



**FRIEDRICH-SCHILLER-
UNIVERSITÄT
JENA**

Ausarbeitung zum Versuch

VIS-IR-Spektroskopie

Martin Beyer und Vanessa Huth

Abgabe: 30. September 2020

Betreuer: Dr. Harald Mutschke

Bewertung und Ausarbeitung:

Protokollführung und Form:

Ergebnisse, Auswertung und Interpretation:

Bemerkungen und Hinweise des Betreuers:

Inhaltsverzeichnis

1 Aufgabenstellung	3
1.1 Aufbau und Wellenlängeneichung eines Prismenmonochromators (SPM1)	3
1.2 Messungen anhand des Wolframlampenspektrums	3
1.3 Spektroskopische Messungen an Gasen und Festkörpern mit SPM2	3
2 Grundlagen	4
2.1 Strahlungsgesetze	4
2.2 Prismen-Spektrographen	5
2.3 Lock-In-Verstärker	6
2.4 Auflösung und spektralen Spaltbreite	7
2.4.1 Auflösung	7
2.4.2 Spektrale Spaltbreite	7
2.5 Empfänger	8
2.5.1 Thermische Detektoren	8
2.5.2 Photodetektoren	8
2.5.3 Spektrale Empfindlichkeit	8
2.6 Wechselwirkungen im Infrarotbereich	9
3 Ergebnisse und Diskussion	11
3.1 Aufbau und Wellenlängeneichung eines Prismenmonochromators (SPM1)	11
3.1.1 Justage des Prismenmonochromators in Wadsworth-Anordnung	11
3.1.2 Eichung und Auflösungsvermögen	11
3.2 Messungen anhand des Wolframlampenspektrums	12
3.2.1 Spektrale Empfindlichkeit eines Halbleiterempfängers	12
3.2.2 spektrale Energieverteilung einer Wolframlampe	13
3.3 Spektroskopische Messungen mit dem SPM2	15
3.3.1 Molekülschwingungsbanden von Ethanol dampf	15
3.3.2 Transmissionsspektren von Kunststoffen	17
3.3.3 Bestimmung der Bandlückenenergie von Halbleitern	18
3.3.4 Absorption und Reflektivität von SiO_2	19
4 Zusammenfassung	21

1 Aufgabenstellung

1.1 Aufbau und Wellenlängeneichung eines Prismenmonochromators (SPM1)

Ein Prismenmonochromator wird in Wadsworth-Anordnung mit Hilfe einer Quecksilberdampf-lampe justiert. Die Strahlungsdetektion mittels Vakuumthermoelement und Galvanometer wird realisiert. Die Skala der Prismenverstellung bezüglich der Wellenlänge wird mit Hilfe der Linien einer Quecksilberdampf-lampe geeicht und die spektrale Auflösung mit Hilfe des gelben Linienpaares bei vollem und reduziertem Strahlquerschnitt getestet.

1.2 Messungen anhand des Wolframlampenspektrums

Aufgabe 2.1

Die spektrale Empfindlichkeit eines Halbleiter-Empfängers wird im Vergleich zum Vakuumthermoelement anhand der Energieverteilung der Strahlung der Wolframlampe bestimmt (mit SPM1).

Aufgabe 2.2

Die spektrale Energieverteilung der Strahlung einer Wolframlampe wird bei zwei wesentlich verschiedenen Betriebsspannungen gemessen und die Temperaturen anhand des WIEN'schen Verschiebungsgesetzes bestimmt. Es wird zudem eine Vergleichsmessung mit Handpyrometer durchgeführt.

1.3 Spektroskopische Messungen an Gasen und Festkörpern mit SPM2

Zunächst wird die wellenlängenabhängige Messung mit Vakuumthermoelement realisiert. Dabei wird das Vorgehen im Umgang mit Lock-in-Technik, PC-gestützter Datenaufnahme erarbeitet und die Wellenlängenskalen von SiO_2 , NaCl -, und KBr -Prisma mittels Quecksilberspektrum überprüft. Es werden folgende Messungen durchgeführt

- Bestimmung der Molekülschwingungsbanden von Ethanoldampf und atmosphärische Banden im Bereich $1\text{ }\mu\text{m}$ to $10\text{ }\mu\text{m}$ mit einem hohen spektralen Auflösungsvermögen.
- Messung von Absorptionsspektren von Flüssigkeiten und Kunststoffen. Zuordnung der Banden zu den entsprechenden Oberschwingungen.
- Bestimmung der Bandlückenenergie von Silizium durch Absorptionsmessung.
- Messung der Absorption durch freie Ladungsträger in niedrigdotierten, bzw. die Plasma-reflexion in hochdotierten Halbleitern.
- Messung der Reflektivität eines Lithiumfluorid-Kristalls und/oder einer Glasplatte im Bereich $5\text{ }\mu\text{m}$ to $20\text{ }\mu\text{m}$ und anschließender Vergleich mit Literaturdaten.

2 Grundlagen

2.1 Strahlungsgesetze

Alle Körper strahlen in Abhängigkeit zu ihrer Temperatur T elektromagnetische Strahlung ab. Die dabei emittierte Energiedichte $u(\nu, T)$ lässt sich durch die von MAX PLANCK als Folge der Energiequantisierung aufgestellten Formel aus der HEISENBERG'schen Unschärferelation und der BOSE-EINSTEIN-Verteilung für Photonen herleiten. Sie ergibt sich zu [2, S.75]

$$u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} d\nu \quad \text{oder} \quad u(\lambda, T) d\lambda = \frac{8\pi h c^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} d\lambda. \quad (2.1)$$

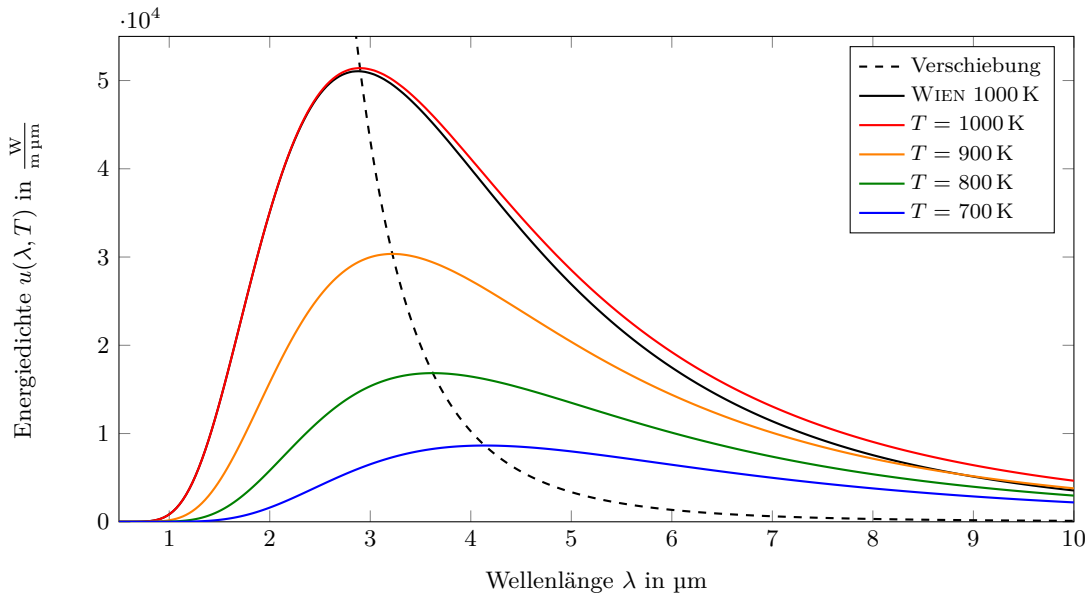


Abbildung 2.1: PLANCK'sches Strahlungsgesetz in Abhängigkeit der Wellenlänge für verschiedene Temperaturen. Die schwarze Kurve zeigt die WIEN'sche Näherung für $T = 1000 \text{ K}$. Das WIEN'sche Verschiebungsgesetz ist gestrichelt dargestellt.

Für kleine Wellenlängen lässt sich als Näherungsformel der von WIEN aufgestellte Ausdruck verwenden. Hier wird die Näherung $\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \gg 1$ verwendet:

$$u(\lambda, T) d\lambda = \frac{8\pi h c^2}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) d\lambda. \quad (2.2)$$

Das Maximum der Emission eines schwarzen Strahlers ergibt sich dann durch das WIEN'sche Verschiebungsgesetz:

$$\lambda_{\max} = \frac{2,8978 \text{ mm K}}{T}. \quad (2.3)$$

Es zeigt sich damit, dass das Produkt aus Temperatur und Wellenlänge maximaler Emission eine Konstante ist.

Die gesamte Strahlungsleistung eines schwarzen Körpers lässt sich durch die Integration von (2.1) über den gesamten Spektralbereich und die Oberfläche des Körpers gewinnen. Sie ist durch das STEFAN-BOLTZMANN Gesetz gegeben

$$P(T) = \sigma A T^4, \quad \sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{ K}}. \quad (2.4)$$

2.2 Prismen-Spektrographen

Verfahren zur Vermessung der Wellenlänge werden unter dem Begriff der Spektroskopie zusammengefasst. Ein einfallendes Strahlenbündel soll geometrisch zerlegt werden, indem die wellenlängenabhängige Brechung (Dispersion) oder Interferenz am Prisma oder optischen Gitter genutzt wird.

Wadsworth-Anordnung Die im Versuch verwendeten Prismen sind beide in sogenannter Wadsworth-Anordnung aufgebaut. Durch einen Spiegel, der sich in der Ebene der Basisfläche des Prismas befindet, wird erreicht, dass der Strahl der Wellenlänge, der das Prisma in minimaler Ablenkung durchsetzt, hinter dem Prisma parallel zum Strahl vor dem Prisma liegt. Genau die Richtung, in der das für eine bestimmte Wellenlänge der Fall ist, wird durch den Austrittsspalt aussortiert.

