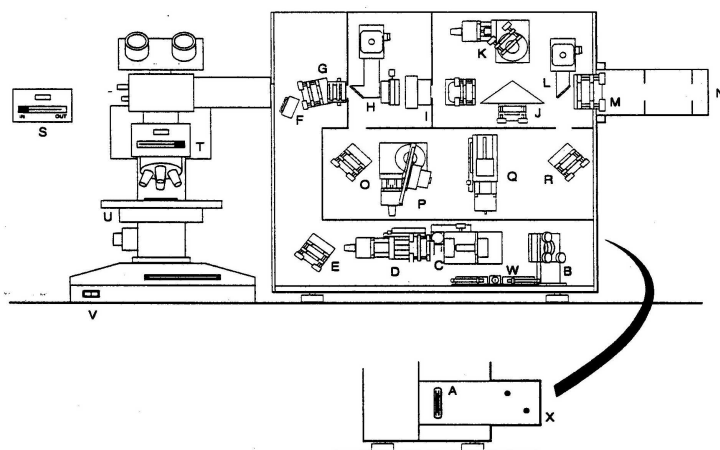


Raman-mikroszkópia

Kamarás Katalin és Borondics Ferenc
MTA Szilárdtestfizikai Kutató Intézet

A Raman-spektrométer felépítése és működése

A gyakorlat során használt Raman-mikroszkóp egy *Renishaw System 1000B* típusú készülék (1. ábra).



1. ábra. A *Renishaw System 1000B* felépítése

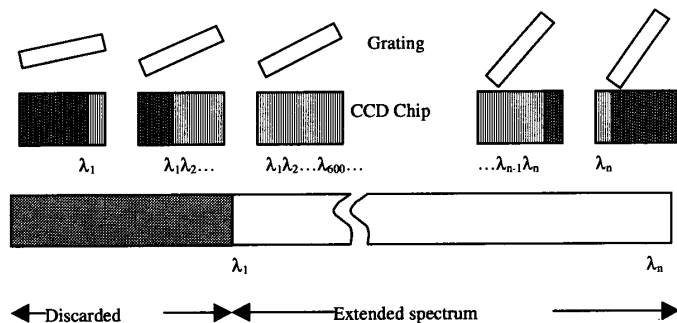
A Raman-méréshez monokromatikus fény szükséges, ezért – kedvező tulajdonságaik miatt (keskeny spektrális szélesség, nagy intenzitás) – fényforrásként **lézereket** használnak. A gyakorlat során megismert készülékhez egy 785 nm-es diódalézer és egy 488 nm-en működő Ar^+ gázlézer áll rendelkezésre, melyek közül a diódalézert fogjuk használni.

A fény egy **fókuszáló optikai rendszeren**, esetünkben egy **mikroszkópon**, keresztül a mintára kerül, majd ott szóródik. A jelen mérésben a minta által **visszavert fényt** fókuszáljuk egy **rácsra**, amely a spektrumot egy **CCD** (Charge Coupled Device) kamerára vetíti.

A lézer hullámhosszán történt reflexiót a visszavert fényből egy holografikus sávszűrővel vágjuk ki a spektrumból, így ezzel a készülékkel a lézer vonalától számítva 300 cm^{-1} relatív hullámszámtól tudjuk regisztrálni a spektrumot.

A rács egy adott beállításánál a CCD-re leképeződik a spektrum egy része, melynek spektrális szélessége függ a lézer hullámhosszától, a beépített optikai elemektől és a CCD chip szélességétől is. A spektrum felvétele általában úgy történik, hogy egy-egy ilyen „ablakot” rögzített rácspozíciónál regisztrálnak, majd a rács elforgatásával egy másik tartományban ugyanezt megisméttlik és a mérés végén a spektrumrészeket összeillesztik. A *Renishaw System 1000B* készülék azonban képes arra, hogy a rács folyamatos mozgatása közben regisztrálja a spektrumot (2. ábra), ezzel minden hullámhosszal végigpásztázva a CCD felületét, melynek hatására a kamera felületén levő esetleges hibák kiátlagolódnak és a jel/zaj viszony is kedvezőbb lesz.

A **CCD** kamera egy Si félvezető mátrix, amelynek minden pontjában a ráeső fényintenzitással arányos töltésszétválás jön létre a spektrum felvétele alatt, ezért minél tovább integrálunk, annál nagyobb intenzitásokat és jobb jel/zaj viszonyt érhetünk el. Az ilyen kameráknak fontos paramétere a kiolvasási zaj, amely azonban független az integrációs



2. ábra. A spektrum felvétele folyamatos pásztázással

időtől. A jel/zaj viszony általában úgy is javítható, hogy több spektrumot átlagolunk, ekkor N darab mérés esetén a jel N szeresére, de a zaj csak \sqrt{N} szeresére növekszik. A CCD kamera mátrix elrendezéséből adódóan még egy lehetőség van a spektrum javítására. Az egymás melletti képpontokat átlagolhatjuk, ekkor a zaj csökken, de könnyen veszítheünk információt is. A spektrumok átlagolása esetén nagyobb a valószínűsége a kozmikus sugárzásból adódó véletlen zajoknak is (a kozmikus sugárzás által a levegőben ionizált részecskék is töltésszétválást okozhatnak, ez a hiba keskeny vonalak képében jelentkezik, amelyek spektrumról spektrumra nem reprodukálnak).

