

Spektroskopické metody

A. Dubroka, dubroka@physics.muni.cz, budova 9, 1. patro

literatura:

- H. Kuzmany, Solid-state spectroscopy, Springer 2009
- M. Diem, Modern Vibrational Spectroscopy, (1993)

související přednášky:

F9800 Fyzika kondenzovaných látek II, prof. J. Humlíček

F5060 Atomová a molekulová spektroskopie, doc. A. Brablec, doc. P. Slavíček

F3300 Řízení experimentu počítačem (A. Brablec, Z. Navrátil, D. Trunec):

LabView, Delphi a další info o hardwaru

Osnova

Cíl přednášky: přehled spektroskopických principů, metod a zpracování měření

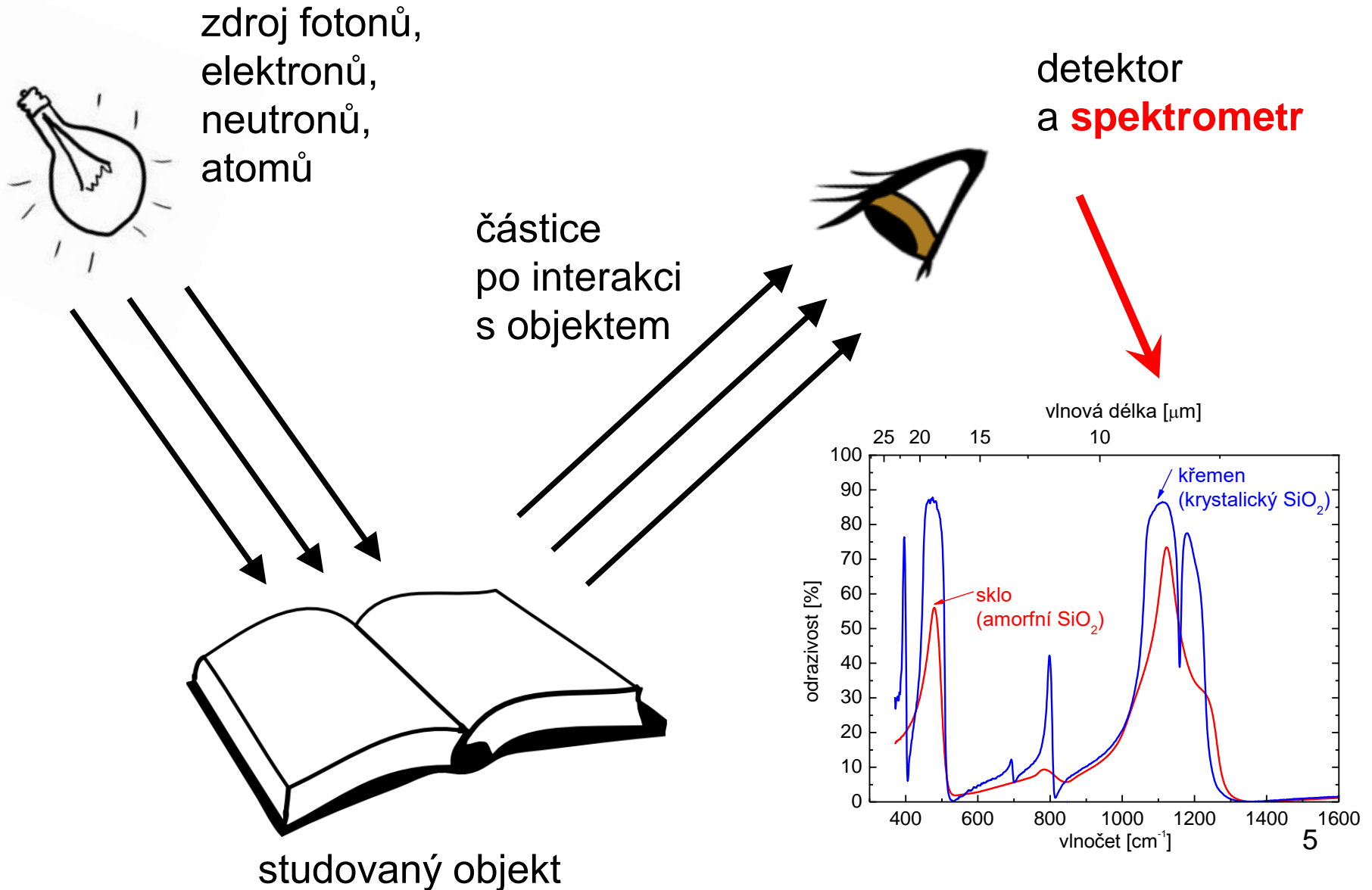
1. Zdroje záření (širokopásmové, lasery)
2. Detektory (fotonásobič, fotovodivostní, multikanálové – CCD)
3. Disperzní spektrometry (hranolový, difrakční)
4. Fourierovský spektrometr
5. Optická spektroskopie: transmise, reflexe, ATR, grazing incidence
6. Optická spektroskopie: elipsometrie, Luminiscence
7. Časově rozlišená spektroskopie, THz spektroskopie
8. Ramanská spektroskopie
9. Grupová analýza, symetrie a vibrace
10. Rtg spektroskopie : fluorescenční spektroskopie – rtg detektory, Fotoemisní spektroskopie – elektronové detektory, rtg absorpční spektroskopie - jemná struktura a absorpční hrany (O. Čaha)
11. Nukleární magnetická rezonance (K. Kubíček)
12. Exkurze do laboratoří

podmínky k udělení zápočtu:

- maximálně tři neomluvené neúčasti ve cvičení
- vypracování elaborátu na jakémkoliv spektroskopické téma z této přednášky případně spektroskopické téma vaší (bakalářské, diplomové, disertační) práce
- Elaborát by měl obsahovat
 - nejméně 4 strany (A4) **vašeho** textu + obrázky
 - popis aparatury (komponenty) a její fungování
 - popis fyzikálního principu metody
 - popis typických pozorovaných jevů
 - popis typického zpracování dat
 - ukázky z publikovaných dat a jejich zpracování
 - reference na zdroje
- prezentace elaborátu na kolokviu
 - 10-15 min. prezentace představující hlavní části elaborátu

- témata:
 1. infračervená spektroskopie
 2. odrazivost pod velkým úhlem dopadu (GIR)
 3. rezonance povrchového plasmonu (SPR)
 4. porušený totální odraz (ATR)
 5. cirkulární dichroismus
 6. elipsometrie
 7. Kerrova rotace
 8. Farradayova rotace
 9. Ramanova spektroskopie
 10. povrchově zesílená Ramanova spektroskopie (SERS případně TERS)
 11. luminiscence
 12. časově rozlišené spektroskopie (luminiscence, pump-probe odrazivost, ...)
 13. mikro-spektroskopie (infračervená nebo Ramanova mikro-spektroskopie organických materiálů, buněk)
 14. spektroskopie v astronomii (např. echeletový spektrometr...)
 15. nukleární magnetická rezonance (NMR)
 16. elektronová paramagnetická rezonance (EPR)
 17. rentgenová fotoemisní spektroskopie (XPS)
 18. úhlově rozlišená ultrafialová fotoemisní spektroskopie (ARPES)
 19. ... a další podle vašich návrhů

Spektroskopie: Studium interakce mezi látkou a sondou s určitou energií



rozdělení spektroskopie podle typu *použité sondy*

- elektromagnetické záření (MHz, mikrovlny, THz, infračervené, viditelné, UV, rentgenové, gamma záření)
- elektrony - EELS (electron energy loss spectroscopy), skenovací tunelová spektroskopie (STM)
- neutrony – nepružný neutronový rozptyl (INS)
- spektroskopie s atomy - Rutherford back scattering (RBS), LEIS (low energy ion spectroscopy), hmotnostní spektrometr
- kombinované
 - XPS, ARPES – fotoelektronová spektroskopie (foton dovnitř, elektron ven)

rozdělení spektroskopie podle **typu interakce**

reflexní/absorpční spektroskopie:

- elastická interakce (energie záření před a po interakci je stejná)
- absorpce, reflexe

• neelastický rozptyl:

- výměna energie mezi sondou a látkou, energie záření po interakci je jiná než před interakcí
- Ramanův rozptyl, nepružný rozptyl neutronů

• emisní spektroskopie:

- excitovaná látka (opticky, termálně, elektricky ...) emituje elmag. záření
- záření absolutně černého tělesa (rovnovážný stav), luminiscence (excitovaný stav)

• koherentní nebo rezonanční spektroskopie:

- záření koherentně spojuje dva kvantové stavy látky. Koherence je ovlivněna dalšími interakcemi v látce, které jsou tímto studovány. Nukleární magnetická rezonance, elektronová paramagnetická rezonance

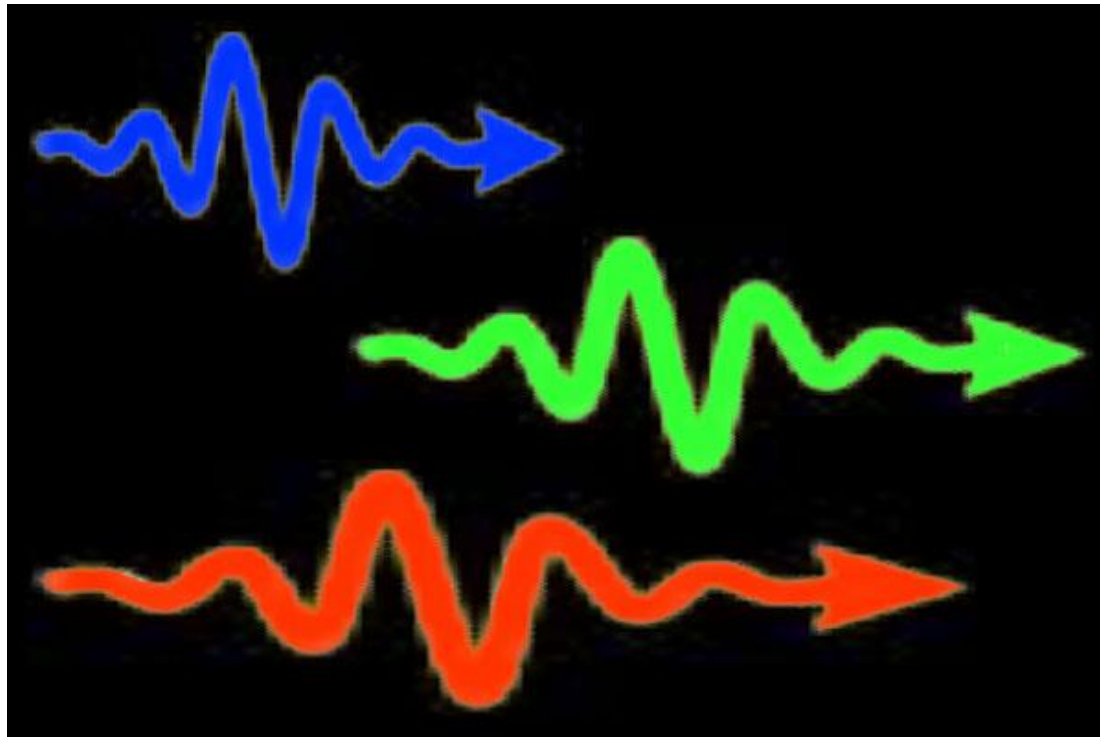
rozdělení spektroskopie podle časové škály

- spektroskopie „v makroskopických časech“, řádově $> 1\mu\text{s}$, typicky 1ms a déle
- časově rozlišená spektroskopie –
 - zaměřená na dynamiku materiálu
 - časové rozlišení až 10^{-14} s (10 fs)
 - použití femtosekundových laserů
 - sledování materiálu po excitaci (metoda pump-probe)

Příklady:

- časově rozlišená absorpční/reflexní spektroskopie, typicky NIR-VIS
- časově rozlišená THz spektroskopie, používá optickou rektifikaci k vytvoření THz-IR pulzů
- časově rozlišená fluorescence (luminiscence)
- časově rozlišená fotoemise

Spektroskopie s fotony



používané veličiny a jednotky ve spektroskopii

Veličiny a jejich jednotky

vlnová délka λ , jednotka typicky nm pro VIS

energie E : jednotka typicky eV, meV

vlnočet ν : počet elmag. vln na jeden centimetr
jednotka: cm^{-1}

frekvence f : Hz, MHz, THz

$$E_{[\text{eV}]} \approx \frac{1240}{\lambda_{[\text{nm}]}}$$

$$\nu_{[\text{cm}^{-1}]} = \frac{10\,000}{\lambda_{[\mu\text{m}]}}$$

$$\nu_{[\text{cm}^{-1}]} \approx 8E_{[\text{meV}]}$$

$$\nu_{[\text{cm}^{-1}]} \approx 33f_{[\text{THz}]}$$

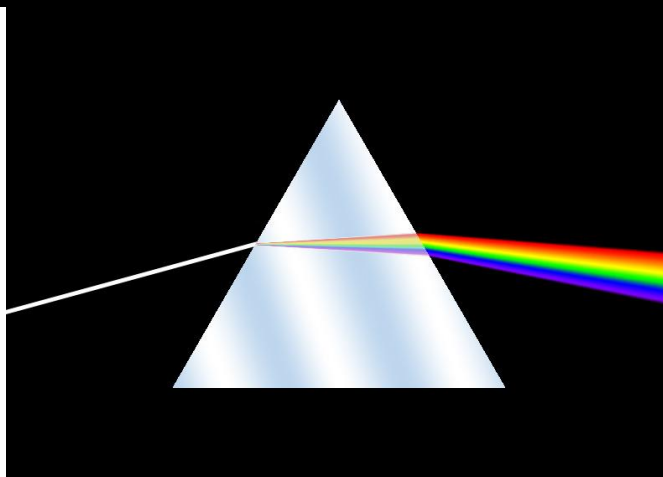
$$300\text{ K} \approx 25\text{ meV}$$

Spektr. s FOTONY	vlnová délka	vlnočet [cm ⁻¹]	Energie [eV]	frekvence	Technika
rádiové vlny	6 m - 30 cm			50-1000 MHz	Nukleární magnetická rezonance (NMR)
mikrovlny	30 cm – 5 cm		100 μeV	10-50 GHz	mikrovlnná technika rezonátory, elektronová paramagnetický rezonance (EPR, ESR)
THz záření	5 cm – 0.1 mm		10 meV – 100 meV	50 GHz – 3 THz	Terahertzová spektroskopie v časové doméně (TD THz)
Infrač. záření	1 mm- 1 μm	10-10 000	1 meV – 1 eV	0.3 THz – 30 THz	Fourierovská infračervená spektroskopie
viditelné záření	800 nm – 400 nm	12 000- 25 000	1.6 – 3 eV		disperzní spektrometry, Ramanova spektroskop.
UV	400 nm-190 nm		3-6.5 eV		disperzní spektr.
Rentgenové záření	100 nm-0.01 nm		10 eV – 100 keV		Rentgenová fotoemisní a absorpční sp. (XPS, XAS)
jaderné γ záření	<10 pm		10 keV- 10 MeV		Mössbauerova spektroskopie
kosmické γ záření			až 10 TeV		supernovy

propagace zrcadly v lab. podmínkách

detekce I vs E

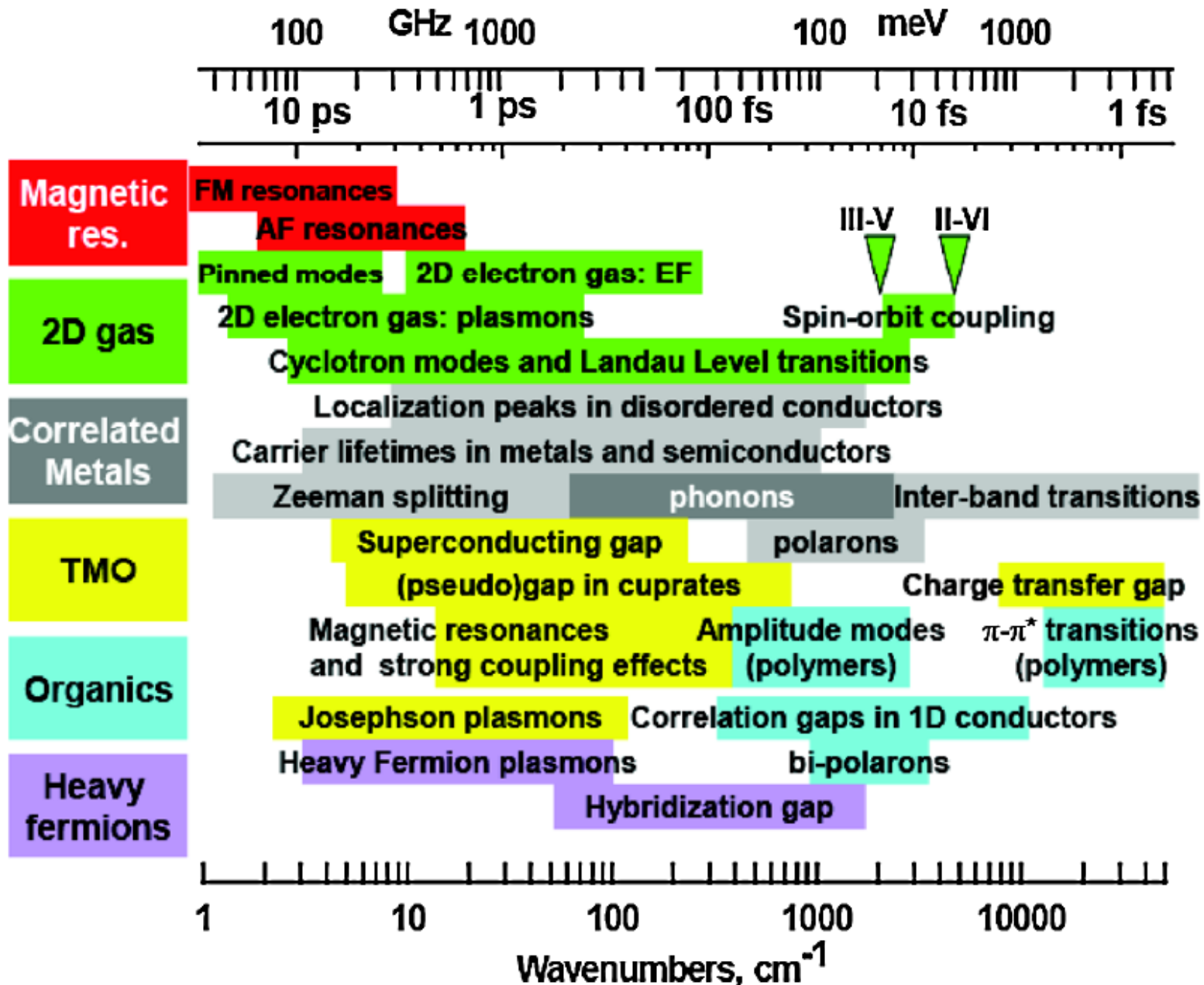
Optická spektroskopie



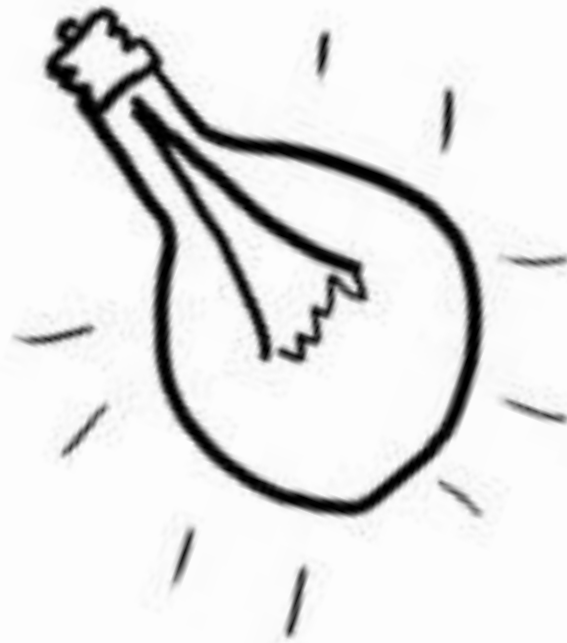
zdroj en wiki

- Optická spektroskopie: shrnuje technicky podobné spektrální rozsahy od infračervené oblasti (10 cm^{-1} , 1 meV) do UV (190 nm , $\sim 6\text{-}10 \text{ eV}$)
- rozdělená do dvou podkategorií odpovídající dvou typům spektrometrů:
 - blízká infračervená oblast –NIR (1700 nm , 0.7 eV) až do UV (190 nm , 6.5 eV), disperzní spektrometry - difrakční mřížka (hranol)
 - infračervená oblast $10\text{-}6\ 000 \text{ cm}^{-1}$ ($1 \text{ meV}\text{-} 0.5 \text{ eV}$), spektrometry založené na Michelsonově interferometru, FTIR (Fourierovské spektrometry)

Excitace mezi THz a UV oborem



Zdroje záření

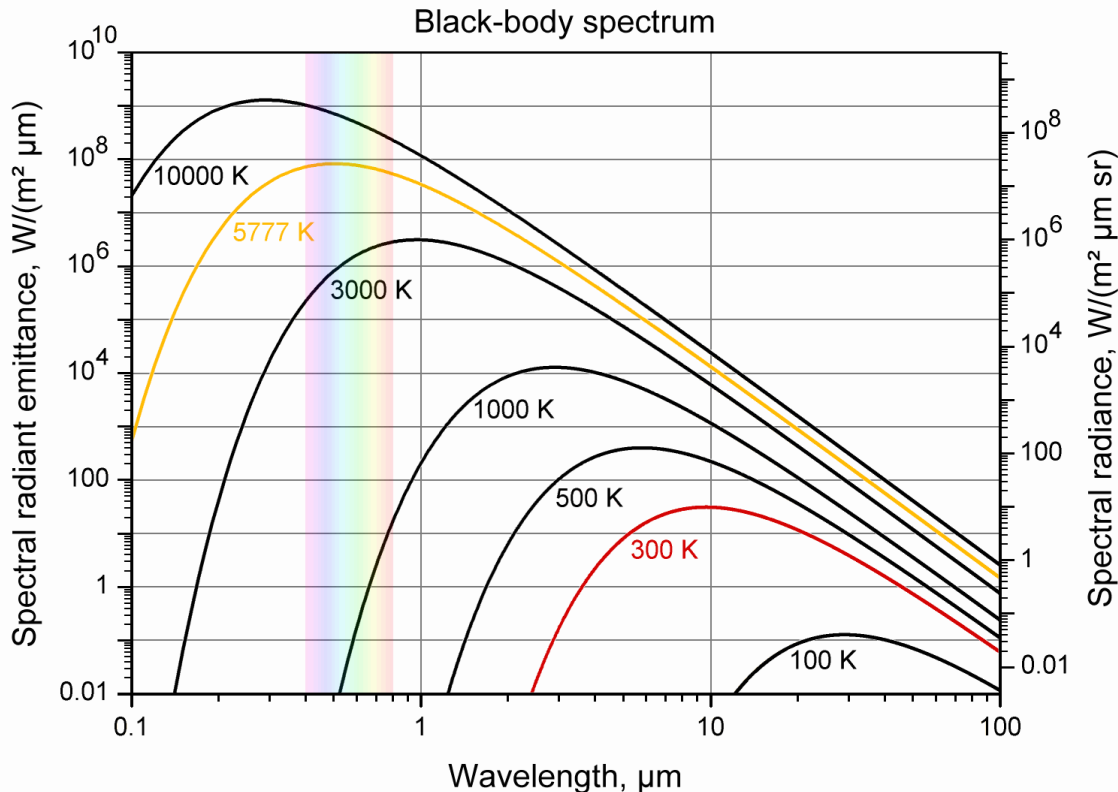


Zdroje záření - širokospektrální

tepelné záření (Planckův vyzařovací zákon)

- wolframová žárovka (tungsten), + halogen, teploty až 3300 K, typicky pro oblast VIS-NIR
- vysokotlaké výbojky (až 100 bar) pro UV záření, teploty až 6000 K :
 - deuterium: hlavně UV
 - xenon: UV+VIS-NIR
 - Hg: UV a překvapivě THz oblast $<100 \text{ cm}^{-1}$

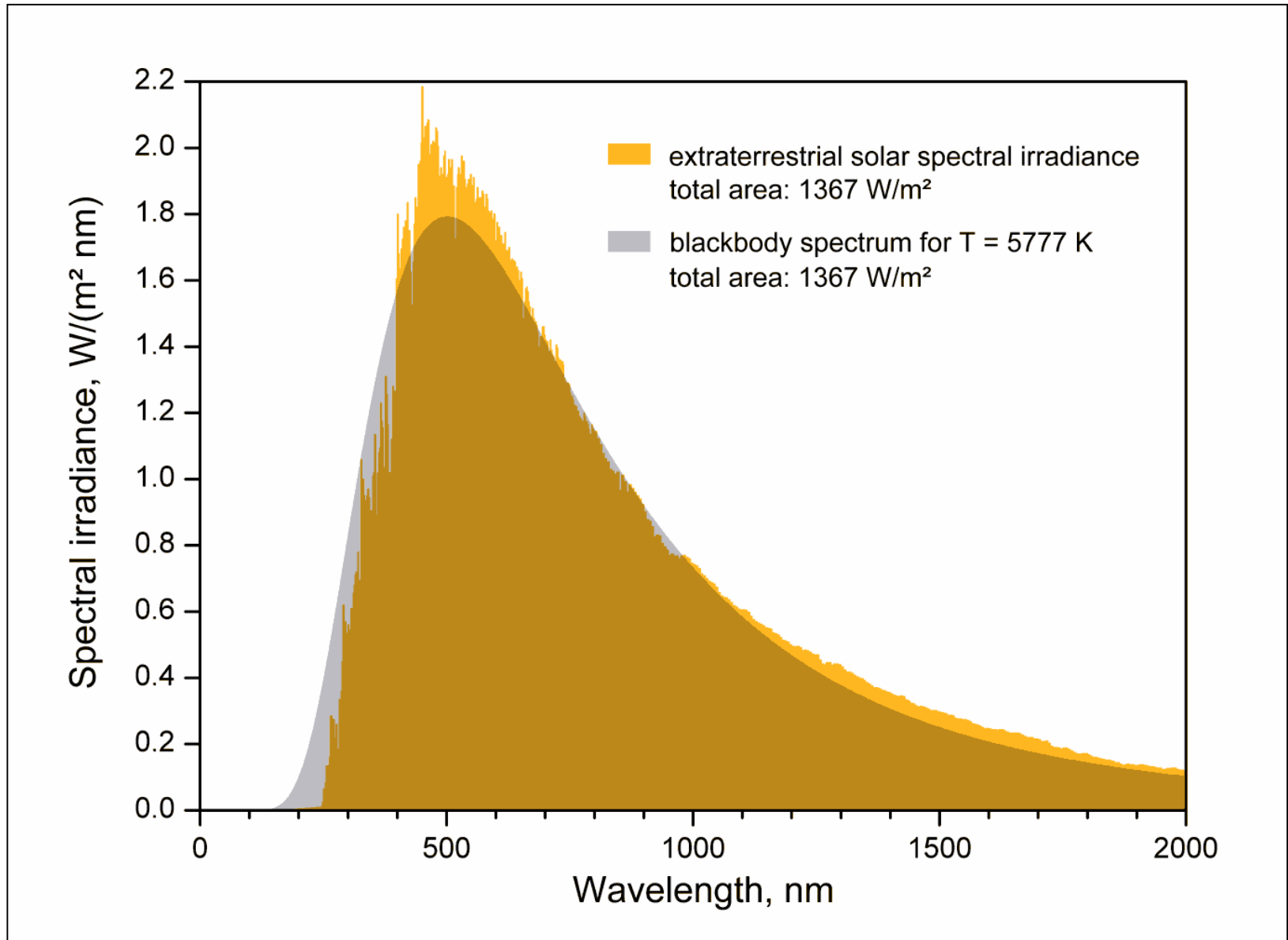
Planckův vyzařovací zákon



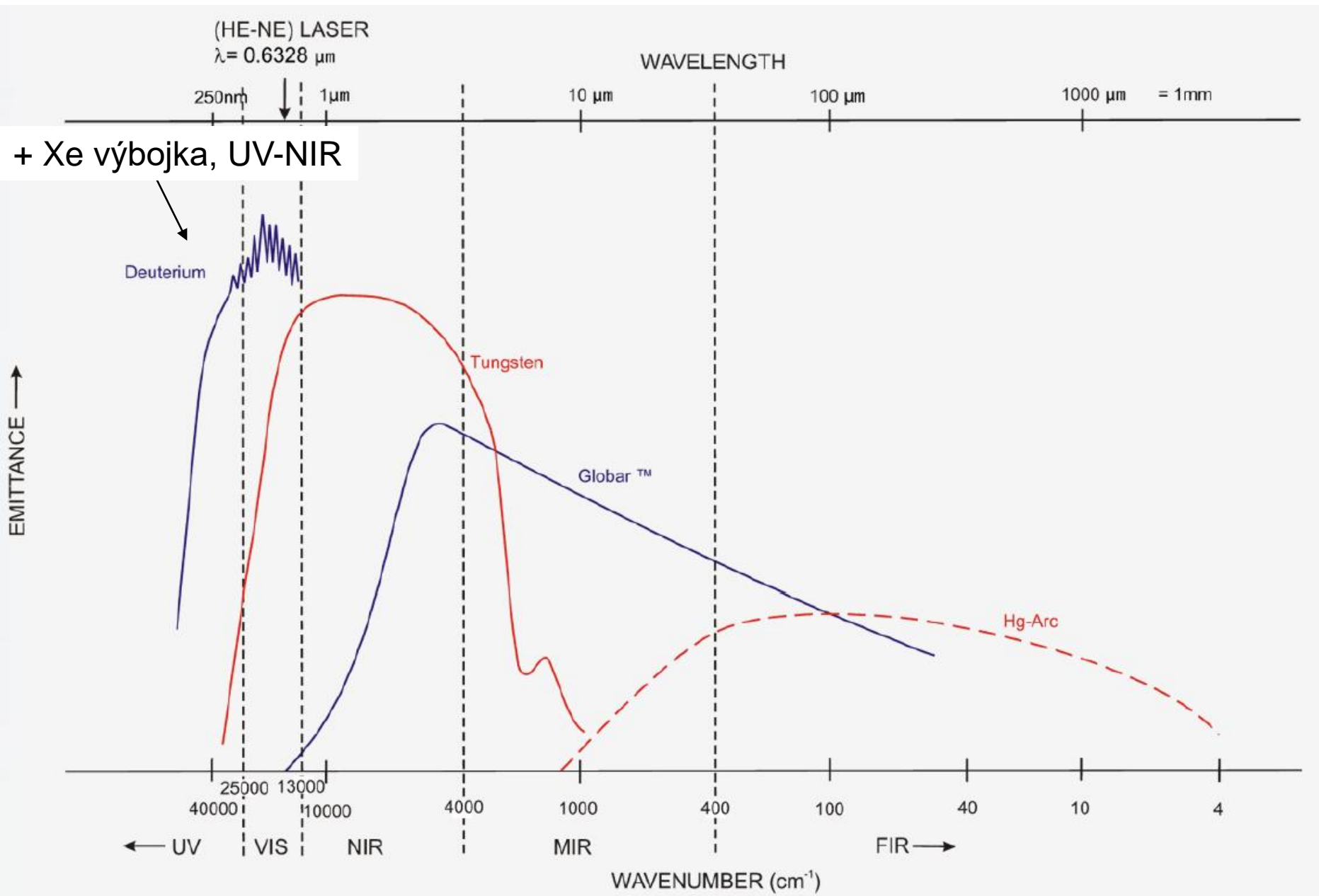
$$I(f, T) = \frac{2hf^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{hf}{kT}} - 1}$$

$$I_{\max} \approx T^5 \quad I_{\text{tot}} = \sigma T^4$$

Sluneční záření – teplota ~ 6000 K



širokospektrální zdroje záření – (Bruker)



spektrální lampy - používané ke frekvenční kalibraci

- nejčastěji používané známé emisní čáry nízkotlakých výbojek (H, He, deuteriová, Xe, ...)

