



A.A. Michelson



Sir Chandrasekhara Venkata  
Raman



Lord Rayleigh

Je nach spektroskopischer Methode werden zum Erhalt des Spektrums **Frequenzen, Wellenlängen** oder **Wellenzahlen gegen Strahlungsintensitäten** aufgetragen.

**Frequenz:  $f = c/\lambda$**  [Hz] = [s<sup>-1</sup>]; umgekehrt proportional zur Wellenlänge

**Lichtgeschwindigkeit:  $c$**  2.99 10<sup>10</sup> cm/s

**Wellenlänge:  $\lambda$**  [Å], [nm] oder [cm]; 1Å = 0.1 nm = 10<sup>-8</sup> cm

**Wellenzahl:  $\tilde{\nu}$**  reziproke Wellenlänge  $\lambda^{-1}$ [cm<sup>-1</sup>]

**Energie:  $E = h\nu$**  [J] oder [eV]; proportional zur Frequenz

1 eV: Energieaufnahme eines Elektrons bei der Durchquerung einer Potentialdifferenz von 1 Volt (1.60210<sup>-19</sup> J bzw. 96.4 kJ/mol) .

**Plancksches Wirkungsquantum:  $h$**  6.63.10<sup>-34</sup> Js

Zwei Möglichkeiten, Molekülschwingungen anzuregen

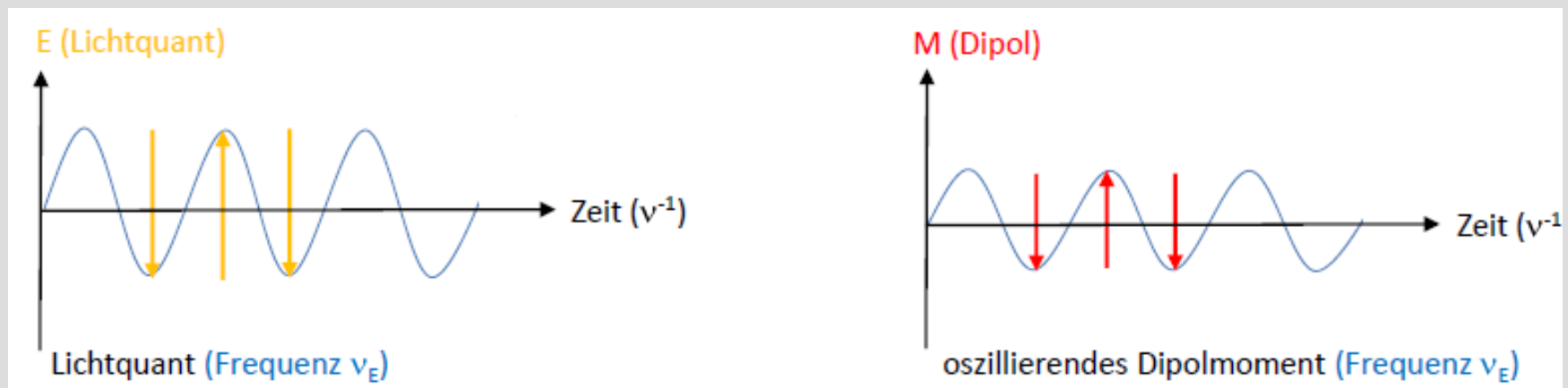
## 1) IR-Anregung

**direkte** Wechselwirkung der **elektrischen Feldkomponente (E)** eines Lichtquants (Frequenz im IR-Bereich) mit dem **molekularen Dipolmoment (M)**.

Voraussetzung :

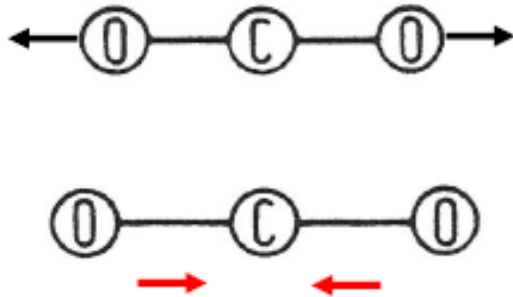
Das **Dipolmoment des Moleküls** muss sich während der Schwingung periodisch **ändern** und die **Frequenz des Lichtquants** haben:

„Resonanz“ zwischen Lichtquant und molekularem Dipolmoment



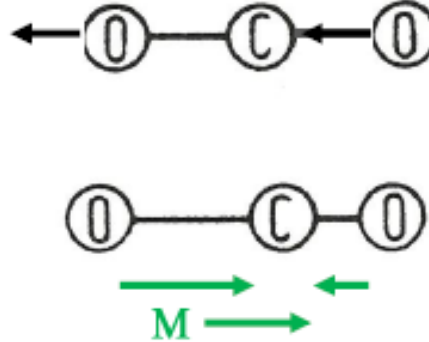
Schwingungen, die mit einer periodischen Änderung des molekularen Dipolmoments verbunden sind, sind **IR-aktiv**.

**symmetrische** Valenz  
schwingung  
**IR-inaktiv**



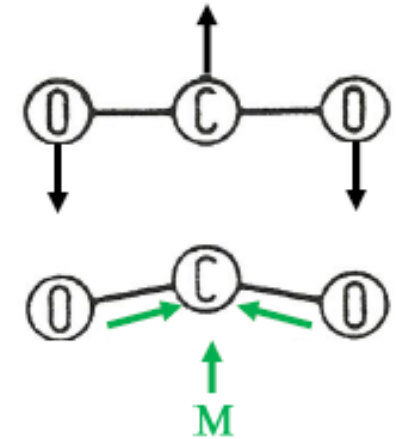
Molekül-Dipolmoment während  
der Schwingung konstant (hier  
Null)

**asymmetrische** Valenz  
schwingung  
**IR-aktiv**



Das Gesamtmoment (M) ändert sich  
infolge der Schwingung periodisch

**Deformations –**  
Schwingung  
**IR-aktiv**



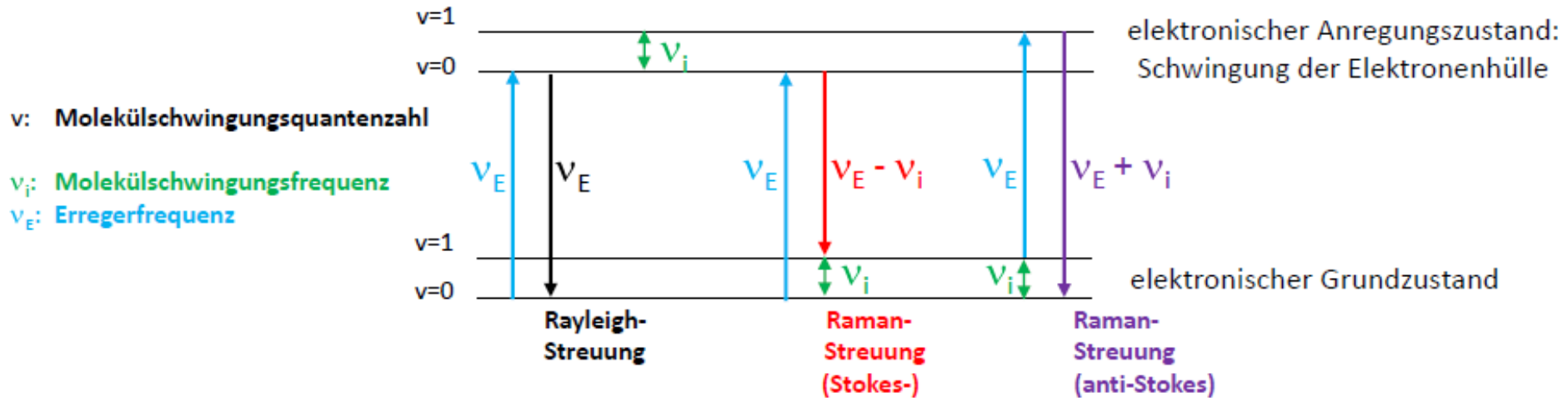
**Symmetrie** von Molekül und Schwingung ist entscheidend für die IR-Aktivität

**Primäre Anregung** erzwungener Schwingungen der **Elektronenhülle** mit **monochromatischem** Licht.

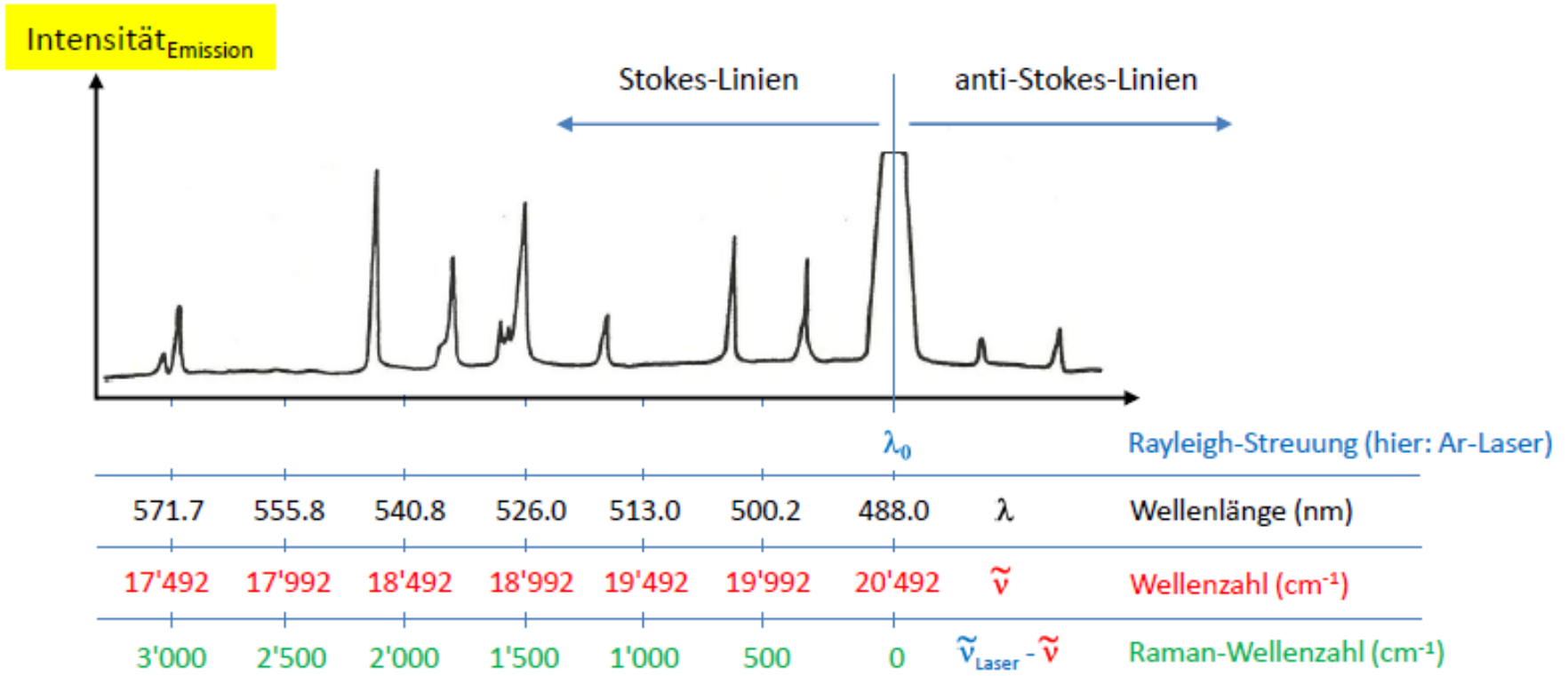
Bei der **anschließenden** Relaxation wird die Elektronenschwingung teilweise in **Molekülschwingungen** umgewandelt.

Voraussetzung :

Eine Raman-aktive Schwingung muss mit einer **Änderung der Polarisierbarkeit (Deformierbarkeit) der Elektronenhülle** einhergehen. Durch die Anregung (Erregerfeldstärke  $E$ ) induziertes Dipolmoment  $\mu(t)$ :  $\mu(t) = \alpha \cdot E(t)$  ( $\alpha$ : „Polarisierbarkeit“)



→ → → Emissionslinien!