SPM1 Der im ersten Versuchsteil verwendete Spektrograph ist ein Prismen-Monochromator, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 2.2 dargestellt ist.

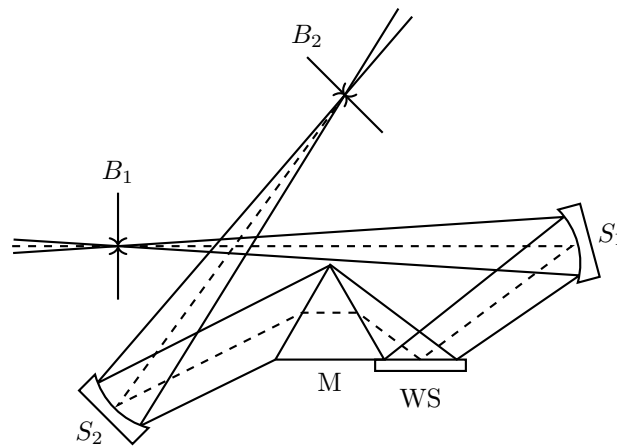


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung und Aufbau eines Prismen-Monochromators mit Wadsworth-Spiegel WS nach [7].

Am Eingang des Spektrographen befindet sich eine Blende, welche als Kollimator dient. Diese befindet sich im Brennpunkt des ersten Spiegels S_1 , welcher daraufhin ein paralleles Strahlenbündel erzeugt. Anschließend erfolgt über die Reflexion am Wadsworth-Spiegel, welcher die notwendige Minimalablenkung sicherstellt, die wellenlängenabhängige Brechung des Strahlenbündels im Prisma, wobei schließlich nur eine bestimmte Wellenlänge vom zweiten Spiegel S_2 auf die Ausgangsblende B_2 abgebildet wird. Die minimale Ablenkung tritt ein, wenn das Prisma symmetrisch zur Hauptachse vom Strahl durchlaufen wird. Dies führt zwar zu einem minimalen Auflösungsvermögen, allerdings sind dabei ebenfalls Abbildungsfehler minimiert. In der Wadsworth-Anordnung wird der Spiegel WS parallel zur Basis des Prismas platziert.

SPM2 Der schematische Aufbau des SPM2s ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Das SPM2, wie es im Versuch verwendet wird, ist außerdem modellhaft in 2.4 zu sehen.

Eintritts (2)- und Austrittsspalt (8) liegen sich gegenüber und in deren Verbindungslinie befindet sich ein Umlenkspiegel (7), der so in Verbindung mit dem Parabolspiegel (1) sowohl als Kollimator, als auch auf Kame-raspiegel verwendet wird. Die Spalte befinden sich dabei jeweils in dessen Brennweite. Das Prisma (3) wird doppelt durchsetzt und ist in Verbindung mit einem Wadsworth-Spiegel (4) aufgebaut, was wie schon beim SPM1 für eine minimale Ablenkung der selektierten Wellenlänge sorgt. Entscheidend beim SPM2 ist, dass das Verändern der Prismen-schraube automatisch mithilfe eines Motors geschieht, welcher durch ein angeschlossenes Labview Programm gesteuert wird. Auf dem

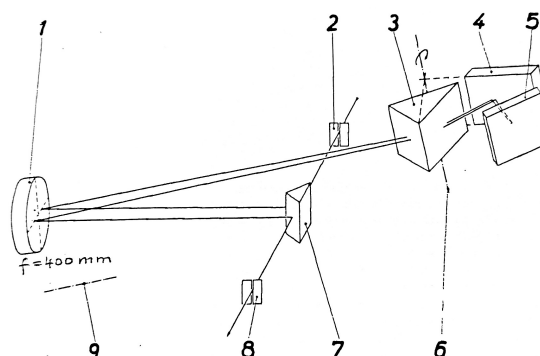


Abb. 2.3: Spiegelkonfiguration des SPM2 [7].

SMP2 befindet sich eine, je nach verwendeten Prisma angepasste, Anzeige der Wellenlänge. Diese Eichung muss in die digitalisierten Daten übernommen werden. Dieses Verfahren wird in 3.2.2 beschrieben.

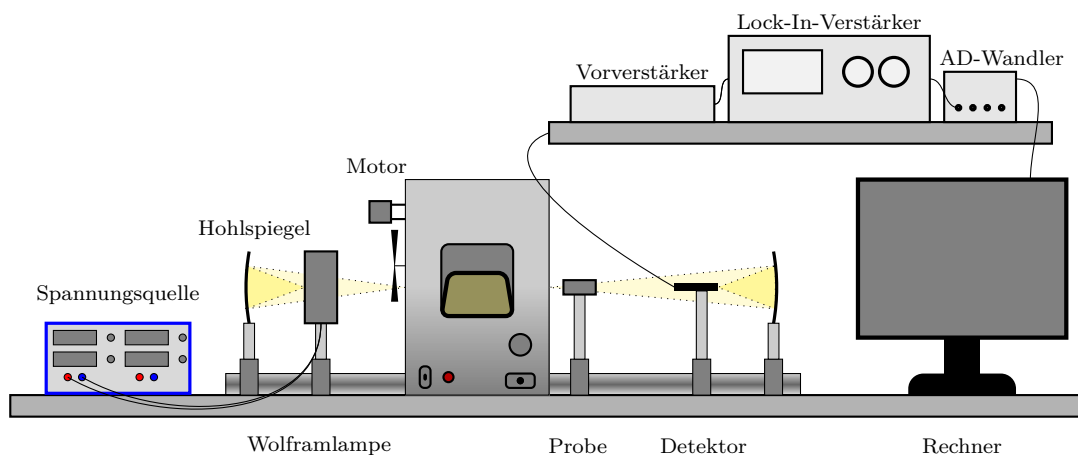


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau des SPM2 Prismenspektrographen.

2.3 Lock-In-Verstärker

Lock-in-Verstärker sind wesentliche Bestandteile zahlreicher hochempfindlicher Messaufbauten, denn sie bieten die Möglichkeit, Signale schwacher Amplitude aus dem Rauschen gewinnen zu können und zu messen. Dazu wird die Strahlung periodisch unterbrochen bzw. moduliert. So gelingt es, das Signal gut von der Umgebungsstrahlung unterscheiden zu können, sowie es leichter elektronisch verarbeiten zu können. Ein Lock-In-Verstärker ist folgendermaßen aufgebaut: zuerst befindet sich ein Modulator mit Lichtschranke im Strahlengang. Dahinter folgt ein Empfänger (z.B. wie im Versuch ein Vakuumthermoelement). Von dort aus gelangt das Signal in einen aus drei Komponenten aufgebauten Selektivverstärker, bestehend aus einem Breitbandverstärker, einem TT-Filter in Gegenkopplung und einem Nachverstärker. Anschließend passiert das Signal einen Verstärker mit Relais, der als phaseneempfindlicher Gleichrichter wirkt, sowie ein RC-Glied, durch welches das Signal geglättet wird. Der Verlauf des Signals ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

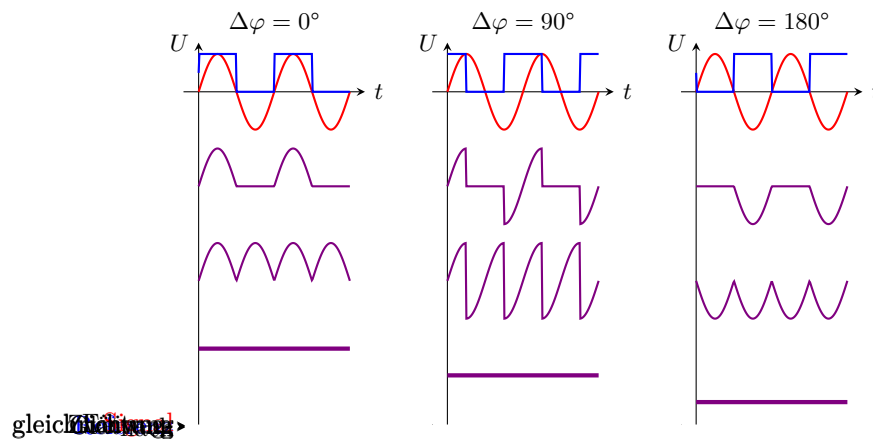


Abbildung 2.5: Phasenabhängigkeit der Gleichrichtung im Zeitverlauf [3].

So gelingt es, Signale, deren Phasenlage gegenüber dem Referenzsignal nicht konstant bzw. deren Frequenz nicht mit dem Referenzsignal übereinstimmt herauszufiltern, da diese sich nach der Glättung zu Null ergeben.

2.4 Auflösung und spektralen Spaltbreite

2.4.1 Auflösung

Um die Auflösung der Abbildung mit einem Prismenspektrometer herzuleiten, werden geometrische Überlegungen angestellt. Grundlage der Herleitung ist die Tatsache, dass das Strahlenbündel beim Passieren des Prismas eingeschränkt wird, weshalb dieses als Spalt wirkt und es deshalb zu Beugungsphänomenen kommt. Resultat dieser Herleitung ist das theoretische beugungsbegrenzte Auflösungsvermögen eines Prismas

$$R = -P \frac{dn}{d\lambda} \quad (2.5)$$

wobei P die Basislänge des Prismas ist.

Das reale Auflösungsvermögen ergibt sich dann zu

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda R}{\lambda + \Phi b} \quad (2.6)$$

mit Φ = Kollimatorspiegeldurchmesser/Brennweite und b = Spaltbreite.