He:



λ [Å]	Intenzita [arb.units]
3970.07	8
4101.74	15
4340.47	30
4861.33	80
6562.72	120
6562.85	180

NIST (National Institute for Standards and Technology)
Atomic Spectra Database Lines Form
http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

Extrémně úzké spektrální linie
FWHM (full width at half maximum)
0.1-0.01Å

Xe:



Úzkopásmový zdroj záření - LASER

LASER (Light amplification by stimulated emission of radiation)

- velmi malá divergence svazku (užitečné např. pro velmi přesnou elipsometrii)
- velmi úzká šířka čáry Δf , např. 150 kHz až 100 Hz na 50 THz, tzn. $1:10^{10}$
- velmi velká intenzita na jednotku frekvence, laser s $\sim 1\text{W}$ má typicky šířku 50 MHz, tzn. 0.1 W/MHz , ve srovnání 10^{-12} W/MHz od záření černého tělesa
- typické frekvence v NIR-VIS, dnes ale také od THz do UV
- používané např. v Ramanově spektroskopii
- pulsní lasery, energie laseru se uvolní ve velmi krátkém pulsu až v řádu 1 fs 10^{-15} s – používané např. v časově rozlišené THz spektroskopii, obecně ve spektroskopiích studující nerovnovážné stavy (spektroskopie pump-probe).

Základní charakteristiky LASERu

- intenzita
- koherenční délka
- divergence
- velikost stopy

Intenzita a bezpečnost při práci s lasery

Obecně laser je nebezpečný pro oko, protože se jedná o rovnoběžný svazek, který je velmi dobře fokusován na sítnici.

Intenzita do:

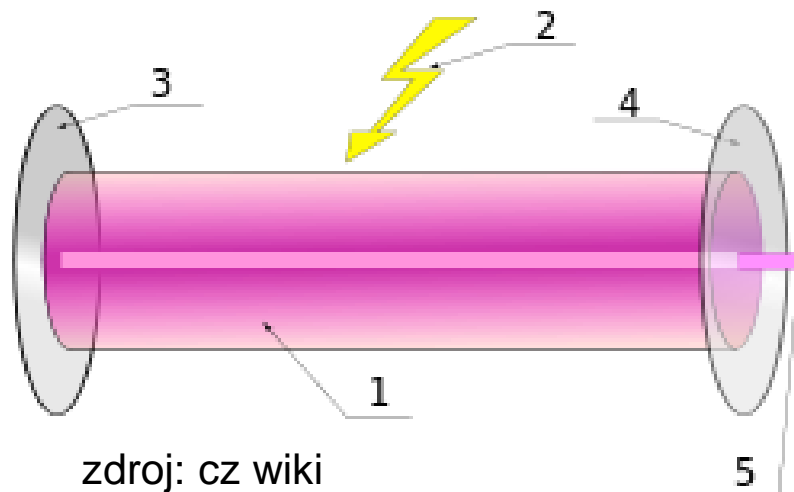
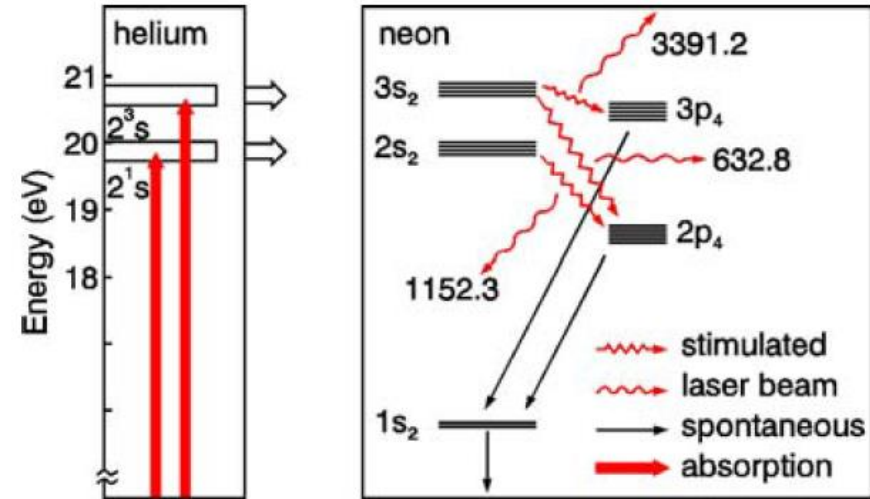
- 1 mW: bezpečné i pro oko, laserová ukazovátka
- 5 mW: bezpečné i pro oko při náhodném osvitu. Reflex oka zavře víčko za cca 0.2s. Při kontinuální expozici může způsobit nízký stupeň poškození oka
- intenzity nad 5 mW nebezpečné pro oči
- intenzita 100 mW při delší expozici (desítky sekund) může poškodit kůži (nefokusovaný svazek)
- 1 W a výše i krátká (náhodná) expozice poškodí kůži

Existují celá řada protekčních brýlí pro odstínění laserového záření pro dané vlnové délky laserů.

Princip laseru

Energiové hladiny v He-Ne laseru 632.8 nm

- v opticky aktivním mediu se čerpáním ustaví populační inverze, kdy stavy s vyšší energií mají větší populaci než stavy s menší energií.
- deexcitací elektronů vzniká záření
- stimulovanou emisí (bosonová podstata světla) lavinovitě vzniká záření ve stejném směru a se stejnou fází



zdroj: cz wiki

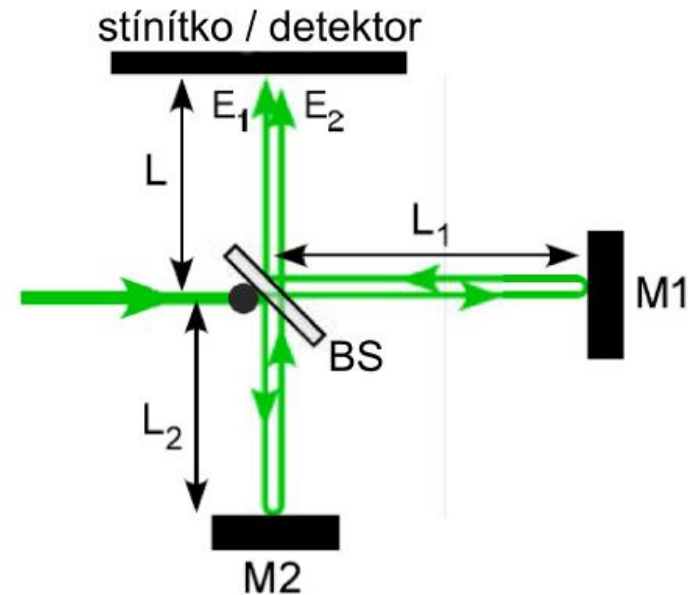
1. Aktivní prostředí
2. Čerpání aktivního prostředí
3. Odrazné zrcadlo
4. částečně propustné zrcadlo
5. Laserový paprsek

Koherenční délka

- každý laser má konečnou (nenulovou) frekvenční šířku Δf . Tato šířka se promítne do konečné koherenční délky Δl .
 - délka, na které si záření udržuje charakter rovinné vlny.
- Při dráhovém rozdílu v rámci této délky je silná interference

$$\Delta l = c_0 / \Delta f = \lambda^2 / \delta \lambda$$

- zcela zásadní je koherenční délka pro konstrukci interferometrů, např. při Michelsonova interferometru. Při rozdílů délky ramen L_1 a L_2 větší než koherentní délky interference mizí.



Koherenční délka

- levné polovodičové lasery (GaAs 630nm), $\Delta \lambda \sim 2$ nm, $\Delta l = 0.2$ mm!
- multimódový He-Ne laser $\Delta l = 20$ cm ($\Delta f = 1500$ MHz, $\Delta \lambda = 0.002$ nm)
- některých pevnolátnických laserů $\Delta f = 10$ kHz, $\Delta l = 30$ km

Longitudinální módy v laseru

- aktivní medium je v kavitě
- longitudinální módy jsou rezonančně zesilované stojaté vlny
- v kavitě délky L jsou longitudinální módy separované o $\delta f = c/2L$,
- např. pro He-Ne laser s typickou délkou kavity 75 cm je rozdíl longitudinálních módů jen 200MHz, tzn. 10^{-2} cm^{-1}

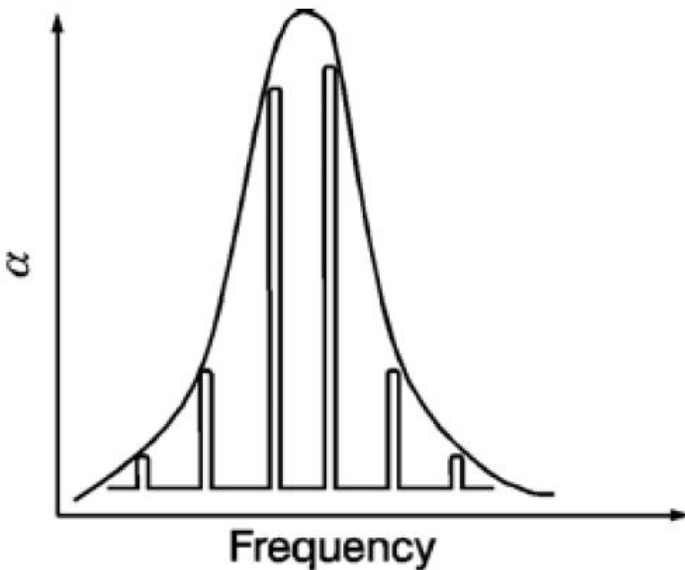
- v plynových laserech je rozšíření energiových hladin dáno Dopplerovským rozšířením (díky pohybu atomů). Vzdálenost mezi jednotlivými longitudinálními módy je menší.

- je možnost vybrat jen jeden mód spektrálním filtrem (typicky Fabry-Perotův filtr)

- multimódový He Ne laser $\Delta f = 1500 \text{ MHz}$

- jednomódový He Ne laser $\Delta f = 100 \text{ MHz}$ (chlazení vodou)

- jednomódový He Ne laser $\Delta f = 100 \text{ kHz}$ (chlazení 23 vzduchem)



Druhy (kontinuálních) laserů

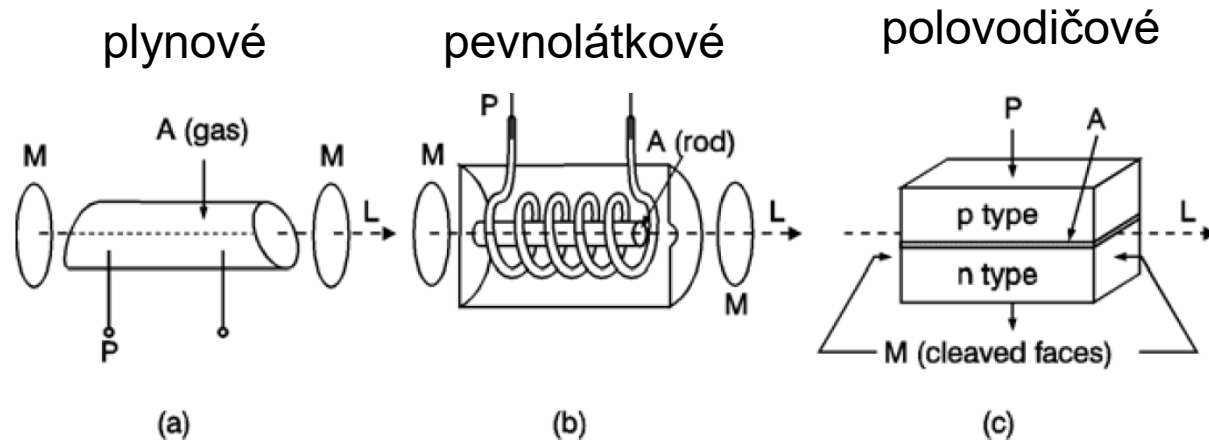


Fig. 3.12. Schematic representation of three classical laser systems; gas discharge laser (a), optically pumped solid-state laser (b), and semiconductor laser (c); (M: mirrors, A: active material, P: pump, L: laser beam)

Druhy (kontinuálních) laserů

Plynové lasery

- He-Ne- 632.8 nm,
- Kr⁺ (413-800 nm), až 7 W na 647.1 nm při příkonu 76 kW
- Ar⁺ (351.1, 488.0, 514.5)
- CO₂ (10.2μm)

Pevnolátkové lasery

- Nd:YAG (Y-Al garnet, Y₃Al₂O₁₂), 1064 nm
 - často čerpaný 808nm GaAlAs diodou, tzv. DPSSL (diode pumped solid state laser)
 - často frekvenčně dublovaný nelineárním efektem KTiOPO₄ (KPT) kryystalu na 532 nm, koherenční délka 2 cm
- Er:YAG (Y-Al garnet, Y₃Al₂O₁₂), 2940 nm
- rubínový laser, Al₂O₃ dopovaný s Cr³⁺, 694.3 nm
- titan-safírový, Al₂O₃ dopovaný s Ti³⁺, 690-1000 nm

Polovodičové lasery

- inverze ve vysoce dopovaný p-n přechodu
- GaAs/AlGaAs pro červenou barvu, účinnost 25%, výkon až 1W
- GaN a GaIn pro UV, modrou i zelenou, výkon až 200 mW
- velmi jednoduchá konstrukce (laserová ukazovátka)

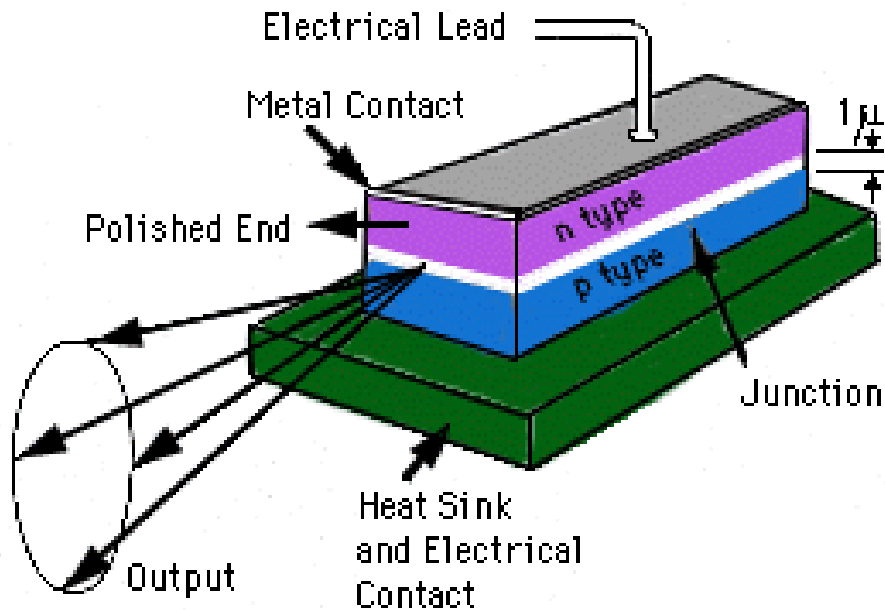
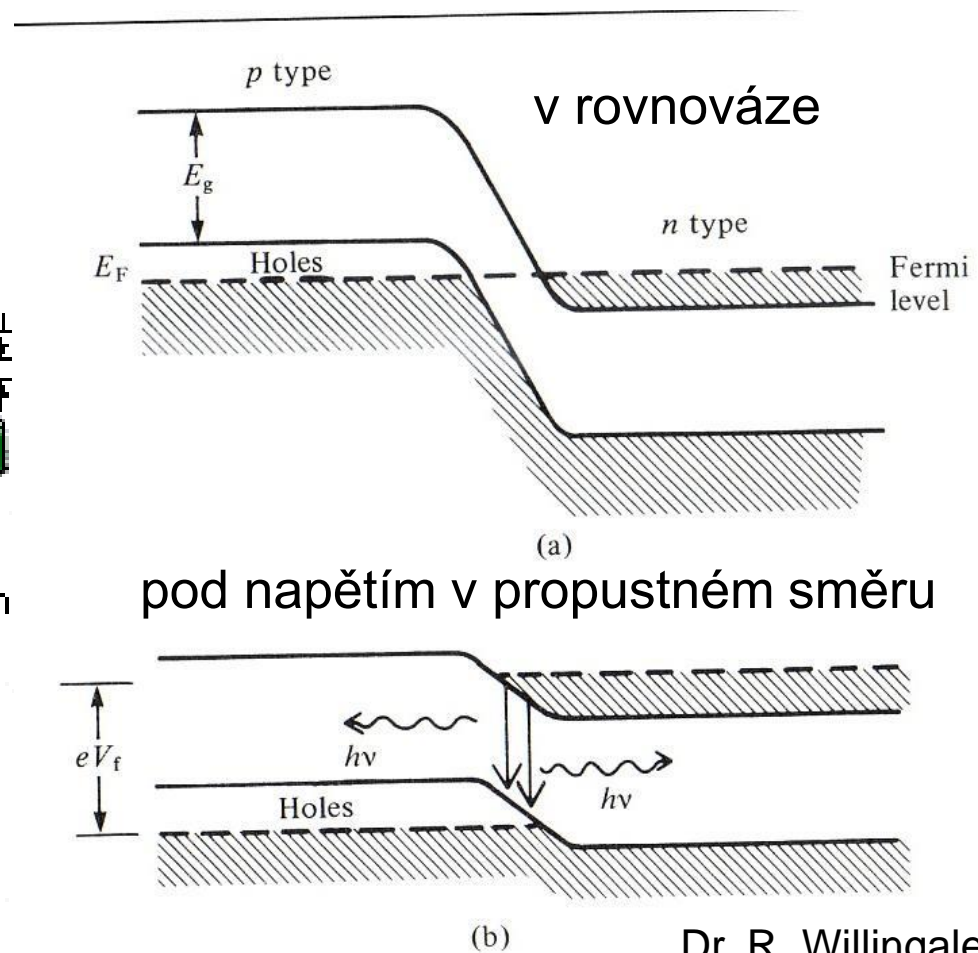


Diagram of Semiconductor Laser

E. D. Shaw



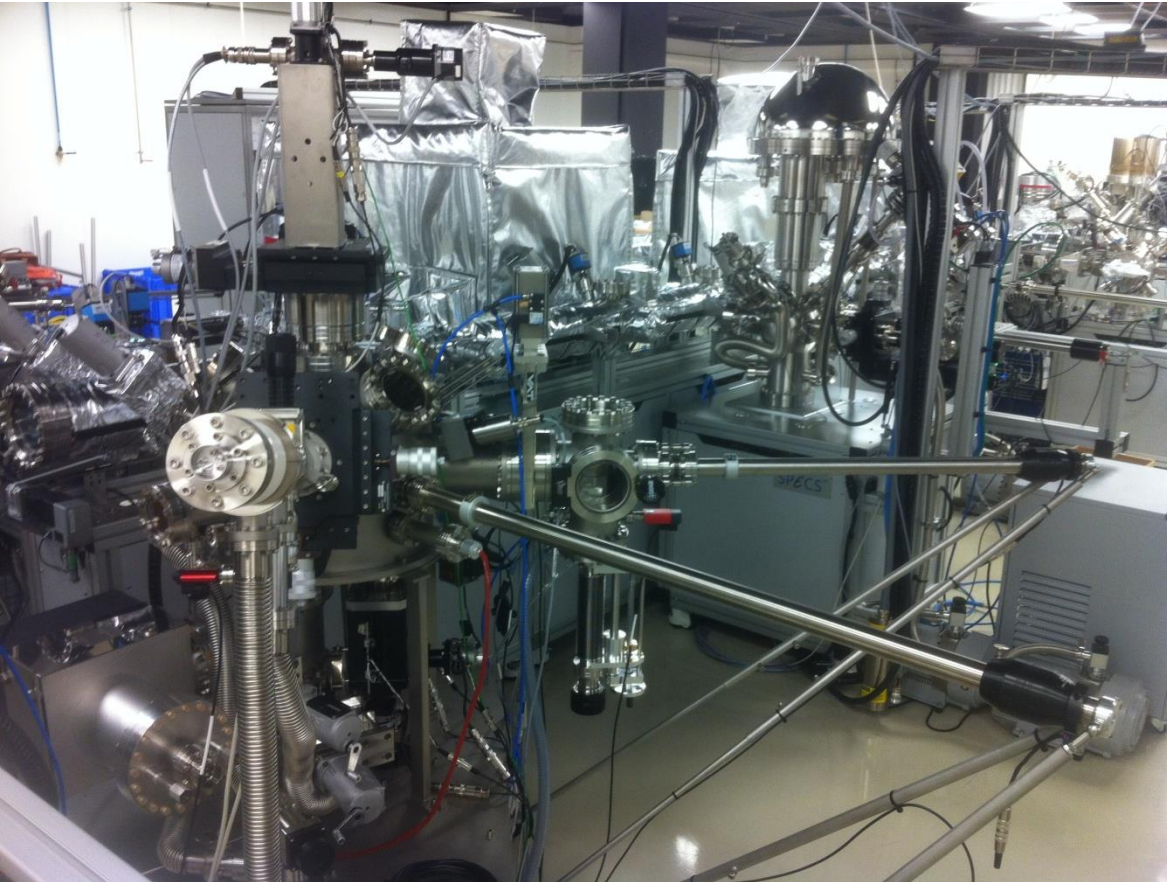
(b)

Dr. R. Willingale

UV lasery

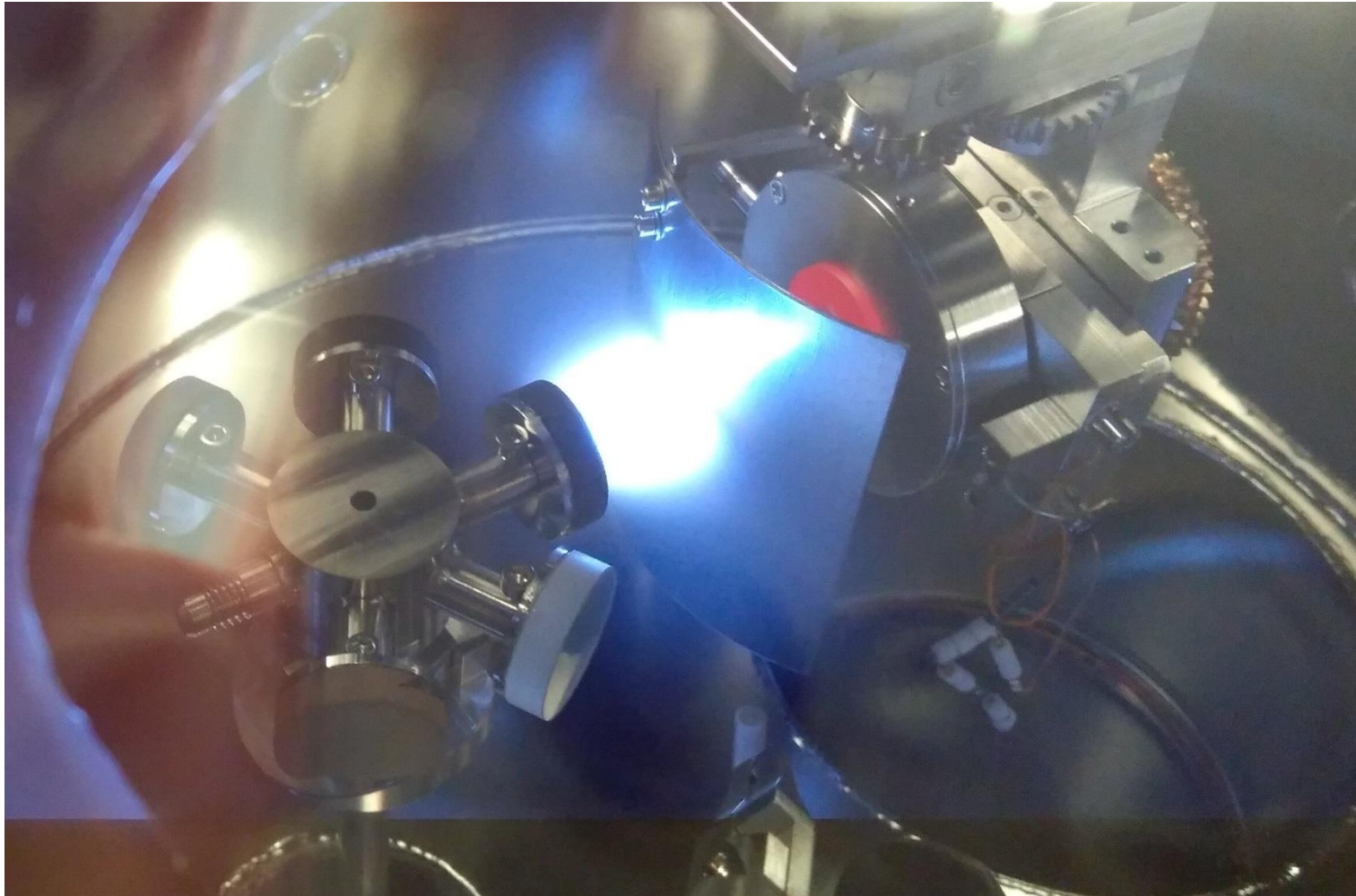
- plynové (excimerové- excited dimer laser), vlnové délky až 120 nm, bohužel používají halogenové plyny KrF - 248 nm, Ar² -126 nm používané v laserovém sputteringu a depozicích (Pulsed laser deposition)
- zdvojení frekvence pomocí nelineárních krystalů (KTiOPO₄, KH₂PO₄)

Pulsní laserová depozice (PLD) v Brně v rámci CEITECu! Instalace – únor 2016



- PLD vybavené špičkovou současnou technologií
- tlak 5×10^{-10} mbar
- kontrola růstu s RHEED
- in situ ozonové atmosféry
- ultra homogenní růst se skenováním laserového svazku
- připojené na UHV klastr s analytickými metodami (XPS, ARPES, LEEM, LEED, STM)

Pulsní laserová depozice v rámci CEITECu v Brně



Pulsní lasery

- Q-switched lasers: v začátcích rychle rotující odrazný hranol, generace světla možná jen při splnění rezonanční podmínky v rezonátoru: Q-switch
 - dnes často elektro-optický nebo akusticko-optický element.
 - intenzivní pulsy až 5 ns krátké
-
- Mode-locking (fázově koherentní longitudinální módy): extrémně krátké pulzy až ~ 10 fs, pouze několik málo period vlnové délky (Fourierovská limita). Používané pro časově rozlišenou spektroskopii. Často používaný Ti- safírový laser.