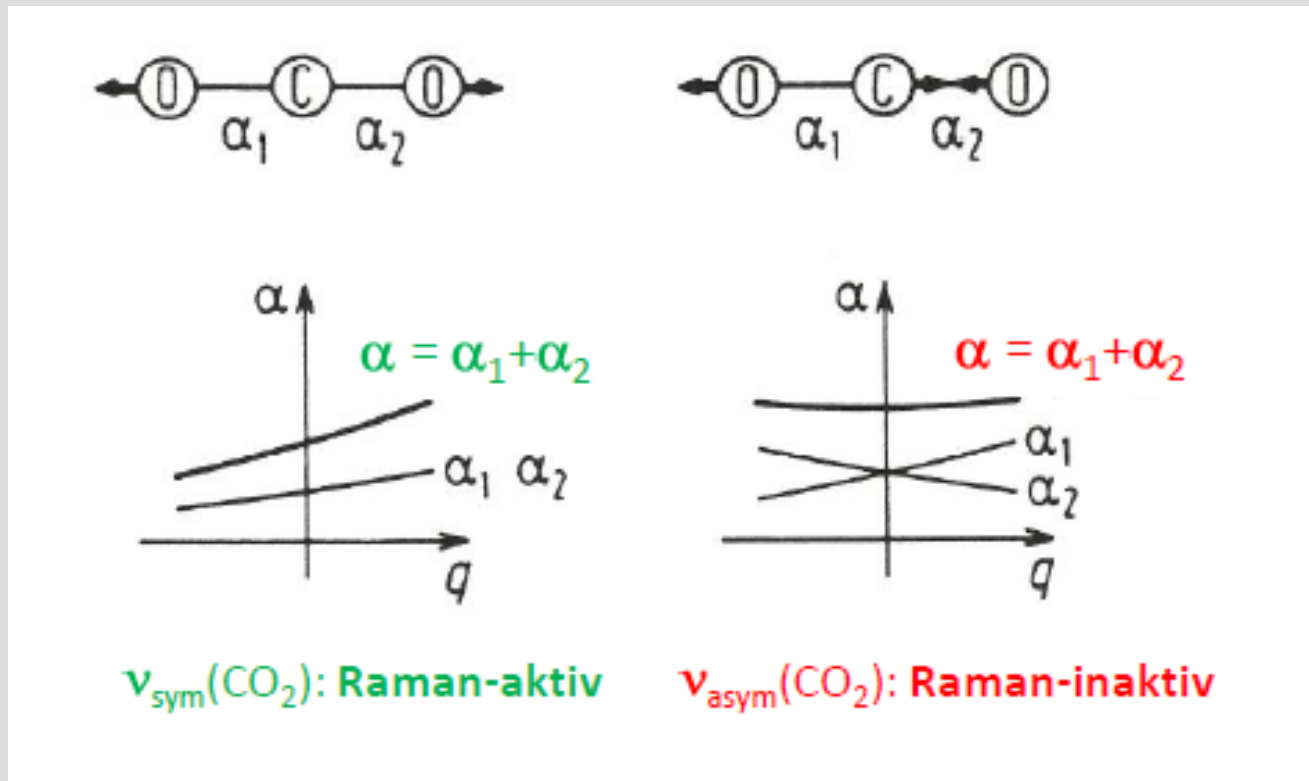


Die Einstrahlwellenlänge des (blauen) Ar-Lasers beträgt 488 nm, entspricht 20'492 cm<sup>-1</sup>.

obere Skala: Wellenlänge der detektierten Streustrahlung  
 mittlere Skala: entsprechende Wellenzahl der Streustrahlung  
 untere Skala: Wellenzahl der angeregten Molekülschwingung:  $\tilde{\nu}_{\text{Anregung}} - \tilde{\nu}_{\text{Streu}}$

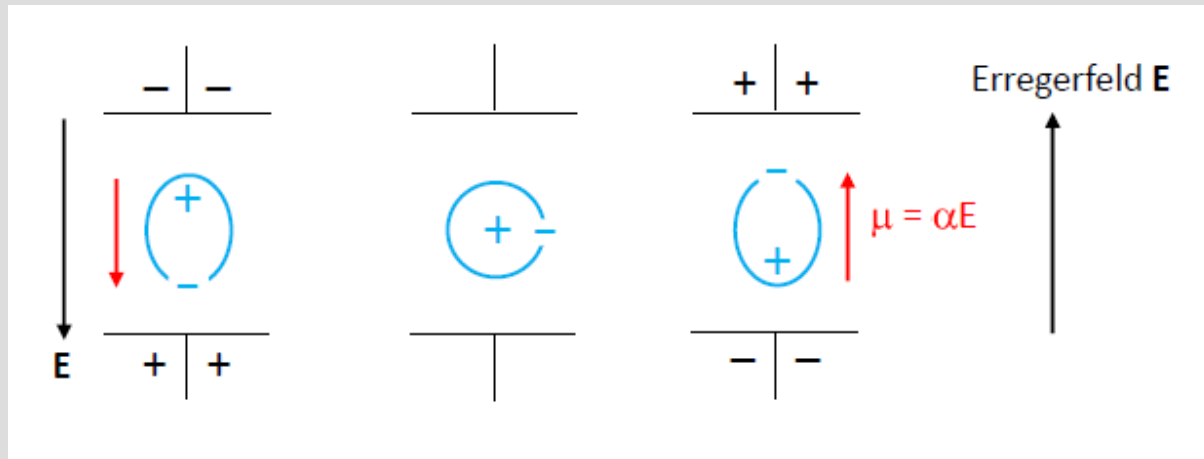
**Polarisierbarkeit:** Mass für die **Deformierbarkeit** der Elektronenhülle; nimmt mit der **räumlichen Ausdehnung** eines Moleküls zu und ist umso grösser, je **unpolarer** eine Bindung.

Eine **Molekülschwingung** ist dann **Raman-aktiv**, wenn sich die **Polarisierbarkeit** der Bindungselektronenhülle während der Schwingung **periodisch ändert**:



Die **Elektronenhülle** wird durch die Wechselwirkung mit Lichtquanten (**E**) in Schwingung versetzt, wodurch ein **oszillierendes Dipolmoment**  $\mu$  entsteht, das Lichtquanten derselben Frequenz emittiert ( $\nu_{\text{Dipol}} = \nu_{\text{Erreger}}$ ).

Diese **elastische** Streuung führt zu **Rayleigh-Emissionslinien**:  $\mu(t) = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_E t)$



Ein Teil des absorbierten Lichts kann mit **denjenigen** Molekülschwingungen ( $\nu_i$ ; Auslenkung  $q_i$ ; Amplitude  $Q_i$ ) **wechselwirken**, die mit einer periodischen **Änderung der Polarisierbarkeit ( $d\alpha$ )** der Elektronenhülle einhergehen. Diese **inelastische** Streuung führt zu **Raman-Emissionslinien**:

$$\mu(t) = \left(\frac{d\alpha}{dq_i}\right) (0.5 Q_i E_0) [\cos 2\pi(\nu_E - \nu_i)t + \cos 2\pi(\nu_E + \nu_i)t]$$

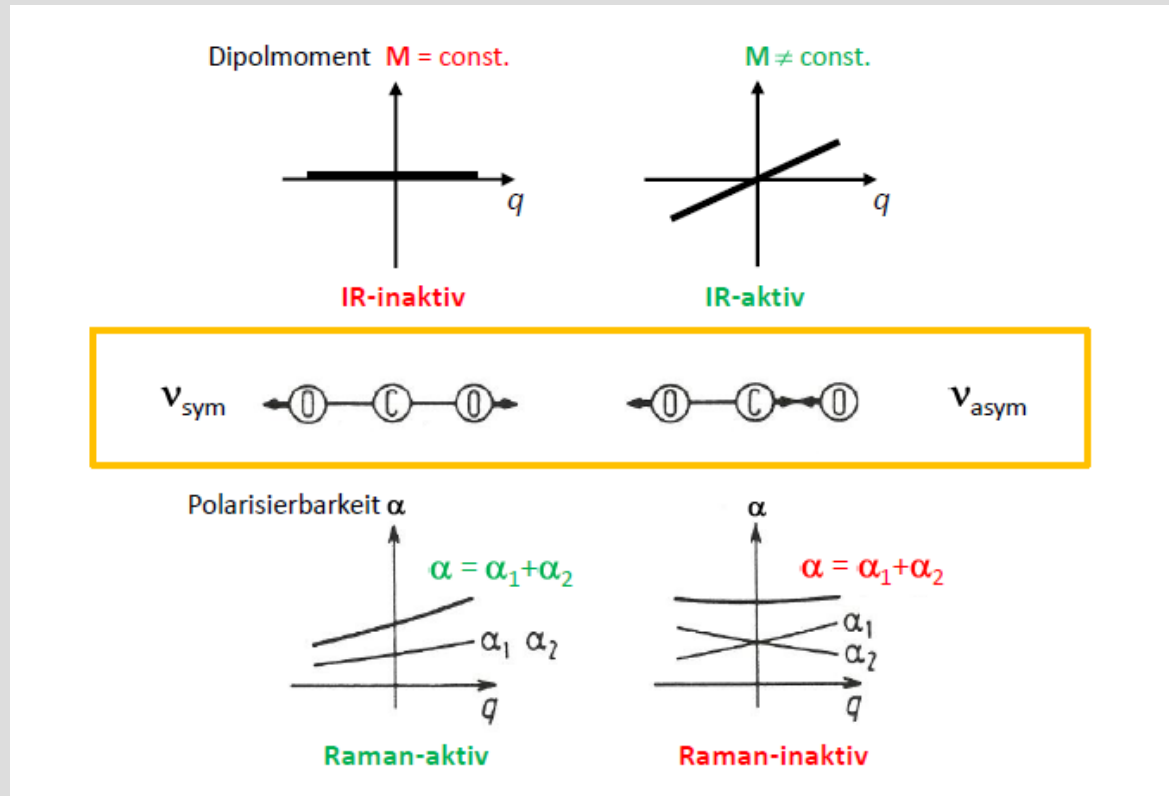
↑
↑
↑

falls Null: keine Ramanstreuung
Stokes-Linie
anti-Stokes-Linie




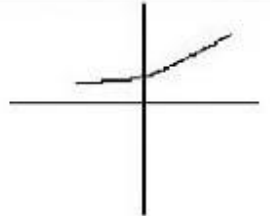
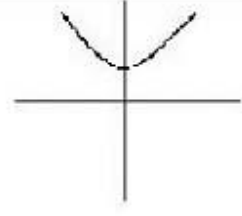
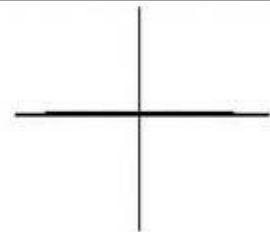
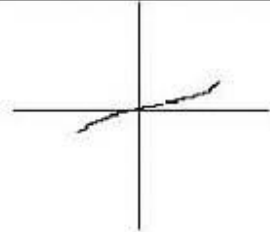