2.4.2 Spektrale Spaltbreite

Bei Messungen dieser Art liegt immer eine konstante geometrische Spaltbreite vor. Aufgrund der Winkeldispersion passieren diesen Spalt nicht nur Strahlen einer Wellenlänge, sondern immer die eines ganzen Wellenlängenintervalls. Dabei zeigt die Abhängigkeit der spektralen Strahlungsleistung eines engen Wellenlängenintervalls nach dem Durchgang durch einen Spalt einen charakteristischen Verlauf. Bei gleicher Eintritts- und Austrittsspaltbreite kann diese durch eine Dreiecksfunktion mit Maximum bei der eingestellten Wellenlänge beschrieben werden. Diese Funktion gibt eine Wahrscheinlichkeitsaussage über denjenigen Strahlungsanteil, der den Detektor erreicht, an.

Das Wellenlängenintervall, das diese immer gleiche geometrische Spaltbreite passiert, ist jedoch auf Grund der Winkeldispersion des Prismas nicht immer gleich groß, sondern abhängig von dem Wellenlängenbereich, der betrachtet wird. So ist bei der Aufnahme der Spektralverteilung zu beachten, dass die Strahlungsdichte aus dem Planck-Gesetz von einem konstanten Wellenlängenintervall ausgeht. Um die Messwerte mit den Theoriewerten in Deckung zu bringen, ist

eine Korrektur durch Division $\Delta\lambda = \text{const} \cdot \frac{d\lambda}{dl}$ nötig, wobei dl die infinitesimale Änderung der Schraubeneinstellung darstellt.

2.5 Empfänger

2.5.1 Thermische Detektoren

Thermische Detektoren beruhen auf der Messung von Effekten, die aufgrund der Temperaturänderung nach Strahlungseinfall entstehen. Deshalb ist das so entstehende Photosignal nur vom auftreffenden Strahlungsfluss abhängig und deshalb wellenlängenunabhängig.

Je nach ausgenutzten Effekt wird zwischen verschiedenen thermische Detektoren unterschieden. Das *Thermoelement* nutzt die temperaturabhängige Änderung der Thermospannung, die sich an der Kontaktstelle zweier verschiedener Materialien ergibt, da deren Fermi-niveaus sich bei Änderung der Temperatur materialspezifisch verschieben. Die Widerstandsänderung eines elektrischen Leiters aufgrund der Temperaturänderung durch Strahlungsabsorption zu messen, ist das Prinzip des *Bolometers*. *Pyroelektrische Strahlungsempfänger* nutzen den Effekt aus, dass bei ferromagnetischen Materialien unterhalb des CURIE-Punktes Polarisationsänderungen auftreten. Die bei bestimmten Materialien auftretende spontane Polarisation kann als elektrisches Signal gemessen werden. Der *Golay-Detektor* beruht auf der Änderung des Gasdruckes durch die Absorptionswärme. Diese verformt einen flexiblen Spiegel, der Teil eines optischen Systems ist, welches in Folge dessen eine Änderung registriert [4].

2.5.2 Photodetektoren

Auch hier können zwei unterschiedliche Effekte genutzt werden [4].

Photoleitfähigkeit: Die einfallende Strahlung erzeugt Elektronen-Loch-Paare. Dadurch ändert sich die elektrische Leitfähigkeit eines Halbleiters beim Einfall von Strahlung. Das Photosignal wird dann entweder als Spannungsänderung über einen Widerstand abgenommen oder als Stromänderung gemessen.

Photospannung: Detektoren, die auf diesem Effekt beruhen, bestehen aus einer n- sowie einer p-Schicht. Durch die einfallende Strahlung bildet sich ein Ladungsträgerpaar, welches über die n- und p-Grenzschicht getrennt wird und damit eine elektrische Spannung entsteht, die gemessen wird.

Photodetektoren haben eine höhere Empfindlichkeit, als thermische Detektoren, sind aber aufgrund der Notwendigkeit der Überwindung der Bandlücke wellenlängenabhängig in ihrer Empfindlichkeit.

2.5.3 Spektrale Empfindlichkeit

Weil thermische Empfänger ausschließlich auf Effekten beruhen, die aufgrund einer Temperaturänderung auftreten, ist die Empfindlichkeit dieser Empfänger wellenlängenunabhängig. Anders verhält es sich mit den Halbleiterdetektoren. Da es bei diesen nur dann zur Entstehung eines Signals kommen kann, wenn die Energie aufgebracht wird, um ein Elektron vom Valenz- ins Leitungsband zu heben, also wenn mindestens die Bandlückenenergie aufgebracht wird, liefert der Detektor ein Signal.

Die spektrale Empfindlichkeit $r(\lambda)$ eines Empfängers bei der Wellenlänge λ ist definiert als Verhältnis der vom Empfänger abgegebenen Messgröße $M(\lambda)$ (z.B. Spannung, Strom, Ausschlag) zu der Strahlungsleistung $P_S(\lambda)$ [7]:

$$r(\lambda) = \frac{M(\lambda)}{P_S(\lambda)} \quad (2.7)$$

Da die Empfindlichkeit des Thermoelements, wie in Abschnitt 2.5.1 verdeutlicht, wellenlängenunabhängig ist, gibt der Verlauf der Messung mit dem Thermoelement den Verlauf von $P_S(\lambda)$ wieder. So ergibt sich, dass die spektrale Empfindlichkeit $r(\lambda)$ gemessen werden kann, indem die Messung einmal mit dem zu vermessenden (Halbleiter-)Empfänger, sowie anschließend mit dem

Thermoelement durchgeführt wird und die spektrale Empfindlichkeit dann berechnet werden kann als

$$r(\lambda) = \frac{A_{\text{Empfänger}}(\lambda)}{A_{\text{Thermoelement}}(\lambda)} \quad (2.8)$$

wobei A der Ausschlag des Galvanometers ist.

2.6 Wechselwirkungen im Infrarotbereich

Damit Molekülübergänge im infraroten Bereich stattfinden können, müssen die beteiligten Moleküle ein permanentes oder induziertes Dipolmoment aufweisen. Moleküle, die diese Eigenschaft erfüllen, werden *infrarotaktiv* bezeichnet. Für homonukleare, symmetrische Moleküle wie N_2 , O_2 verschwindet das Kerndipolmoment und es können keine Schwingungsbanden im IR angeregt werden. Aus diesem Grund tragen diese Gase nicht zum Treibhauseffekt der Erde bei, im Gegensatz zu H_2O oder CO_2 , welche die von der Erde emittierte IR-Strahlung absorbieren und reemittieren.

Damit ein Photon von einem Molekül absorbiert werden kann, muss ein entsprechender Schwingungsübergang nach der Quantenmechanik erlaubt sein. Für Schwingungs- Rotationsübergänge gelten daher gewisse Auswahlregeln ($\Delta J = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$). Eine beispielhafte Darstellung eines solchen Spektrums zeigt Abbildung 2.6. Die Wellenlängenunterschiede von Rotationschwingungen sind meist jedoch zu klein, damit diese von einem Prismenspektrometer aufgelöst werden können.

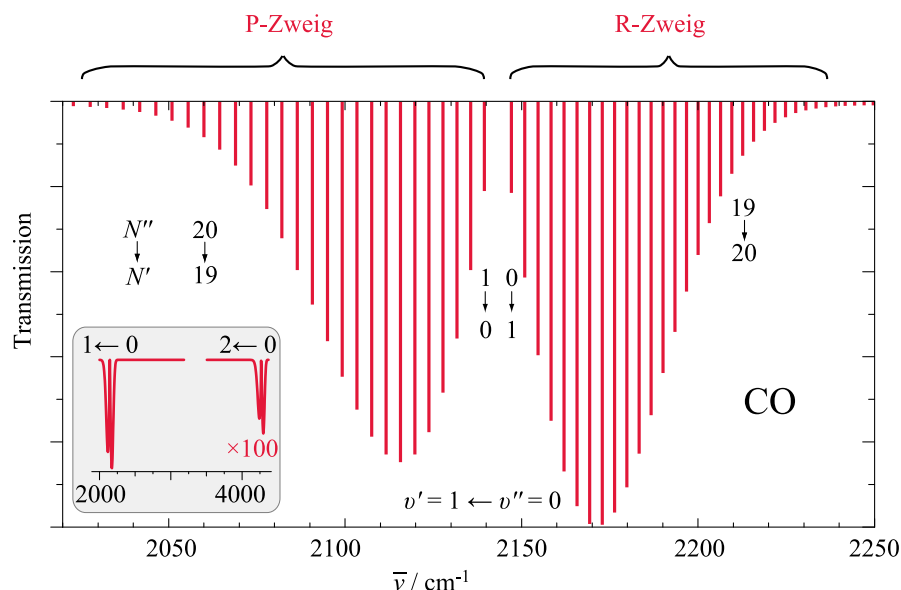


Abbildung 2.6: Simulierte Rotationsschwingungsbande für CO im elektronischen Grundzustand nach [5]. Es findet ein Schwingungsübergang bei einer Temperatur von 293 K statt. Der Einschub zeigt auch die zweite harmonische ($\nu = 2 \rightarrow \nu = 0$).

Für komplexere Moleküle werden die Schwingungsübergänge zu verschiedenen Gruppen zusammengefasst. So können einerseits Valenzschwingungen entlang der Bindungsachse auftreten (Streckschwingungen) oder Schwingungen mit Deformation der Kernverbindungsachse (Deformationsschwingungen).