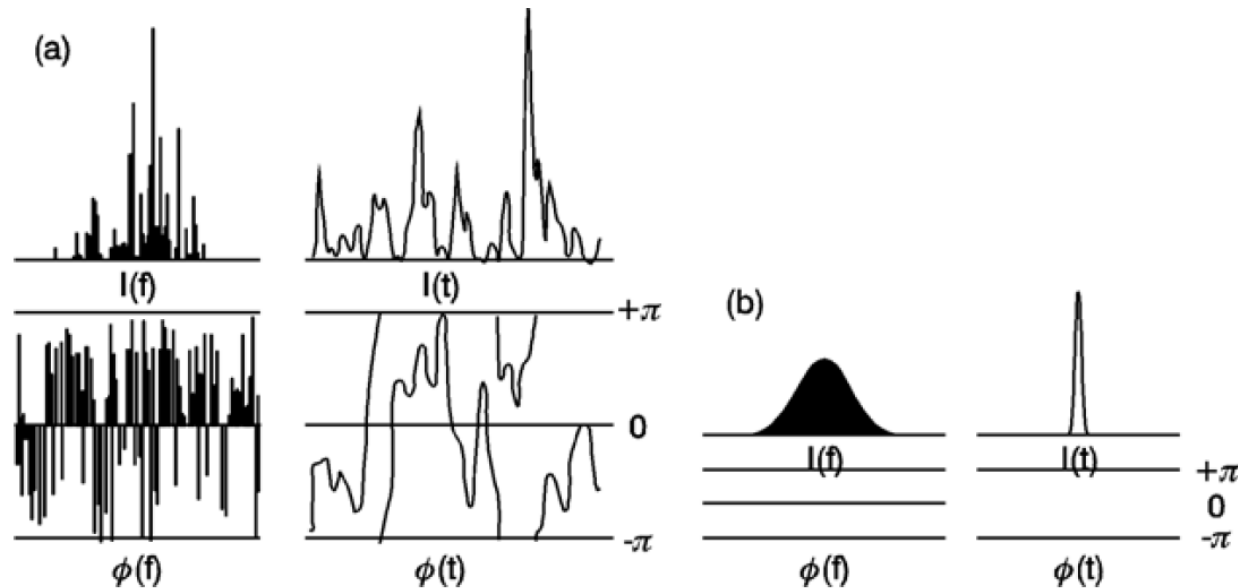
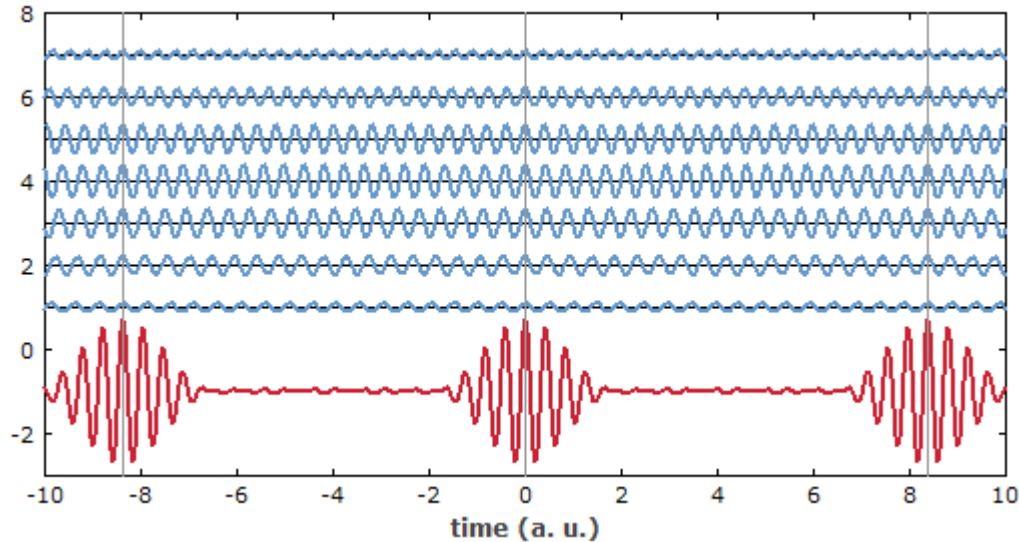
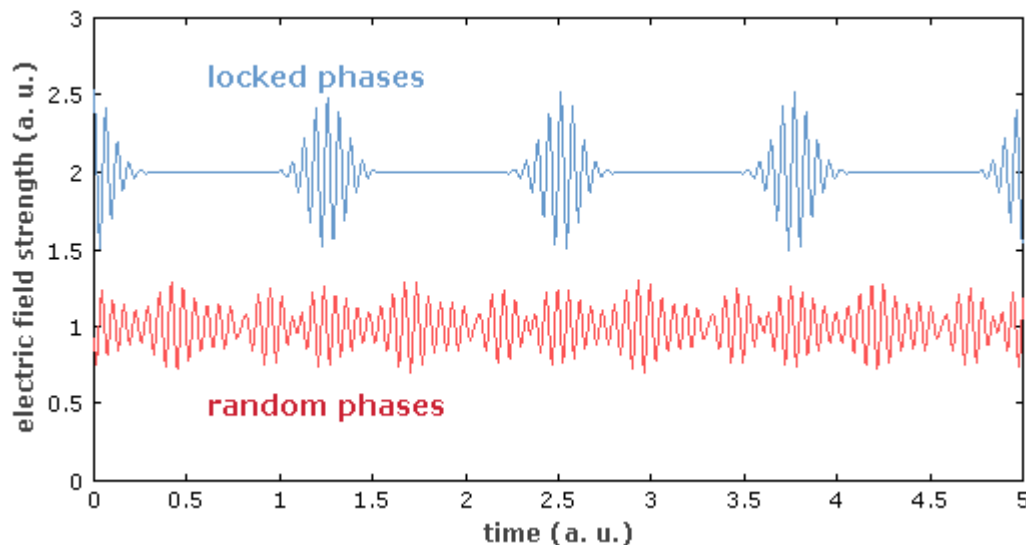


Fig. 3.16. Schematic representation of the intensity and the phase of laser oscillations in the frequency domain and in the time domain for a free laser (a) and for a mode-locked laser (b)

Pulsní lasery – mode locking



- sečrtení několika vln ve fázi dá krátké klubko



- pokud jsou fáze náhodné, klubko se nevytvoří

Laditelné lasery

- aktivní látka (rhodamin, kumarin ...) s širokospektrální luminiscencí je buzena primárním laserem
- filtr F vybírá frekvenci laseru, je ale poměrně limitovaná

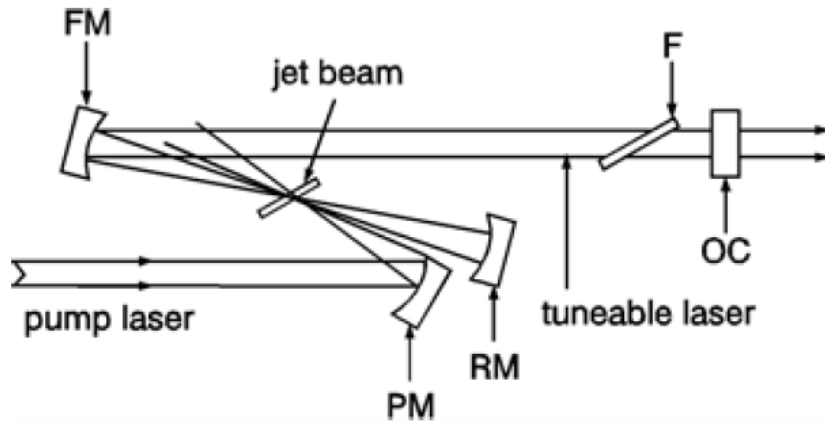


Fig. 3.21. Schematic arrangement for a dye laser; (FM: folding mirror, PM: pump mirror, RM: reflector mirror, OC: output coupler, F: tuning filter)

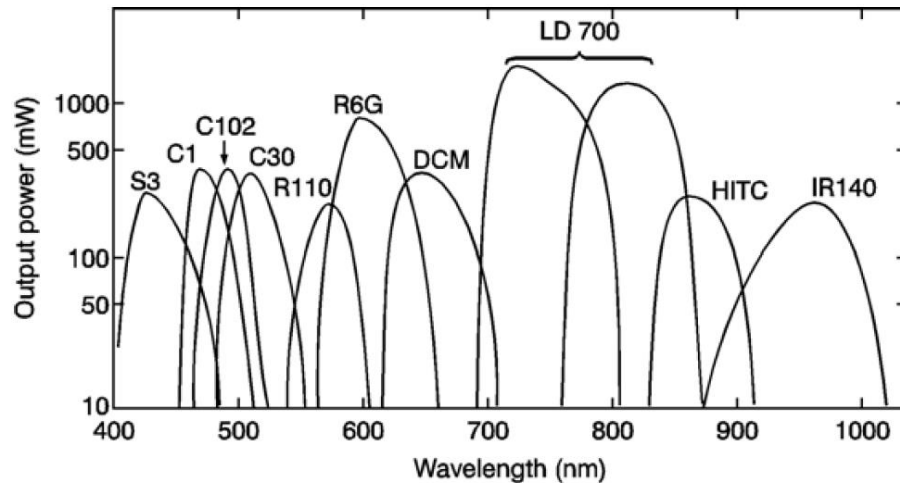
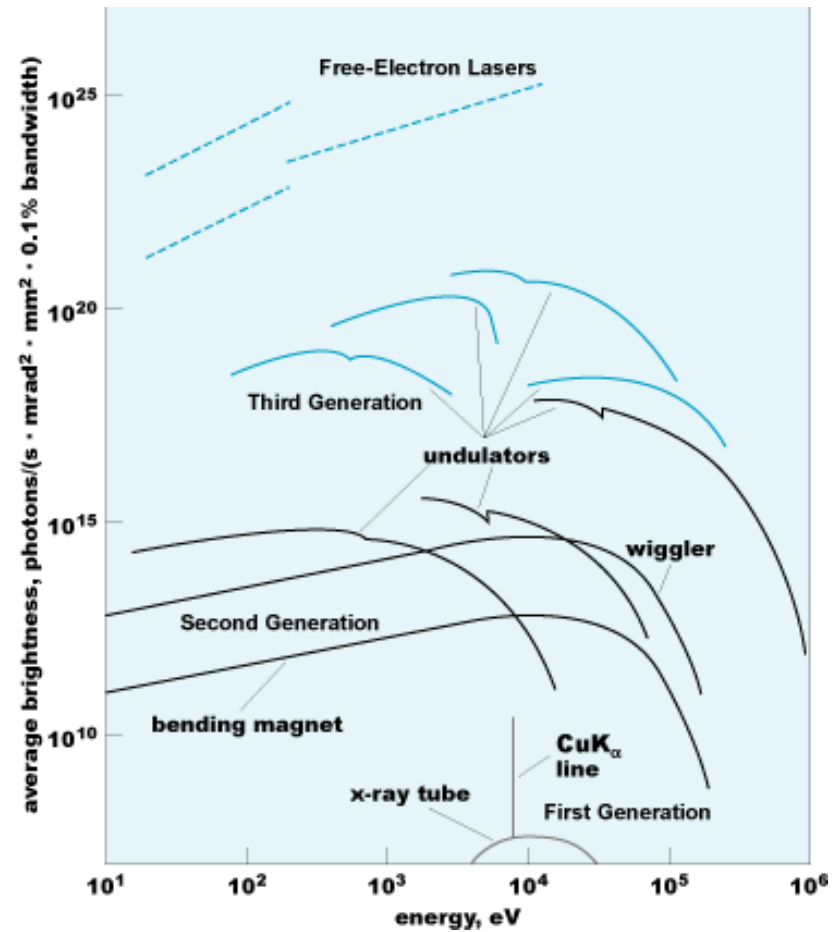
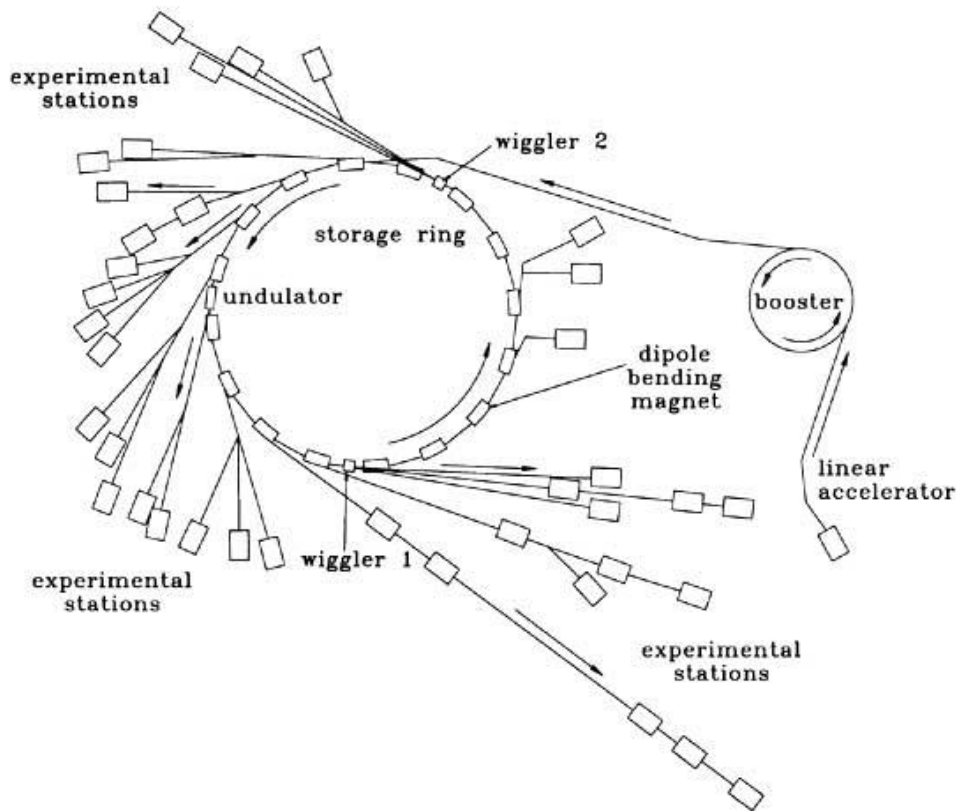


Fig. 3.22. Emission of dye lasers in various spectral ranges for pumping with a 4 W krypton laser in the blue-green range; after [3.17]

- pokrytí viditelného rozsahu velkým počtem aktivních látek v plynových laserech

synchrotron



- používané především jako intenzivní zdroj Roentgenového záření
- zdroj infračerveného záření s vysokou zářivostí - briliancí (intenzita na jednotku plochy a jednotku emitovaného úhlu) užitečný např. v infračervené mikroskopii a elipsometrii

synchrotrony v Evropě



detailnější přednáška (nejen) o synchrotronech a jejich záření:

V. Holý, O.Caha, M. Meduňa, A. Dubroka, Moderní experimentální metody B

Detektory



Detektory

Hlavní charakteristiky:

- frekvenční rozsah
- kvantová účinnost (citlivost)
- specifická detektivita
- rychlost
- linearita

Typy detektorů

- fotografické filmy
- fotonásobič (vnější fotoelektrický jev)
- Fotoelektrické detektory (vnitřní fotoelektrický jev - excitace přes zakázaný pás)
 - fotovodivostní detektory
 - fotodiody: excitace nosiče v ochuzené vrstvě závěrně polarizované diody
 - lavinové fotodiody: foto dioda s lavinovým násobením (podobným fotonásobiči)
 - detektorová pole (CCD)

poměr signál/šum

- absorpce světla je fundamentálně náhodný proces popsatelný Poissonovým rozdělením:

$$P(k, n) = \frac{y^k}{k!} e^{-y}, \quad y = np \approx \langle k \rangle$$

$n...$ počet dopadlých fotonů
 $p...$ pravděpodobnost absorpce
 $k...$ počet absorbovaných fotonů

variance: $\sigma^2 = y \approx \langle k \rangle$

$P(k, n)$ je díky kvantové povaze světla náhodná veličina \Rightarrow signál bude náhodný („zašuměn“) míra šumu je úměrná odmocnině z variance

- Šum je úměrný odmocnině z variance $\sigma = \sqrt{y} = \sqrt{\langle k \rangle} \propto \sqrt{T}$
- Signál je úměrný počtu dopadlých fotonů, tzn. $\propto T$, kde T je doba měření
- poměr signál/šum $\sim \frac{T}{\sqrt{T}} = \sqrt{T}$

- **neboli poměr šumu k signálu klesá s dobou akumulace signálu jako**

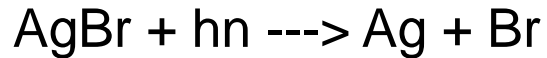
$$1/\sqrt{T}$$

kvantová účinnost η

- daná poměrem počtu detekovaných fotonů k dopadlým
- fotografické filmy $\eta \sim 0.01-1\%$
- fotonásobiče, maximum až 35%

Fotografické filmy

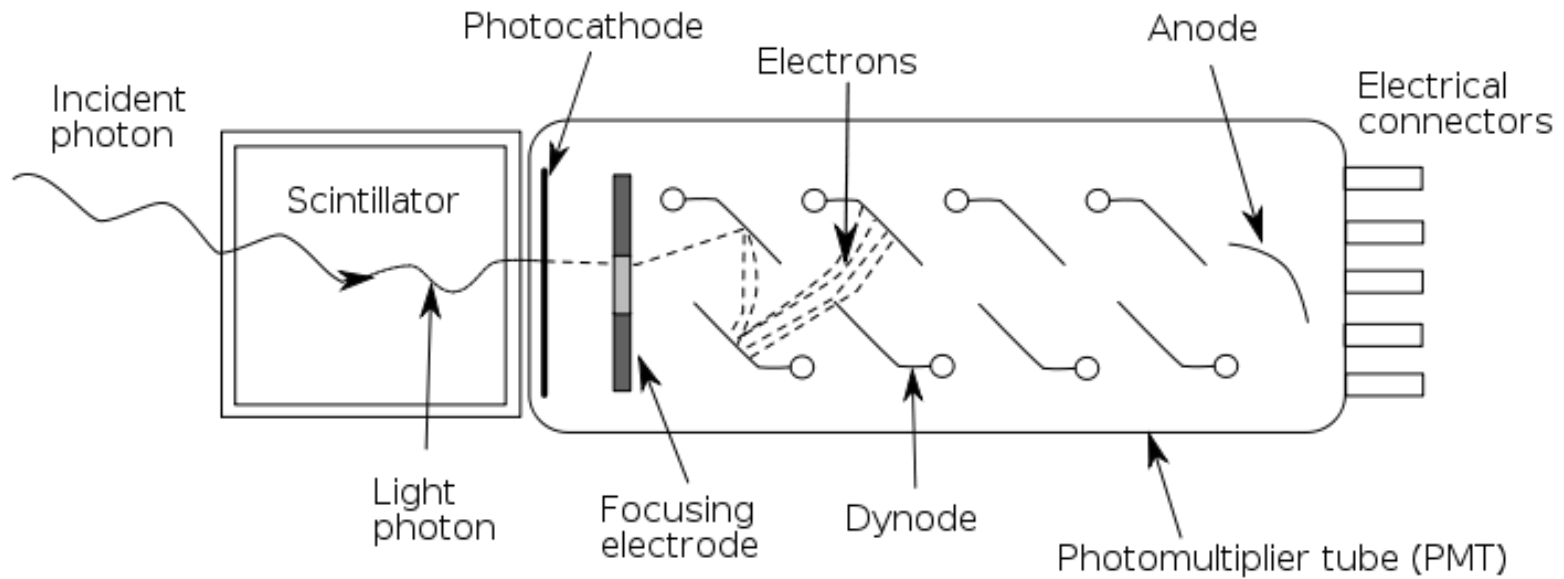
- redukce soli AgBr:



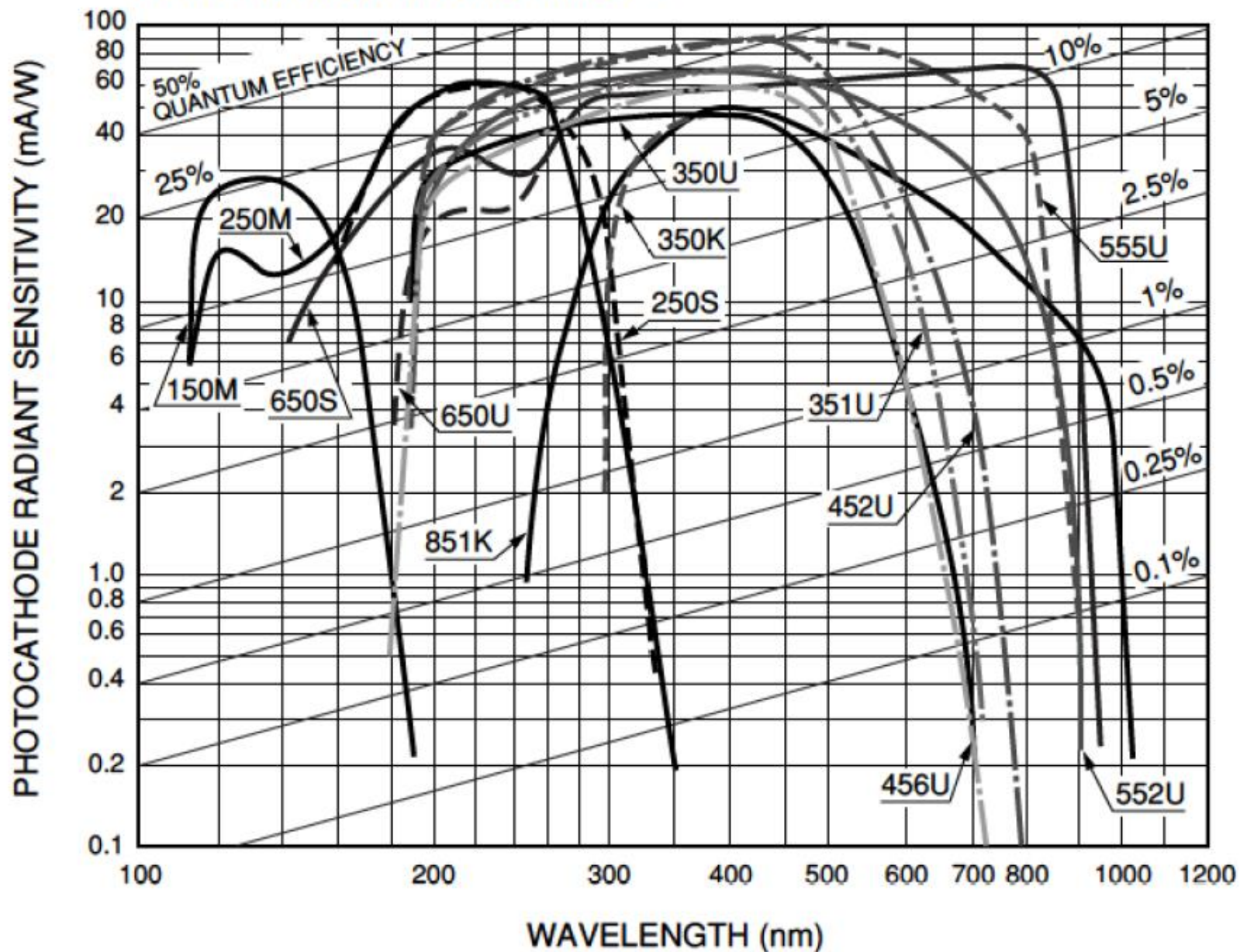
- rozlišení typicky 50-100 bodů na mm
- kvantová účinnost 0.01-1%
- výhoda: současné zaznamenání 2D obrazu
- nevýhoda: náročný proces vyvolávání. V současné době často nahrazovány CCD

fotonásobič

- VIS – UV (až Rentgen i γ záření)
- velmi citlivý (detekce jednotlivých fotonů)
- velmi rychlý ~ 0.5 GHz



Reflection Mode Photocathodes



THBV3_0402EAa

Figure 4-2 (a): Typical spectral response characteristics of reflection mode photocathodes

Reflection mode photocathodes

Curve Code (S number)	Photocathode Material	Window Material	Luminous Sensitivity (Typ.) ($\mu\text{A/lm}$)	Spectral Response				
				Spectral Range (nm)	Peak Wavelength			
					Radiant Sensitivity		Quantum Efficiency	
					(mA/W)	(nm)	(%)	(nm)
100M	Cs-I	MgF ₂	—	115 to 200	14	140	13	130
200S	Cs-Te	Quartz	—	160 to 320	29	240	14	210
200M	Cs-Te	MgF ₂	—	115 to 320	29	240	14	200
400K	Bialkali	Borosilicate	95	300 to 650	88	420	27	390
400U	Bialkali	UV	95	185 to 650	88	420	27	390
400S	Bialkali	Quartz	95	160 to 650	88	420	27	390
401K	High temp. bialkali	Borosilicate	40	300 to 650	51	375	17	375
500K(S-20)	Multialkali	Borosilicate	150	300 to 850	64	420	20	375
500U	Multialkali	UV	150	185 to 850	64	420	25	280
500S	Multialkali	Quartz	150	160 to 850	64	420	25	280
501K(S-25)	Multialkali	Borosilicate	200	300 to 900	40	600	8	580
502K	Multialkali	Borosilicate (prism)	230	300 to 900	69	420	20	390
700K(S-1)	Ag-O-Cs	Borosilicate	20	400 to 1200	2.2	800	0.36	740
—	InP/InGaAsP(Cs)	—	—	950 to 1400	10	1250	1.0	1000 to 1200
—	InP/InGaAs(Cs)	—	—	950 to 1700	10	1550	1.0	1000 to 1200

Table 4-1: Quick reference for typical spectral response characteristics (2)

temný proud (dark current)

- spontánní emise neosvětlené fotokatody
- přímoúměrná velikosti, roste s teplotou, zchlazením fotokatody lze docílit temný proud 0.1 el./s
- typicky klesá minimální energii detekce (výstupní práci)

• temný proud je obecná vlastnost spektroskopických aparatur. V experimentu by se vždy měl vždy temný proud naměřit (zjistit signál „bez světla“), srovnat měření a případně provést korekci.

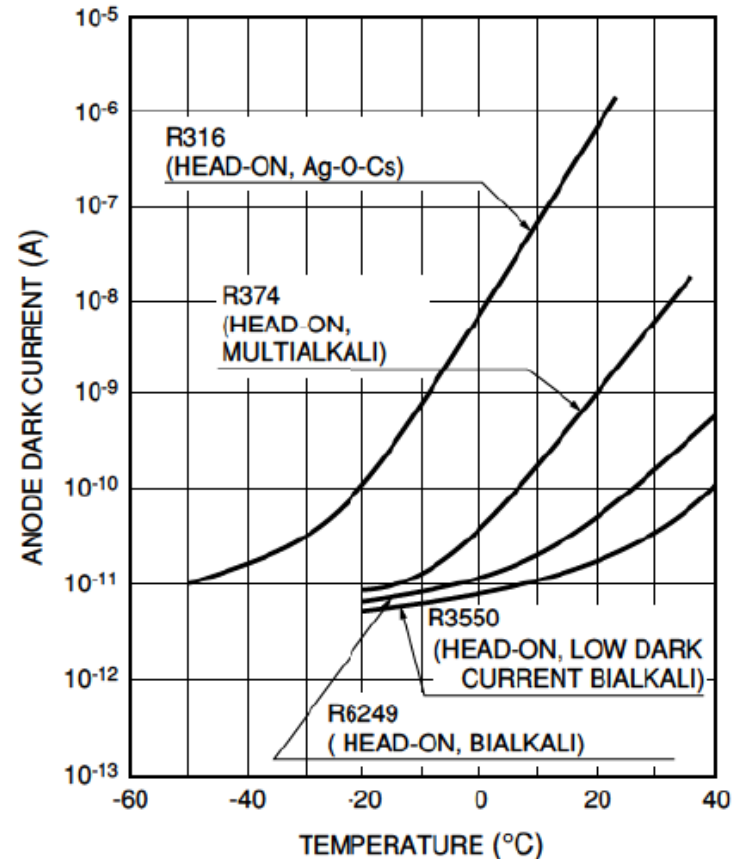


Figure 4-39: Temperature characteristics of anode dark current

- fotonásobiče jsou extrémně citlivé na světlo. Po osvětlení denním světlem jejich temný proud může být zvětšen o několik řádů.

celkové zesílení (gain)

- Celkové zesílení (gain) $G = \delta^n$
n - počet dynod
 δ - koeficient sekundární emise
pro $\delta=5$ a $n=10$ dostáváme $G=10^7$
- Hamamatsu R928,
 $G=10^7$ (na 1000 V)

příklad závislosti na napětí

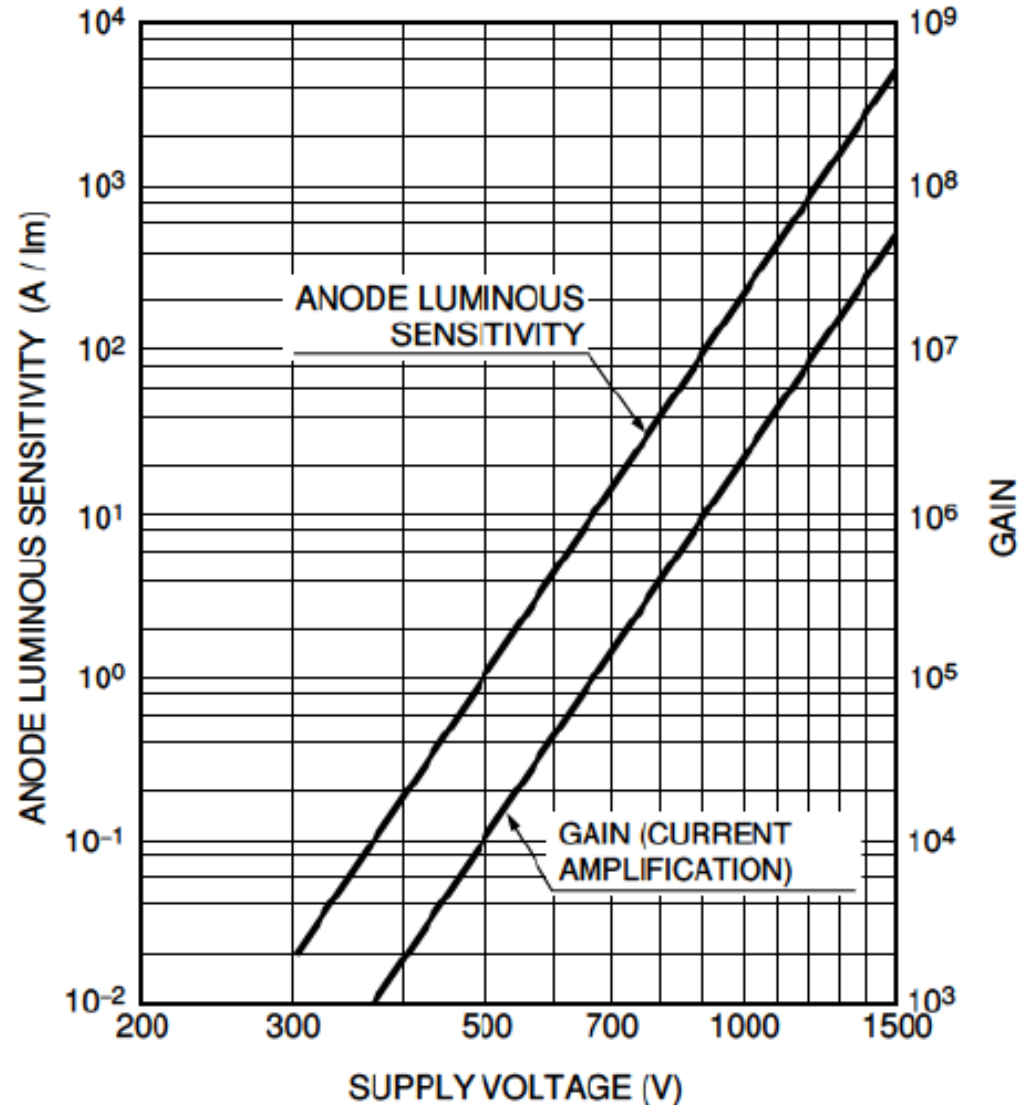
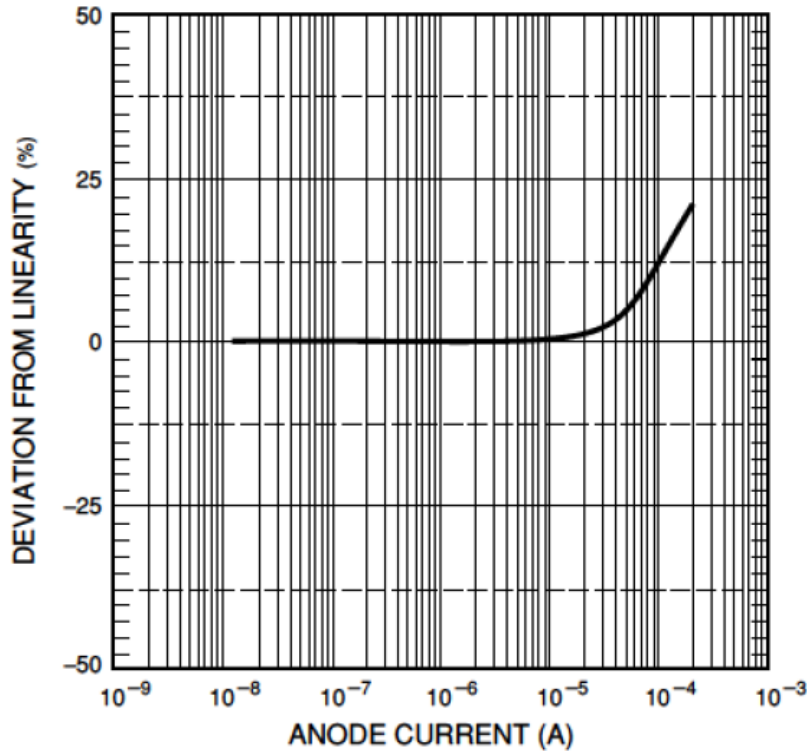