A spektrométer kalibrációja

A fény felbontásáért felelős rács elmozdulhat, ezért a spektrométert legalább minden bekapcsoláskor kalibrálni kell. A kalibráció többféleképpen történhet:

- Atomi emissziós vonalakra. (Abszolút érték: a detektorba közvetlenül a kalibrálásra használandó emissziós vonalak kerülnek.) Pl.: Neon fénycső használatával.
- Valamilyen anyag ismert rezgési frekvenciájára. (Relatív érték: a gerjesztés a standard lézerrel történik, a szórt fény és a lézer frekvenciakülönbségét használjuk kalibrálásra.) Pl.: Si rácsrezgés 520 cm^{-1} hullámszámmal.

A kalibráció során felveszünk egy spektrumot az ismert vonal közelében, majd ha a vonal mért helyzete a referenciaértéktől eltér, megadunk egy korrekciót, amellyel a helyes pozícióba állítjuk a rácsot.

A spektrum felvétele

Ha a spektrométer beállítását elvégeztük, akkor a megfelelő paraméterek megadása után:

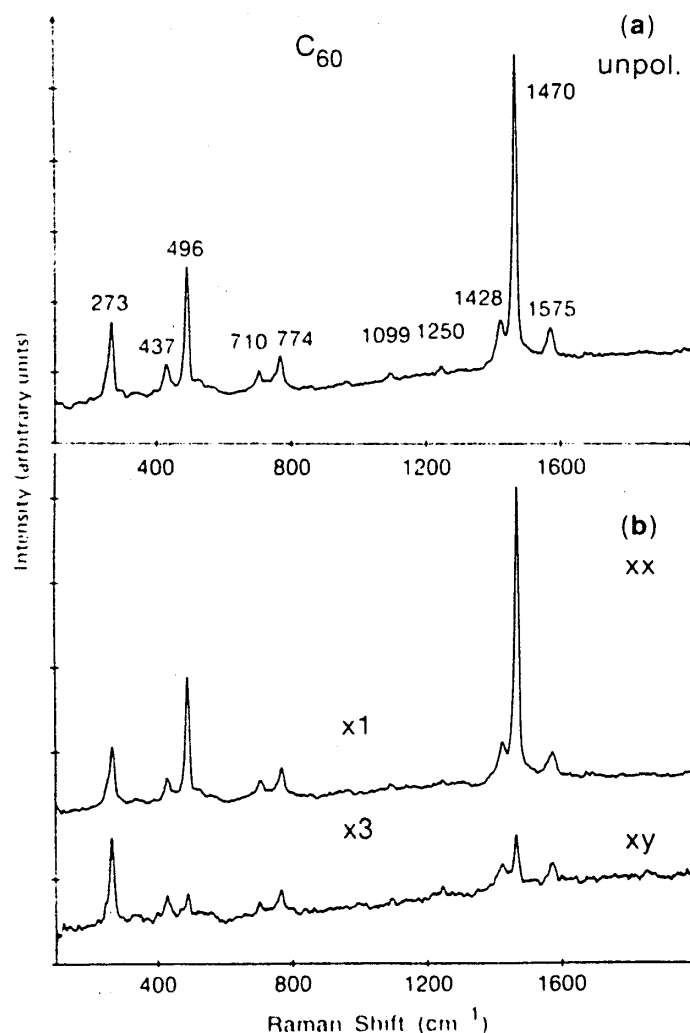
- Adatgyűjtési mód (sztatikus, pásztázó)
- Adatgyűjtési határok
- Adatgyűjtési idő
- Adatgyűjtések száma

- Átlagolandó pontok száma (binning)
- Lézer típus
- Lézer teljesítmény

elkezdhetjük a spektrum felvételét.

A C_{60} Raman-spektruma

Mint arról már szó volt, a C_{60} molekula Raman-spektruma 10 vonalból áll (3. ábra). A Raman-spektroszkópiából kapható kiegészítő információ az infravöröshöz képest a vonalak polarizációjából adódik. Még porkeveréken, azaz nem orientált mintákon is felismerhetők a teljesen szimmetrikus rezgések, amelyek a szórt fény polarizációját nem változtatják meg, azaz a gerjesztő fényhez képest merőleges polarizációban nem, vagy csak csökkent intenzitással látszanak. Megfelelően orientált egykristályokon, többféle beállításban és polarizációban mérve, a rezgések a szimmetria szerint szétválogathatók.



3. ábra. C_{60} vékonyréteg Raman-spektruma a) gerjesztő fényel párhuzamos, b) arra merőleges polarizációban [2]

A méréshez használt kristály egy ún. C_{60} klatrát, amelyben a fullerénmolekulák mellett kisebb szerves molekulák is találhatóak, ezek Raman-hatáskeresztmetszete azonban jóval kisebb a C_{60} -énál, ezért nem adnak zavaró vonalakat.

Elvégzendő feladatok

1. A spektrométer kalibrációja a Si 520 cm^{-1} -nél található vonalának segítségével.
2. C_{60} kristály vizsgálata különböző beállítások mellett. Vizsgálja meg:
 - A lézer teljesítményének hatását a spektrumra, illetve a mintára.
 - Az átlagolás (binning) hatását a spektrumra.
 - A különböző adatgyűjtési módokat.
 - A párhuzamos ($\parallel I_{\parallel}$) és merőleges ($\parallel I_{\perp}$) polarizációval felvett spektrumok közötti különbséget. Mely rezgésekről elképzelhető, hogy teljesen szimmetrikusak?

Irodalom

- [1] D. A. Long: Raman Spectroscopy. McGraw-Hill, 1977.
- [2] D.S. Bethune, G. Meijer, W.C. Tang, H.J. Rosen, W.G. Golden, H. Seki, C.A. Brown, M.S. de Vries: Chem. Phys. Lett. **179**, 181 (1991).