In Halbleitermaterialien sind insbesondere Interbandübergänge möglich, die auf dem inneren photoelektrischen Effekt beruhen. Hier werden die Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben. Die Voraussetzung dafür ist, dass die Energie des absorbierten Photons größer ist, als die Bandlückenenergie. Weiterhin ist es möglich, dass in Materialien, die im

sichtbaren transparent sind, im IR-Bereich Gitterschwingungen auftreten, die beispielsweise die Transparenz von Glas reduzieren.

Im Versuch werden zur Untersuchung verschiedener Proben Transmissionsspektren aufgenommen. Die Transmission eines homogenen Stoffes mit geringem Reflexionsvermögen wird beschrieben durch das LAMBERT-BEER'sche Gesetz:

$$T = \frac{I_D}{I_0} = (1 - R)^2 \cdot \exp(-Kd) \quad (2.9)$$

wobei K die Extinktionskonstante ist und d die Schichtdicke angibt. Die Größe R beschreibt das Reflexionsvermögen.

Zur Auswertung von Spektren in Reflexionsmessung wird das Reflexionsvermögen herangezogen. Bei quasi senkrechtem Lichteinfall berechnet sich das Reflexionsvermögen nach den FRESNEL'schen Formeln an einer Grenzfläche bei Anwesenheit von Absorption zu

$$R(\lambda) = \frac{N_1(\lambda) - N_2(\lambda)}{N_1(\lambda) + N_2(\lambda)} \quad (2.10)$$

mit dem komplexen Brechungsindex $N(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda)$ und dem Absorptionsindex k . Werden als Medien Luft ($N=1$) und ein beliebiges Medium mit $N_2 = n$ verwendet, ergibt sich für das Reflexionsvermögen

$$R(\lambda) = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (2.11)$$

Daraus wird ersichtlich, dass in den Wellenlängenbereichen, wo Absorption auftritt, also n und k groß sind, auch das Reflexionsvermögen groß wird.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Aufbau und Wellenlängeichung eines Prismenmonochromators (SPM1)

3.1.1 Justage des Prismenmonochromators in Wadsworth-Anordnung

Um den Prismenmonochromator in Wadsworth-Anordnung zu justieren wird eine Quecksilberdampfampe verwendet. Diese wird so justiert, dass der Fokuspunkt ihres Strahls auf dem Eintrittsspalt lokalisiert ist. Gleichzeitig ist darauf zu achten, dass der erste Spiegel möglichst voll ausgeleuchtet ist. Auch der zweite Spiegel wird so justiert, dass die aus dem Prisma kommenden Strahlen auf diesen fallen. Die Austrittsblende agiert als Monochromator. Mit der Kombination aus Thermoelement und Galvanometer kann auch bei optimaler Justage kein Ausschlag gemessen werden, weshalb eine Photodiode als Empfänger genutzt wird. Diese wird so positioniert, dass der Detektor sich im Fokuspunkt des Strahls befindet.

3.1.2 Eichung und Auflösungsvermögen

Die Skale der Prismenverstellung wird bezüglich der Wellenlänge mit Hilfe der Linien der Quecksilberdampfampe geeicht. Zum Eichen wird bei der grünen Spektrallinie begonnen, da die Photodiode bei dieser eine bessere Empfindlichkeit aufweist, als für den blauen Spektralbereich. Dazu wird das Prisma so eingestellt, dass die grüne Spektrallinie den Austrittsspalt passieren kann. Aufgrund der bekannten Daten für die Spektrallinien der Quecksilberdampfampe kann dem in dem Bereich gefundenen Maxima und dem dazugehörigen am Rad der Prismeneinstellung abgelesenen Skalenwert eine Wellenlänge zugeordnet werden. Die unterschiedlichen Einstellungen des Prismas werden durchgefahren und jeweils bei den gefundenen Maxima kann dem zugehörigen Skalenwert nach gleichem Prinzip wie oben beschrieben eine Wellenlänge zugeordnet werden. Die erhaltenen Datenpaare können dargestellt und gefittet werden, woraus eine Funktion erhalten wird, die den am Rad der Prismeneinstellung abgelesenen Skalenwerten eine Wellenlänge zuordnet.

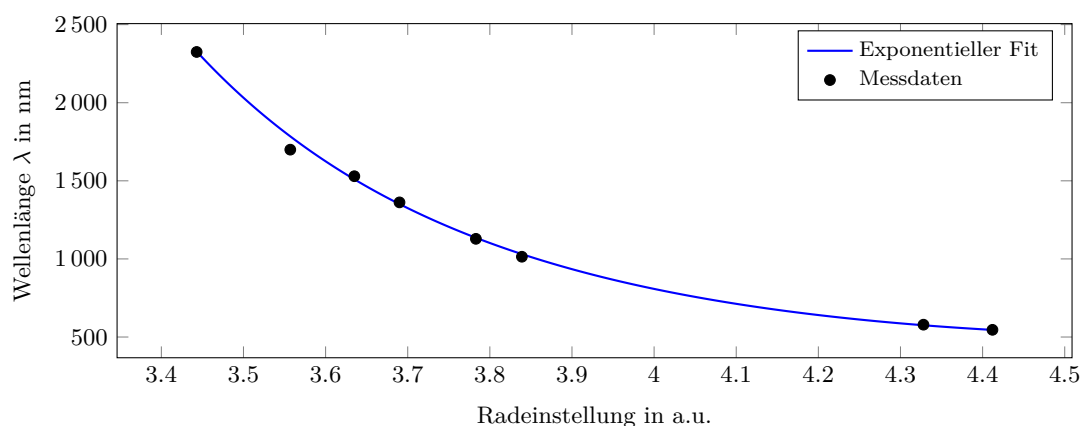


Abbildung 3.1: Eichung der Prismenverstellung.

Zur Abschätzung der Auflösung wird die Natriumdampfampe verwendet. Der Aufbau wird auf die Doppellinie des Natriums eingestellt. Anstelle des Spiegels zwei wird ein Fernrohr aufgebaut, um die Linien direkt beobachten zu können. Trotz kleinster Öffnungsweite der Blenden können die zwei gelben Linien des Natriums, welche sich bei 588,9951 nm und bei 589,5924 nm befinden, nicht unterschieden werden.

3.2 Messungen anhand des Wolframlampenspektrums

3.2.1 Spektrale Empfindlichkeit eines Halbleiterempfängers

Die spektrale Empfindlichkeit eines Empfängers kann nach Abschnitt 2.5.1 berechnet werden, indem das Signal mit dem Empfänger, sowie mit einem Thermoelement vermessen und das Verhältnis der Messwerte gebildet wird. Dazu wird nach der Austrittsblende einmal das Thermoelement, sowie bei anschließenden Messungen ein InGaAs-Halbleiterdetektor und ein Si-Halbleiterdetektor in den Fokuspunkt des austretenden Strahl positioniert. Das Signal der Halbleiterdetektoren wird mit einem Verstärker verstärkt und anschließend am Multimeter abgelesen, während das Signal des Thermoelements mit dem Galvanometer vermessen wird. Bei Letzterem ist das Ablesen nur mit einer sehr schlechten Auflösung möglich, weshalb vor allem kleine Signale schlecht vermessen bzw. überhaupt detektiert werden können. So ergibt sich, dass nur die Bereiche der Empfindlichkeitskurven vermessen werden können, in denen das Signal des Thermoelements sich von Null unterscheiden lässt, weshalb die erhaltenen Empfindlichkeitskurven nur unvollständig vermessen werden konnten. Eine vollständige Vermessung kann mit einem Messgerät mit besserer Auflösung vor allem in niedrigen Signalbereichen realisiert werden.

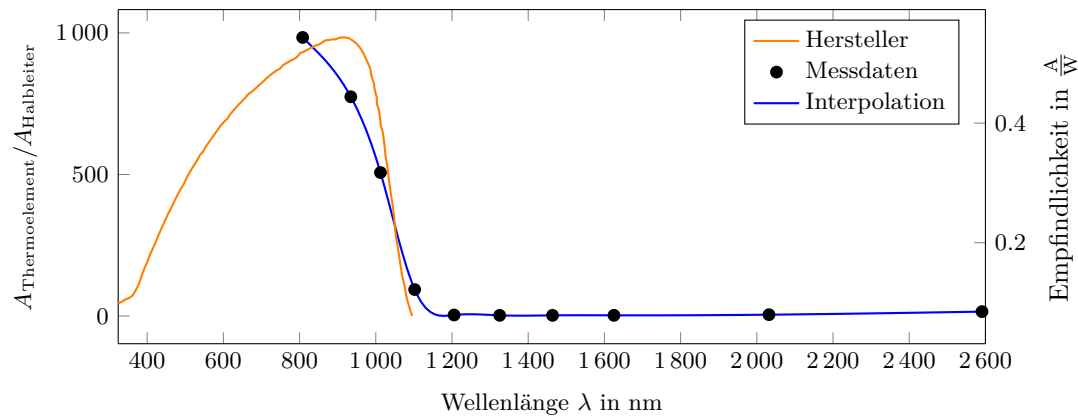


Abbildung 3.2: Spektrale Empfindlichkeit eines Si-Halbleiterdetektors.