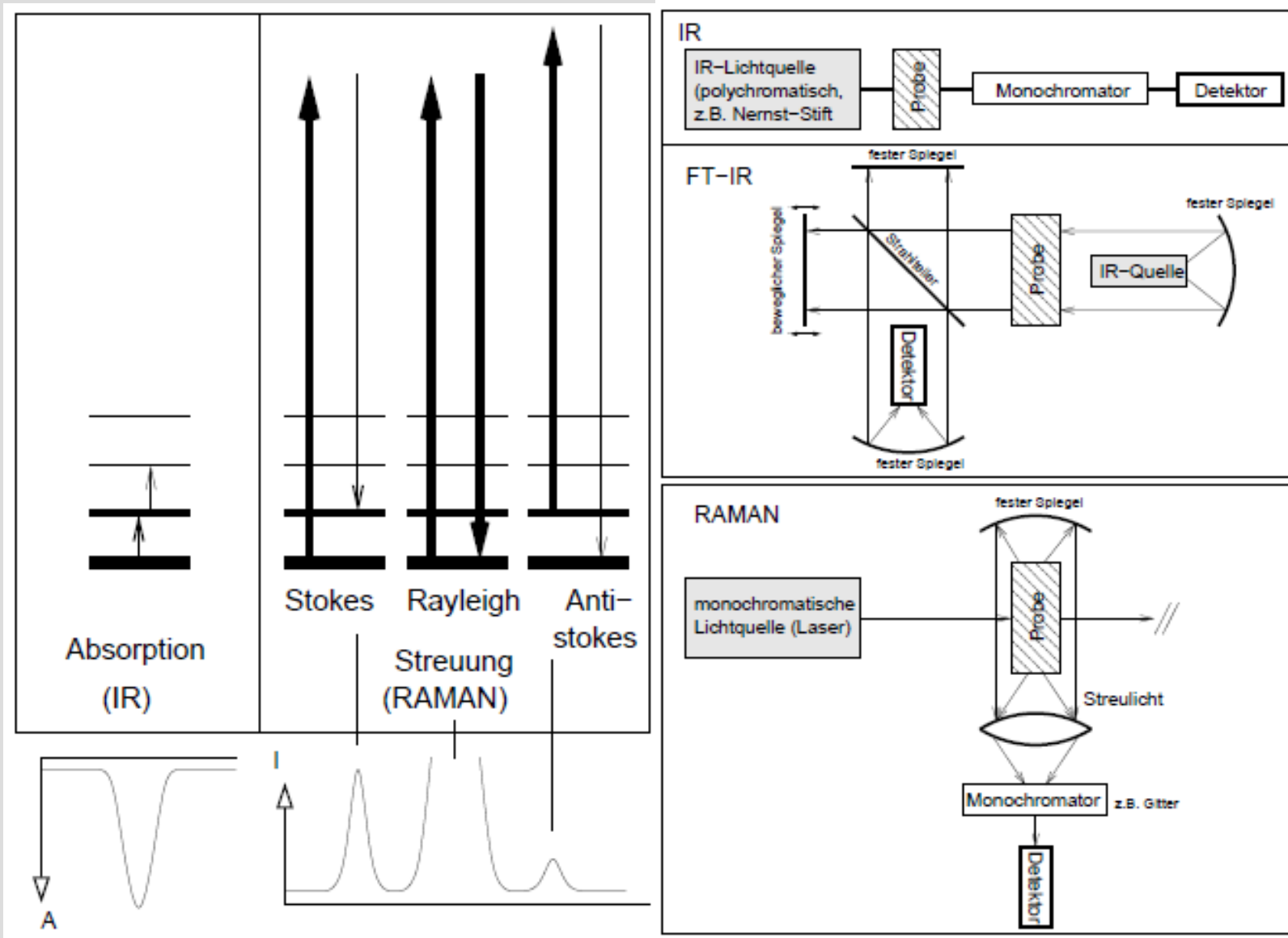
Sehr oft gilt das **Alternativ-Verbot** von IR- und Raman-Schwingungen, besonders für **symmetrische Moleküle** mit einem **Inversionszentrum**.

In dem Fall kann eine Schwingung nur **entweder IR- oder Raman-Aktivität** zeigen:



➔ Betrachtung der **Molekülsymmetrie** und Anwendung von **Auswahlregeln** für Schwingungen essentiell für die **korrekte Interpretation** von IR- und Raman-Spektren.

Molekül: 		(Z.B. CO <sub>2</sub> )
Schwingungsmode		
Variation von $\alpha$ bzw. $\chi$ in Normalkoordinaten		
Ableitung von $\alpha$ bzw. $\chi$ 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



Grundlage der IR-Spektroskopie wurde um 1800 gelegt, als der Musiker und Astronom F.W. Herschel (1738-1822) die infrarote Strahlung entdeckte.

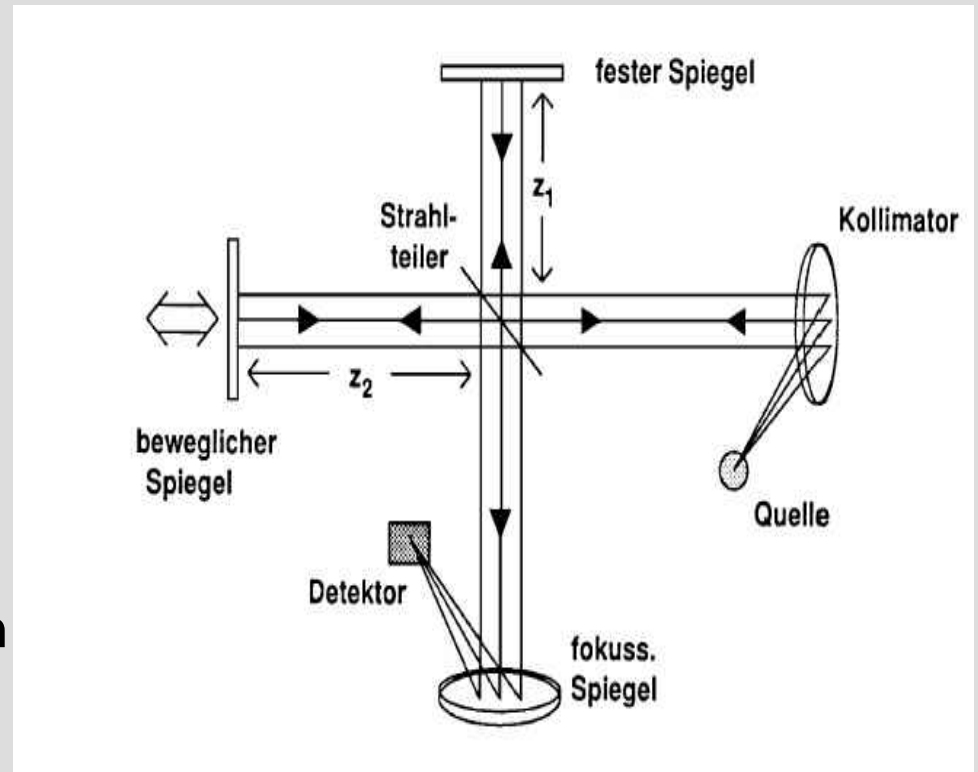
- nächster vorbereitender Schritt war die Entwicklung des Michelson-Interferometers 1891 durch **A.A. Michelson** (Bild links) (1852-1931, Nobelpreis 1907).



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

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

$$I(\tilde{\nu})$$



- 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.

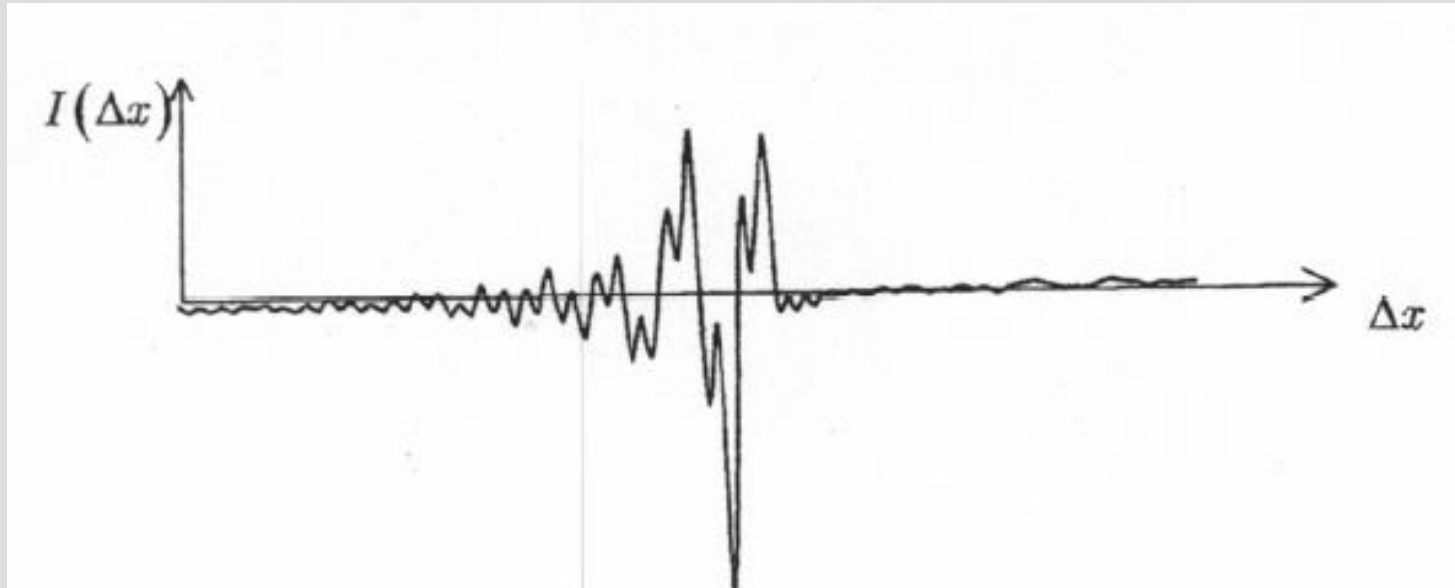
- Das Interferogramm  $I(x)$  enthält bei beliebiger spektraler Verteilung des Lichts die Summe der Spektralbeiträge aller Frequenzen:  $I(\tilde{\nu})$

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

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

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

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

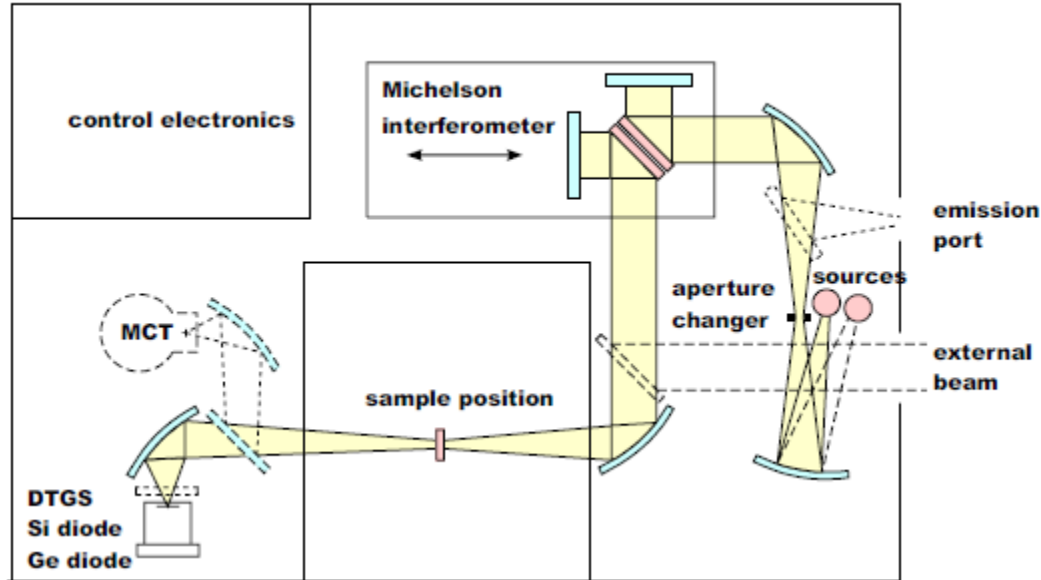


*Interferogramm für InSb, ein Halbleiter mit kleiner Bandlücke bei Raumtemperatur. Wegen des Phasenshifts der IR-Strahlung bei Reflexion ist das Interferogramm zu positiven  $\Delta x$  verschoben.*

## Auflösungsvermögen

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

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

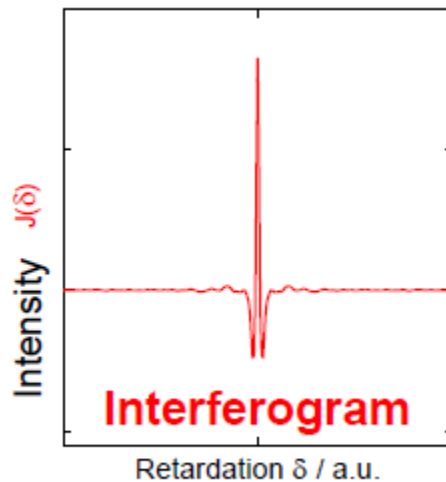


Michelson Interferometer:

- Strahlteiler
- Bewegliche Spiegel

Vorteile:

- Multiplex
- Präzision
- Durchsatz

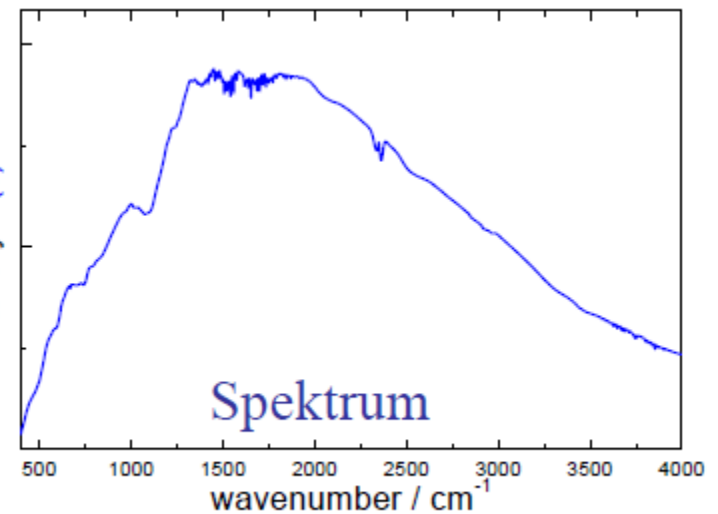


**FOURIER TRANSFORMATION:**

$$I(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \exp(-2\pi i \bar{\nu} \delta) d\delta$$

$$J(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\bar{\nu}) \exp(2\pi i \bar{\nu} \delta) d\bar{\nu}$$

Intensity  $I(\bar{\nu})$





Vergleich:

## herkömmliche Spektrometer

- Maximale Auflösung auf Kosten der Intensität (Spalt)
- Verbesserung der Auflösung um Faktor 2 = 16 facher Zeitaufwand
- Eine Frequenz nach der anderen
- Direkte Messung des Spektrums
- Spektrum liegt direkt vor

## vs. FT-Spektrometer

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

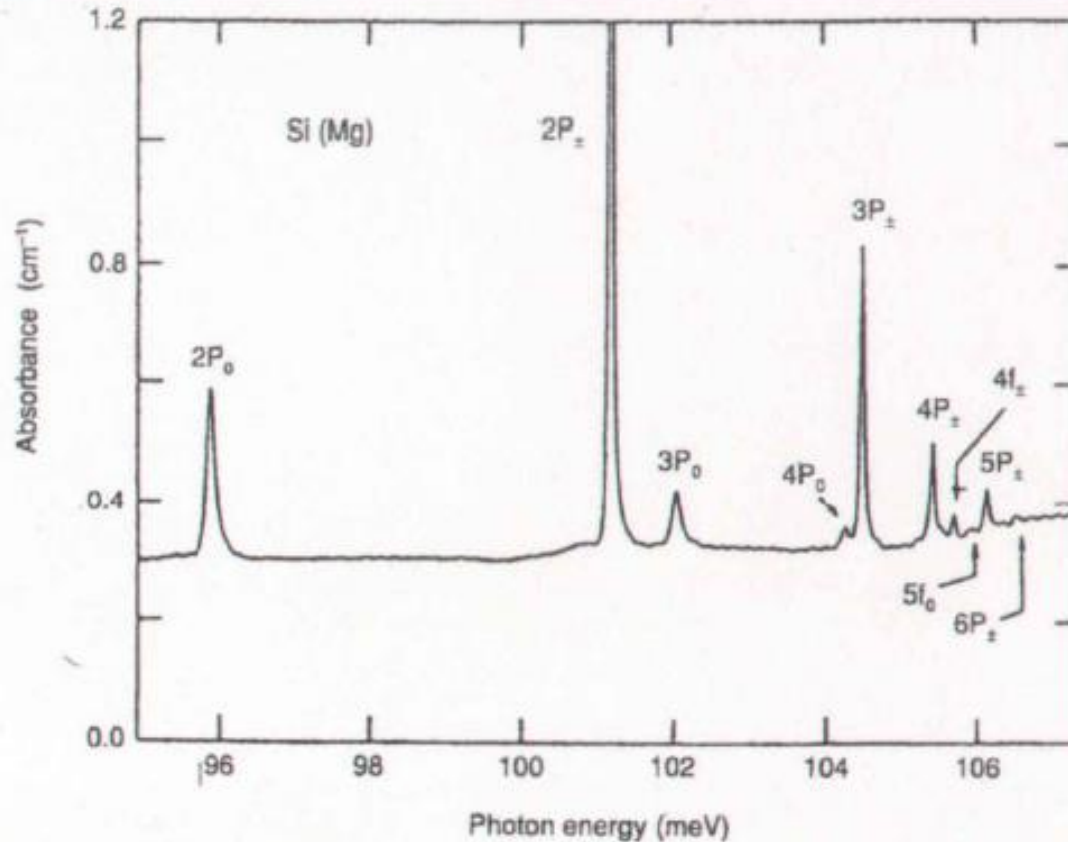
IR-Spektroskopie im Bereich zwischen  $10\text{-}10^4\text{ cm}^{-1}$  kann u.a. eingesetzt werden, um folgendes zu bestimmen:

- Bandlücke
- Arten von Verunreinigungen
- Konzentration von Verunreinigungen
- Schichtdicken
- Zusammensetzungen von drei-oder vierstoffigen Legierungen
- Ladungsträgerdichte und –beweglichkeit

## Verunreinigungen

- Verunreinigungen sieht man im IR-Spektrum durch ihre elektronische Absorption oder durch **lokale vibronische Moden (LVM)**
- 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.

## IR-Absorption in Silizium dotiert mit neutralen Magnesium-Donatoren



**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).)

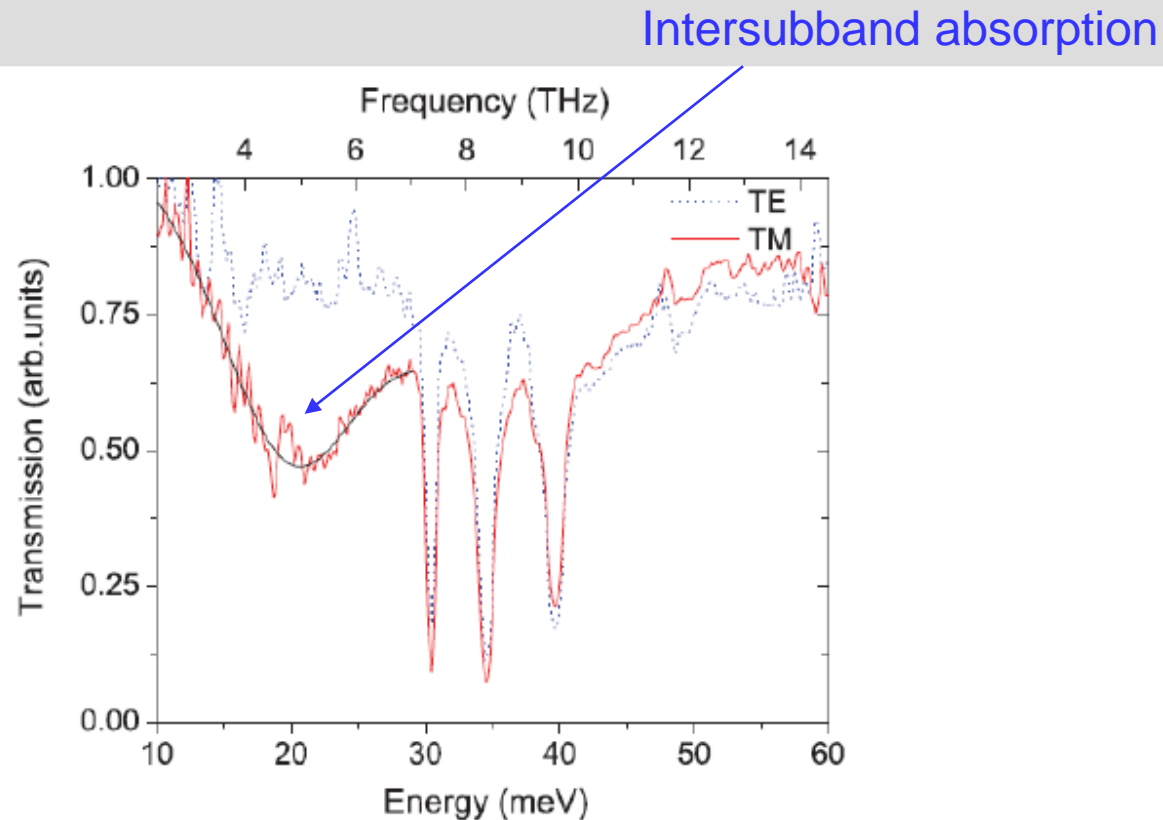


Figure 11: Low-temperature far-infrared transmission spectrum of an Al<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N/GaN MQW structure for TM-polarized light (red solid line) and TE-polarized light (blue dotted line). The black solid line is a Gaussian fit of the absorption with a linear baseline.

