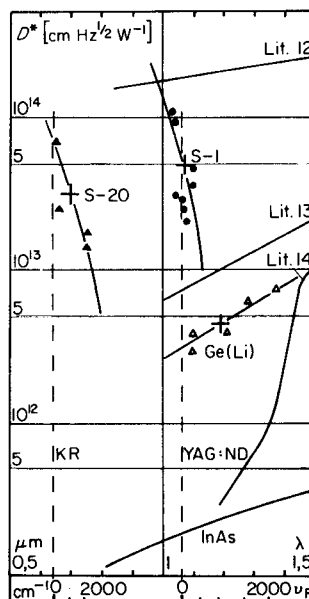
## ZUSAMMENFASSUNG

Für die Registrierung von Ramansignalen, deren absolute Wellenlänge größer als  $1,2 \mu\text{m}$  ist, eignet sich ein gekühlter Ge-Detektor zur Zeit am besten bei Erregerwellenlängen im Bereich von  $1,2$  bis  $1,4 \mu\text{m}$  (YAG: Nd). Ramanschwingungen, welche mit der  $1,0648 \mu\text{m}$  Linie des YAG: Nd-Lasers erregt werden, können nur im Stokes'schen Bereich bis  $900 \text{ cm}^{-1}$  bes-



**Abbildung 1.** Ramanlinien von GaAs (oben) und  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (unten) registriert mit InAs- bzw. Ge(Li)-Detektor, S-1 und S-20 Photomultiplier. Die Indizes der Linien beziehen sich auf Tabelle 1, wo die spektralen Meßbedingungen zu entnehmen sind. Peakfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ .

ser mit einem S-1 Photomultiplier nachgewiesen werden. Ein Photomultiplier mit InGaAsP-Kathode (z.B. Varian LSE) dürfte wegen seines abrupten langwelligen Empfindlichkeitsabfalls nur bis  $400 \text{ cm}^{-1}$  geeignet sein. Gegenüber der Ramanspektroskopie im sichtbaren Spektralbereich müssen die Einbußen des



**Abbildung 2.** Absolute Detektivitäten  $D^*$  der vier Ramansysteme in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  bzw. Ramanverschiebung  $\nu_R$  bei Erregung mit einem Kr-Ionen- bzw. YAG: Nd-Laser. Spektrale Detektivitäten von Ge-Detektoren nach Lit 12-14.  $\Delta = R_{\text{BA}}^* D^*(\text{InAs})$ ,  $\circ = R_{\text{DC}}^* D^*(\text{InAs})$ ,  $\Delta = R_{\text{FE}}^* D^*(\text{InAs})$ .

Tabelle 1. Spektrale Parameter für den Empfindlichkeitsvergleich von vier Ramansystemen:

Index	Probe	$[\text{cm}^{-1}]$	$\lambda_R[\mu\text{m}]$	P[mW]		S[ $\text{cm}^{-1}$ ]		RC[s]		SNR		$R_{n/m}$	System
				A	B	A	B	A	B	A	B		
1	G	-269	1,10	220	130	15	6	10	3	8	7	16,9	A: YAG, DM1, InAs
2	G	-291	1,10	220	130	15	6	10	3	9	6	12,9	PSD
3	A	-1145	1,21	600	30	18	12	10	10	15	5	15	B: YAG, DM1, Ge(Li)
4	A	-1440	1,25	600	30	18	12	10	10	15	6	18	PSD
5	A	-1590	1,28	600	30	18	12	10	10	4	2	22,5	
				C	D	C	D	C	D	C	D		
1	G	+291	1,03	550	700	15	3	10	0,25	8	33	512	C: YAG, DM1, InAs
2	G	+269	1,04	550	700	15	3	10	0,25	10	38	472	PSD
3	G	-269	1,10	550	700	15	3	10	0,25	25	40	199	D: YAG, DM1, S1, PC
4	G	-291	1,10	550	700	15	3	10	0,25	24	29	150	
5	B	+114	1,05	600	200	3,5	2	3	0,25	44	195	141	
6	B	+53	1,06	600	200	3,5	2	3	0,25	27	113	133	
7	B	-53	1,07	600	200	3,5	2	3	0,25	37	120	103	
8	B	-114	1,08	600	200	3,5	2	3	0,25	80	230	91	
E1	K	-156	1,08		110		5		8		11	1,74	E1,2: YAG, DM1, S1, PC
2	K	-386	1,11		110		5		8		2	1,01	E3,4: YAG, DM1, Ge(Li)
3	K	-2124	1,38		110		6		100		3	27,67	PSD
4	K	-2131	1,38		110		6		100		4	35,44	F: Kr, DM2, S20, PC
F1	K	s.o.	0,65		500		4		1		144		
2	K		0,66		500		4		1		15		
3	K		0,75		500		4		1		123		
4	K		0,75		500		4		1		210		