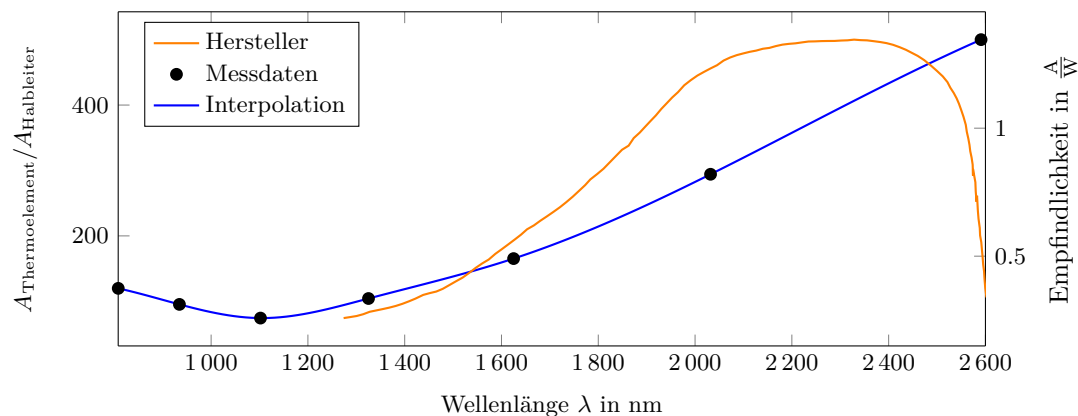


Abbildung 3.3: Spektrale Empfindlichkeit eines InGaAs-Halbleiterdetektors.

Es wird festgestellt, dass die Bereiche die aufgrund der Auflösung vermessbar sind, gut mit den vom Hersteller angegebenen Verlauf übereinstimmen.

Es zeigt sich deutlich, dass die Empfindlichkeit des Empfängers stark von der Wellenlänge abhängig ist, weshalb bei jeder Messung zu überlegen ist, in welchem Spektralbereich die zu vermessenden Werte liegen und daraus den passenden Halbleiterdetektor zu wählen ist. Wie in

Abschnitt 2.5.1 beschrieben, ergibt sich der Abknickpunkt als Bandlückenenergie des jeweiligen Halbleiters. Auch dies kann anhand der Messwerte des Siliziums bestätigt werden. Die Bandlückenenergie von Silizium bei 300 K liegt bei 1,12 eV. Dies entspricht einer Wellenlänge von 1,11 μm . Der vermessene Abknickpunkt liegt in diesem Bereich.

3.2.2 spektrale Energieverteilung einer Wolframlampe

Für diese Messung wird das SPM2 verwendet. Das SPM2 enthält eine eingebaute Wellenlängenanzeige. Diese wird verwendet, um die digitalisierten Daten zu eichen. Dazu wird in vorher festgelegten regelmäßigen Abständen bei der Aufnahme der Daten ein Marker gesetzt. Aus diesen Markern sowie der Kenntnis des Abstandes, in dem die Marker gesetzt werden, lassen sich Wellenlängen-Samplezahl Paare finden, womit eine Eichfunktion, also der Zusammenhang zwischen Sample und Wellenlänge, rekonstruiert werden kann und damit den Samples eine Wellenlänge zugeordnet werden kann. Da der direkte Zusammenhang zwischen Drehwinkel des Prismas und zugehöriger Wellenlänge nicht bekannt ist, wird als Eichfunktion eine *Cubic Spline Interpolation* genutzt, um die Werte zwischen den Samplepunkten zuzuordnen.

Als Strahlungsquelle dient eine Wolframlampe, die bei einer Betriebsspannung von 2 V und 5 V betrieben wird. Die spektrale Energieverteilung wird mit einem Thermoelement, das an einen Lock-In-Verstärker angeschlossen ist, detektiert. Zu beachten ist hier die Theorie der spektralen Spaltbreite, die in 2.4 eingeführt wurde. Aufgrund der wellenlängenabhängigen Brechung des Prismas sind die mit der konstanten geometrischen Spaltbreite erfassten Wellenlängenbereiche unterschiedlich breit. Dies erfordert die Korrektur der gemessenen Werte, indem durch $\Delta\lambda$ dividiert wird, um diese mit dem Planckspektrum vergleichen zu können. Für $\Delta\lambda$ gilt

$$\Delta\lambda = \text{const} * \frac{d\lambda}{dl} \quad (3.1)$$

wobei dl die Verschiebung der Mikrometerschraube ist. $\frac{d\lambda}{dl}$ wird durch die Ableitung der oben beschriebenen Eichfunktion erhalten.

Aus den gemessenen Spektren wird mit Hilfe des WIEN'schen Verschiebungsgesetzes die Temperatur der Wolframlampe berechnet. Hierzu wird das Maximum der gemessenen Verteilung bestimmt sowie die dazugehörige Wellenlänge. Über die Gleichung (2.3) wird dann die Temperatur gewonnen

$$2 \text{ V} : \quad \lambda_{\text{max}} = 1,552 \mu\text{m} \Rightarrow T = 1867 \text{ K} \quad (3.2)$$

$$5 \text{ V} : \quad \lambda_{\text{max}} = 1,227 \mu\text{m} \Rightarrow T = 2362 \text{ K} \quad (3.3)$$

Mit dieser Temperatur lässt sich die theoretische Planckkurve nach Gleichung (2.1) berechnen.

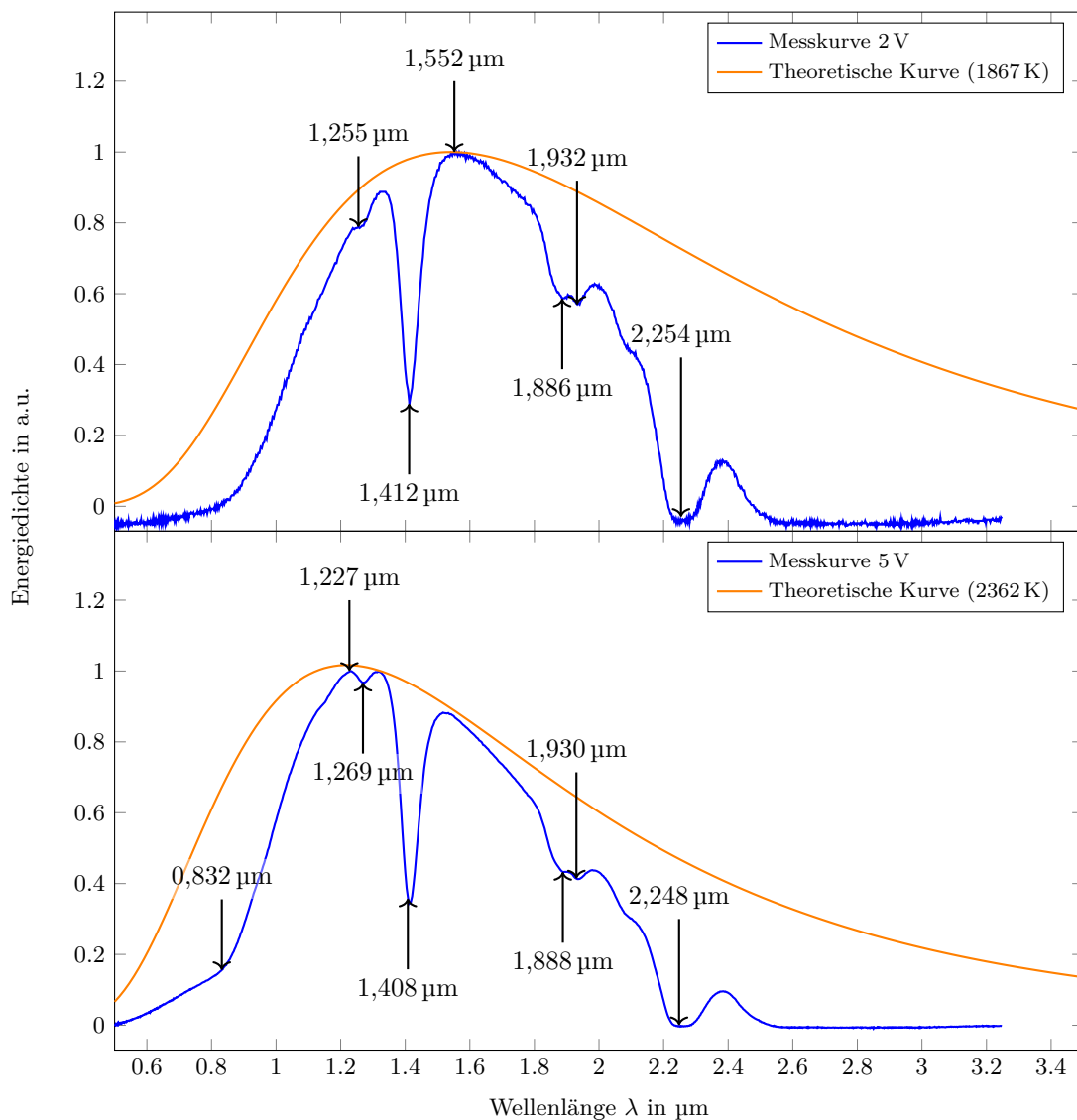


Abbildung 3.4: Spektrale Energiedichte einer Wolframdampflampe bei zwei unterschiedlichen Betriebsspannungen. An das Wellenlängenmaximum wurde jeweils eine PLANCK-Kurve zum Vergleich angefügt.

An den Grafiken in Abbildung 3.4 ist zu erkennen, dass die Messwerte dem in Abbildung 2.1 dargestellten Verhalten folgen. Für höhere Temperaturen schiebt sich das Maxima zu kleineren Wellenlängen. Die theoretische Kurve passt bei 5 V Betriebsspannung sehr gut mit den gemessenen Werten überein. Bei 2 V bestätigt sich der prinzipielle Verlauf, wenn auch die Kurve schmäler ist, als die Theoriekurve.

Der gemessene Galvanometerausgang ergibt sich aus der Strahlungsdichte, einem Dispersionsanteil, sowie der Transmissionsfunktion. Durch Letztere wird berücksichtigt, dass die sich im Strahlengang befindlichen Stoffe, wie z.B. die Aluminiumspiegel sowie das Prisma und die Luft, Strahlung absorbieren bzw. reflektieren können. An den Grafiken sind die Wellenlängen, bei denen es zu Absorption deutlich sichtbar. So finden sich in den Messungen die Absorptionsbanden von H_2O und CO_2 , die theoretisch bei 1,38 μm und 1,87 μm liegen bei 1,41 μm und 1,89 μm für 2 V bzw. 5 V. Auch die Absorption der Aluminiumspiegel, die theoretisch bei 0,85 μm liegt, tritt im Spektrum bei 0,83 μm auf [7].