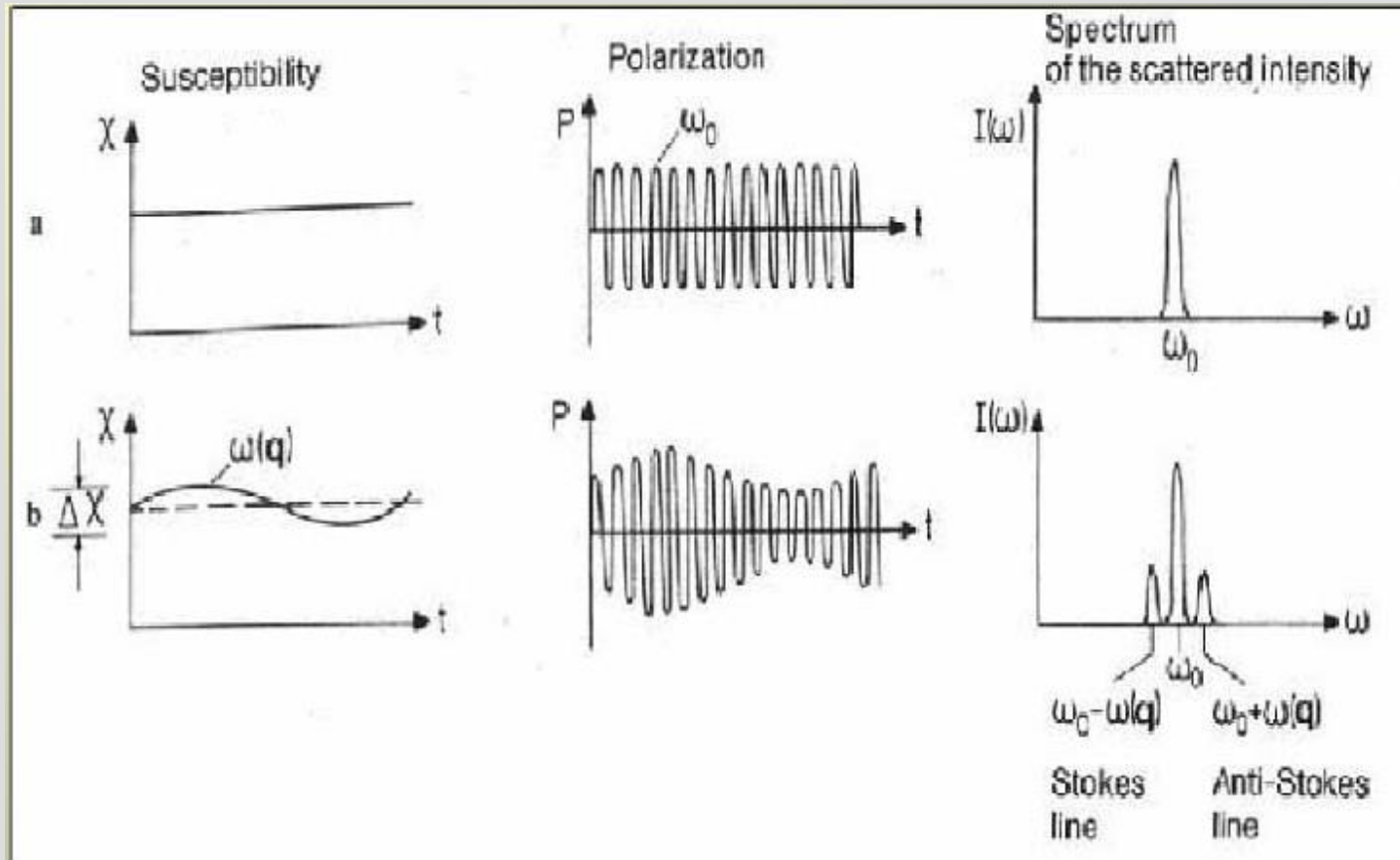


## Nobelpreis für Physik 1930

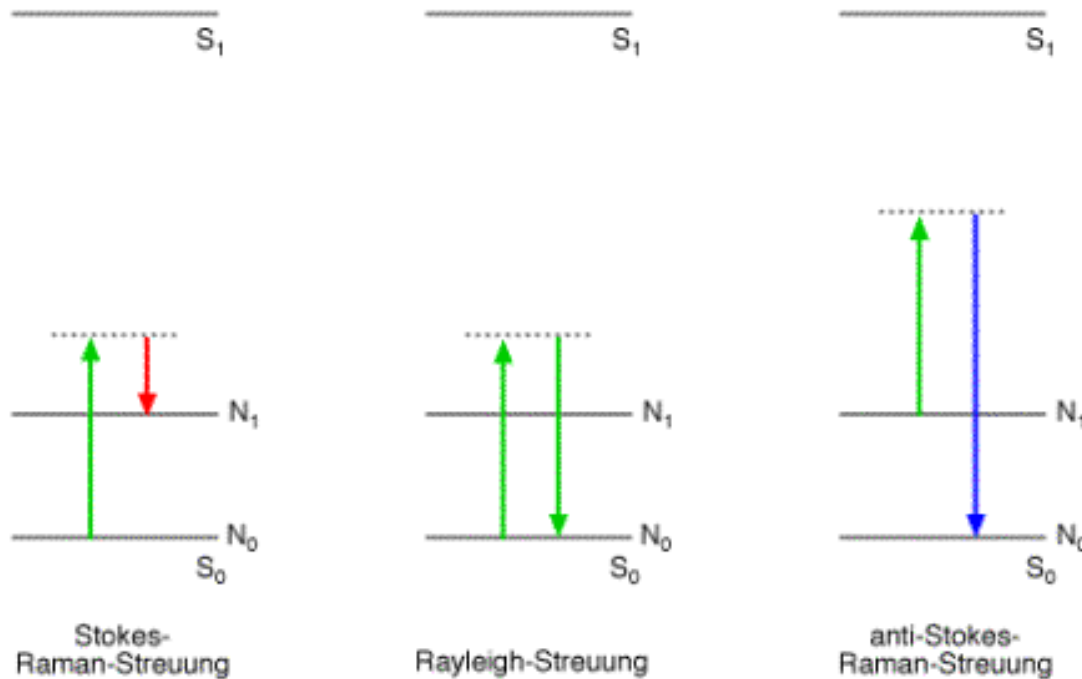
**Sir Chandrasekhara Venkata  
Raman**

\*1888, †1970

Calcutta University, Calcutta, India



Bestrahlt man Moleküle mit monochromatischem Licht, so wird das eingestrahlte Licht gestreut. Nach Zerlegung des Streulichts zeigen sich neben der intensiven Spektrallinie der Lichtquelle zusätzliche Spektrallinien, die gegenüber der Frequenz der Lichtquelle verschoben sind. Die letzteren Linien nennt man Raman-Linien. Sie sind nach dem indischen Physiker **Chandrasekhara Venkata Raman** benannt, der im Jahr 1928 als erster über die experimentelle Entdeckung dieser Linien berichtete.

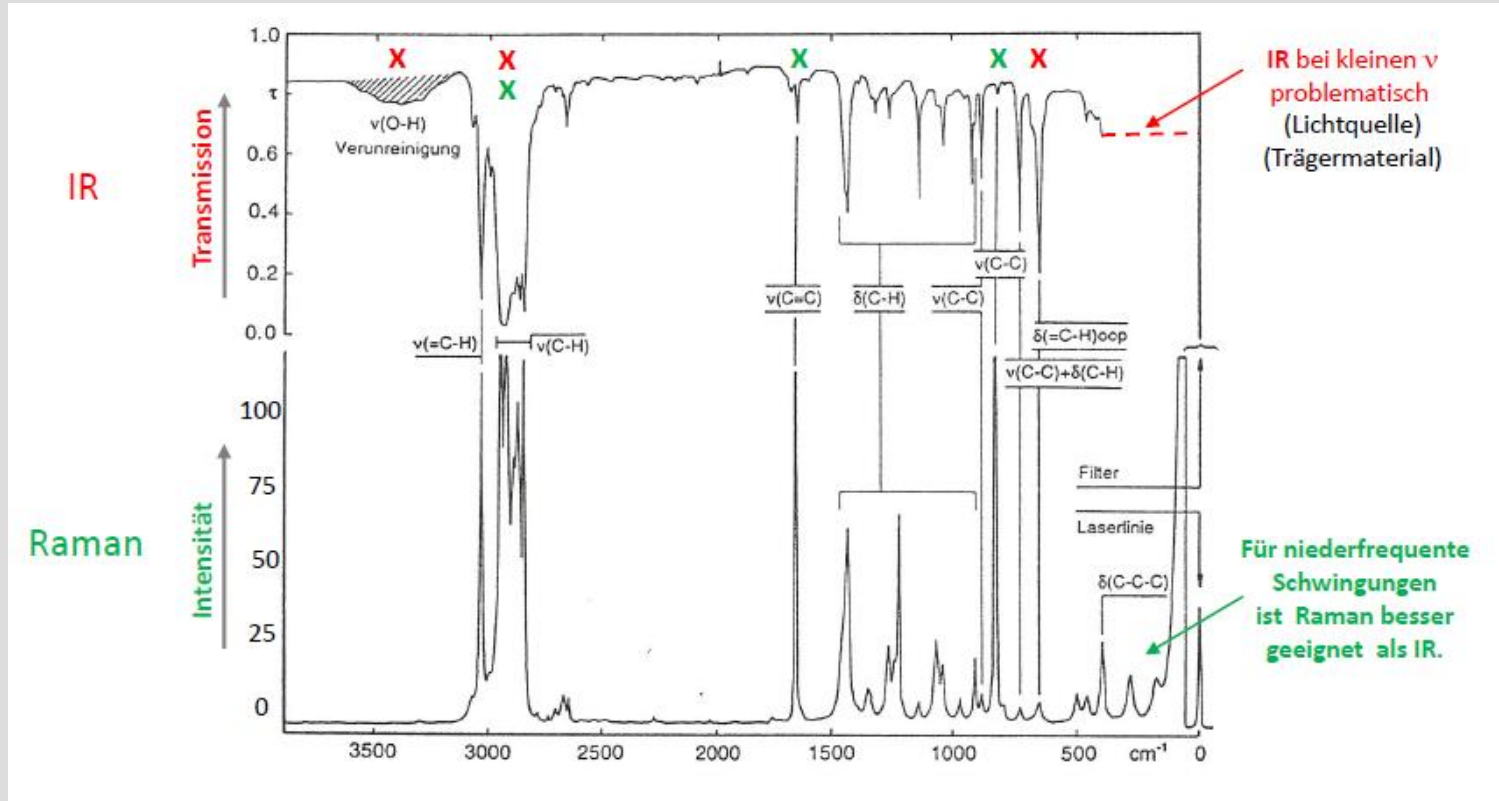


Schematische Darstellung der Energiezustände bei der Rayleigh- und Raman-Streuung. Bei der Raman-Streuung kann die Wellenlänge des eingestrahlichten Lichts (grüner Pfeil) entweder zum langwelligen Spektralbereich (Stokes-Raman-Streuung: roter Pfeil) bzw. zum kurzwelligen Spektralbereich (anti-Stokes-Raman-Streuung: blauer Pfeil) verschoben sein.  $S_0, N_0$ : elektronischer bzw. Schwingungsgrundzustand;  $S_1, N_1$ : 1. elektronischer- bzw. schwingungsangeregter Zustand.

Die Wechselwirkung zwischen Materie und Licht kann als ein Stoßvorgang angesehen werden. Dabei ergeben sich drei Möglichkeiten:

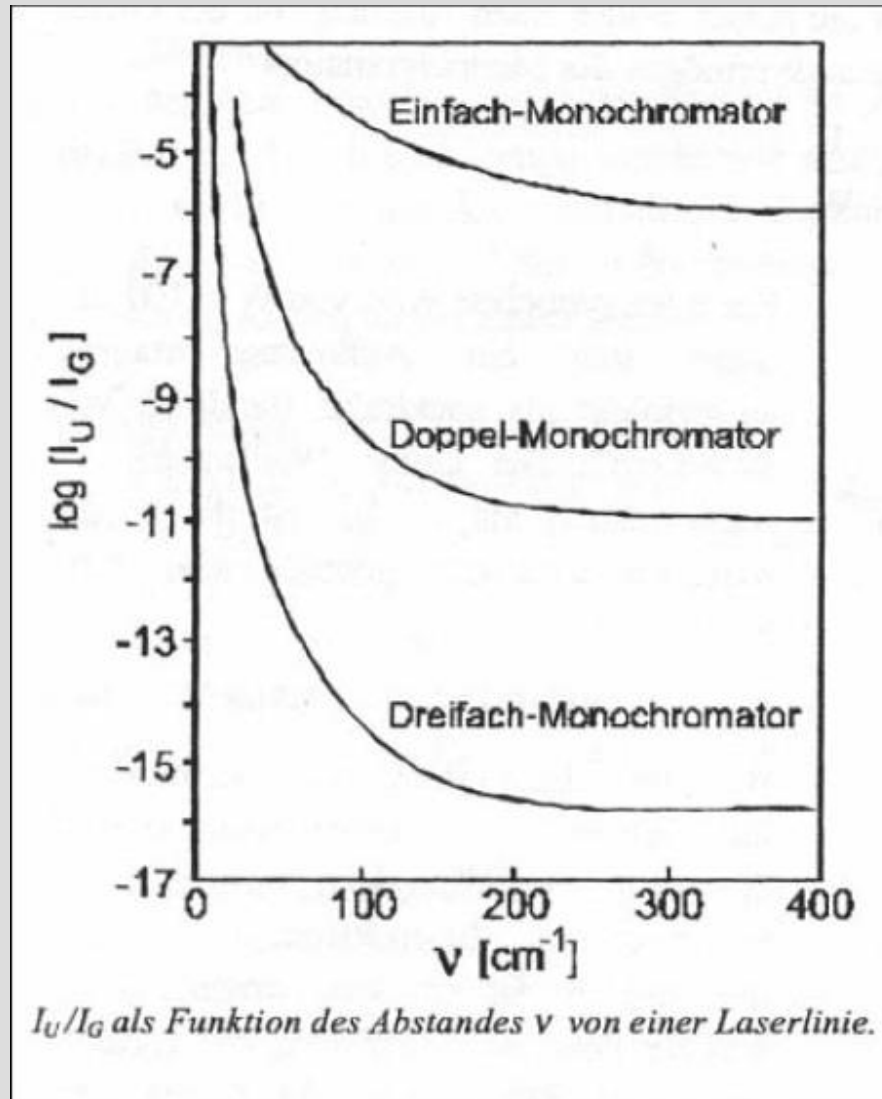
1. Beim elastischen Stoß eines Photons mit der Energie  $h\nu_0$  (grüner Pfeil) verändert sich der Energiezustand des Moleküls nicht. Auch die Frequenz der Streustrahlung verändert sich nicht zur Frequenz der Lichtquelle. Diese Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Die beiden anderen Möglichkeiten stellen den Raman-Effekt dar, der als unelastischer Stoß zwischen einem Photon und einem Molekül aufgefaßt werden kann. Die Energie, die dabei abgegeben oder aufgenommen wird, entspricht der Differenz zwischen zwei Energieniveaus einer Molekülschwingung.
2. Das Molekül besitzt nach dem Stoß eine höhere Schwingungsenergie. Das Streulicht ist dabei energieärmer geworden (roter Pfeil) und weist damit eine geringere Frequenz auf. Die beobachtbaren Spektrallinien werden als **Stokes-Linien** bezeichnet.
3. Das Molekül besitzt nach dem Stoß eine niedrigere Schwingungsenergie. Die Energie des gestreuten Lichts ist dabei größer geworden (blauer Pfeil) und weist eine höhere Frequenz auf. Die beobachtbaren Spektrallinien werden als **Anti-Stokes-Linien** bezeichnet. Dieser Fall ist nur möglich, wenn das Molekül vor dem Stoß sich in einem höheren Energiezustand befindet.