Figure 4-13: Gain vs. supply voltage

Linearita

- závislá jak na katodě, tak na anodě
- v tomto případě dynamický rozsah v lineárním režimu do 2% asi 10^3



- linearita je zásadní při kvantitativní spektroskopii (např. srovnávání reference a vzorku). Je třeba zjistit rozsah linearity pro požadovanou přesnost absolutního určení

VOLTAGE DISTRIBUTION RATIO (1·1· ...1·1·1)

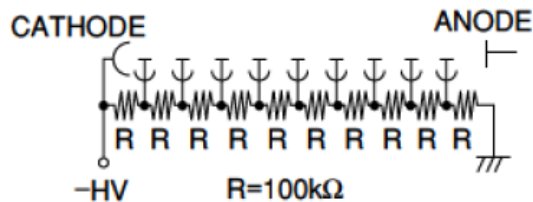
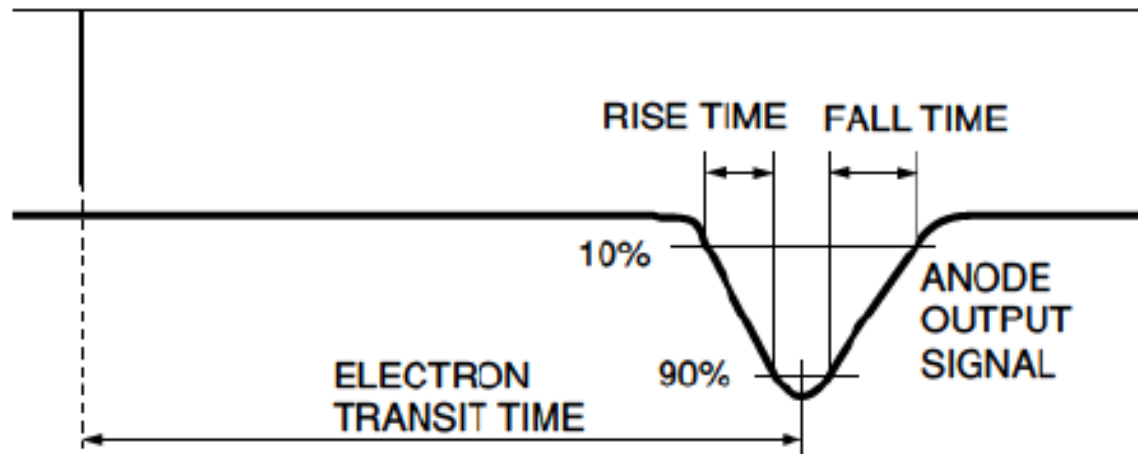


Figure 4-25: DC linearity (side-on type)

časové charakteristiky

- fotonásobiče jsou velmi rychlé detektory. Rychlost odezvy je limitovaná především dobou cesty elektronů přes dynody

DELTA FUNCTION LIGHT



FWHM=Full width at half maximum

Unit : ns

Dynode Type	Rise Time	Fall Time	Pulse Width (FWHM)	Electron Transit Time	TTS
Linear-focused	0.7 to 3	1 to 10	1.3 to 5	16 to 50	0.37 to 1.1
Circular-cage	3.4	10	7	31	3.6
Box-and-grid	to 7	25	13 to 20	57 to 70	Less than 10
Venetian blind	to 7	25	25	60	Less than 10
Fine mesh	2.5 to 2.7	4 to 6	5	15	Less than 0.45
Metal channel	0.65 to 1.5	1 to 3	1.5 to 3	4.7 to 8.8	0.4

Table 4-3: Typical time characteristics (2-inch dia. photomultiplier tubes)

Fotovodivostní detektory

- excitace páru elektron díra přes zakázaný pás polovodiče NIR-VIS (až UV)

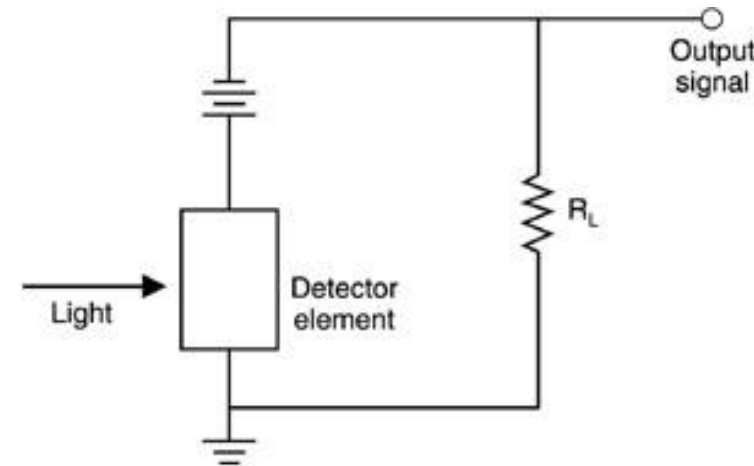
Si (zakázaný pás 1.1eV)

Ge (0.67eV),

PbS (0.37eV) často chlazený alespoň Peltier. ef.

HgCdTe (MCT), 400-6000 cm^{-1} , chlazený kap. dusíkem

- excitace dopantů z příměsových stavů (bolometry)
 - dopanty lokalizované na příměsích na nízkých teplotách - nutno chladit na nízké teploty ~ 4.2K (He), 1.6 (odčerpávané He), 0.3 K (He 3)



Zatěžovací odpor

ekvivalentní šumový výkon a specifická detektivita

odezva detektoru je napětí generované dopadlým výkonem

$$R_s = \frac{\Delta V_s}{\Delta P}, [V / W]$$

NEP: (Noise equivalent power), ekvivalentní šumový výkon = světelný výkon ekvivalentní pozorovanému šumu (neboli dopadlý výkon kdy poměr signál šum=1)

Jednotka NEP je W

Jelikož je šum úměrný $\sqrt{\text{počet dopadlých elektronů}}$, pak

- NEP je úměrný \sqrt{A} kde A je plocha detektoru
- NEP je úměrný $\sqrt{\Delta f}$ kde Δf je šířka pásma. To je frekvence snímání (choppování) na které signál poklesne na 50% od DC limity (čím je detektor rychlejší, (má větší Δf), tak má větší šum (NEP))

Pro vyjádření citlivosti detektorů nezávisle na ploše a šířce pásma se zavádí specifická detektivita D^*

$$D^* = \frac{\sqrt{\Delta f} \sqrt{A}}{\text{NEP}}, [W^{-1} Hz^{1/2} cm]$$

Základní zdroje šumu fotovodivostní detektorů

- Termální (Johnsonův) šum- způsobený termálním pohybem náboje přes detektor

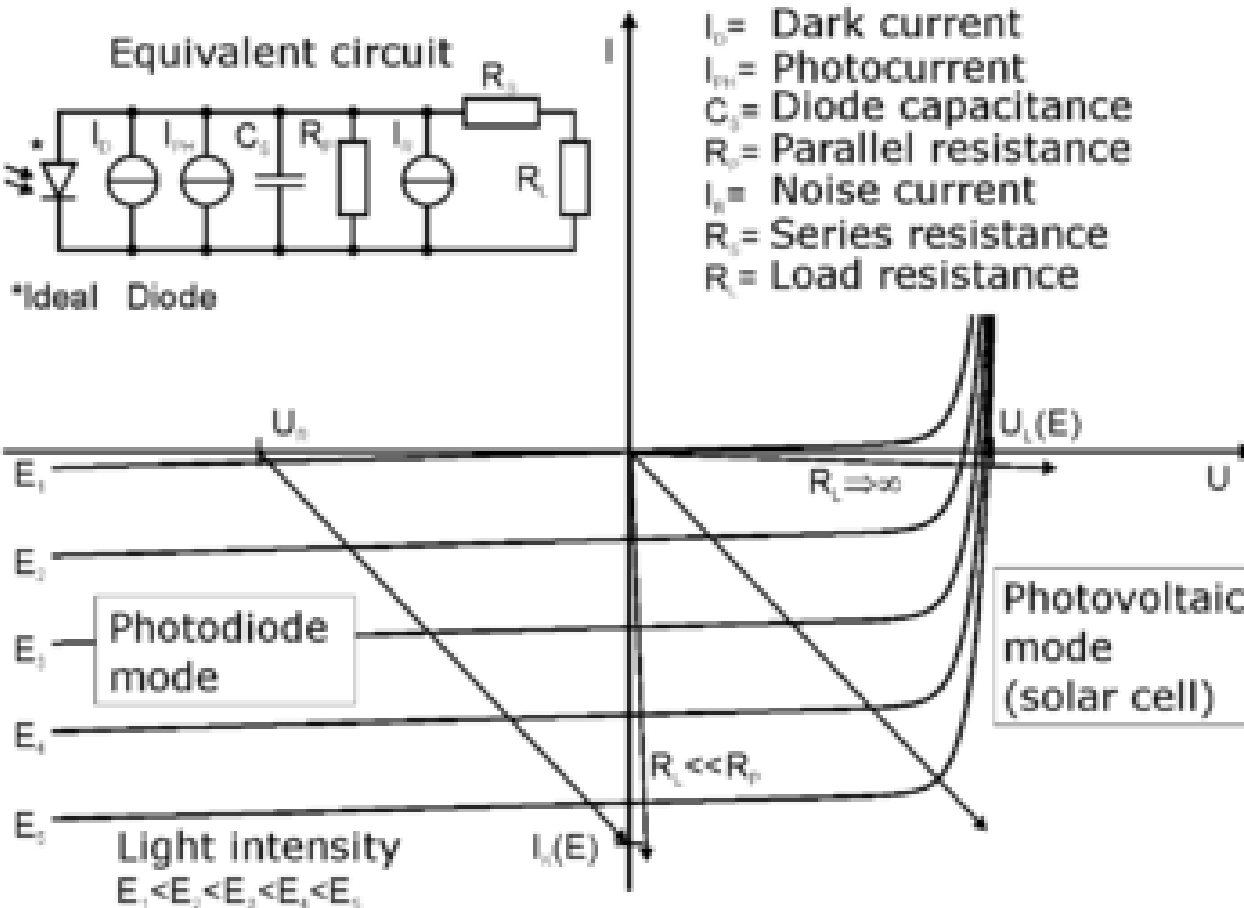
$$\langle V_R^2 \rangle = 4k_B T R_D \Delta f \quad - \text{lineární s } T$$

- generačně-rekombinační šum - vzniká termální generací přes zakázaný pás. (exponenciální závislost díky Boltzmanovu rozdělení). Detektory s malým zakázaným pásem je potřeba chladit pro zvýšení citlivosti (Peltierův jev)
- šum pozadí - podstatné pro FIR, záření černého tělesa na 300 K má maximum asi 1000 cm^{-1} . Nutno stínit studenými štíty a studenými filtry.
- Pokud jsou zdroje šumu menší než šum díky pozadí, hovoříme o ideálním detektoru, nebo detektoru limitovaném pozadí (BLIP: background limited photodetector)
- rychlost odezvy detektoru je nepřímo úměrná doba života excitovaných nositelů τ
- naopak citlivost je přímoúměrná τ ,

fotodioda

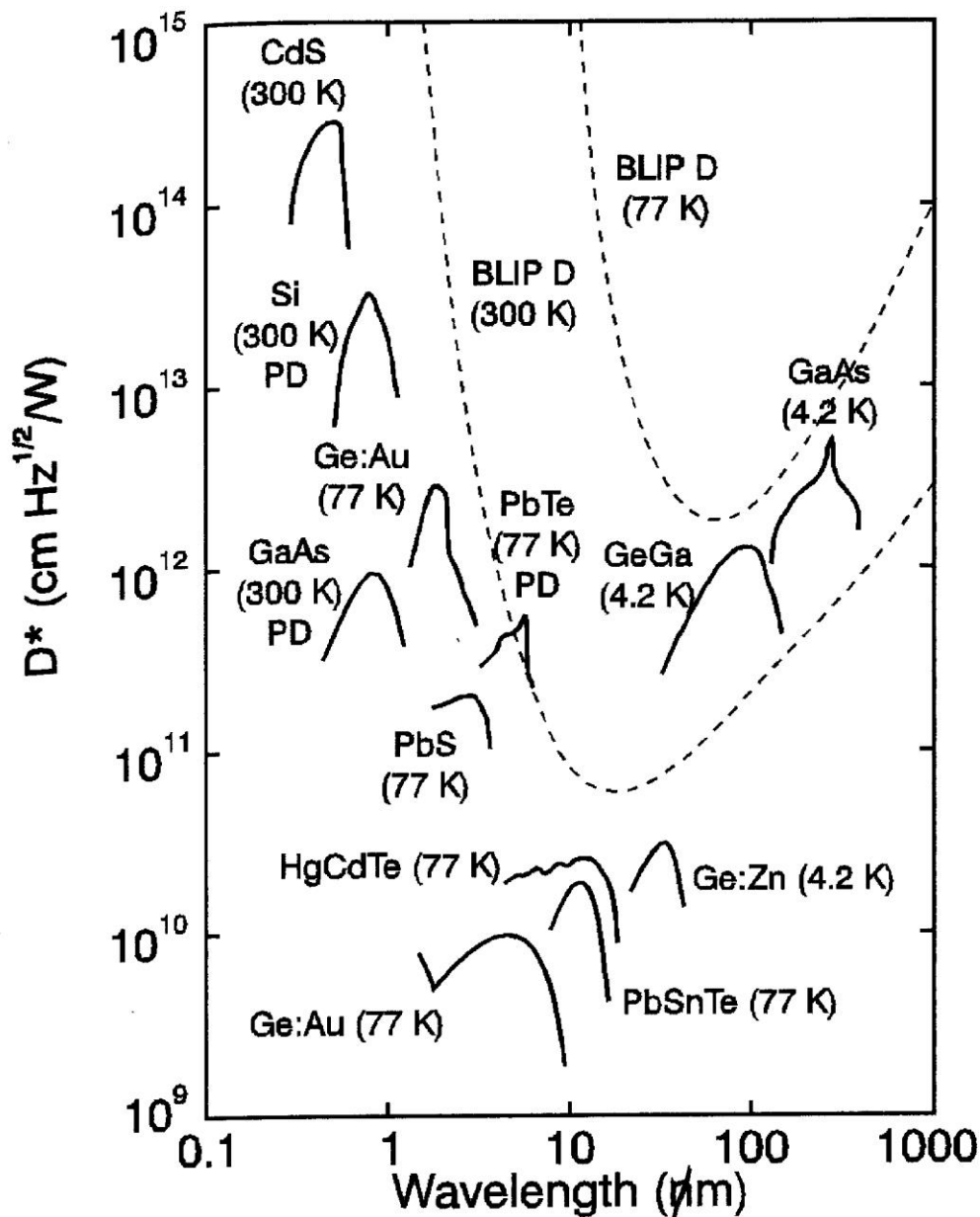


- proud (Si) diody v závěrném směru je velmi citlivý na zachycení fotonu v ochuzené vrstvě.
- velmi rychlé detektory s odezvou až 10^{-10} s.
- proces navíc může být zesílený lavinovým násobením (avalanche photodiodes)



- Použitelné v rozsahu nad zakázaným pásem Si, typicky 1100 - 185 nm, ale i pro vyšší energie až do rentgenové oblasti

specifická detektivita fotovodivostních detektorů

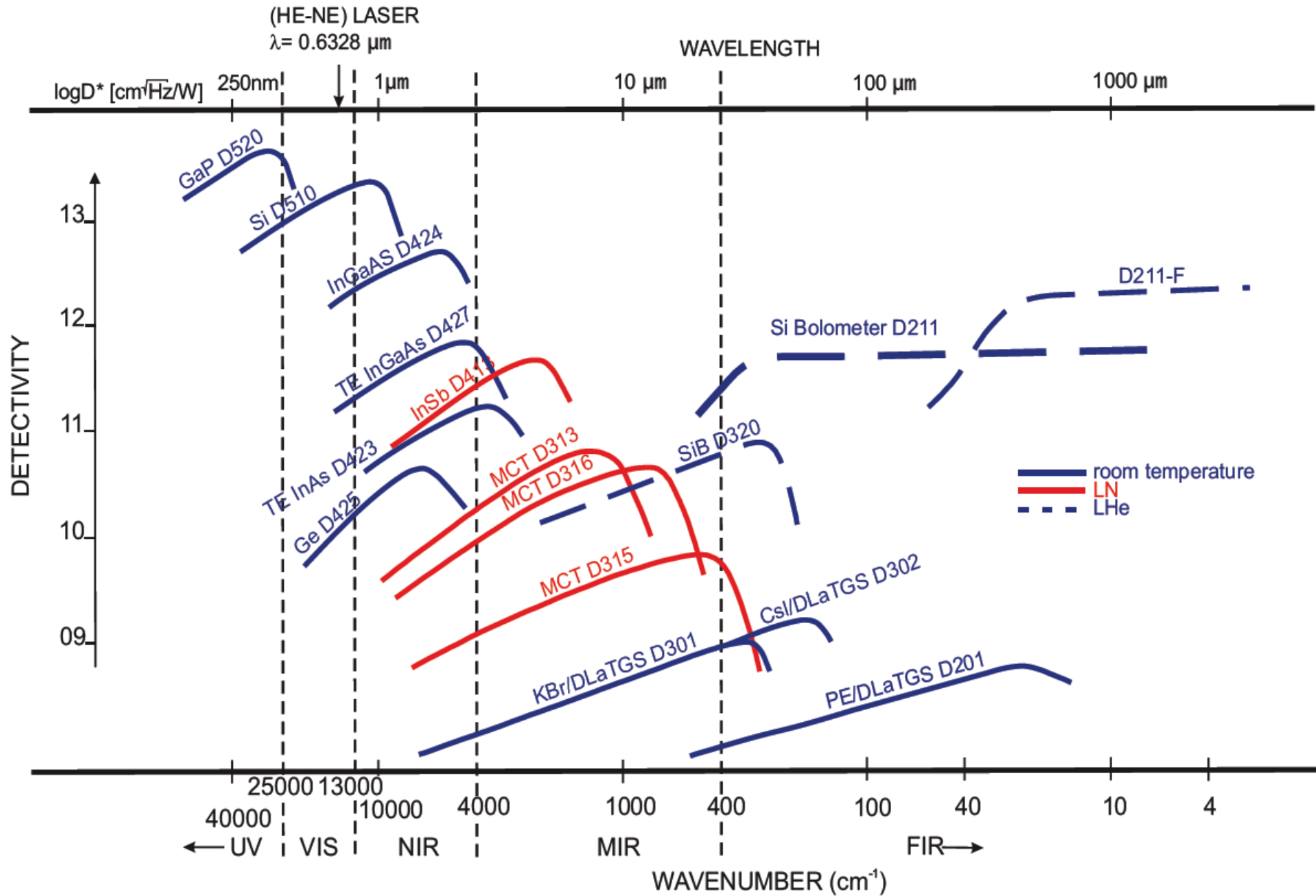


- PD=photodiode
- BLIP: background limited photodetector

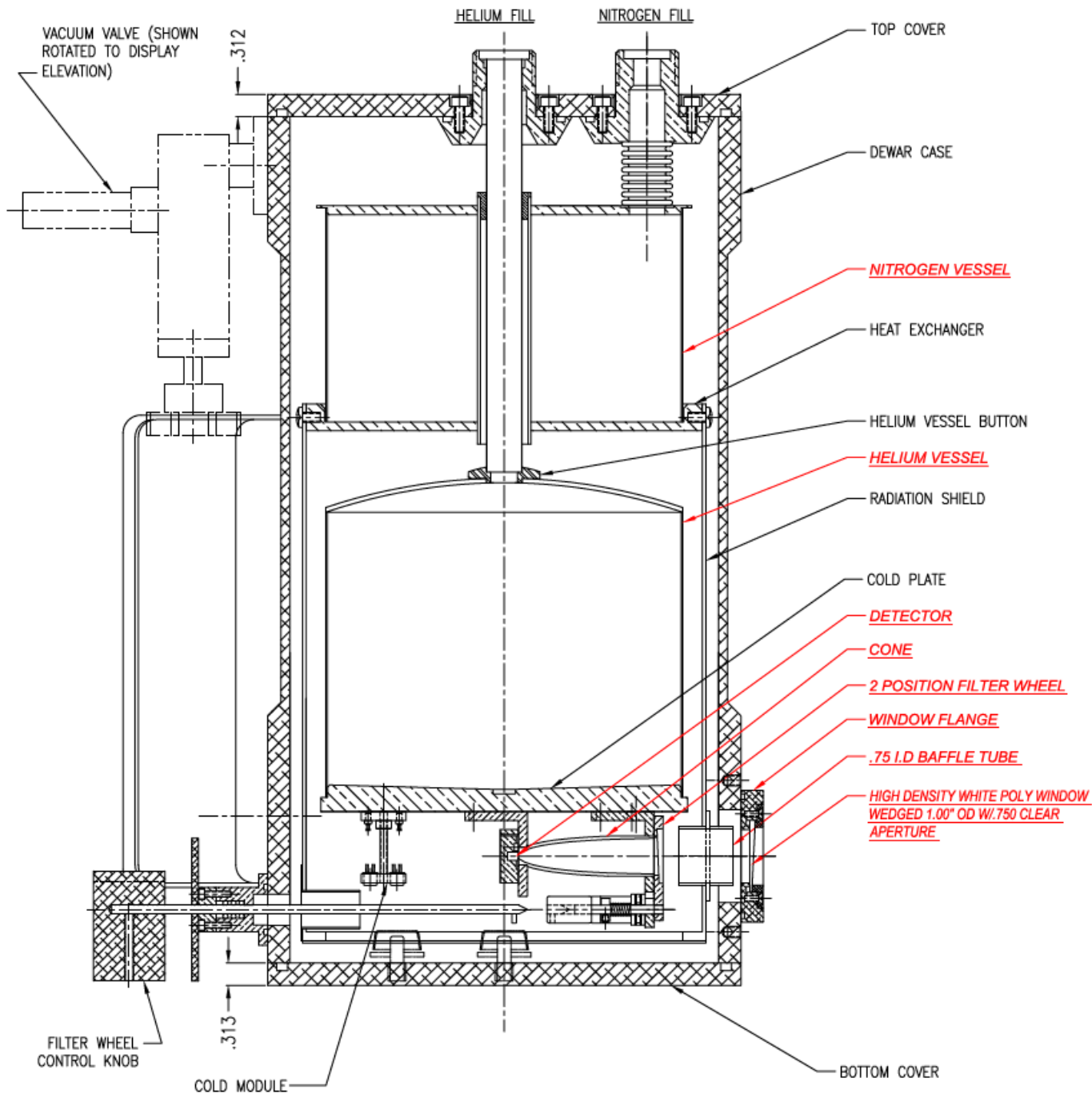
zdroj: S. M. Sze, *Semicond. devic.*(1981)

Fig. 5.7. Specific detectivity D^* versus wavelength for various photoelectric detectors. Photodiodes are labeled PD. The dashed lines are ideal values for 77 K and 300 K, respectively; after [5.1]

specifická detektivita detektorů (Bruker)



4.2-1.6K Bolometer



nabídka bolometrů infrared laboratories

	Thermal Conductance	Bolometer Resistance	Electrical Sensitivity	Noise Equivalent Power (NEP)	Noise
General Purpose 4.2K Bolometer System	G[μ W/K]: ~ 16	Ro[M Ω]: ~ 10 to 20	S[V/W]: $\sim 2.4 \times 10^5$	NEP[W/Hz ^{1/2}]: $\sim 1.2 \times 10^{-13}$	Vn[nV/Hz ^{1/2}] at 80 Hz ≤ 80
Hi Res 4.2K Bolometer System	G[μ W/K]: ~ 4	Ro[M Ω]: ~ 14	S[V/W]: $\sim 6.1 \times 10^5$	NEP[W/Hz ^{1/2}]: $\sim 4.3 \times 10^{-14}$	Vn[nV/Hz ^{1/2}] at 80 Hz ≤ 40
Standard 1.6K Bolometer System	G[μ W/K]: ~ 12	Ro[M Ω]: ~ 77	S[V/W]: $\sim 7.5 \times 10^5$	NEP[W/Hz ^{1/2}]: $\sim 4.6 \times 10^{-14}$	Vn[nV/Hz ^{1/2}] at 80 Hz ≤ 40
Far-IR 1.6K Bolometer System	G[μ W/K]: $\sim .3$	Ro[M Ω]: < 1000	S[V/W]: $\sim 1.0 \times 10^7$	NEP[W/Hz ^{1/2}]: $\sim 3.6 \times 10^{-15}$	Vn[nV/Hz ^{1/2}] at 80 Hz ≤ 50

bandwidth

$\Delta f=400$ Hz

$\Delta f=200$ Hz

$\Delta f=2000$ Hz

$\Delta f=300$ Hz

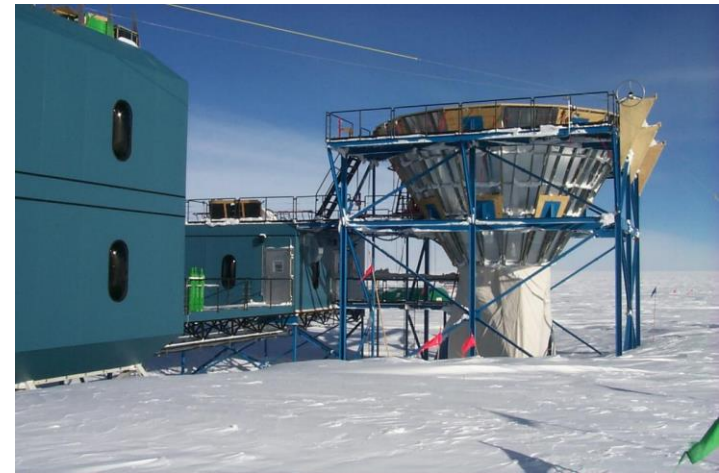
řádově citlivější, řádově pomalejší

Arcminute Cosmology Bolometer Array Receiver

16 Element 250mK Array Bolometer, frequency 100-250 GHz

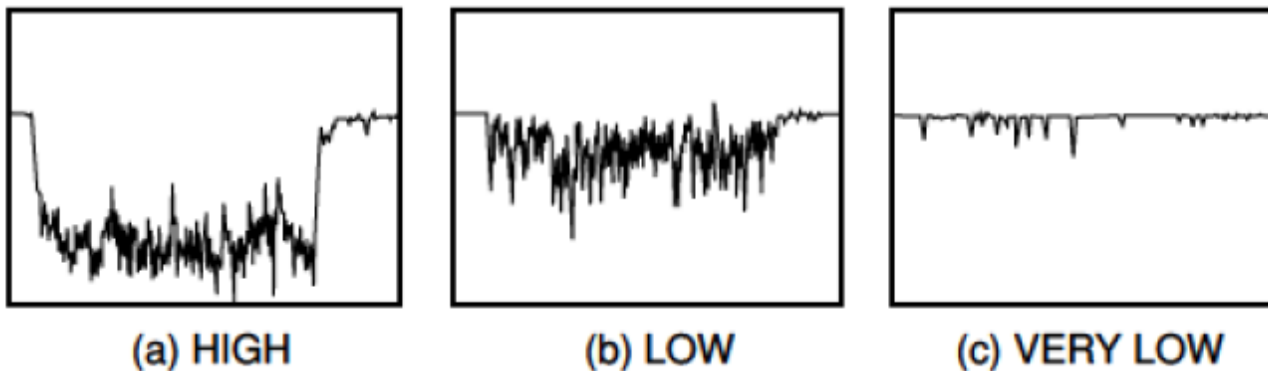


U.C. Berkley in Antarktika



Photon counting

- detekce extrémně slabých intenzit. V tomto případě je výhodnější pracovat digitálně - sčítat jednotlivé fotony než analogově (větší intenzity)
- (pulse height discriminator) výškový oddělovač pulzů umožňuje oddělení signálu od pozadí a tedy potlačit šum (temný proud)
- typicky se používá u fotonásobičů nebo lavinové diody



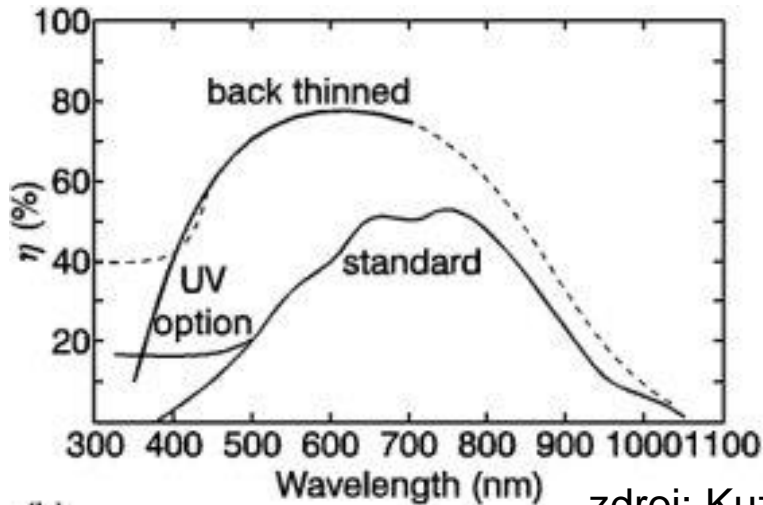
THBV3_0602

Figure 6-2: Photomultiplier tube output waveforms observed at different light levels

zdroj: katalog Hamamatsu

CCD

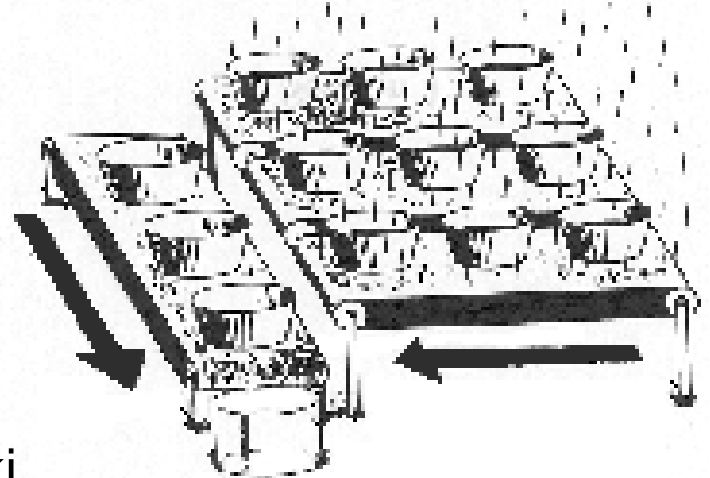
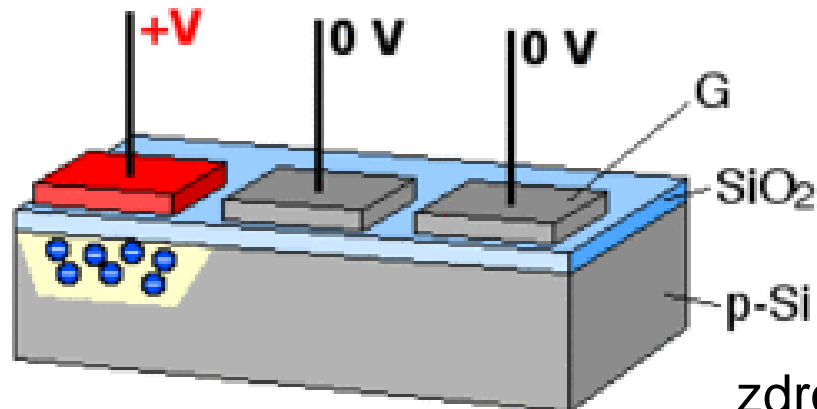
- CCD (charge coupled device): pole MOS diod. Vytváří plošný detektor umožňující např. simultánně detekovat signál v disperzním spektrometru (multikanálová detekce).
- typická velikost elementů 5-25 μm



- kvantová účinnost standardního CCD a CCD ztenčeného na zadní straně (osvit ze zadu) až 80%
- možnost snížit temný proud chlazením (LnN, peltier) až na hodnotu 1e/hodina

(b) zdroj: Kuzmany

proces vyčítání:



zdroj: wiki

spojování binů na CCD (binning)

- CCD elementy se můžou spojit a výčet se děje zároveň, např. z oblasti 2x2
- v tomto případě ztrácíme prostorové rozlišení, roste ale poměr signál šum a vyčítací rychlost
- poměr signál šum: poměr signál šum je lepší 4x protože šum je dán vyčtením pixelu. Pokud bychom ex-post zprůměrovali signál ze čtyř pixelů, signál/šum selepší jen o $\sqrt{4} = 2$

intensified CCD (iCCD)

- kombinace CCD s „intensifiátorem“: katodou emitující elektronů (C), napětím ovlivňovaným kanálem (CP) a stínítkem (S)
- dosahuje extrémní citlivosti detekující jednotlivé fotony
- možnost časové omezení detekce zpětným napětím v CP. Možnost zavřít kanál v rámci ~ 1 ns. Používá se tedy pro časově rozlišenou nanosekundovou spektroskopii.