3.3 Spektroskopische Messungen mit dem SPM2

Die Aufnahme der Spektren mit dem SPM2 erfolgte über einen Lock-In-Verstärker und AD-Wandler digital. Dabei wurden drei verschiedene Prismen (Quarzglas SiO_2 , NaCl und KBr) verwendet, die für verschiedene Bereiche des infraroten Spektrums transparent sind. Als breitbandige Strahlungsquellen stehen eine Wolframlampe und ein Keramikstrahler bereit. Das Spektrum des Keramikstrahlers befindet sich zum größten Teil im infraroten Spektrum und ist nicht sichtbar, was die Justage vor große Herausforderungen stellt.

Zunächst wurden zur Aufzeichnung der Referenz die Spektren der Wolframlampe mithilfe des Prismas aus Quarzglas und das Spektrum des Keramikstrahlers mithilfe der NaCl und KBr Prismen bei einer angelegten Spannung von 19,4 V aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

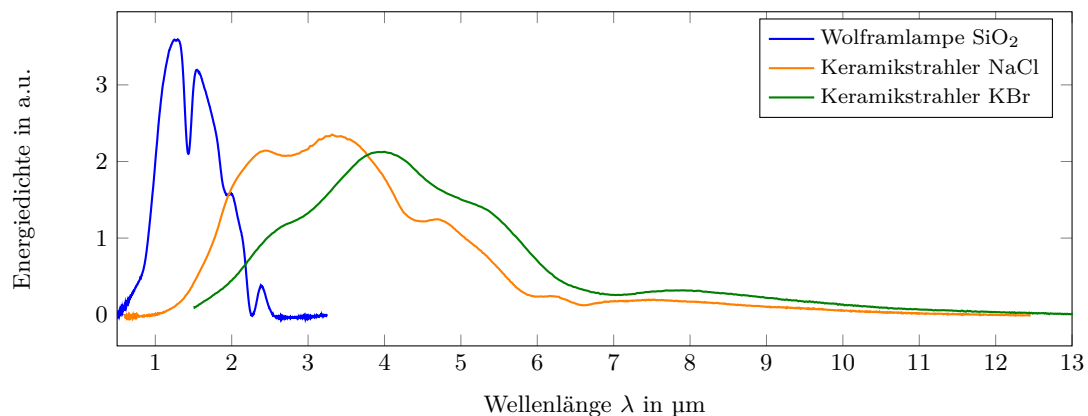


Abbildung 3.5: Referenzspektren der Wolframlampe (blau) und des Keramikstrahlers (orange, grün) unter Verwendung verschiedener Prismen. Das Maximum der Strahlungsleistung liegt für den Keramikstrahler bei höheren Wellenlängen.

3.3.1 Molekülschwingungsbanden von Ethanoldampf

Zur Untersuchung der Schwingungsbanden von Ethanoldampf wurde ein Glasrohr in der Mitte mit Ethanol gefüllt und mithilfe des Keramikstrahlers ein Transmissionsspektrum aufgenommen, welches anschließend mit einem Referenzspektrum verglichen wurde. Beide Spektren sind im Vergleich in Abbildung 3.6 dargestellt.

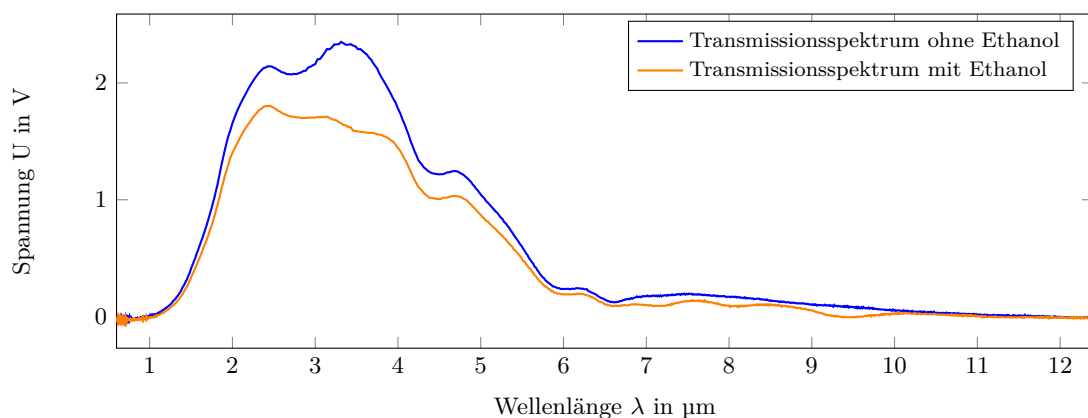


Abbildung 3.6: Aufgenommenes Transmissionsspektrum von Ethanoldampf mit einem NaCl Spektrometer und einer Spaltbreite von 1,5 mm.

Die Spektren wurden jeweils geglättet, um den Einfluss des Rauschens des Lock-In-Verstärkers zu reduzieren. Dies wurde durch eine Mittelung des aktuellen Wertes über die fünf vorherigen und nachfolgenden Messwerte realisiert.

Die Absorptionsrate des Ethanolampfes ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Dort ist in grau die Absorptionsrate für die ungeglätteten Kurven der Transmissionsspektren abgebildet. Es zeigt sich, dass die Glättung den qualitativen Verlauf nicht ändert.

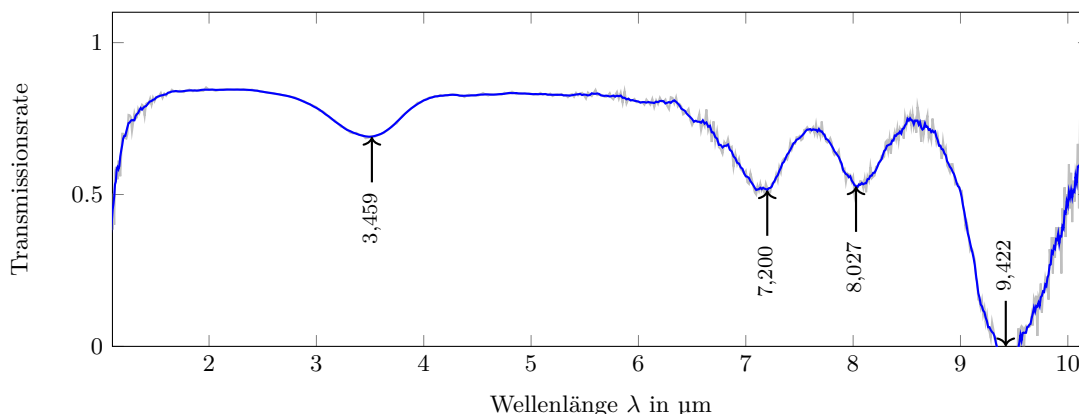


Abbildung 3.7: Aufgenommene Transmissionsrate von Ethanolampf mit einem NaCl Spektrometer und einer Spaltbreite von 1,5 mm.

Im Bereich von 2 μm to 10 μm wurden insgesamt vier Absorptionsbanden registriert, die auf Molekülschwingungen zurückzuführen sind. Bei Ethanol handelt es sich um einen Alkohol mit der nebenstehend abgebildeten Strukturformel und der Summenformel $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Bei dem ersten Peak handelt es sich wahrscheinlich um eine Valenzschwingung einer OH- oder CH Gruppe [1]. Beide Schwingungsarten treten im beobachteten Wellenlängenbereich auf. Bei dem zweiten Peak bei 7,2 μm wurden als mögliche Schwingungsbanden Deformationsschwingungen der CC- oder CH Gruppen zugeordnet [1]. Die letzten beiden Peaks wurden einer COH-Deformationsschwingung und einer CO-Streckschwingung zugeordnet [4]. Die jeweiligen Wellenlängenbereiche sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

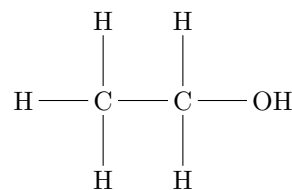


Abb. 3.8: Ethanol

Tabelle 3.1: Wellenlängenbereiche der zugeordneten Molekülschwingungen.

$\lambda_{\text{gemessen}}$ in μm	$\lambda_{\text{Literatur}}$ in μm	$\nu_{\text{Literatur}}$ in $\frac{1}{\text{cm}}$	Schwingungsart
3,459	3,2-4,2	2400-3200	OH-Streckschwingung
	3,4-3,5	2850-2960	CH-Streckschwingung
7,200	7,2-7,3	1370-1385	CC-Deformationsschwingung
	6,8-7,4	1350-1470	CH-Deformationsschwingung
8,027	8,0-10,0	1000-1250	COH-Deformationsschwingung
9,420	9,3-10,0	1000-1075	CO-Streckschwingung

Es muss jedoch noch angemerkt werden, dass bei der Messung Fehler auftreten können, da im verwendeten Rohr, in dem sich der Ethanolampf befand, ebenfalls Absorption an dem Glas auftreten kann. Von daher wäre es ratsam gewesen, eine weitere Referenzmessung mit dem Rohr im Strahlengang durchzuführen.

3.3.2 Transmissionsspektren von Kunststoffen

Zwei weitere, mit dem SPM2 vermessene Proben bestanden aus im sichtbaren Spektralbereich durchsichtigen Kunststoffen. Dabei handelt es sich einerseits um eine durchsichtige Folie aus Polypropylen, welche mit der Folie der Praktikumsanleitung vergleichbar ist und andererseits um eine Acetatfolie. Die Folien wurden in den Strahlengang gestellt und die auftretende Absorption gemessen.