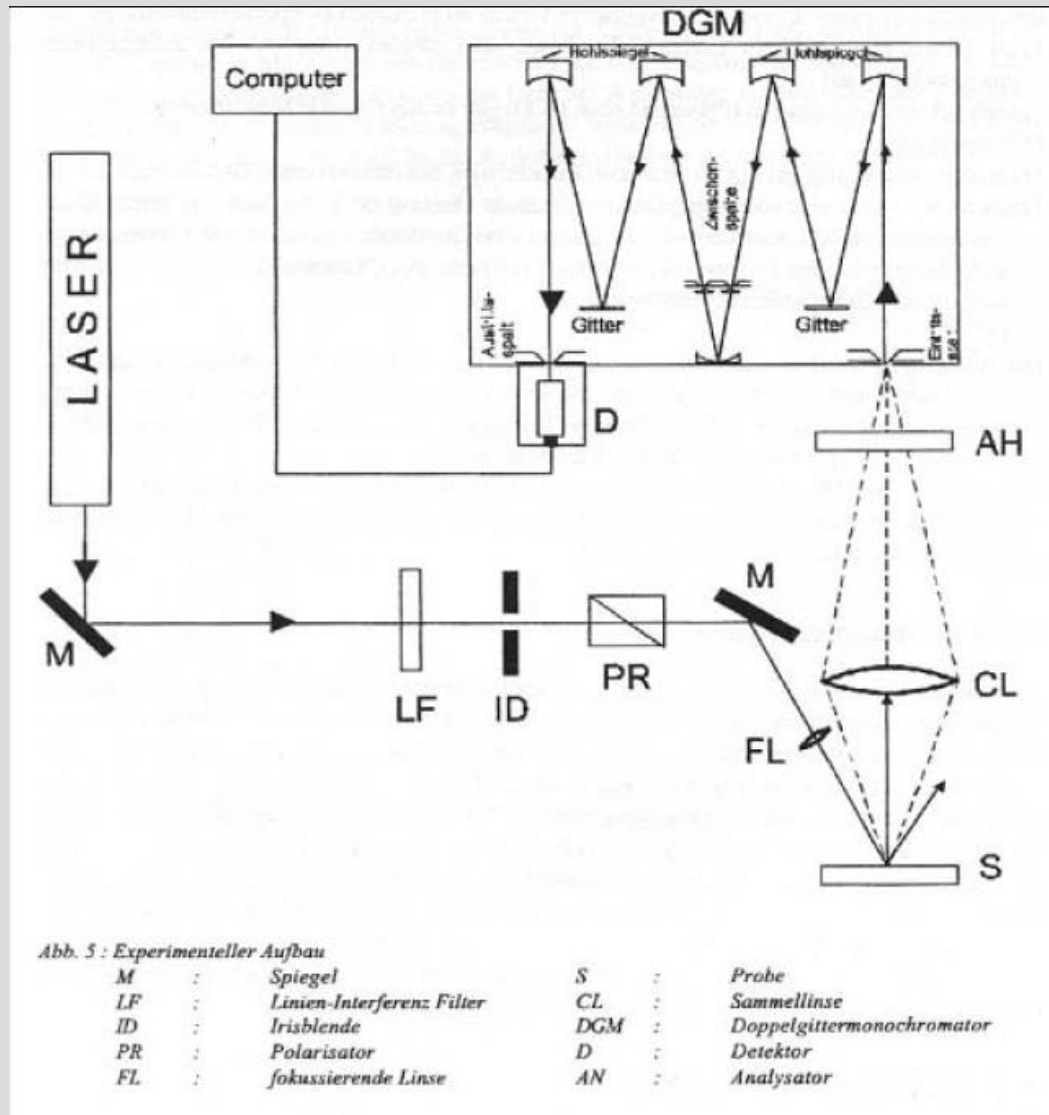




**IR:** starke und charakteristische Banden **polarer (heteronuklearer) Gruppen**,  
**aber:** wässrige Lösungen ungeeignet wegen starker **Eigenabsorption** von Wasser,  
abgesehen von der **Unverträglichkeit** mit alkalihaltigen Trägermaterialien.

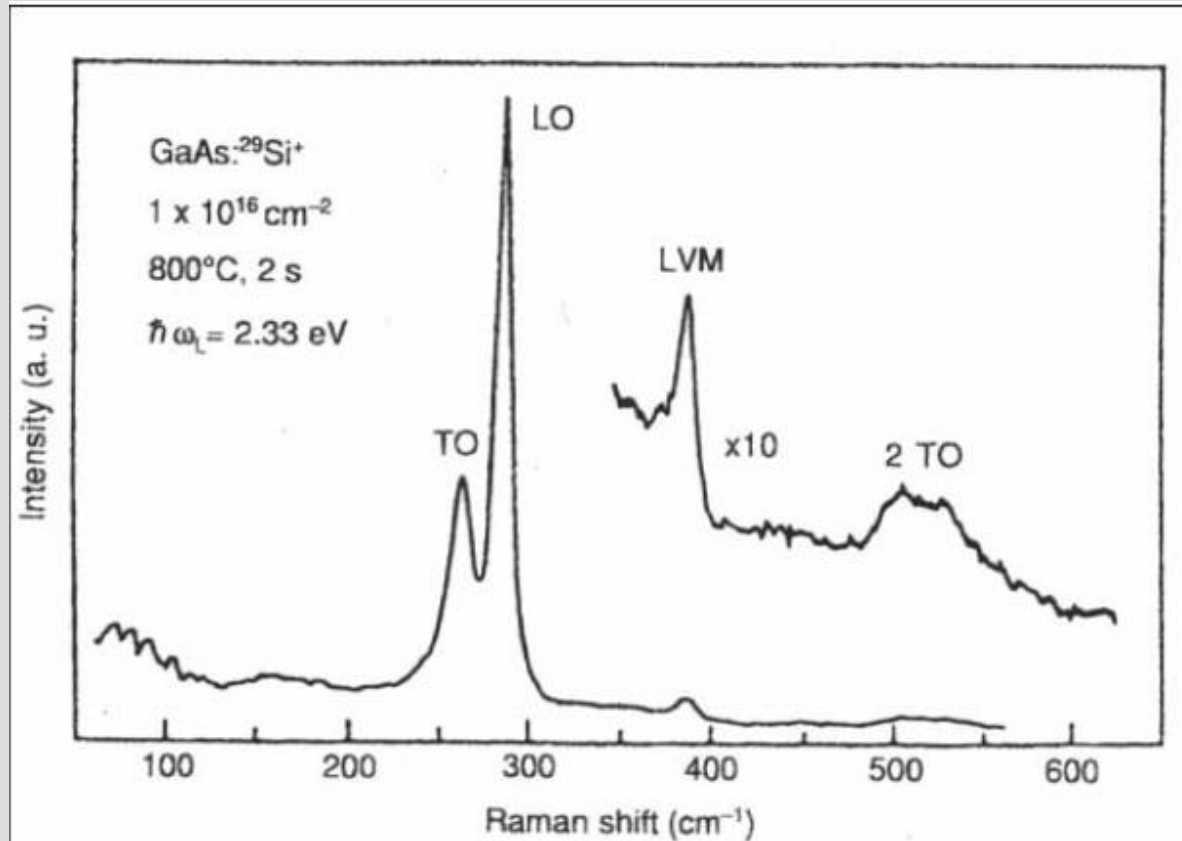
**Raman:** Charakterisierung **wenig polarer Gruppen** (Polarisierbarkeit!), wässrige Lösungen  
problemlos handhabbar wegen der geringen Ramanaktivität von Wasser und der Anwendbar  
Glasküvetten, **aber:** charakteristische **heteronukleare Schwingungen** nur sehr **schwach**.

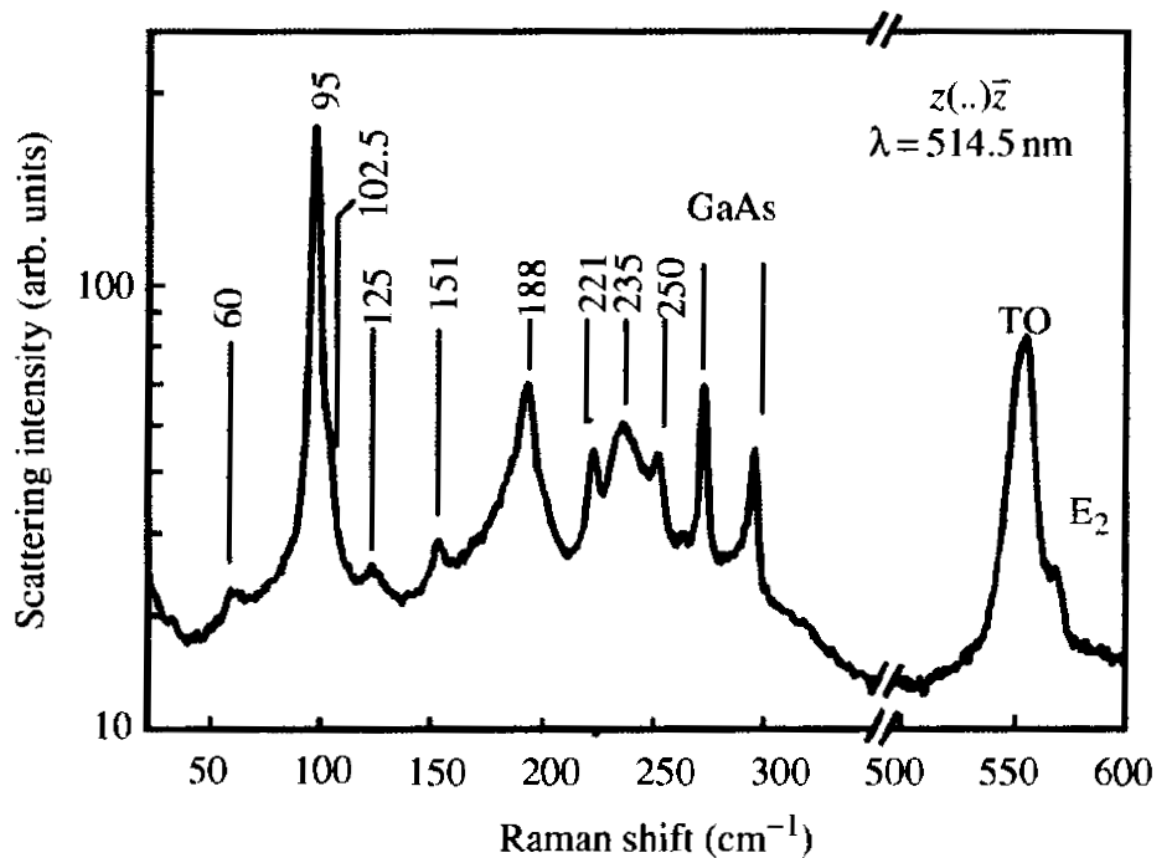




- Lichtdetektion mit PM oder CCD (Einkanal-bzw. Vielkanalmodus)
- LF (Linieninterferenzfilter) bzw. Plasma-linienfilter für Hintergrundstrahlung
- Doppelgittermonochromator(DGM) für höheres Auflösungsvermögen

Raman-Spektrum bei Raumtemperatur für mit Si verunreinigtes GaAs





**Figure 9.31** Low-temperature Raman spectrum of the defect modes in cubic GaN grown on GaAs. The spectrum was taken in the  $z(\dots)\bar{z}$  configuration at 2 K with excitation at 514.5 nm (2.41 eV).

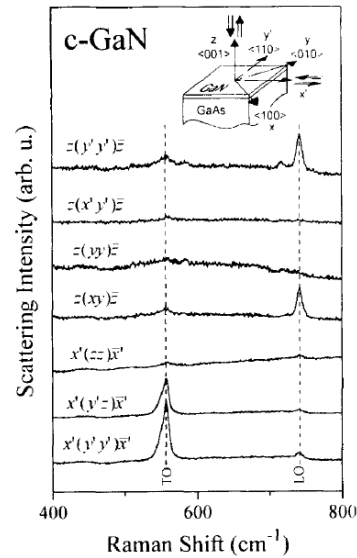


FIG. 2a: Room-temperature Raman spectra taken from the cubic sample in various configurations. The inset shows the corresponding scattering geometries.