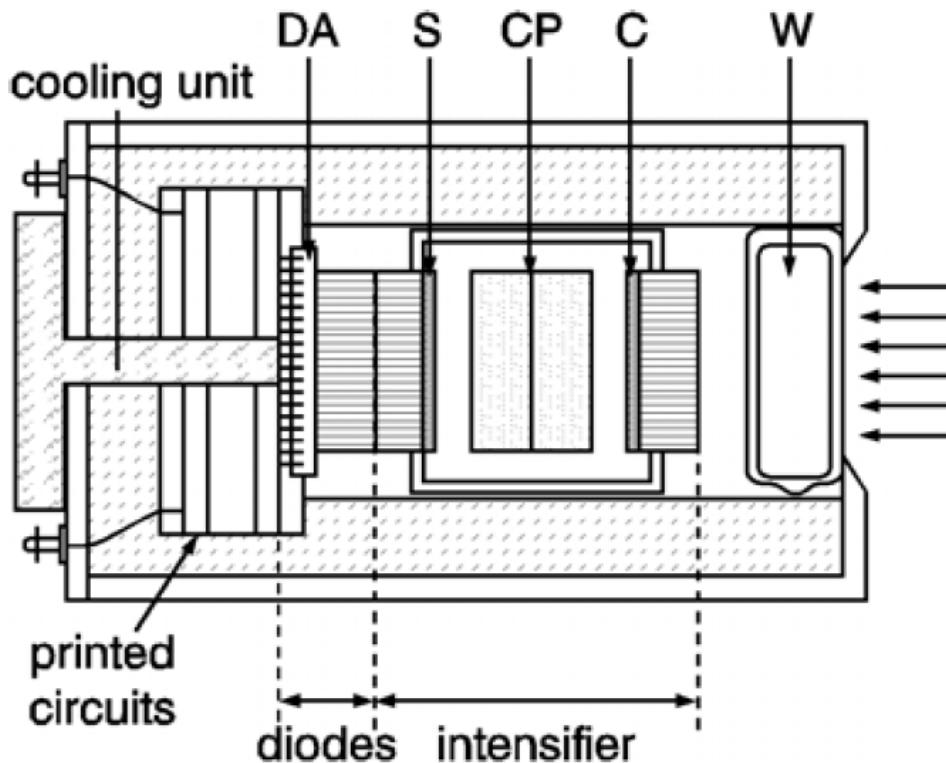
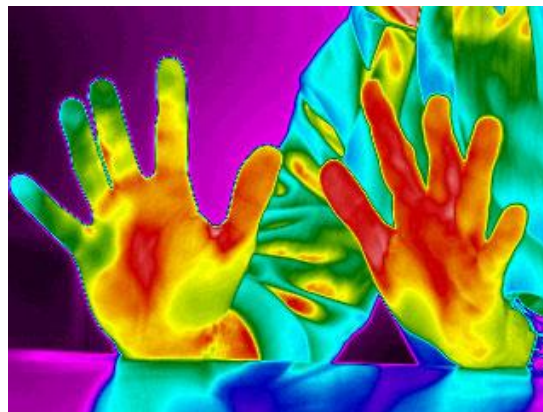


Fig. 5.9. Construction details of a diode array detector with image intensifier; (W: window, C: cathode, CP: channel plate, S: screen, DA: diode array). The horizontally hatched areas represent fiber optics

infračervené plošné detektory - termokamery

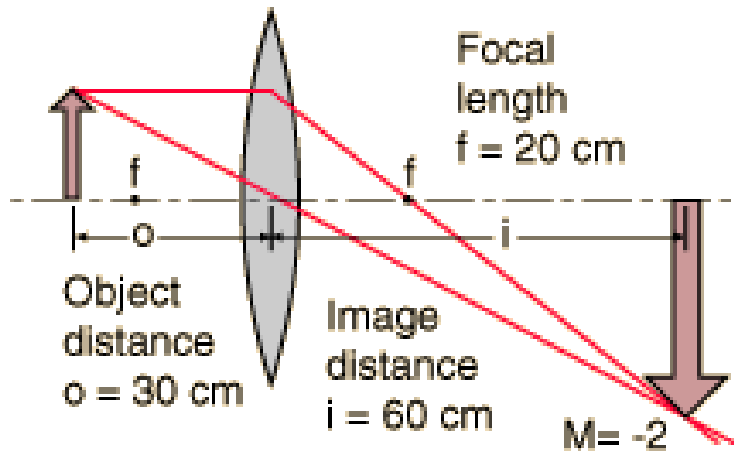
- cílené na rozsah 2-14 μm , kde září infračervené září absolutně černé těleso blízko pokojové teploty
- chlazené detektory: (fotodetektory)
 - InSb (3-5 μm), InAs, HgCdTe (MCT) (1-2 μm , 3-5 μm , 8-12 μm)
 - PbS, PbSe
- nechlazené detektory: často založené na blízkosti k ferroelektrickému nebo pyroelektrickému přechodu (LaBaMnO₃, SrBaTiO₃, VO₂, PbZrTiO₃,...)



Optické prvky

- čočky
- zrcadla (sférická, toroidální, parabolická, eliptická)
- optická vlákna
- filtry (low-pass, high-pass, band-pass, notch)

fokusace záření: čočky



$$\frac{1}{o} + \frac{1}{i} = \frac{1}{f}$$

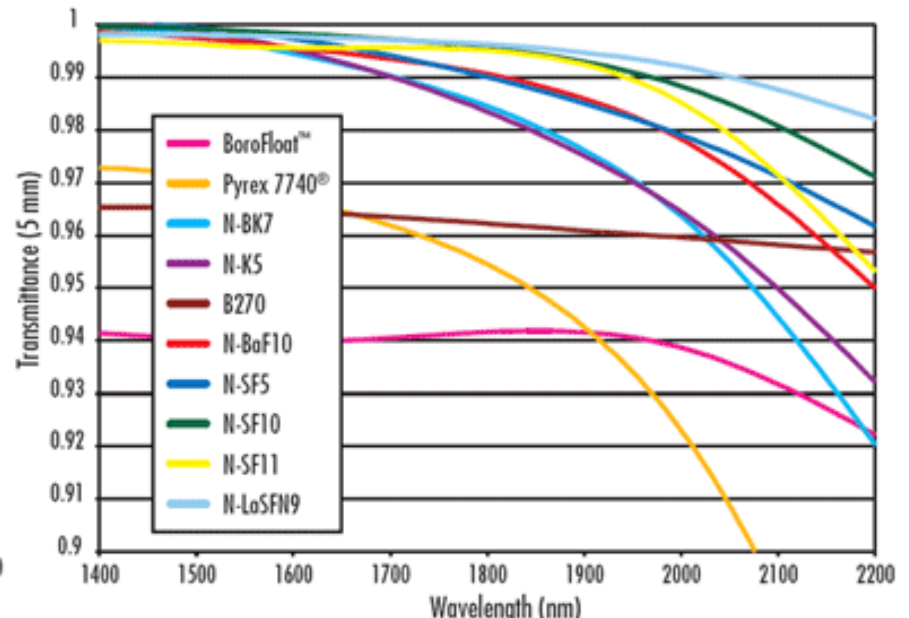
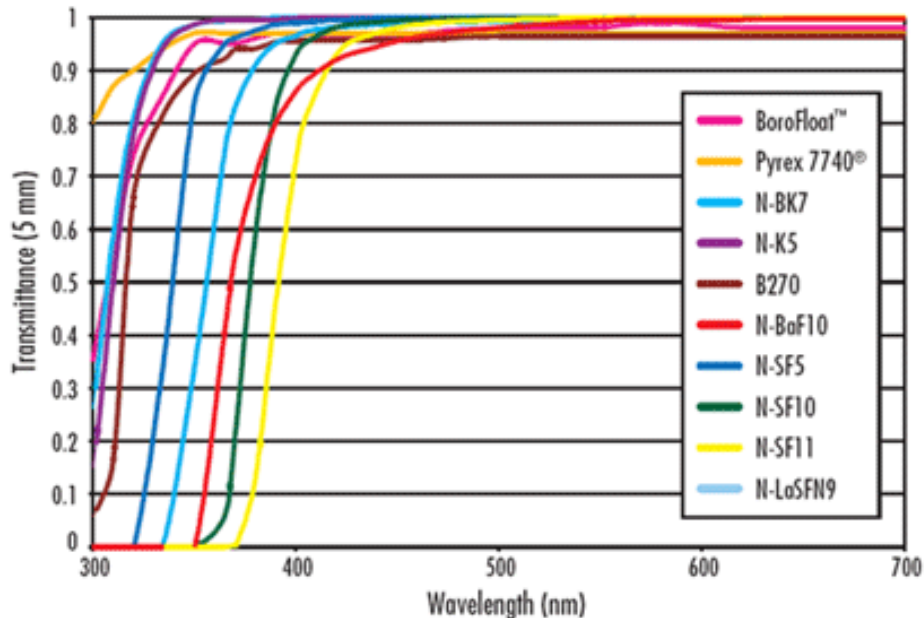
$\frac{1}{\text{object distance}} + \frac{1}{\text{image distance}} = \frac{1}{\text{focal length}}$

- výhody: fokusace beze změny směru (ve srovnání se zrcadly)
- nevýhody:
 - propustné jen v určitém frekvenčním oboru, typicky NIR-UV
 - chromatická aberace

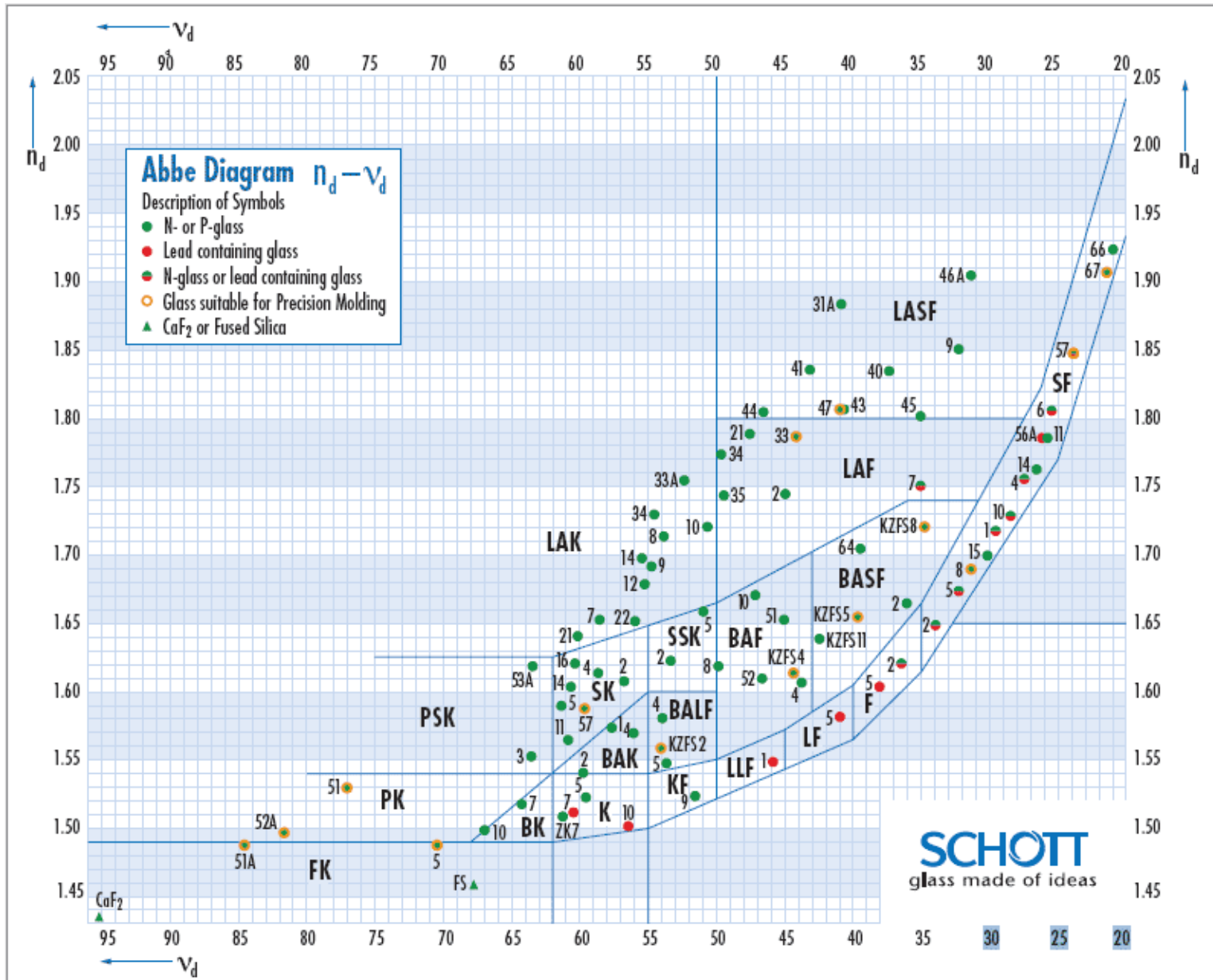
Optická skla

- charakterizovaná indexem lomu n_d na heliové čáře 587.6nm.
 - skla s vysokým indexem lomu 1.5-2 jsou často nazývána flintová (z anglického flint-pazourek), dosahováno vysokým obsahem oxidu olova PbO až 24%
 - skla s nízkým indexem lomu jsou nazývány korunová
- disperze charakterizovaná Abbého číslem $v_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$, kde n_F a n_C jsou indexy lomu na 486.1nm (H F-čára) a 656.3nm (H C-čára). Nízké Abbého číslo indikuje velkou disperzi.

- oblast propouštění (Edmund optics)

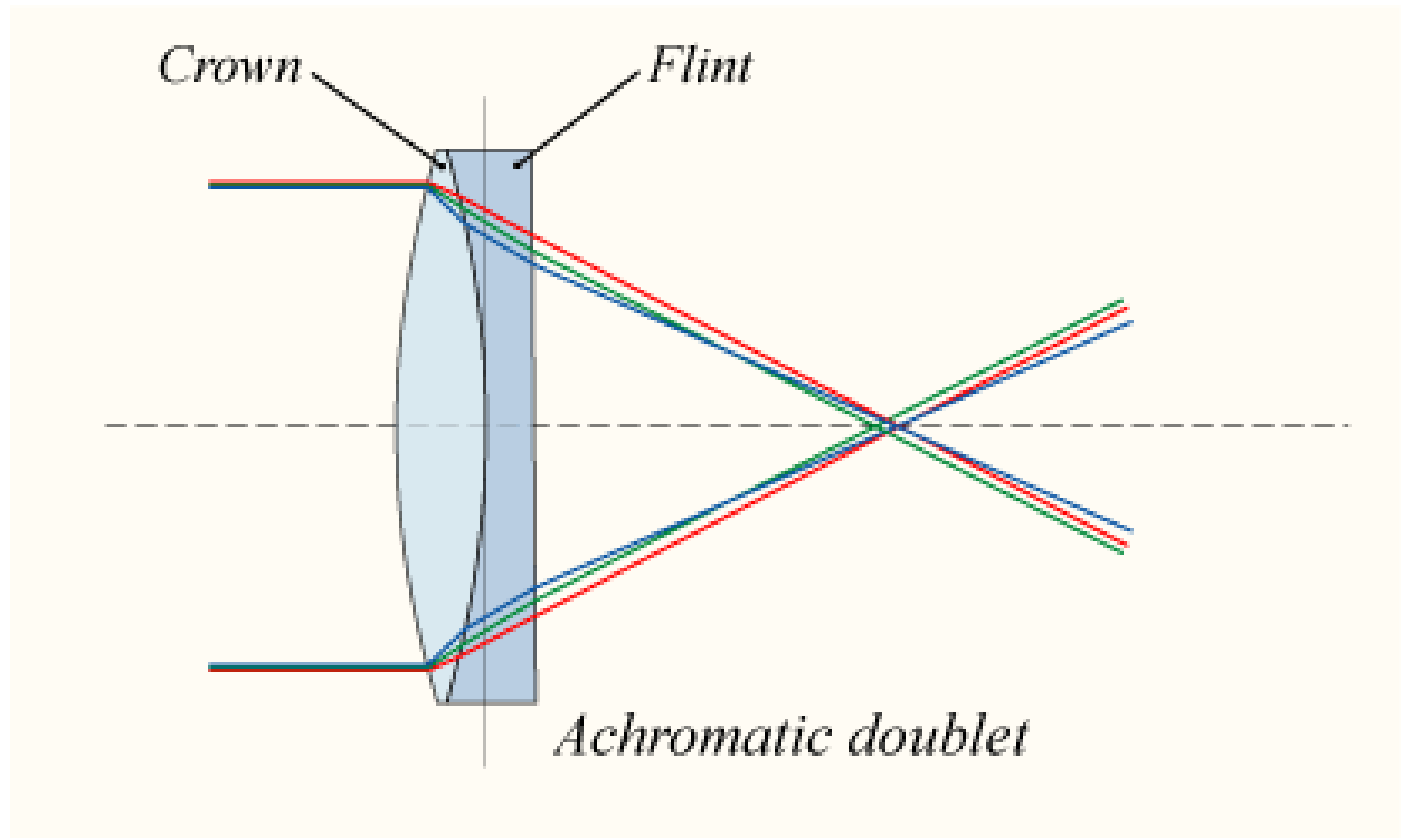


Optická skla – Abbého diagram



Optická skla – korekce chromatické vady

- použití kombinace korunové spojky s flintovou rozptylkou ke korekci chromatické vady



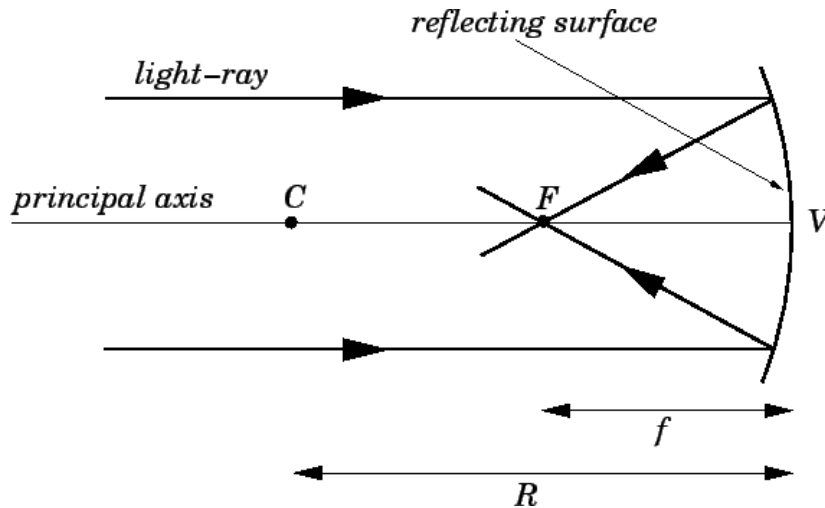
fokusace záření: zrcadla,

(nevýhoda, někdy výhoda): mění směr paprsku

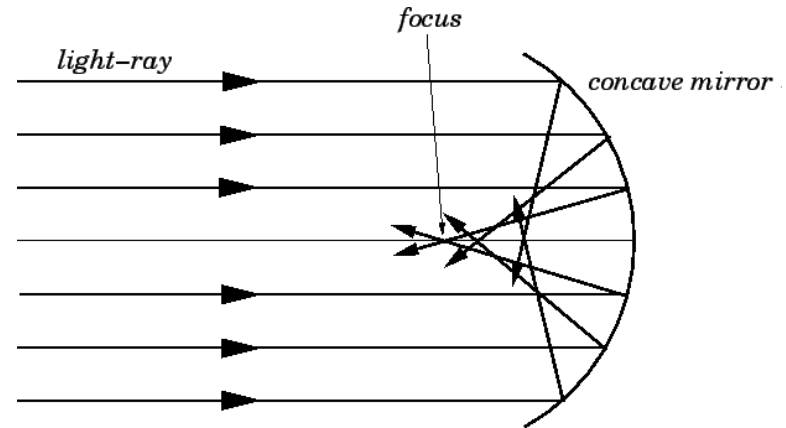
výhody:

- spektrálně neutrální ve velmi širokém rozsahu až do UV (hliník 15 eV), používané v infračervené (NIR-UV) spektroskopii (Al nebo Au).
- lze používat ideální optické prvky (parabolická, eliptická zrcadla)

Sférické zrcadlo:



sférická aberace



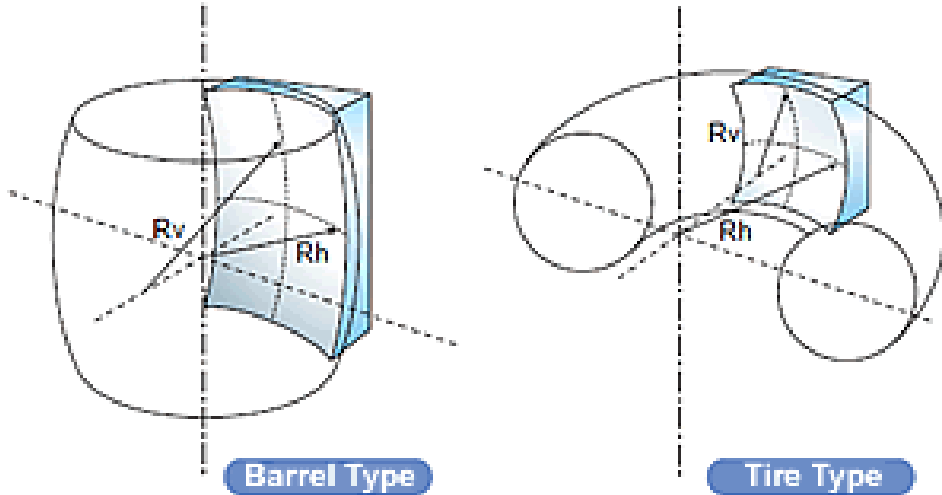
- bez distorzí zobrazuje pouze s vzorem i obrazem v centru sféry. Minimalizovat distorze co nejbližším splněním této podmínky
- relativně levné
- mezi dva fokální body je potřeba jen jedno zrcadlo

• opět funguje:

$$\frac{1}{o} + \frac{1}{i} = \frac{1}{f}$$

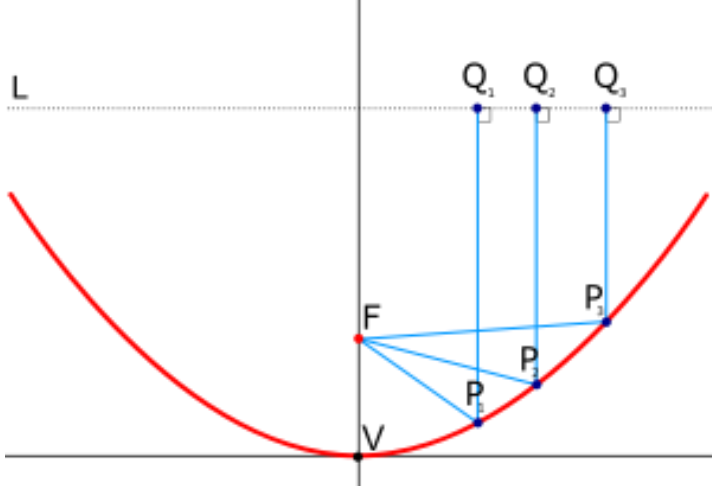
object distance + image distance = focal length

Toroidální zrcadla

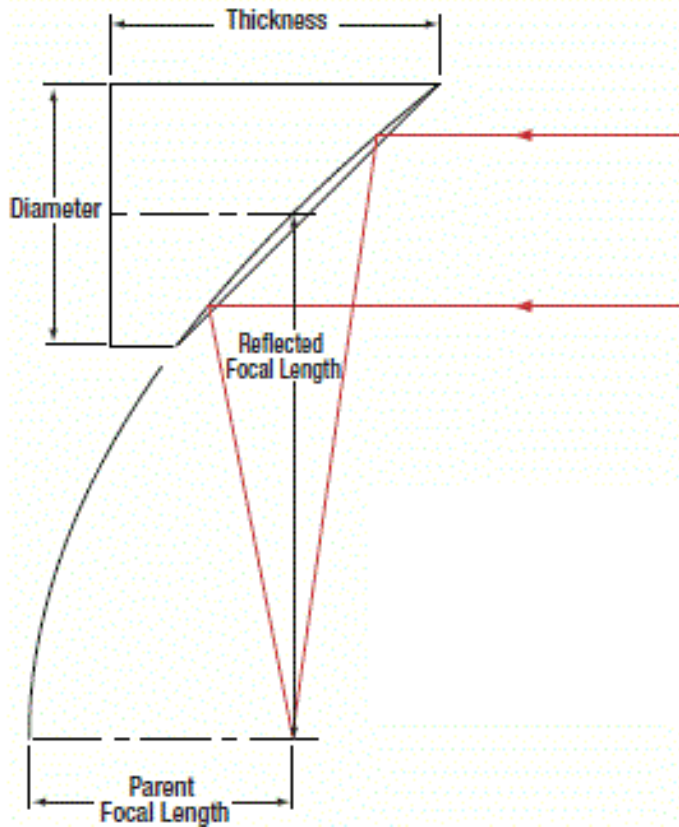


- „sférické“ zrcadlo s různým poloměrem vertikálním a horizontálním. Používaná pro fokusaci pod větším úhlem, kde by sférické zrcadlo mělo příliš velkou sférickou aberaci.
- není ideální zrcadlo, lepší než použít sférické pro velké úhly.
- relativně levné ve srovnání s ideálním eliptickým zrcadlem

parabolická zrcadla



- ideálně převádí paralelní svazek na fokusovaný a naopak. Používána ve spektroskopiích kde záleží na udržení nejvyšší kvality paprsku (THz, laserová spektroskopie)
- je potřeba dvou zrcadel na spojení dvou fokálních bodů
- velmi často ve formě mimoosých reflektorů (off-axis) na 90st, ale i 15,30,60



90 st. mimoosé parabolické zrcadlo
(off-axis parabolic mirror)

Eliptická zrcadla

Elliptical and Parabolic Reflectors

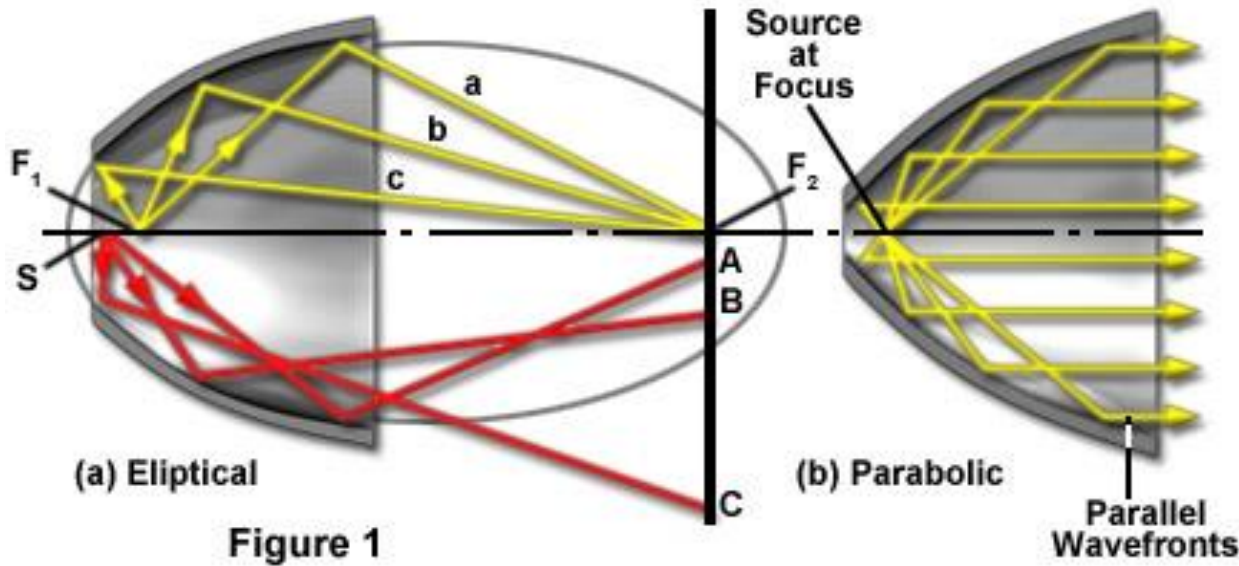
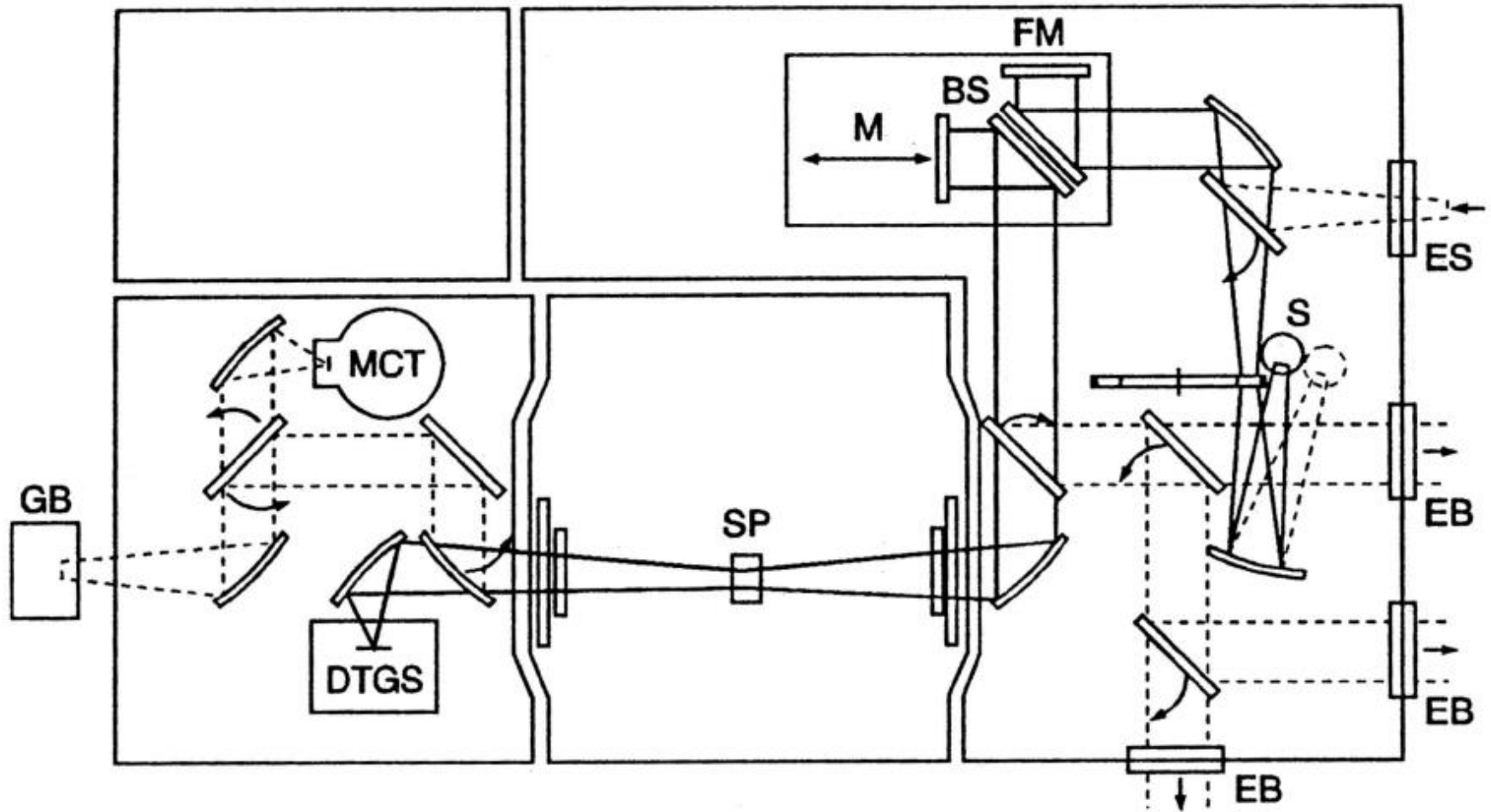


Figure 1

- povrch zrcadla je povrchem elipsoidu
- ideálně zobrazuje jedno ohnisko na druhé
- náročné a tedy drahé na výrobu (>40 tis. Kč)
 - (Petra Turnov, Toptec Turnov)

Fourierovský spektrometr – FTIR (Fourier transform infrared spectrometer)



- Fourierovský spektrometr (Bruker IFS 66v) založen na Michelsonově interferometru
- spektrální informace určena interferometricky – měření pásma frekvencí 70 najednou.