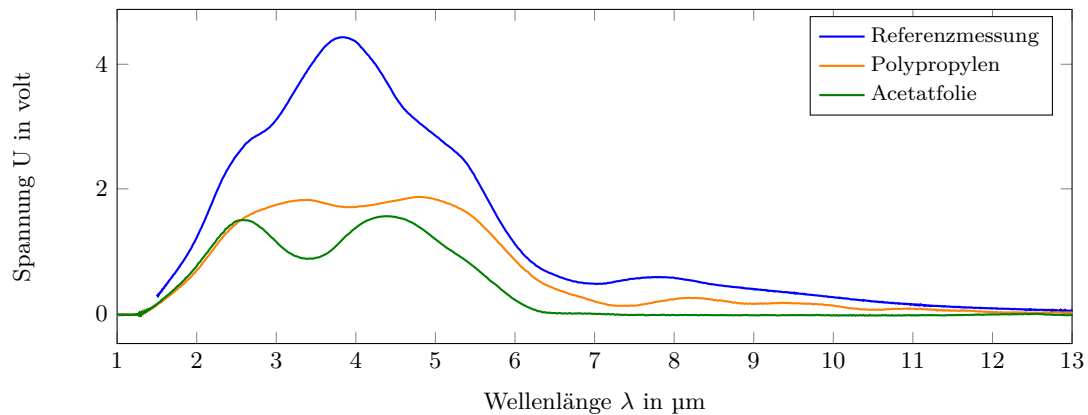


Abbildung 3.9: Transmissionsspektrum verschiedener Kunststoffe. In blau ist die Referenzmessung ohne Probe dargestellt.

Die Transmissionsrate ergibt sich wieder als der Quotient aus gemessenem Spektrum gegenüber der Referenzkurve und ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Wird die Transmissionsrate mit den für Ethanol dampf aufgenommenen Spektren verglichen, so ergeben sich hier Molekülschwingungen in den gleichen Bereichen, nämlich Streckschwingungen von OH- und CH-Gruppen im Bereich von $3\text{ }\mu\text{m}$ to $4\text{ }\mu\text{m}$ und für das Polypropylen Deformationsschwingungen bei $7,2\text{ }\mu\text{m}$.

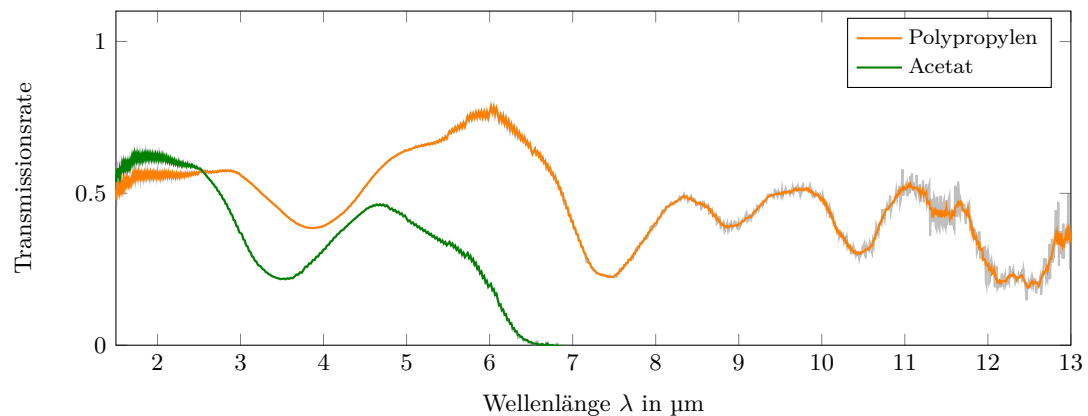


Abbildung 3.10: Aufgenommene Transmissionsrate verschiedener Kunststoffe. In grau ist jeweils die Kurve für das ungeglättete Lock-In-Signal dargestellt.

3.3.3 Bestimmung der Bandlückenenergie von Halbleitern

Im Folgenden werden die Transmissionsspektren von zwei zunächst unbekannten Halbleitern untersucht. Zur Verfügung standen hierfür zwei kreisförmige, im sichtbaren Spektrum undurchsichtige, Halbleiterproben. Die Plättchen wurden zur Transmissionsmessung in den Strahlengang gestellt. Die Messergebnisse sind qualitativ in Abbildung 3.11 dargestellt.

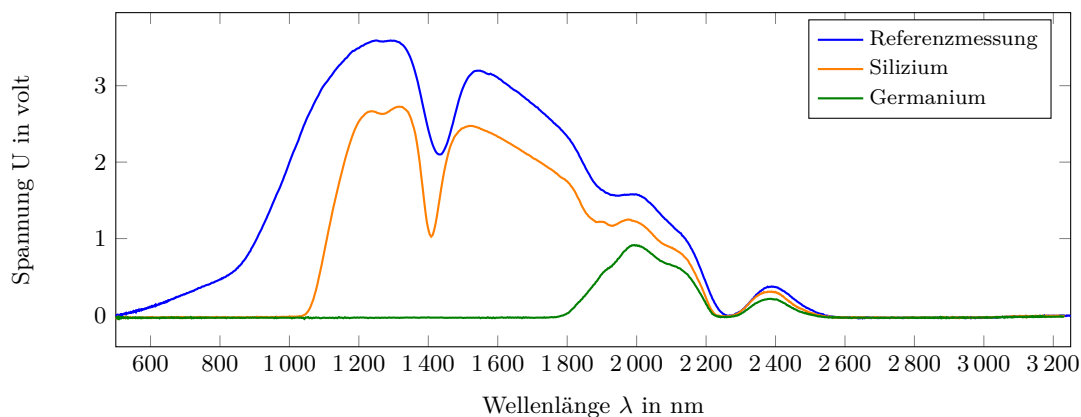


Abbildung 3.11: Transmissionsspektren von Silizium und Germanium im Vergleich zu einer Referenzmessung. Es muss jedoch beachtet werden, dass zur Aufnahme der Transmissionsspektren von Si und Ge eine höhere Verstärkung im Lock-In verwendet wurde, was einen quantitativen Vergleich der Kurven erschwert.

Zur besseren Diskussion der Spektren wurden diese durch das in blau dargestellte Spektrum der Referenz geteilt. Dadurch ergibt sich die Transmissionsrate der Halbleiter als relative Größe. Zur Bestimmung der Bandlückenenergie wird der Punkt gesucht, ab der die Transmissionsrate ansteigt, denn erst Photonen mit einer Energie, die kleiner als die Bandlücke ist, werden von der Probe mit einer Dicke von 1 mm to 2 mm nicht mehr absorbiert und können detektiert werden. Die entsprechende Grenzwellenlänge ist in Abbildung 3.12 mit eingezeichnet.

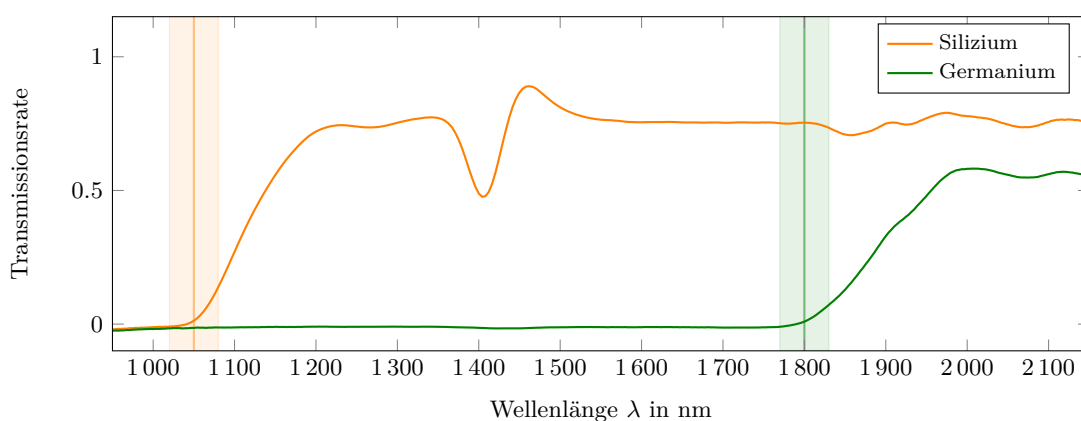


Abbildung 3.12: Transmissionsrate von Silizium und Germanium. Die Grenzwellenlänge beider Halbleiter ist mit dem Fehlerbereich (shattierter Bereich) durch einen vertikalen Balken gekennzeichnet.

Die beiden Grenzwellenlängen für den Beginn der Absorption lassen sich über die nach Einstein

gegebene Beziehung $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ in eine Energie umrechnen. Danach ergibt sich

$$E_g(\text{Si}) = \frac{hc}{(1050 \pm 50) \text{ nm}} = (1,181 \pm 0,056) \text{ eV} \quad (3.4)$$

$$E_g(\text{Ge}) = \frac{hc}{(1800 \pm 50) \text{ nm}} = (0,689 \pm 0,019) \text{ eV}. \quad (3.5)$$

Die in [6] gegebenen Literaturwerte für Silizium $E_g = 1,12 \text{ eV}$ und Germanium $E_g = 0,66 \text{ eV}$ bei einer Temperatur von 300 K liegen innerhalb des angegebenen Fehlerintervalls.

3.3.4 Absorption und Reflektivität von SiO_2

Absorption Um die Absorption von SiO_2 zu messen, wurde sowohl ein Plättchen aus undotiertem als auch ein Plättchen mit dotiertem SiO_2 in den Strahlengang positioniert.