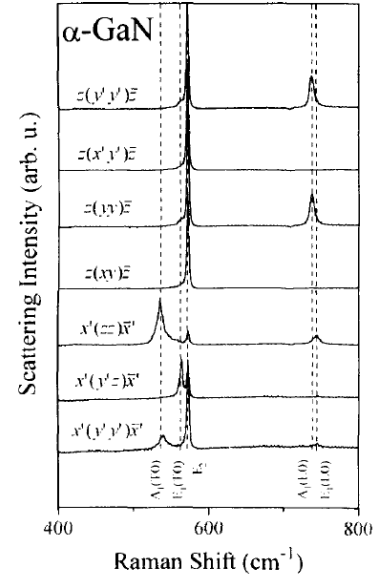
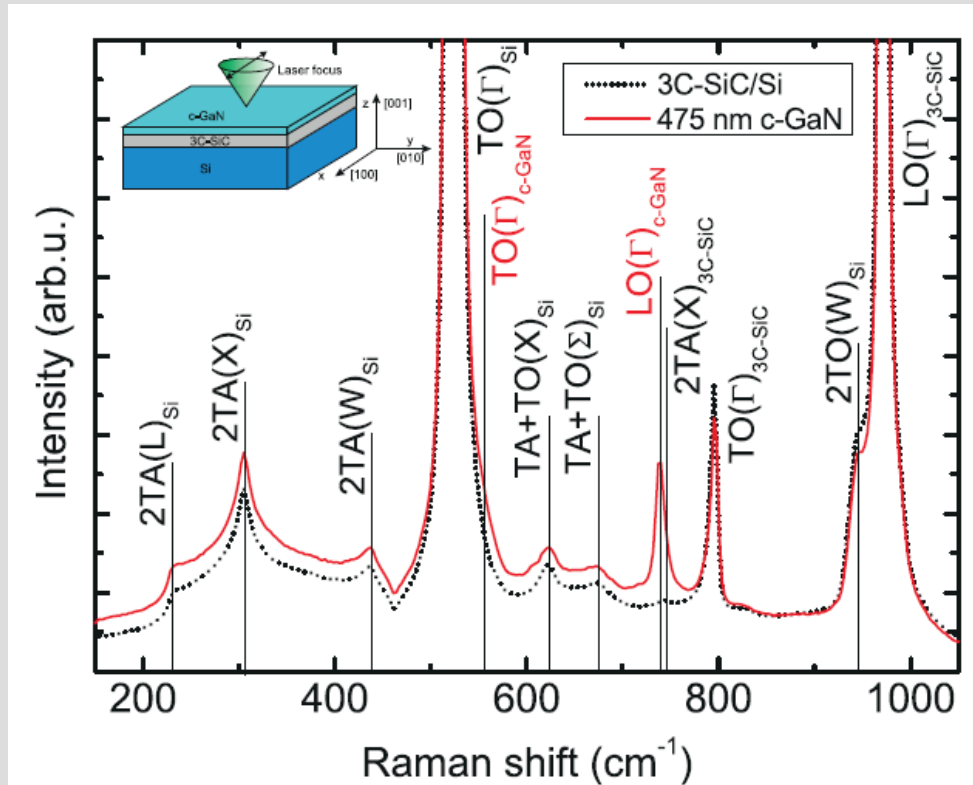


FIG. 2b: Room-temperature Raman spectra taken from the hexagonal sample in various configurations.

Oberfläche	$e_i$	$e_s$	Porto-Notation	Kubisch	Hexagonal
(001)	$\bar{1}10$	$\bar{1}10$	$z(y'y')\bar{z}$	LO	$E_2, A_1(LO)$
(001)	$110$	$\bar{1}10$	$z(x'y')\bar{z}$	-	$E_2$
(001)	$010$	$010$	$z(yy)\bar{z}$	-	$E_2, A_1(LO)$
(001)	$100$	$010$	$z(xy)\bar{z}$	LO	$E_2$
(110)	$001$	$001$	$x'(zz)x'$	-	$A_1(TO)$
(110)	$\bar{1}10$	$001$	$x'(y'z)x'$	TO	$E_1(TO)$
(110)	$\bar{1}10$	$\bar{1}10$	$x'(y'y')x'$	TO	$E_2, A_1(TO)$

Tabelle 1: Auswahlregeln für kubisches und hexagonales GaN [7]. Bemerkung:  $\bar{z} = -z, \bar{x} = -x$ .



**Figure 2** Typical back-scattering Raman spectra of a c-GaN layer on 3C-SiC substrate (dotted) compared to substrate material (full line). Two features can unambiguously be attributed to c-GaN (highlighted in red). Other features in the spectrum are related to one- and two-phonon scattering in Si and 3C-SiC originating from various points in the Brillouin zone (see text). The inset shows the measurement geometry.

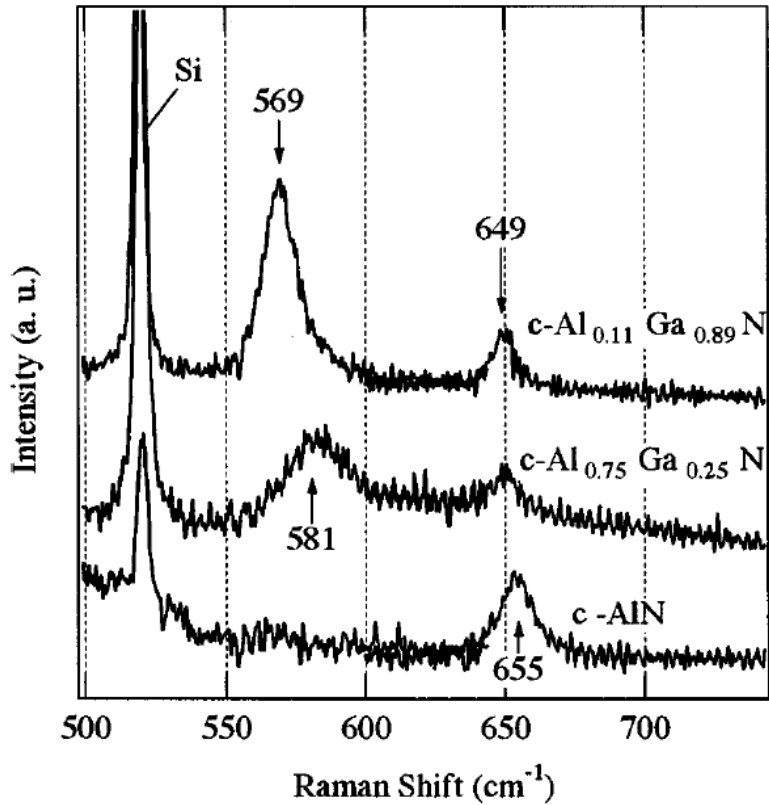


FIG. 1. TO phonon spectra of cubic AlGaIn alloys and their peak frequencies (uncertainty  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ).

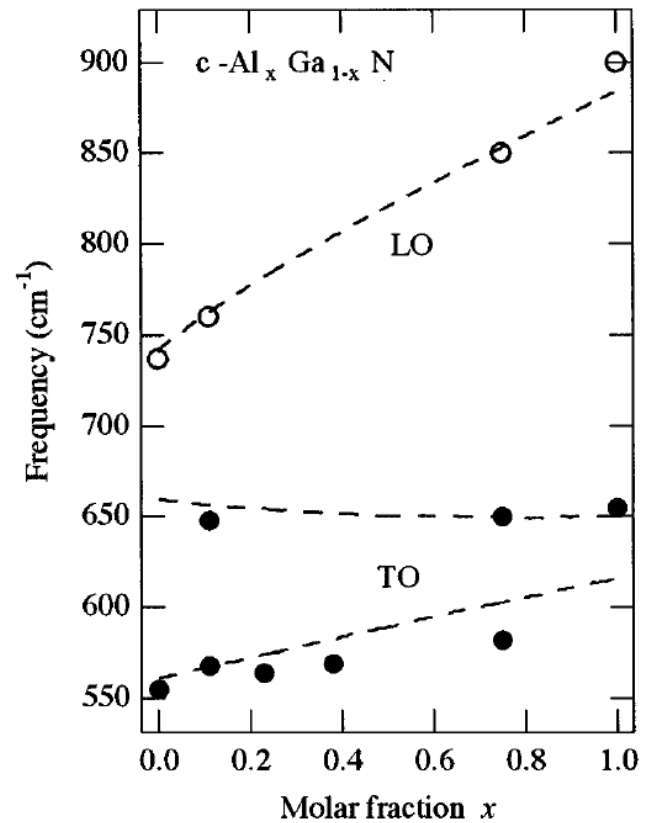
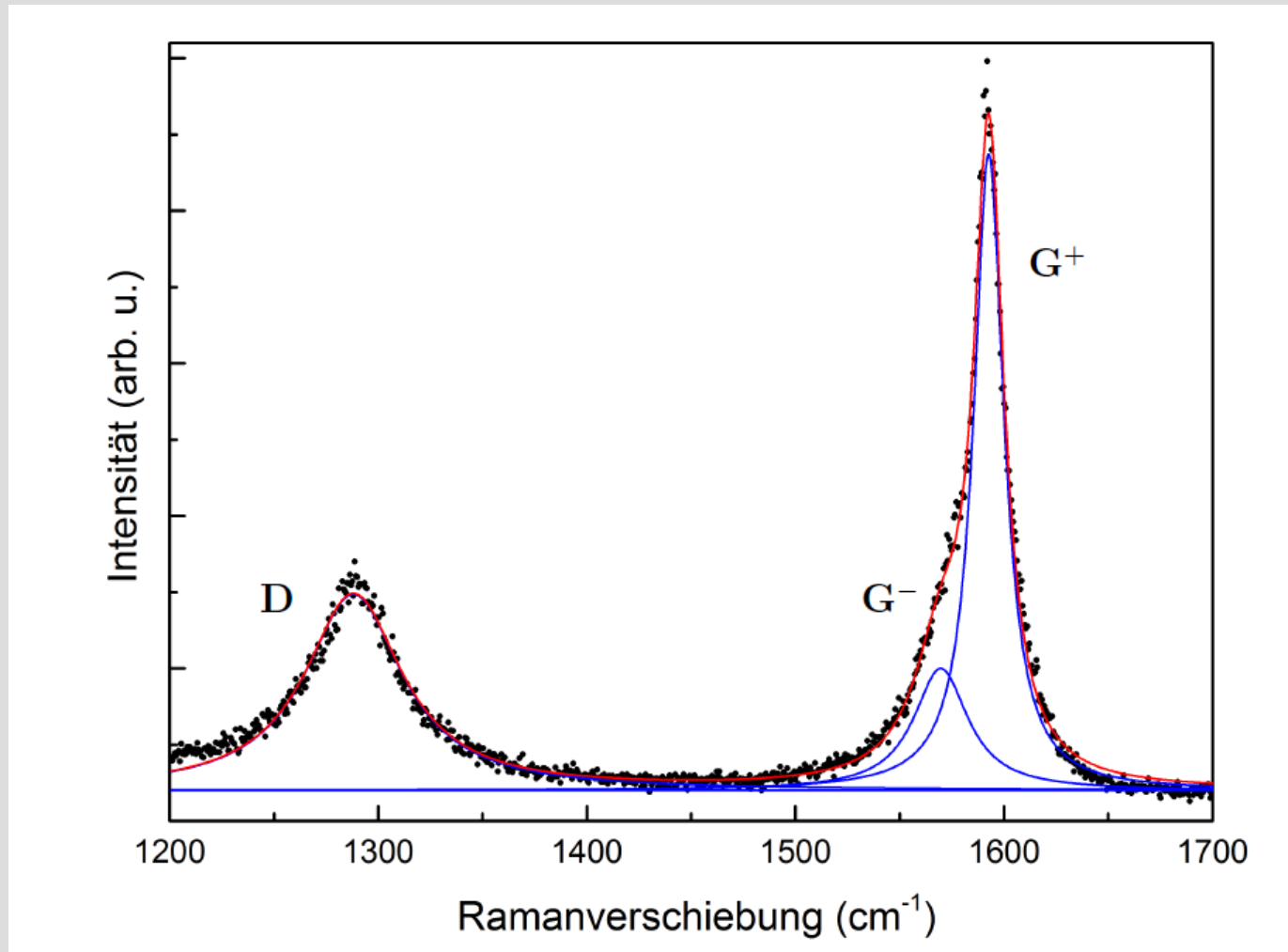
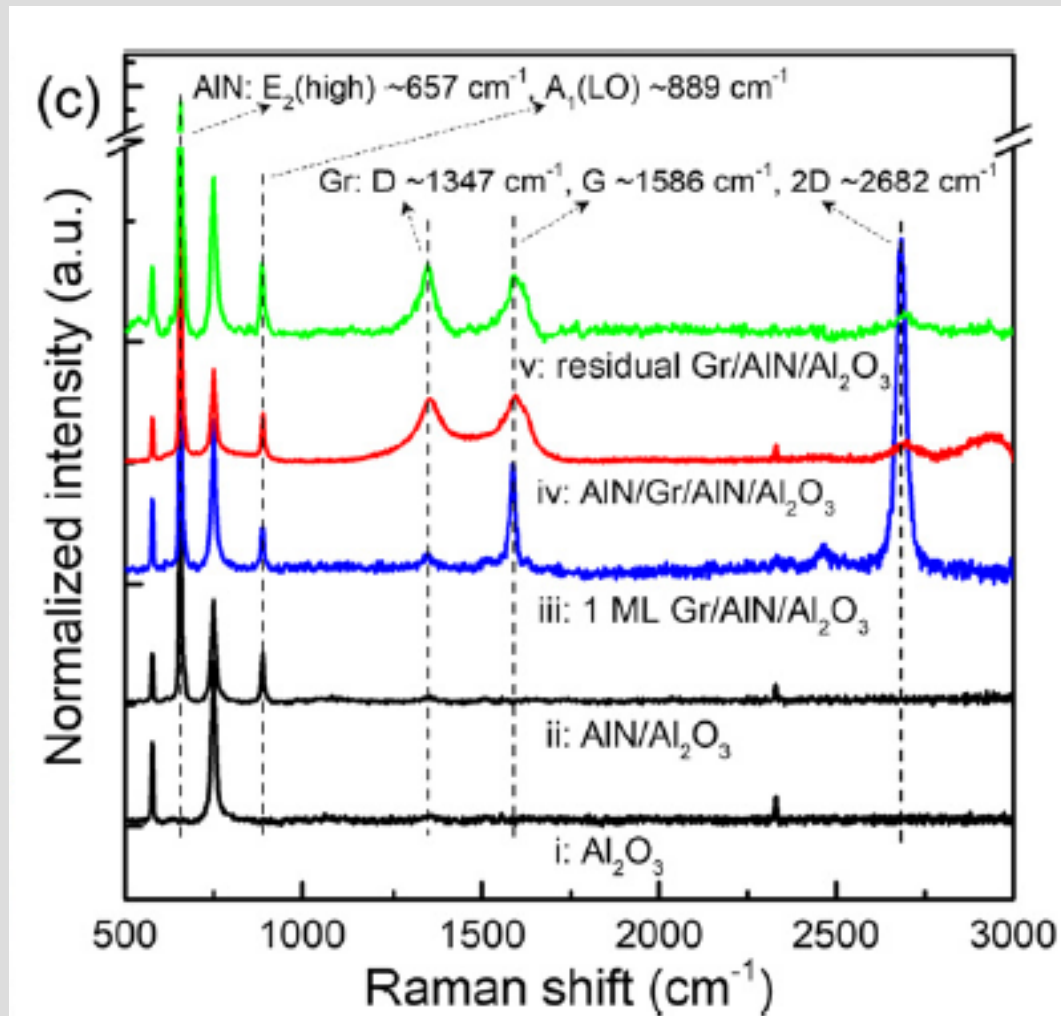