Cvičení: design reflexního přístavku

Zadání:

- zkonstruuje optickou cestu od vstupního paprsku ke vzorku s pomocí dvou rovinných a jednoho sférického zrcadla pro měření odrazivosti na malém úhlu dopadu
- Vzorek je optickou stranou dolů, je potřeba měřit téměř kolmý dopad
- zjistěte fokální vzdálenost sférického zrcadla

Doporučení: abyste minimalizovali sférické vady, minimalizujte úhel dopadu na sférické zrcadlo

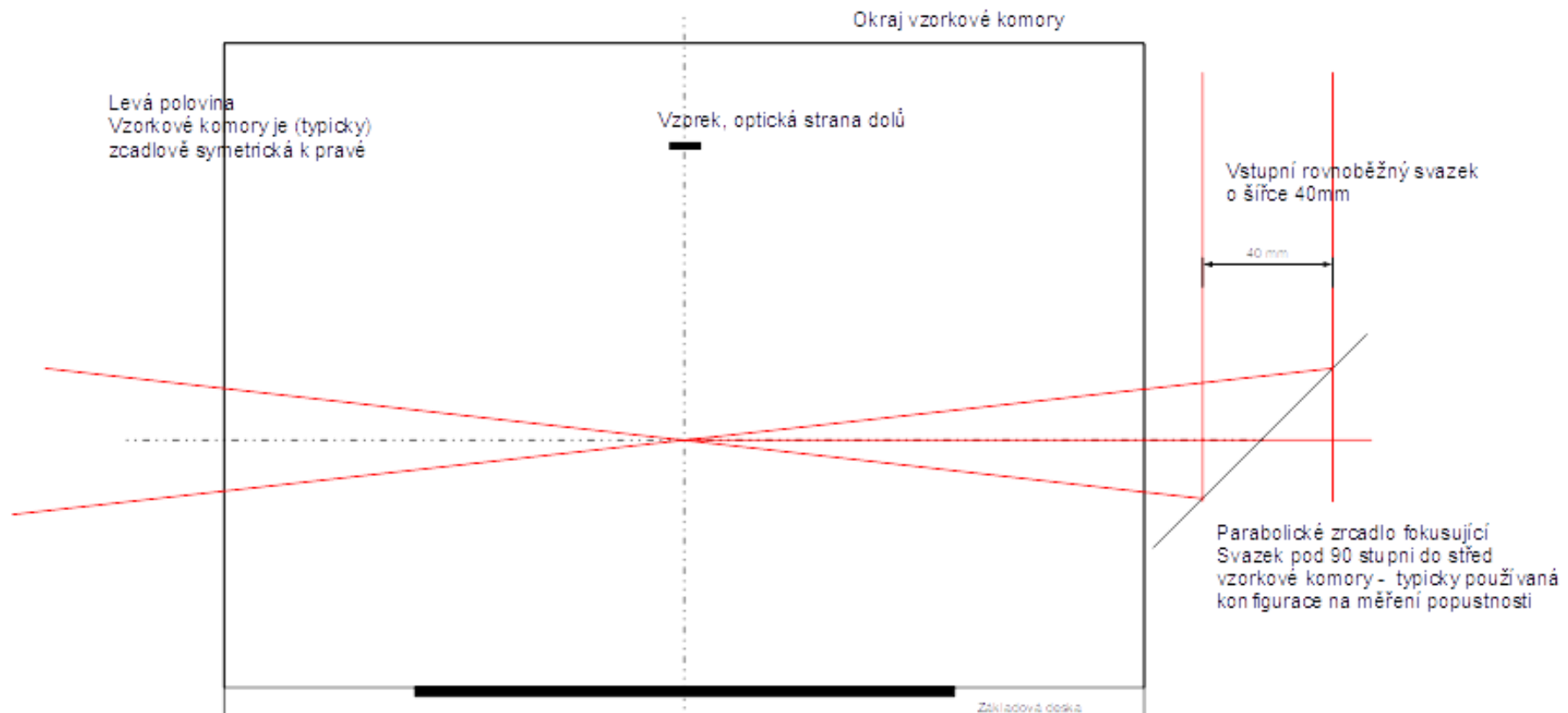
- Nainstalujte si prosím
 - Open office Draw (alternativně Libre Office Draw)
 - otevřete soubor CviceniReflexniPristavekZadani.odg
 - dobrovolné: udělejte to samé v OpticalRayTracer, arachnoid.com/OpticalRayTracer, volně stažitelný program

alternativy: Zeemax, profesionální placený program, licence na VUT
Mathlab ? (licence MU), Mathematica?
povray – 3d ray tracing, volně stažitelný

Cvičení: design reflexního přístavku

Zadání:

- zkonstruujte optickou cestu od vstupního paprsku ke vzorku s pomocí dvou rovinných a jednoho sférického zrcadla pro měření odrazivosti na malém úhlu dopadu
- Vzorek je optickou stranou dolů, je potřeba měřit téměř kolmý dopad
- máte k dispozici standardní sférické zrcadlo s poloměrem křivosti $R=100\text{mm}$ (fokální vzdálenost $f=R/2$), laterální velikost 25 mm (1 palec)



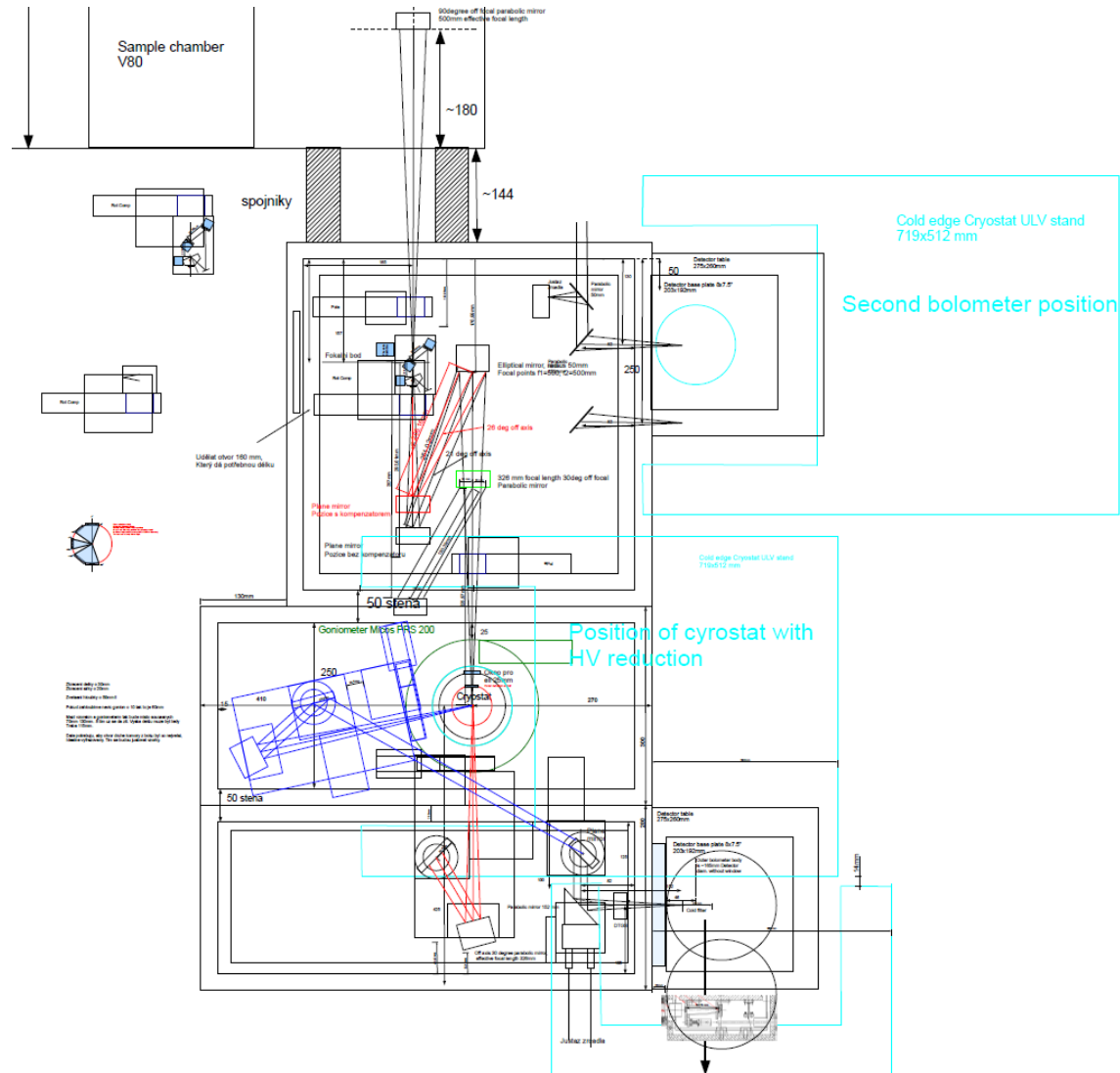
Návod:

- 1- první umístím sférické zrcadlo na vzdálenost $R=100\text{ mm}$ od vzorku blízko osy přístavku - minimalizace sférické aberace
- 2 - zobrazím druhé ohnisko od zrcadla
- 3 - umístím zrcadlo na vstupní paprsek - někde blízko sférického zrcadla, ale v podstatě libovlně, ve vzdálenosti L od středu komory
- 4 - dopočtu chybějící vzdálenost podle rovnice $f+L = \text{chybějící dráha}$
- 5 - metodou pokus omyl s měřtky naleznu takový bod na odrazné ose, jehož spojnice se zrcadly mě dají $f+L$
- 6 - najdu úhel odraženého paprsku od prvního zrcadla a natočím první zrcadlo tak, aby byl splněn zákon odrazu
- 7 - pomocí kružnice naleznu ohnisko a propaguju krajové paprsky

Open office draw

Jednoduchý volně stažitelný program pro vektorovou 2D grafiku umožňující udělat rozvržení experimentu. Např. FIRový elipsometr pro CEITEC

Nevýhody: nemá ray tracing, optiku je potřeba pohlídat



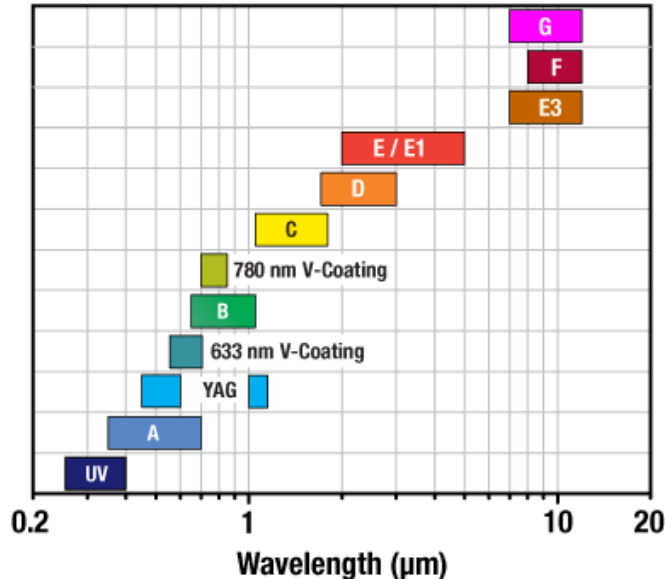
povrchové vrstvy na optických komponentách

antireflexní (AR) vrstva

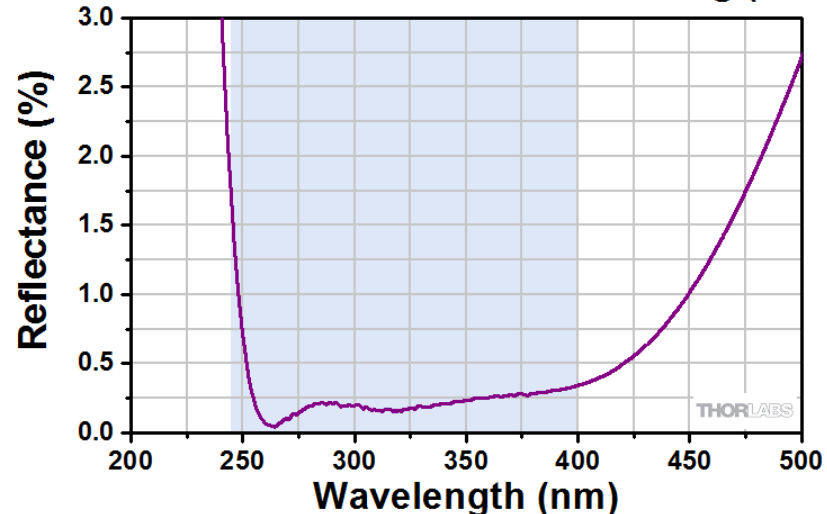
- snižuje reflexní ztráty díky interferenčnímu jevu
- bez AR vrstvy jsou reflexní ztráty na každém povrchu skla typicky ~4 %, s AR vrstvou jsou pod 0.5%
- např. pokud používáme 3 čočky, ztratí se na 6-ti površích 22% bez AR vrstvy pokud použijeme AR vrstvu, jsou celkové ztráty ~3%.

Thorlabs

AR Coating Range



-UV Broadband Antireflection Coating (8° AOI)



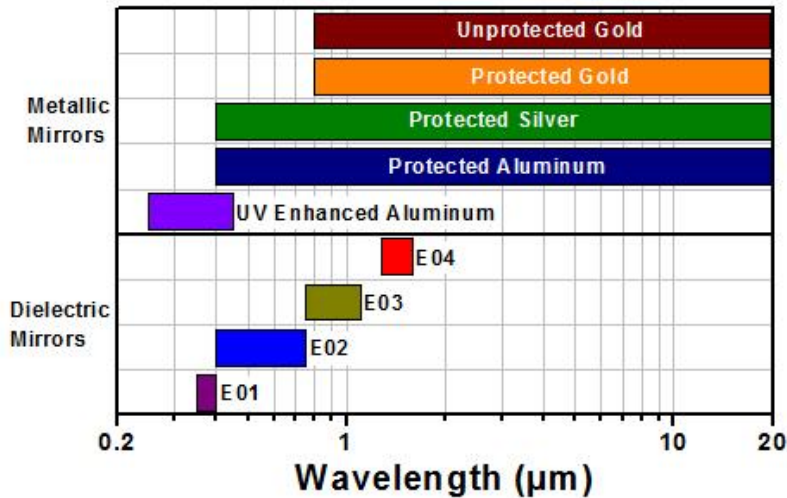
povrchové vrstvy na optických komponentách

vysoce-reflexní vrstva (HR coating)

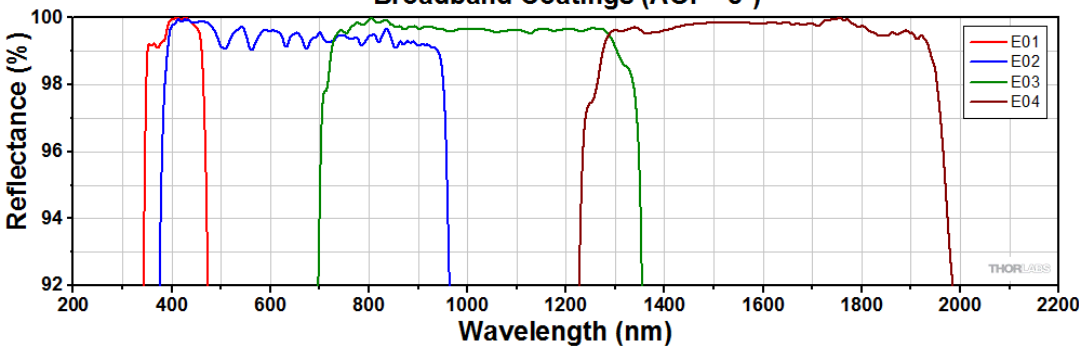
- zvyšuje odrazivost pro zrcadla, může být > 99%, vlastně inverze AR vrstev
- specifikovaná na určitý úhel dopadu, typicky blízko 0, 45 st, nebo 0-45 st.

nabídka Thorlabs

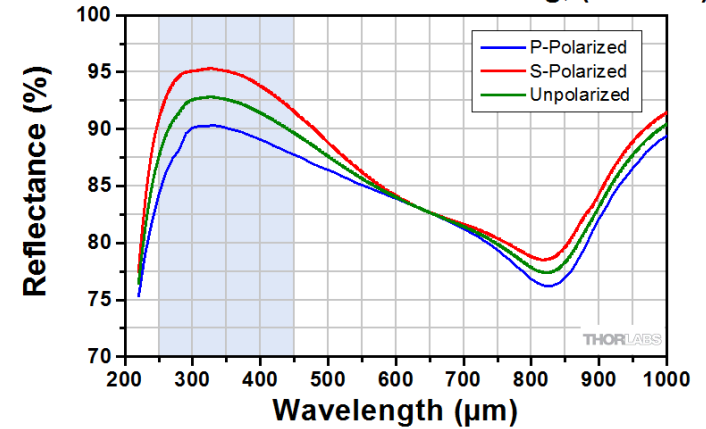
HR Coating Ranges



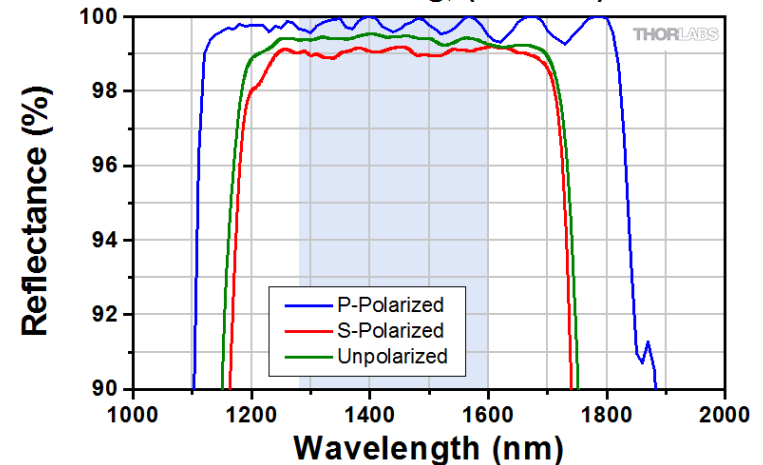
Broadband Coatings (AOI = 8°)



UV Enhanced Aluminum Coating, (45° AOI)



E04 Coating, (45° AOI)



optická vlákna

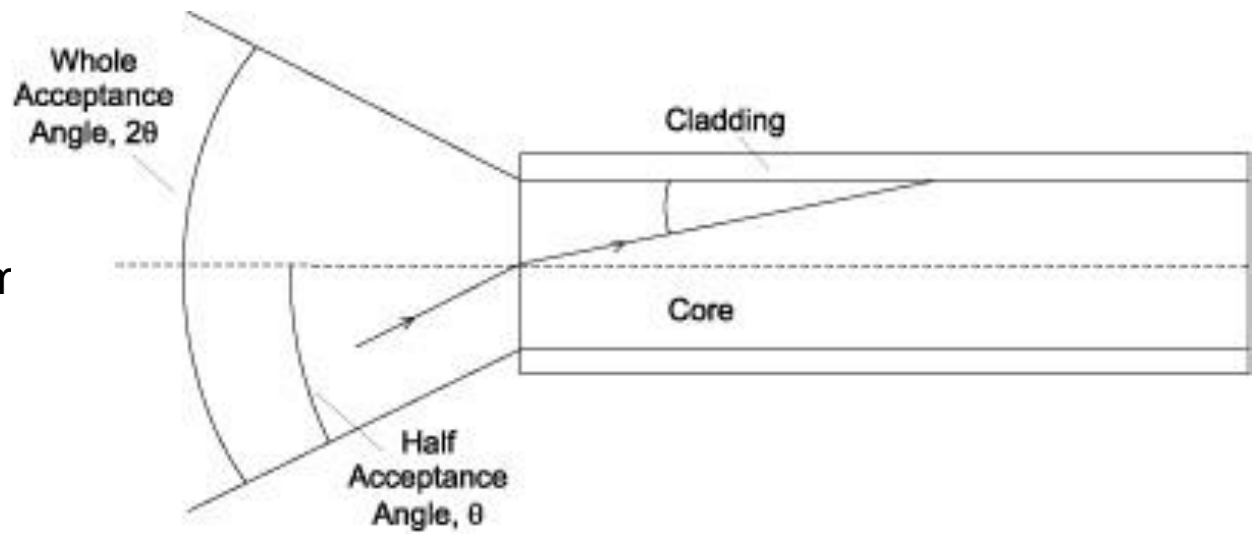
- skelné vlákno přenášející svazek totální reflexí
- flexibilní směrování svazku
- vhodné pro NIR-UV

různé spektrální propustnosti:

Solarization-resistant	UV/S R-VIS	190-800 nm (most efficient)
High OH content	UV- VIS	300-800 nm (most efficient)
Low OH content	VIS- NIR	400-2100 nm (most efficient)

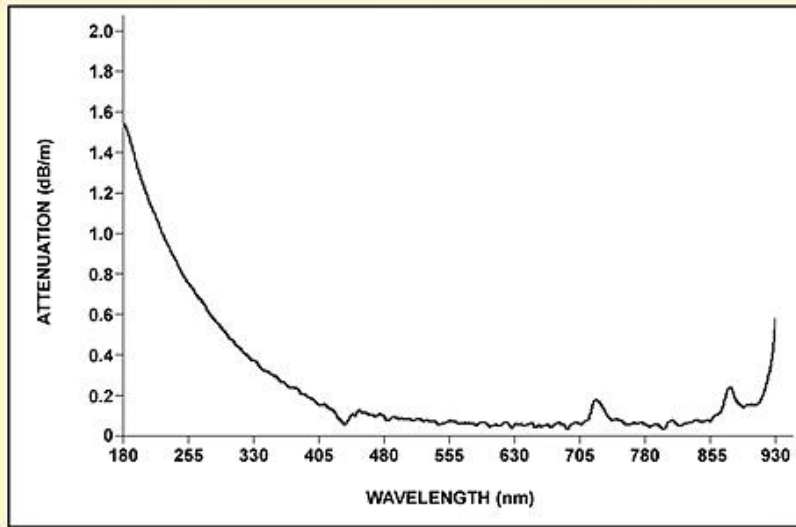
velikost jádra : 8-1000 μm

akceptance typicky 25°

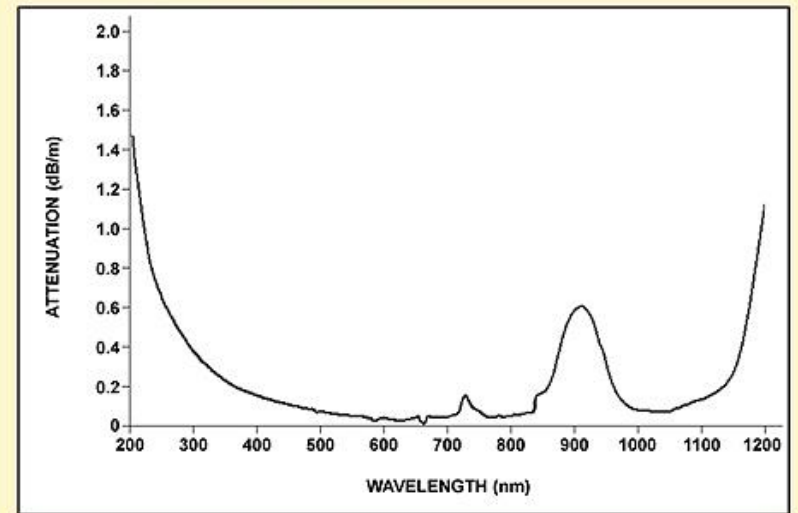


propustnosti optických vláken (Ocean optics)

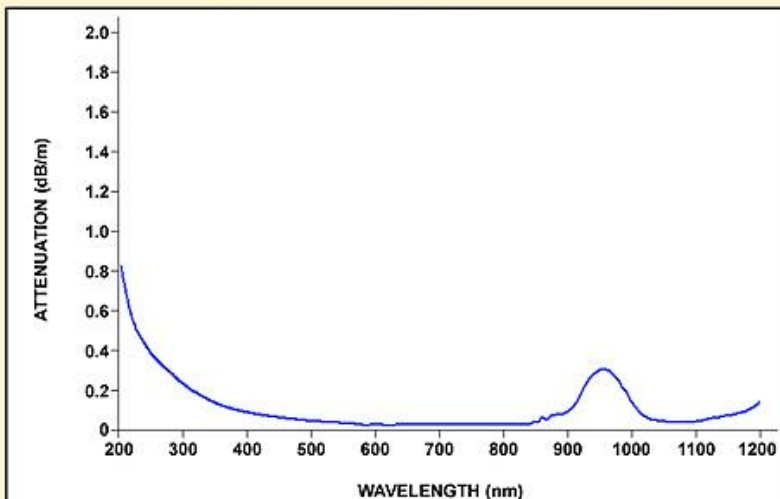
XSR Solarization-resistant: 180-900 nm



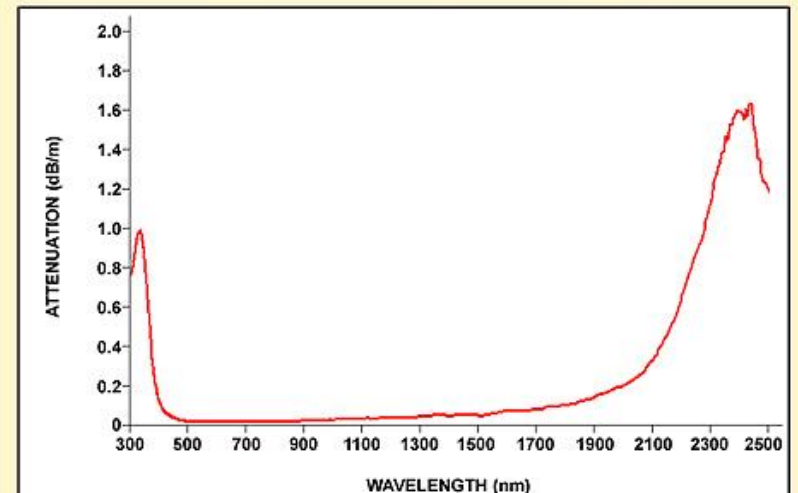
UV/SR-VIS Fibers: 200-900 nm



UV-VIS High OH Fibers: 300-1100 nm



VIS-NIR Low OH Fibers: 400-2500 nm



Polarizátory

- optické elementy propouštějící převážně jednu polarizaci
- jsou charakterizované

polarizačním podílem
$$P = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$$

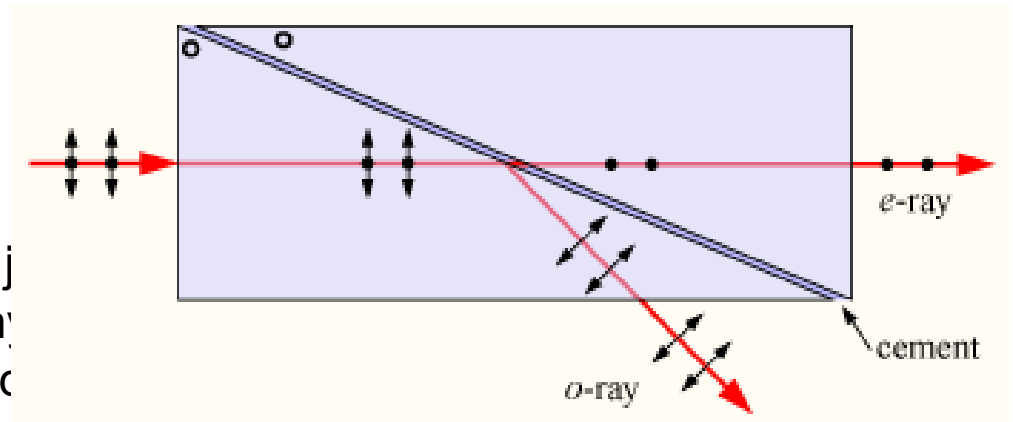
nebo stupněm polarizace
$$P' = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}$$

pro $I_{\parallel} \gg I_{\perp}$ $P' \approx 1 - 2P$

V NIR-UV oblasti jsou používány Nicolovy nebo Glanovy-Thomsonovy hranolové polarizátory polarizačním podílem 10^{-5} (velmi dobré).