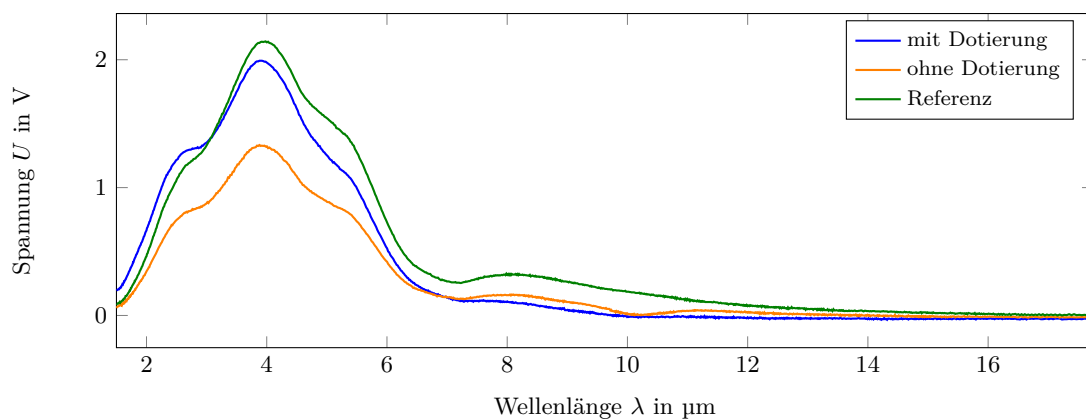


Abbildung 3.13: Signale am Thermoelement bei Plättchen mit dotiertem sowie mit undotiertem SiO_2 im Strahlengang sowie ohne Plättchen im Strahlengang

Um Gebiete mit Absorption besser kenntlich zu machen, wird das Verhältnis aus jeweiligem Signal zu Referenzsignal dargestellt.

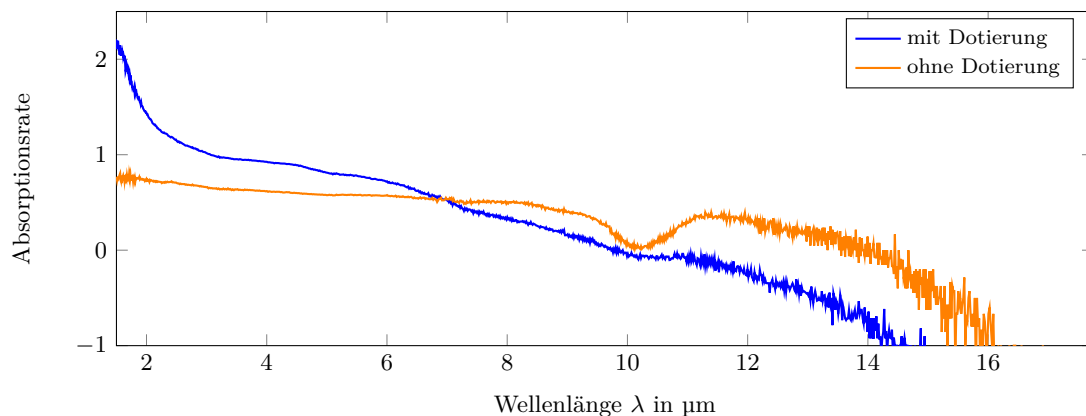


Abbildung 3.14: Verhältnis des jeweiligen Signals zum Referenzsignal.

Der Bereich der Absorption ist beim undotierten Präparat im Strahlengang deutlich zu erkennen und liegt bei $10,24 \mu\text{m}$.

Reflexionsvermögen Für die Messung des Reflexionsvermögens wird der Aufbau teilweise geändert. Vom zweiten Spiegel wird der Strahl auf eine reflektierende Einheit gelenkt. Der Detektor ist so positioniert, um den reflektierten Anteil zu erfassen. Die Messung wird zweimal durchgeführt. Einmal mit einem komplett reflektierenden Aluminiumspiegel als reflektierendes Element (Referenz) und einmal ist an der exakt selben Stelle ein SiO_2 Plättchen positioniert.

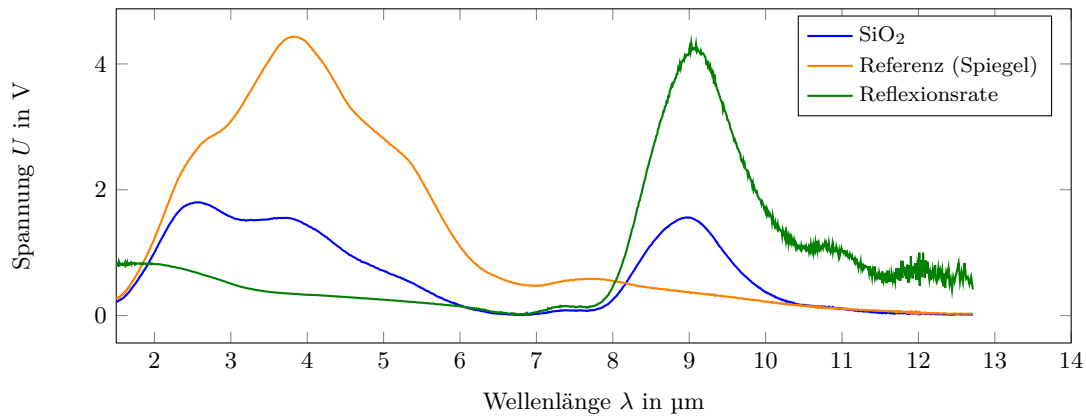


Abbildung 3.15: Messungen des Signals nach Reflexion an SiO_2 Plättchen bzw. an Aluminiumspiegel. Die Darstellung ist nicht maßstabsgetreu. Zusätzlich ist die Reflexionsrate, also das Verhältnis aus Signal zu Referenz, dargestellt. Der zweite Peak des SiO_2 Signal entspricht ungefähr 50 % des ursprünglichen Signals.

Wie an der Reflexionsrate zu erkennen ist, ist die Reflexion vor allem im Bereich um $\lambda = 9,01 \mu\text{m}$ besonders groß. Obwohl hier der Referenzwert der reflektierten Strahlung sehr gering ist, wird fast genauso viel reflektiert, wie in dem Bereich, in dem die Referenz ihr deutliches Maximum trägt.

Wie in Abschnitt 2.6 diskutiert, sind die Wellenlängenbereiche hoher Absorption zugleich diese, in denen gut reflektiert wird. Das können die Messdaten teilweise bestätigen. Der Absorptionsbereich liegt im Bereich um $10,24 \mu\text{m}$, während der Reflexionsbereich um die $9,01 \mu\text{m}$ lokalisiert ist. Die Größenordnung ist somit bei beiden Messungen die gleiche und es treten Überschneidungen der Bereiche auf. Die Abweichung lässt sich durch möglicherweise auftretenden Verunreinigungen des SiO_2 auf den beiden unterschiedlichen Elementen sowie durch etwaige abweichende chemische Zusammensetzung oder Reinheit erklären.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen des Versuchs wurden sowohl theoretische, als auch praktische Grundlagen der Infrarotspektroskopie erarbeitet. Dabei wurde ein Prismenspektrograph in der der Fuchs-Wadworth-Anordnung aufgebaut und mittels charakteristischer Spektrallinien einer Quecksilberdampflampe kalibriert. Die Funktionalität des Spektrometers wurde mithilfe einer Wolframlampe überprüft und das zugehörige Planckspektrum aufgenommen, wobei es möglich war, die charakteristischen Absorptionsbanden von H_2O und CO_2 zu identifizieren. Die spektrale Auflösung des Spektrographen wurde getestet, dabei konnte das charakteristische Linienpaar des Natriums jedoch nicht aufgelöst werden. Mithilfe des Wolframlampenspektrums wurde außerdem die spektrale Empfindlichkeit zweier Halbleiterempfänger ermittelt und mit den Herstellerdaten verglichen.

An einem kommerziellen Prismenmonochromator (SPM2) wurde eine computergestützte und bereits kalibrierte Messung realisiert. Hierbei wurden mit drei verschiedenen Prismen die Planckspektren einer Wolframlampe und eines Keramikstrahlers aufgenommen. Durch einen Lock-in-Verstärker wurde das Hintergrundrauschen unterdrückt, wodurch sich eine höhere Messgenauigkeit ergibt. Der Spektrograph wurde zur Aufnahme von Transmissions- und Reflektionsspektren eingesetzt. Dabei wurde das Transmissionsspektrum von Ethanol Dampf und verschiedener Kunststoffe aufgenommen und die charakteristischen Schwingungsbanden identifiziert. Weiterhin wurde das Transmissionsspektrum von Silizium und Germanium aufgenommen und die Bandlückenenergie bestimmt. Zuletzt wurde noch das Reflexions- und Transmissionsverhalten von dotiertem und undotiertem Siliziumdioxid untersucht, wobei in Bereichen geringer Transmission eine hohe Reflexionsrate beobachtet wurde.

Literatur

- [1] Ingrid Brehm. Ir-spektroskopie. 2017 (besucht am 14.08.2020). <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-09-01400>.
- [2] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag, 2016.
- [3] Roman Forker. *Anleitung zum Messtechnikpraktikum: Versuch 7, Lock-In-Verstärker*. Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2019.
- [4] Helmut Günzler and Hans-Ulrich Gremlich. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. John Wiley & Sons, 2012.
- [5] IW Hertel and CP Schulz. *Atome, Moleküle und optische Physik 2: Moleküle und Photonen-Spektroskopie und Streuphysik. 2010*. Springer: Heidelberg Dordrecht London New York.
- [6] Siegfried Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2009.
- [7] Mutschke and Reichmann. *VIS-IR-Spektroskopie*. Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2019.