Abkürzungen:

G = GaAs, Einkristall, 90°-Streuung; A = Azobenzol, Pulver, 0°-Streuung; B = BiJ<sub>3</sub>, Pulver, 0°-Streuung; K = K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, polymorph, 90°-Streuung;  $\lambda_R$  = absolute Wellenlänge der Ramanverschiebung  $\nu_R$ ; P = Laserleistung; S = Spektrale Spaltbreite; RC = Zeitkonstante; SNR = Signal-Rausch-Verhältnis;  $R_{nm}^*$  = Siehe Text; YAG = YAG: Nd-Laser, 1,0648  $\mu\text{m}$ ; Kr = Kr-Ionen-Laser, 0,6471  $\mu\text{m}$ ; DM1,2 = Doppelmonochromator in 1. bzw. 2. Ordnung; InAs, Ge(Li), S-1, S-20 = Detektoren; PSD = Phasensynchrone Verstärkung (Lock In); PC = Photonen-zähler.

Signal-Rausch-Verhältnisses um den Faktor 200 durch die in der Einführung genannten Gründe für Erregung im nahen Infrarot gerechtfertigt sein. Bei absorp-

tionsfreien Proben allerdings kann das SNR drastisch durch die nahezu unbegrenzt erhöhbar Laserleistung verbessert werden.

## LITERATURVERZEICHNIS

1. A. Mooradian, *Light Scattering Spectra of Solids*, edited by G. B. Wright, Springer, New York (1969).
2. M. K. Teng, M. Balkanski, M. Massot, and M. K. Ziolkiewicz, *Phys. Status Solidi B* **62**, 173 (1974).
3. J. Shirafuji and Y. Oshima, *J. Phys. Soc. Jpn* **36**, 915 (1974).
4. J. J. Song, P. B. Klein, R. L. Wadsack, M. Selders, S. Mroczkowski and R. K. Chang, *J. Opt. Soc. Am.* **63**, 1135 (1973).
5. J. Doehler, P. J. Colwell and S. A. Solin, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 584 (1975).
6. W. Kiefer, W. Richter and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **12**, 2346 (1975).
7. R. M. Hoff and J. C. Irvin, *Phys. Rev. B* **10**, 3464 (1974).
8. R. Claus, L. Merten and J. Brandmüller, *Light scattering by phonon-polaritons*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 75. Springer, Berlin (1975).
9. R. C. Jones, *J. Opt. Soc. Am.* **43**, 1 (1953).
10. K. Stahl, *Optik* **27**, 11 (1968).
11. F. Stöckmann, *Appl. Phys.* **7**, 1 (1975).
12. D. P. Mathur, R. J. McIntyre and P. P. Webb, *Appl. Opt.* **9**, 1842 (1970).
13. H. Bernt and L. Eichinger, Joint Conference on IR Technology, Reading, U.K. (1971).
14. W. Haecker, O. Groezinger and M. H. Pilkuhn, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 113 (1971).
15. M. Nippus, *Optik* **45**, 489 (1976).

Received 23 February 1976

© Heyden &amp; Son Ltd, 1977