Glanův-Thomsonův hranol
materiál: dvojlomný kalcit

ordinární a extraordinární paprsek cítí j
index lomu. Extraordinární je odchýlen
totální reflexí na vrstvě s jiným prostře



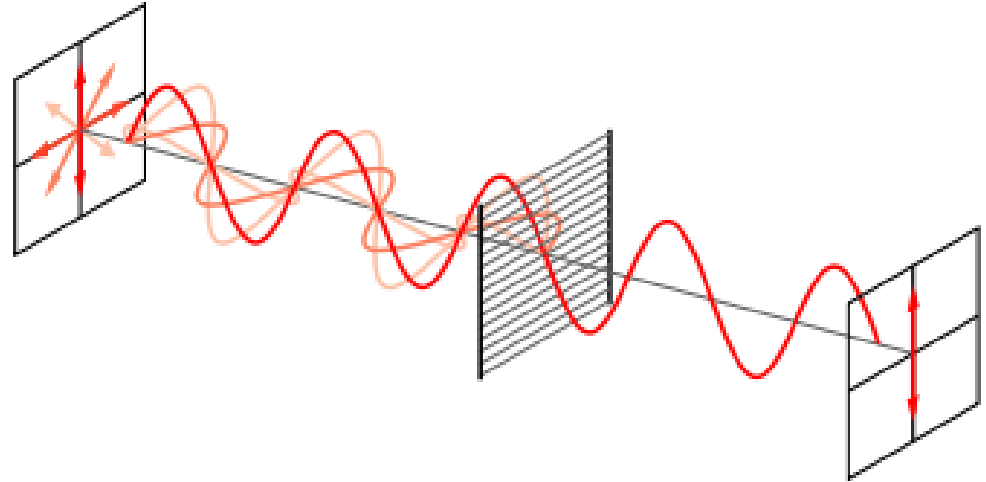
Polarizátory

- Pro střední infračervenou oblast a menší frekvence až do THz se používají drátové polarizátory:

komponenta elektrického pole rovnoběžného s dráty je zkratovaná – odražená, ta opačná je propuštěná.

Polarizační podíl typicky 10^{-2} - 10^{-3}
(případně i horší, pozor!)

Pro elipsometrii je potřebný polarizační podíl (hrubě řečeno) 10^{-2} , lépe 10^{-3} při menších hodnotách se výrazně začnou objevovat artefakty, které je však možno korigovat, pokud je polarizační podíl znám.

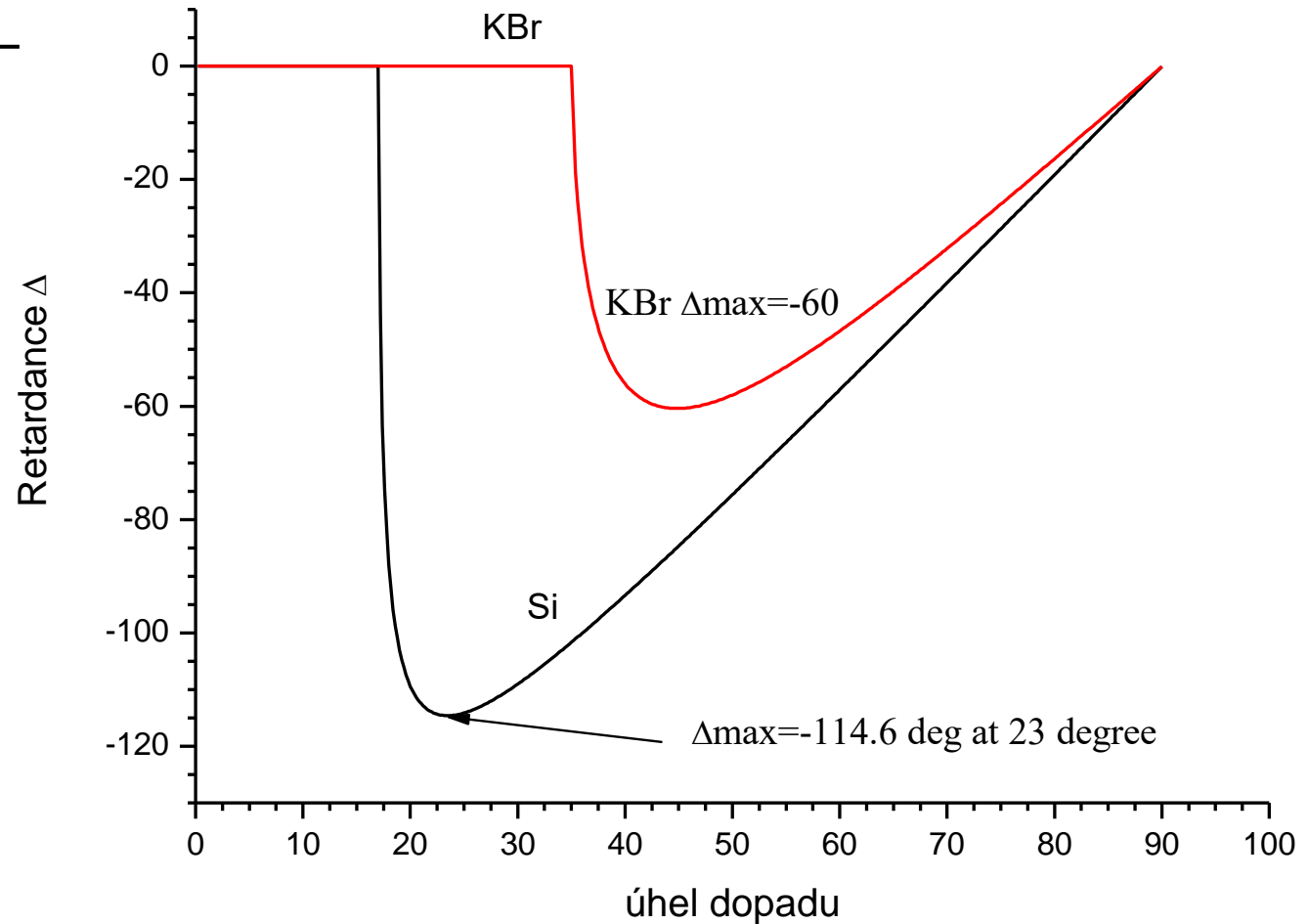
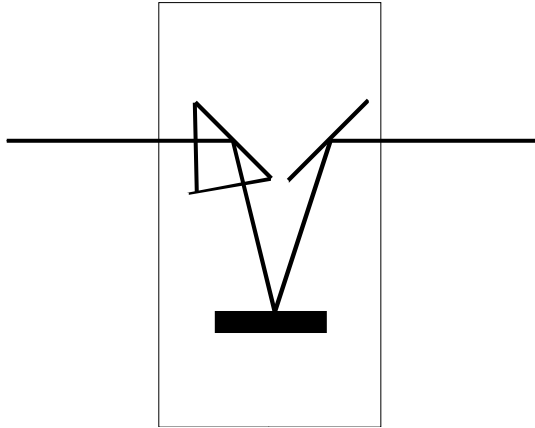


retardéry (nebo (čtvrt)vlňové destičky, nebo kompenzátory)

- převádí lineárně polarizované světlo na kruhově (nebo elipticky polarizované světlo)
- ve viditelné oblasti se opět používají dvojlomné materiály
 - křemené retardéry - pouze úzké intervaly $\pm 1\%$
 - tekuté krystaly (achromatické), typicky 400-700 nm, 900-1250nm
 - polymerové achromatické retardéry např. 480-630 nm, 1200-1650. (Edmund optics)
 - Berekova vlnová destička (achromatická, 190-1600 nm) (Newport, Woollam)
 - naklápění destičky z dvojlomného materiálu s extraordinární osou kolmo na ní
 - naklápění destičky mění retardanci od 0 do libovolné hodnoty
- fotoelastický modulátor: mechanická deformace vyvolává dvojlom. Funguje na veliké frekvenci 50kHz. (Horiba)

retardéry (nebo (čtvrt)vlnové destičky, nebo kompenzátory)

- v infračervené oblasti se používá změna fáze při totální odrazu



děliče svazků (beamsplitters)

- dělí svazek typicky na 50/50% (ideální stav, realita se může lišit)
- optimalizované pro úhel dopadu 45%

typy děličů svazků:

- deskové (plate)
- krychlové (cube)
- peliklové ?? (pellicle)
- puntíkaté ?? (polka dot)

Deskové děliče svazků

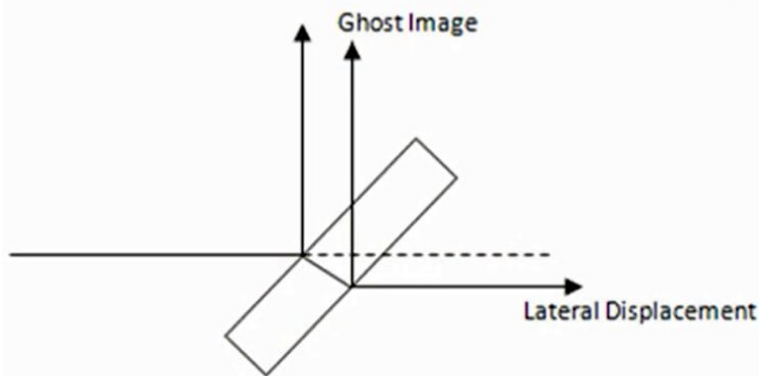
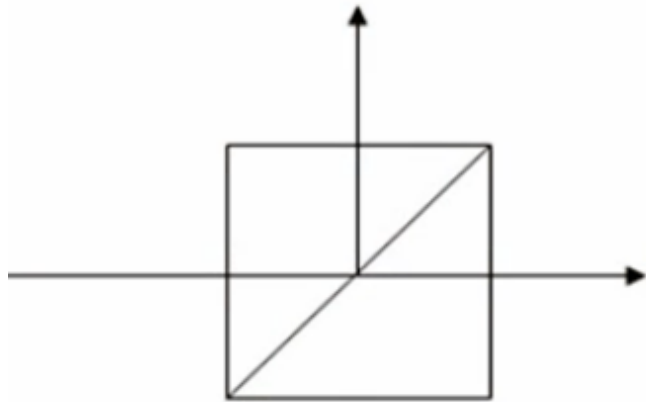


Plate Beamsplitter

Edmund optics

- pro zvýšení odrazivosti od jen jedné strany se často z jedné strany potahují vrstvami
- výhody: robustní, tenké oproti krychlovým, relativně levné
- nevýhody: k dělení svazku dochází i na druhém rozhraní, vzniká tzv. duch. posunutí prošlého svazku, citlivost na různé polarizace světla

Krychlové děliče svazků



Edmund optics

Cube Beamsplitter

- dva hranoly s reflexním vrstvou mezi
- výhody: odraz jen na jedné (velmi tenké) vrstvě, tzn. nevzniká duch
- nevýhody: poměrně velké, těžké, použitelné jen s kolimovaným svazkem, s fokusovaným vzniká posuv ohniska

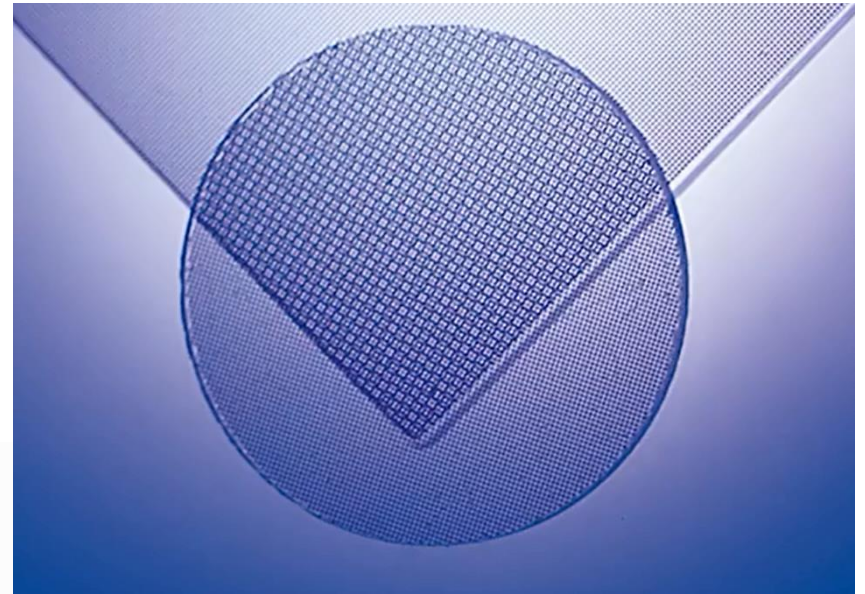
Peliklové děliče svazků



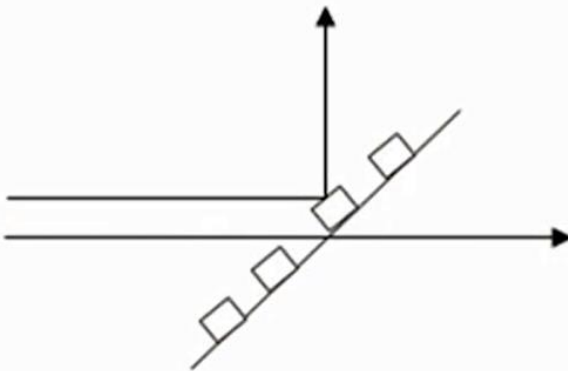
Edmund optics

- velmi tenká vrstva natažená v hliníkovém rámu
- výhody: velmi širokospektrální, bez chromatické aberace, bez duchů
- nevýhody: velmi jemé, po dotyku se ničí, citlivé na vibrace

tečkované (polka dot) děliče svazků

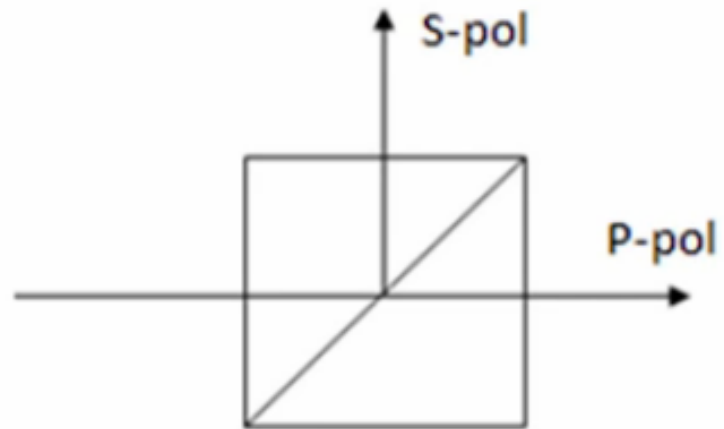


Polka Dot Beamsplitter



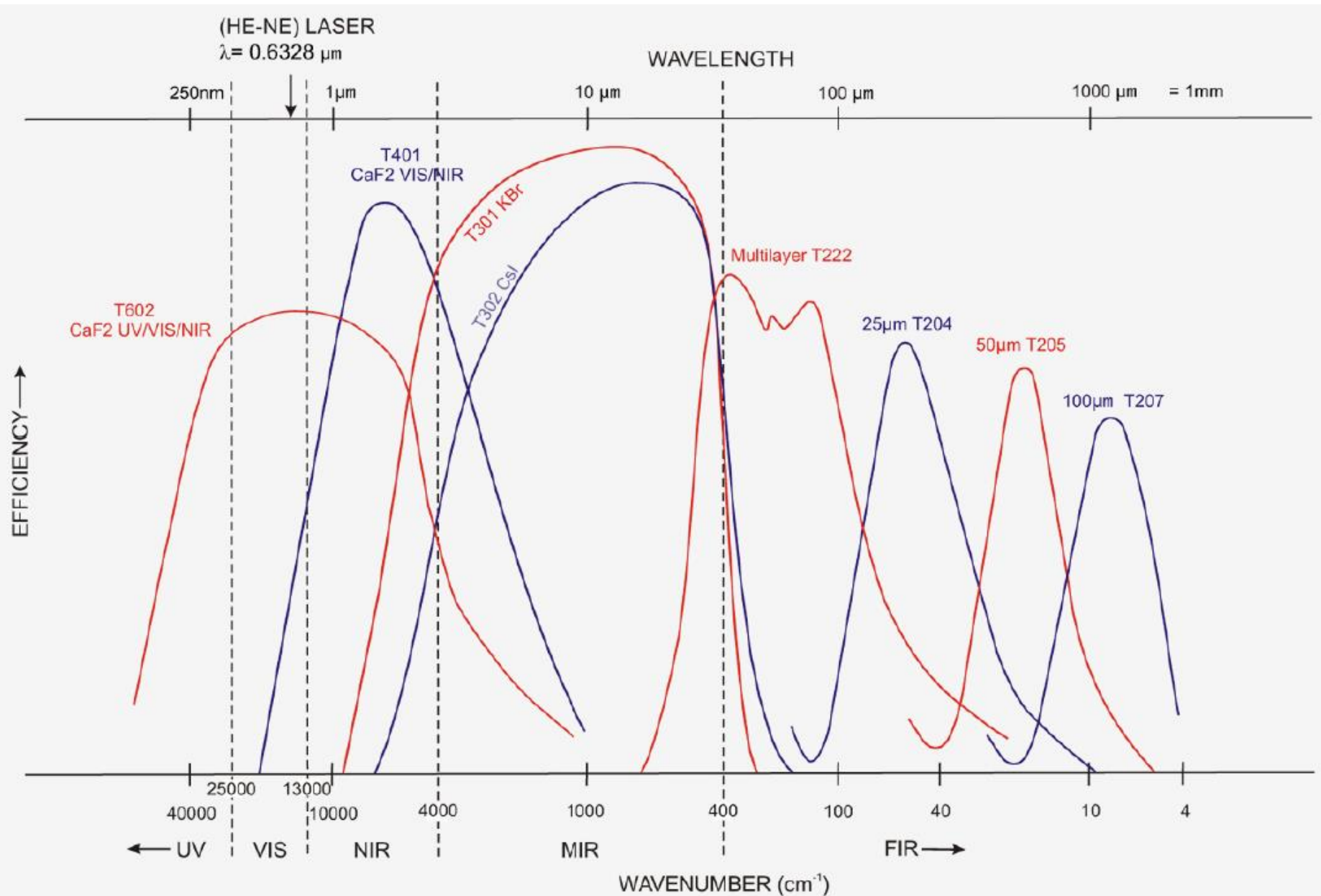
- strukturovaný odrazný povrch, tečky odráží světlo, zbytek prochází
- výhody: velmi širokospektrální, bez chromatické aberace, bez duchů, nezávislý na úhlu dopadu
- nevýhody: velmi jemné, po dotyku se ničí, citlivé na vibrace

polarizující děliče svazků



- propouští p-polarizované světlo, odráží s-polarizované

účinnost děličů svazků pro FTIR



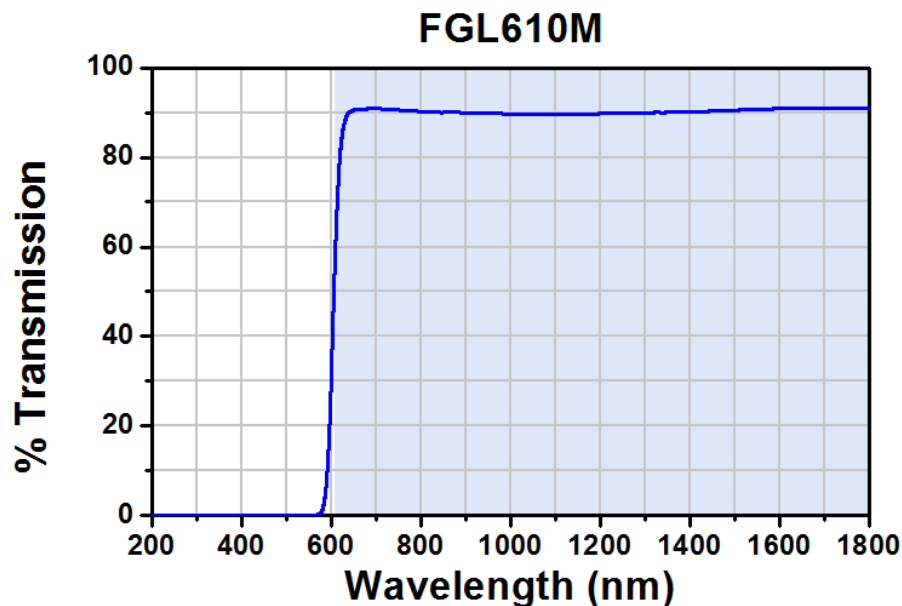
Spektrální analýza

- filtry
- disperzní monochromátor (prostorová separace frekvencí)
 - hranolový
 - mřížkový
- Fourierovský spektrometr (založen na interferenci)

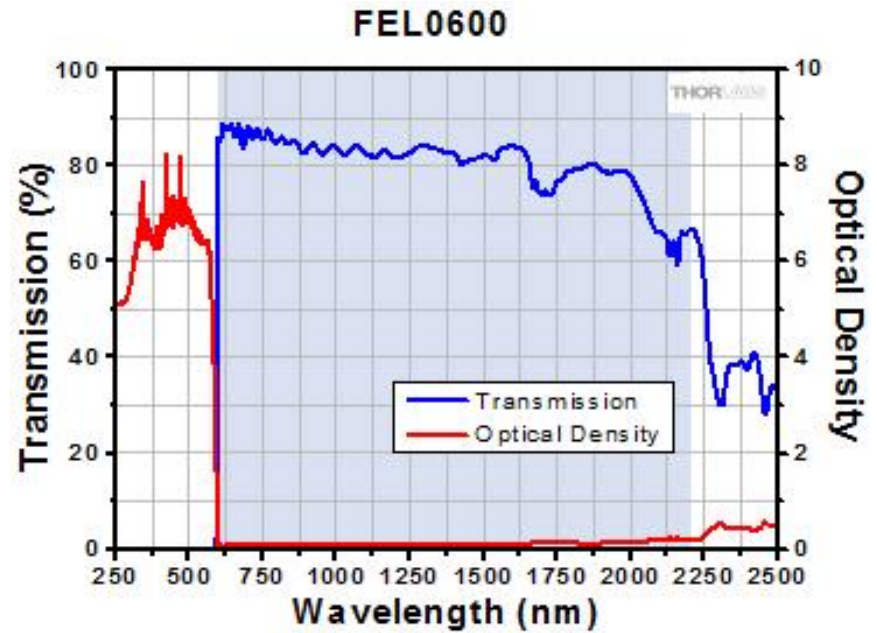
Filtry

- spektrálně neutrální filtry (neutral density), utlumování intenzity, hlavně při použití laserů. Míra utlumení je optická hustota (OD), což je logaritmus propustnosti: typicky OD=0.1 (79%), 1 (10%)...6 (10^{-4} %)
- spektrální filtry
 - dolní propust (long-pass),
 - dielektrické (interferenční) – ostrý nástup, oscilace
 - absorptivní (zlato) – pozvolný nástup, hladší propustnost

absorptivní (Au) long pass filter (Thorlabs)



interferenční filter (Thorlabs)

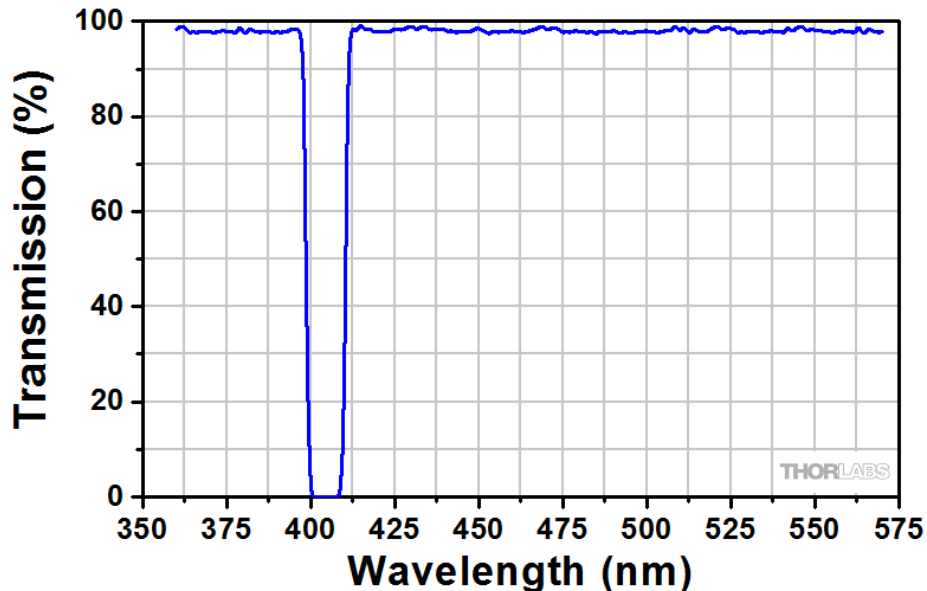


Filtry

- short-pass, interferenční
- band-pass, interferenční, např. potlačení postranních linií v plynových laserech
- notch („band-block“), používá se v Ramanově spektroskopii pro potažení elasticky rozptýleného signálu
- firmy: Thorlabs, Newport, Edmund Optics

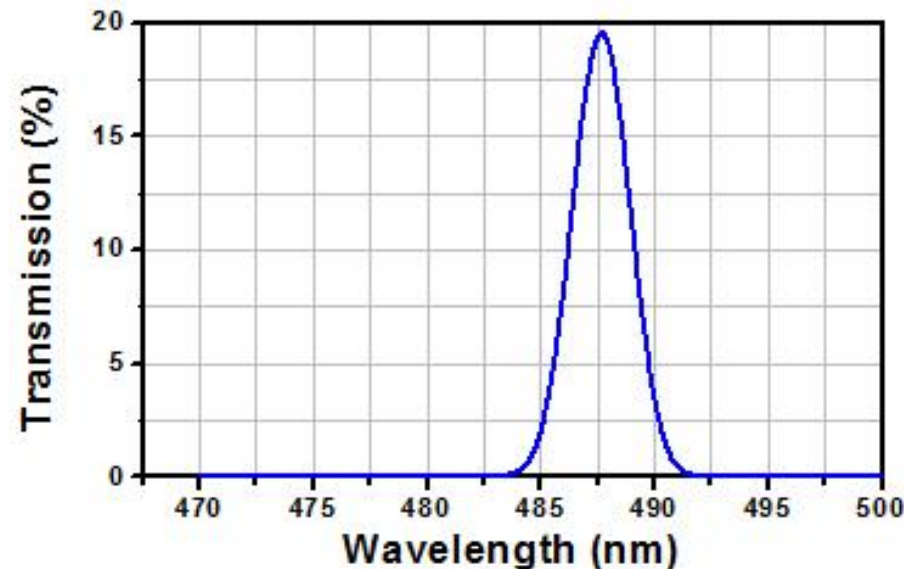
notch filter 405 nm,
blokuje 13nm oblast (Thorlabs)

NF405-13 Transmission



bandpass filter 488,
propouští 1nm oblast (Thorlabs)

FL488-1



Disperzní monochromátory

- disperzní prvek: hranol, difrakční mřížka
- rozlišení monochromátoru:
 - difrakčně limitované (Rayleighovo kritérium)
 - určené šířkou štěrbin