FIG. 2. Phonon frequency vs AlN content. Dashed lines show calculation by a REI model.

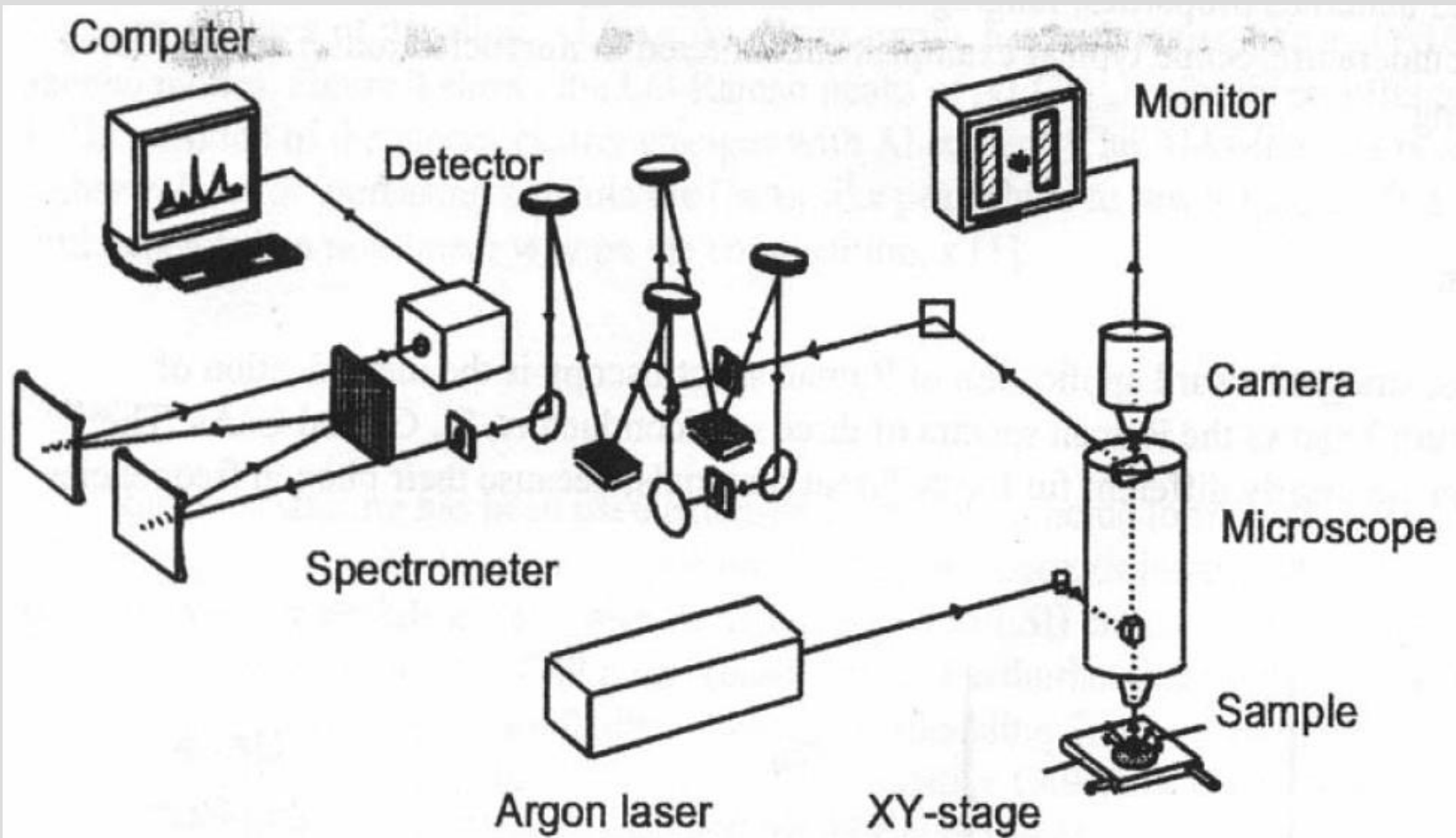




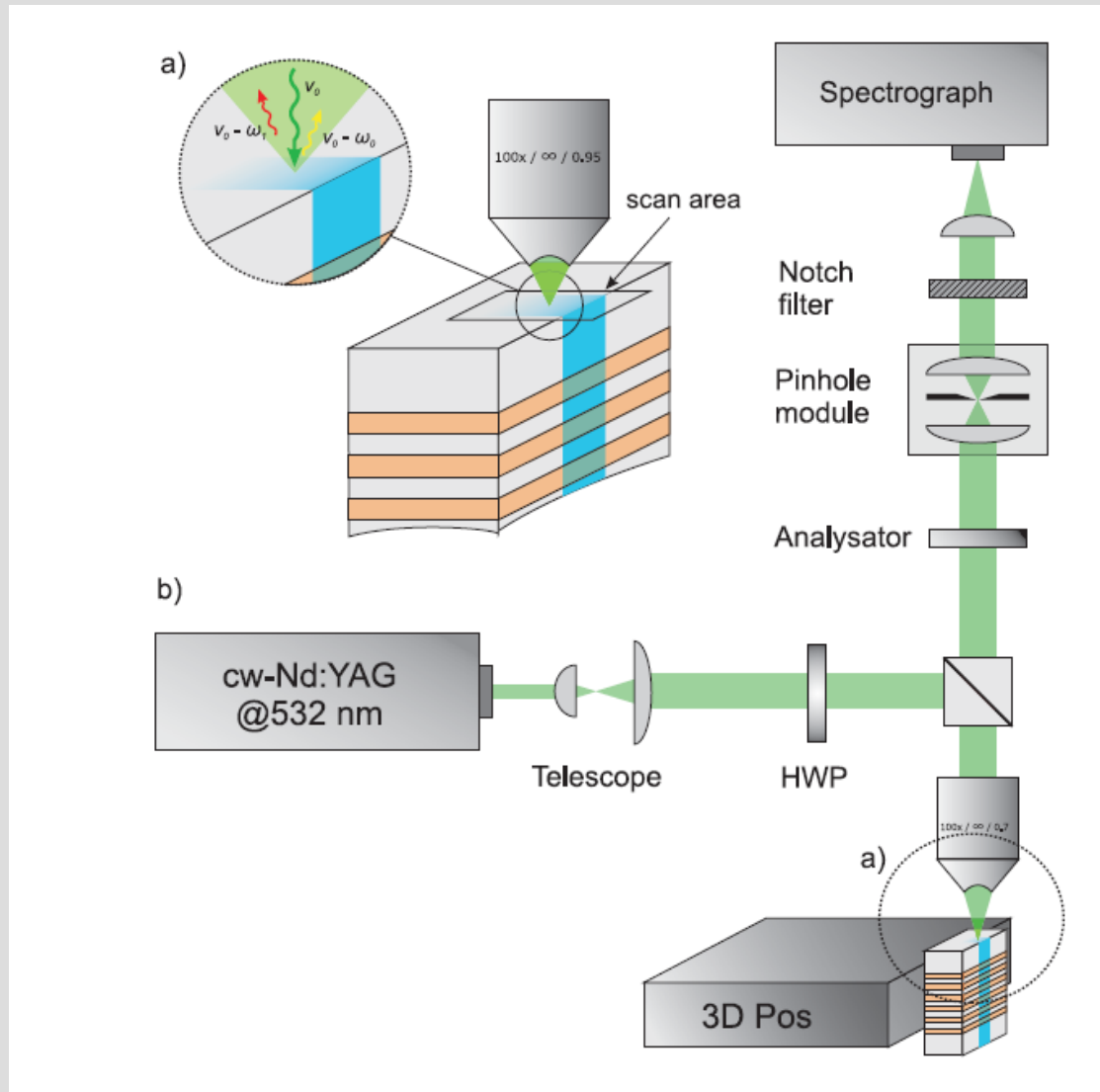
Beispielspektrum entsprechend der beschriebenen Kriterien eines Kohlenstoffnanoröhrenensembles.





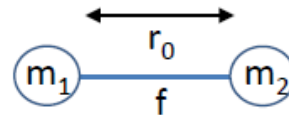


*Figure 1. Typical micro-Raman spectroscopy instrument.*



Ein schwingendes System ist zur Zeit  $t$  um  $\Delta r(t)$  vom Gleichgewichtsabstand  $r_0$  ausgelenkt:

$$\Delta r(t) = A \cos 2\pi\nu_0 t \quad (A: \text{Amplitude, maximale Auslenkung})$$



$\nu_0$  ist die **Eigenfrequenz** und abhängig von  $m_1$ ,  $m_2$  sowie der **Kraftkonstanten**  $f$  der Bindung:

$$\nu_0^2 = f / (4\pi^2) [1/m_1 + 1/m_2]$$

Umformung und Umrechnung der SI-Einheiten **in atomare Masse-Einheiten**  $u = 1/12 m(^{12}\text{C})$  und **cm** ergibt eine

**direkte Beziehung** zwischen der **gemessenen Wellenzahl**  $\tilde{\nu}$  und der **Bindungsstärke**  $f$  [N/cm] in einem zweiatomigen Molekül:

$$\tilde{\nu} = 1303 \sqrt{f [1/m_1 + 1/m_2]} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

IR-Spektrum  $\longrightarrow$  Frequenzen  $\longrightarrow$  Kraftkonstanten  $\longrightarrow$  relative Bindungsstärken