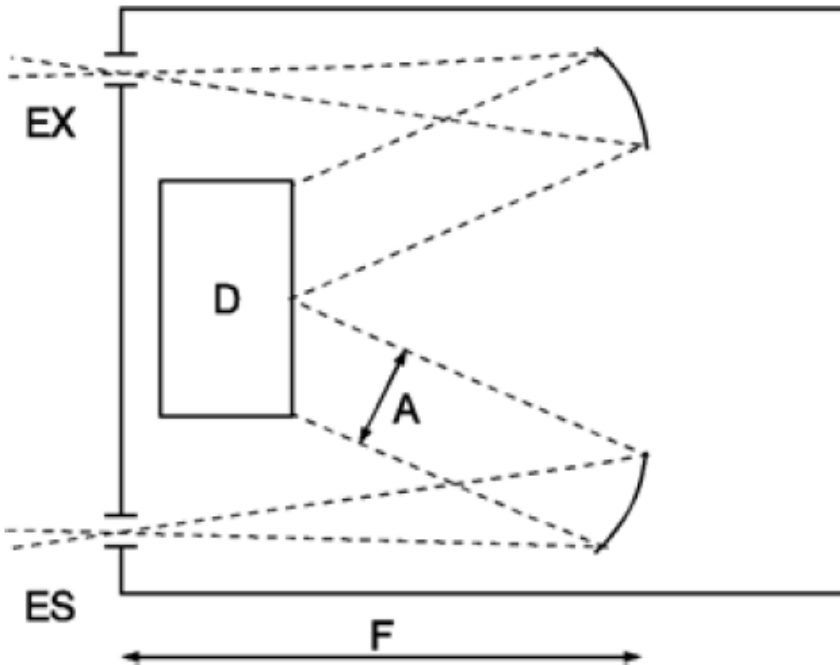
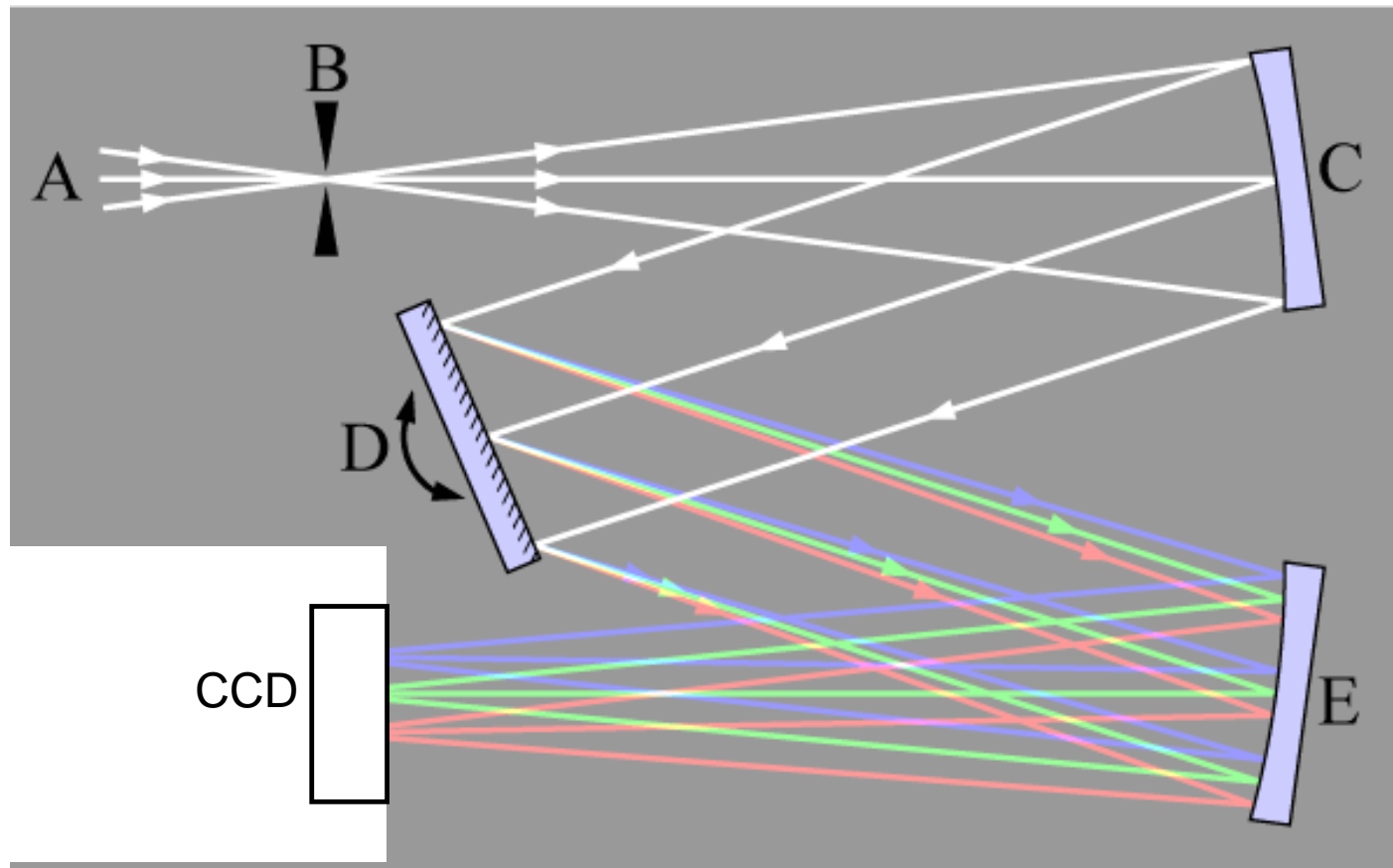


Fig. 4.6. Schematic arrangement of a monochromator; (ES: entrance slit, A: aperture, D: dispersive element, EX: exit slit, F: focal length)

Disperzní spektrometr

- disperzní prvek: hranol, difrakční mřížka
- jednokanálová detekce
- multikanálová detekce s CCD detektorem



rozlišení monochromátoru

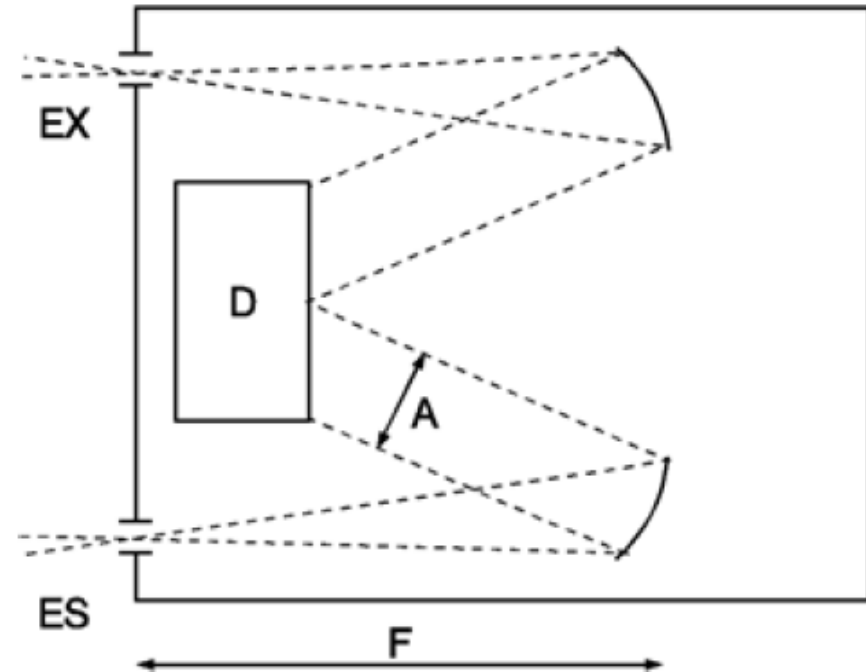
(relativní) rozlišení $R_0 = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{f}{\delta f} = \frac{\nu}{\delta\nu}$

• definice $\delta\lambda$ pomocí Rayleighova kritéria:

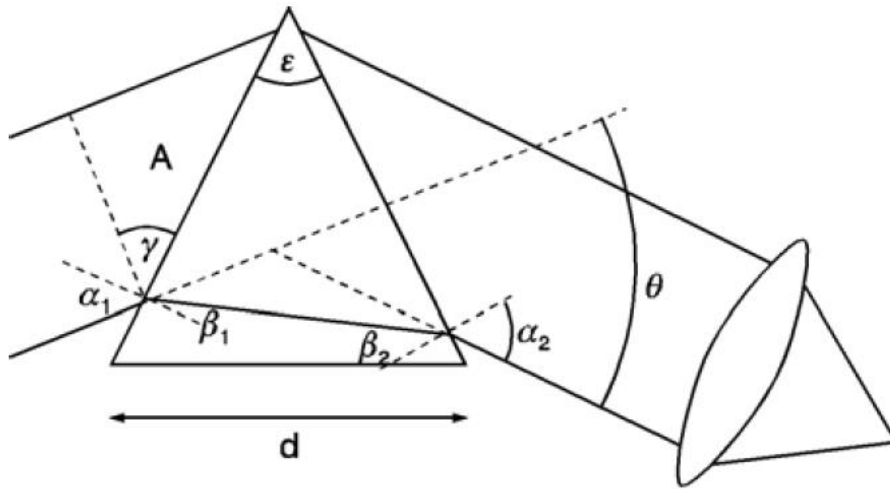
- dvě vlnové délky λ a $\lambda + \delta\lambda$ jsou rozlišeny, jestliže maximum difrakčního obrazce jednoho paprsku se překrývá s minimem od druhého.
- toto je maximální rozlišení dosažitelné pomocí daného disperzního prvku

• rozlišení dané velikostí vstupní a výstupní štěrby

- toto je to rozlišení, se kterým se experimentátor nejvíce potká



Hranolový monochromátor



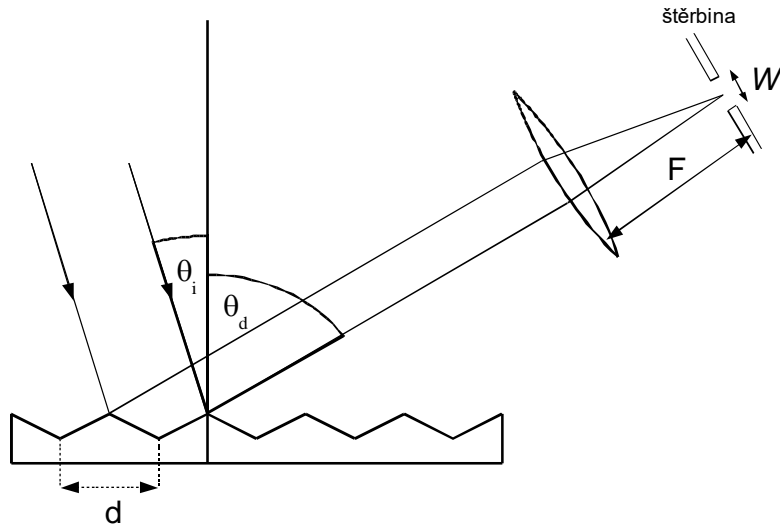
- používá k disperzi závislost indexu lomu na vlnové délce $n(\lambda)$
- Rayleighovo kritérium

$$R_0 = \lambda / \delta\lambda = d \frac{dn}{d\lambda}$$

- rozlišení úměrné disperzi a velikosti

- výhody: disperze světla jen do jednoho směru (oproti různým řádům difrakce u mřížek)
- nevýhody: závislost $n(\lambda)$ se nedá příliš ovlivňovat, difrakční mřížka ano

difrakční mřížka



- relativní fáze difraktovaných paprsků

$$\phi = 2\pi \frac{\Delta l_{\text{opt}}}{\lambda} = \frac{2\pi d}{\lambda} (\sin \theta_i - \sin \theta_d)$$

- součet intenzit od všech hran

$$E_r = \sqrt{R} \sum_{s=1}^N E_0 e^{is\phi} = \sqrt{R} E_0 \frac{1 - e^{iN\phi}}{1 - e^{i\phi}}$$

$$I_r = R I_0 \frac{\sin^2(N\phi/2)}{\sin^2(\phi/2)}$$

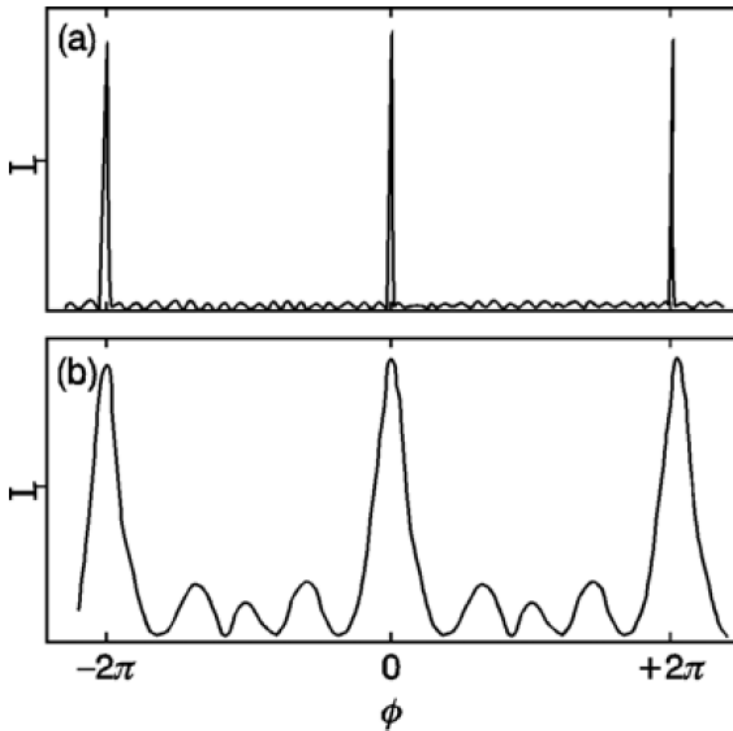
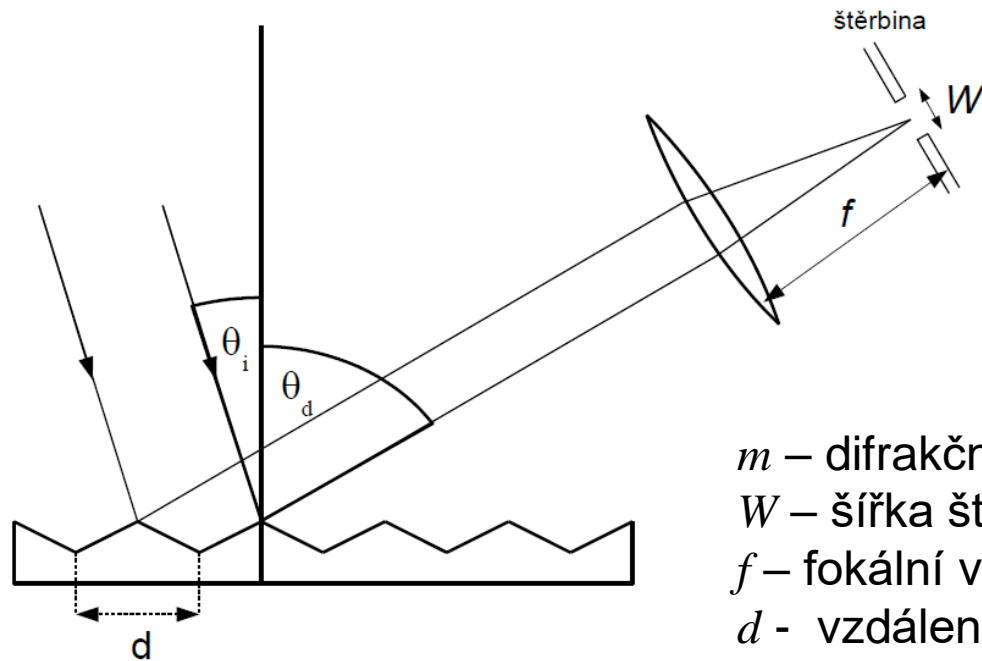


Fig. 4.9. Multiple-beam interference for a grating with $N = 20$ lines (a) and with $N = 5$ lines (b) from (4.17)

Rozlišení spektrometru s difrakční mřížkou a štěrbinou



Rozlišení spektrometru:

$$\delta\lambda = \frac{d \cos\theta_d}{m} \frac{W}{f}$$

m – difrakční řád.

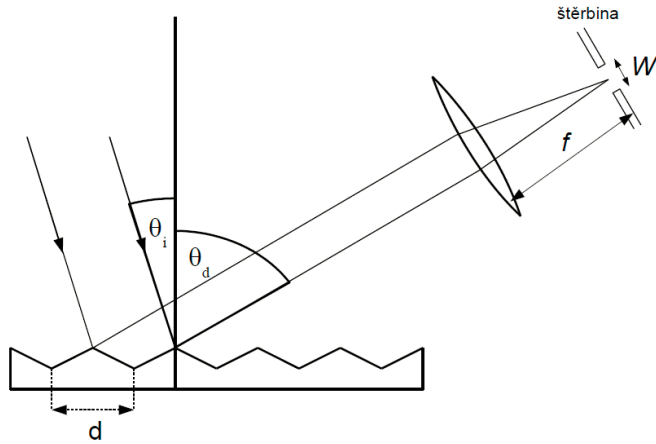
W – šířka štěrbiny

f – fokální vzdálenost fokusačního elementu

d - vzdálenost vrypů

- absolutní rozlišení $\delta\lambda$ je nezávislé na vlnové délce, tzn. relativní rozlišení roste s vlnovou délkou
- intenzita s m klesá jako $1/m^2$, tzn. typicky se používá první řád $m=1$.
- S větším f , $1/W$ roste rozlišení ale klesá intenzita
- Pro typické hodnoty $d=1\mu\text{m}$ (1000 lines/mm), $f=25\text{cm}$, $W=100\mu\text{m}$, $\delta\lambda=0.4\text{ nm}$, a pro 500 nm , $\lambda/\delta\lambda=1250$.
- pro větší rozlišení se používají dvojně, až trojně monochromátory, rozlišení $(\lambda/\delta\lambda)^2$ resp. $(\lambda/\delta\lambda)^3$

Rozlišení spektrometru s difrakční mřížkou a štěrbinou



m – difrakční řád.

W – šířka štěrbiny

f – fokální vzdálenost fokusačního elementu

d - vzdálenost vrypů

$$\delta\lambda = \frac{d \cos\theta_d}{m} \frac{W}{f}$$

Vztah k energii $\lambda = \frac{hc}{E}$ tj. $\delta\lambda = \frac{hc}{E^2} \delta E$

$$\delta E = \frac{E^2}{hc} \delta\lambda = \frac{E^2}{hc} \frac{d \cos\theta_d}{m} \frac{W}{f}$$

...rozlišení v energii roste s E^2

... tedy např. na pětinasobné energii potřebuji 25x zmenšit štěrbinu, abych měl stejné rozlišení v energii

Disperze spektrometru
(daná mřížkou a hardwarem)

$$D = \frac{\delta\lambda}{W} = \frac{d \cos\theta_d}{mf} \quad \text{pak}$$

$$\delta\lambda = DW \quad \text{a} \quad \delta E = \frac{E^2}{hc} DW$$

Cvičení: volba štěrbinu na Woollam VASE ellipsometru (CEITEC)

- u (disperzního) monochromátoru je potřeba rozlišovat mezi krokem a rozlišením
- disperze mřížkového monochromátoru ($D = \delta\lambda/W$) s VIS/UV mřížkou je $D = 2.3 \text{ nm/mm}$
- otázka: jakou štěrbinu je třeba zvolit pro rozlišení 10 meV na energii 2 a 6 eV?

Rozlišení spektrometru s difrakční mřížkou a štěrbinou

- pro větší rozlišení se používají dvojné, až trojné monochromátory, rozlišení $(\lambda/\delta\lambda)^2$ resp. $(\lambda/\delta\lambda)^3$

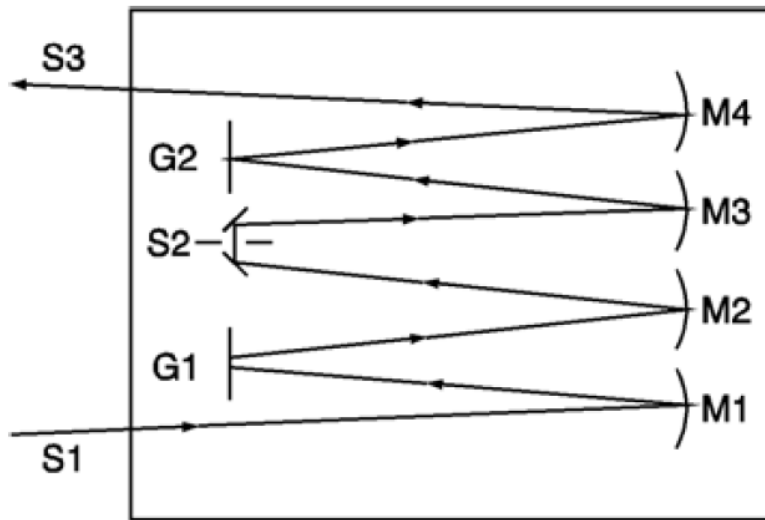
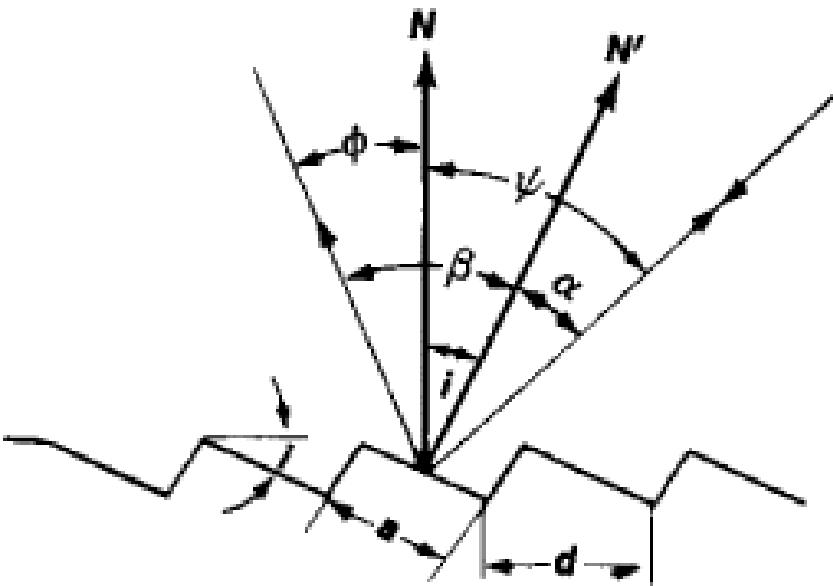


Fig. 4.11. Schematic setup of a double monochromator; (M: mirrors, G: gratings, S: slits)

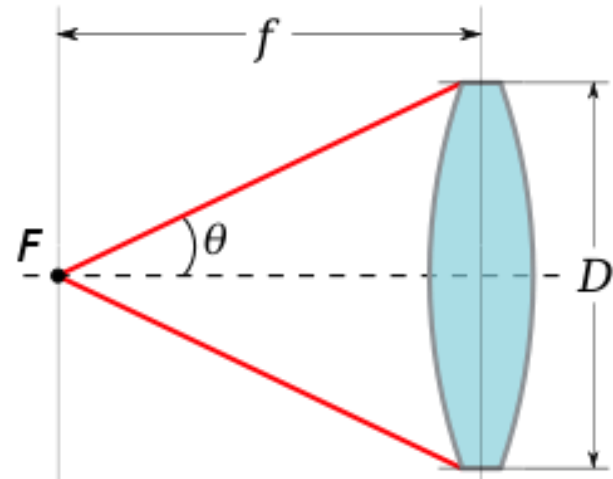
zkosení mřížky (blazed grating)

- zkosení mřížky zvětšuje intenzitu pro difrakční maximum pro zrcadlový odraz – větší intenzita
- intenzita s m klesá jako $1/m^2$, mřížky jsou typicky tedy zkosené pro první řád $m=1$,



- nutnost použití filtrů pro odfiltrování “špatných“ difrakčních řádů – nevýhoda mřížek oproti hranolům

Numerická apertura N a F -number (světelnost)



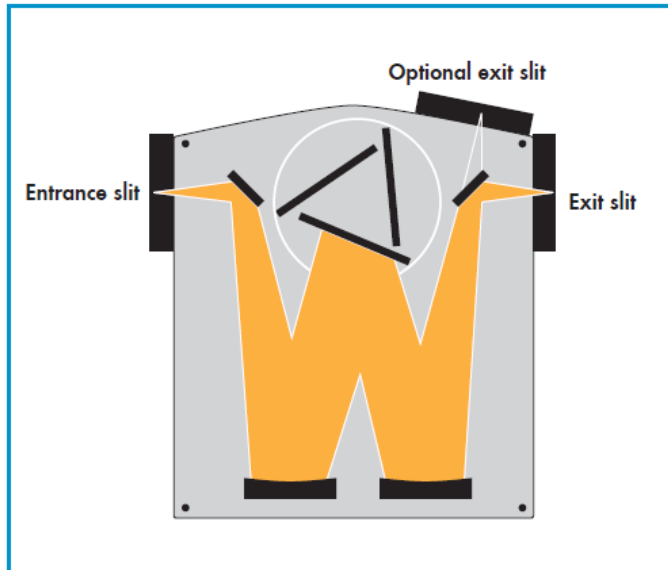
F -number (světelnost)

$$F/\# = f/D$$

numerická apertura:

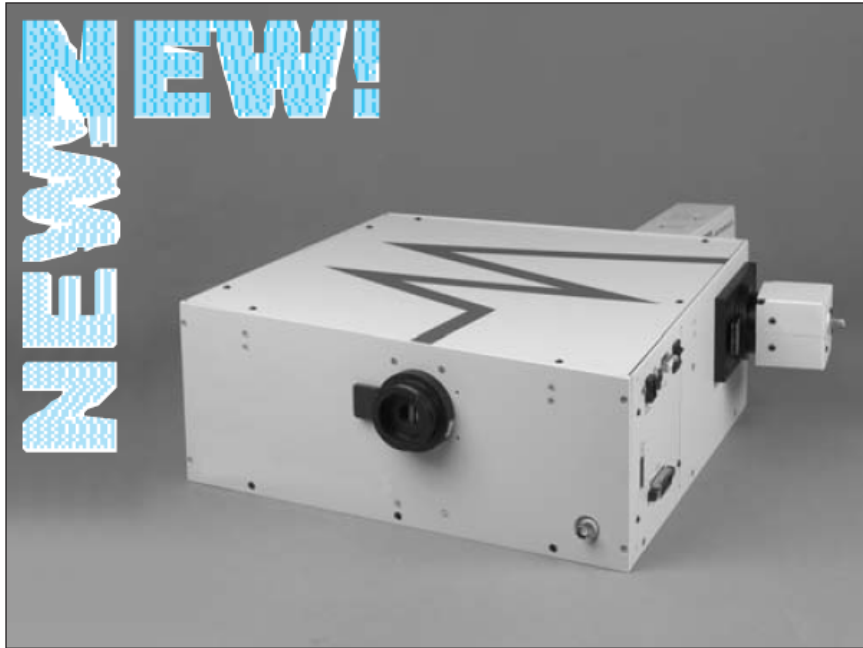
$$NA_i = n \sin \theta = n \sin \left[\arctan \left(\frac{D}{2f} \right) \right] \approx n \frac{D}{2f}$$

zdroj: wiki



- světelnost spektrometru: poměr vzdálenosti štěrbin k velikosti prvního fokálního zrcadla
- vstupní paprsek by měl mít ideálně úhel θ odpovídající světelnosti spektrometru

Příklad z reálného života: Oriel Cornerstone 1/4 m



Cornerstone™ 260 1/4 m monochromator with a detector mounted to each output port.

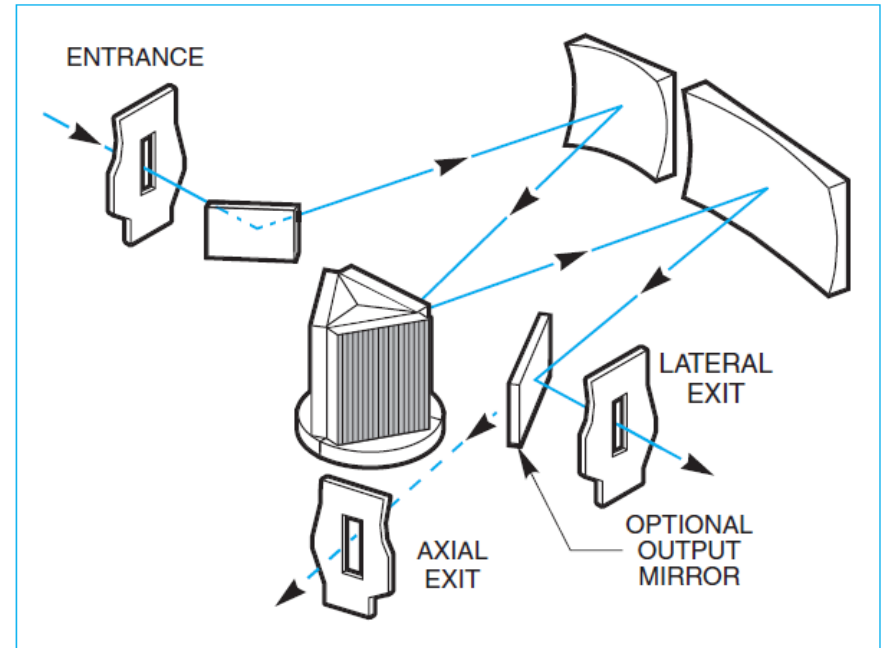


Fig. 1 Optical design of the Cornerstone™ 260 Monochromator.

CORNERSTONE™ 260 SPECIFICATIONS

Focal length:	260 mm
F/number:	F/3.9
Usable wavelength range:	180 nm to 24 μm , with interchangeable gratings
Wavelength accuracy:	0.35 nm
Resolution:	0.15 nm*
Wavelength precision:	0.08 nm
Maximum slew rate:	175 nm/s
Weight:	21 lbs (9.5 kgs)

* with 1200 l/mm grating, 10 μm x 2 mm slit.

Příklad z reálného života: Oriel Cornerstone ¼ m

Table 1 Grating Specifications for Cornerstone™ 260 1/4 m Monochromator.

These gratings are mounted in pre-adjusted holders which can be inserted and removed, at any time, from the Cornerstone™ 260.

Line Density (l/mm)	Blaze Wavelength	Type	Reciprocal Dispersion* (nm/mm)	Peak Efficiency (%)	Primary Wavelength Region**	Instrument's Upper Wavelength Mechanical Limit (For Specified Grating)	Model No.
2400	250 nm	Holographic	1.6	60	180 - 700 nm	700 nm	74060
1800	500 nm	Holographic	2.1	65	300 - 925 nm	925 nm	74061
1200	250 nm	Holographic	3.2	80	180 - 650 nm	1400 nm	74062
1200	350 nm	Ruled	3.2	65	200 - 1400 nm	1400 nm	74063
1200	750 nm	Ruled	3.1	80	450 - 1400 nm	1400 nm	74064
600	200 nm	Ruled	6.4	90	180 - 500 nm	2800 nm	74065
600	400 nm	Ruled	6.5	80	250 - 1300 nm	2800 nm	74066
600	1000 nm	Ruled	6.4	75	600 - 2500 nm	2800 nm	74067
600	1250 nm	Ruled	6.4	70	750 - 2800 nm	2800 nm	74068
600	1600 nm	Ruled	6.2	85	900 - 2800 nm	2800 nm	74069
400	1200 nm	Ruled	9.7	80	700 - 2500 nm	4.2 µm	74070
400	1600 nm	Ruled	9.6	80	900 - 2900 nm	4.2 µm	74071
300	500 nm	Ruled	12.8	85	250 - 1150 nm	5.6 µm	74072
300	1000 nm	Ruled	12.9	80	575 - 2500 nm	5.6 µm	74073
300	2000 nm	Ruled	12.9	90	1100 - 5000 nm	5.6 µm	74074
246.16	226 nm	Ruled	15.5	85	190 - 450 nm	6.8 µm	74075
200	1000 nm	Ruled	19.3	85	600 - 2200 nm	8.4 µm	74076
150	300 nm	Ruled	25.5	80	190 - 800 nm	11.2 µm	74077
150	800 nm	Ruled	25.6	80	425 - 1600 nm	11.2 µm	74078
150	1250 nm	Ruled	25.7	80	725 - 2800 nm	11.2 µm	74079
150	4000 nm	Ruled	25.8	75	2.5 - 12 µm	11.2 µm	74080
121.6	413 nm	Ruled	31.3	80	250 - 1000 nm	13.8 µm	74081
75	7000 nm	Ruled	51.7	80	4.5 - 20 µm	22.4 µm	74082

* At blaze wavelength.

** The primary wavelength region is where the grating efficiency is $\geq 20\%$. System efficiency will also be affected by the reflectivity of the mirrors and the grating angle at any wavelength.

Příklad z reálného života: Oriel Cornerstone 1/4 m

Table 2 Approximate Resolution of Fixed Slits

Slit Width (μm)	Slit Height (mm)	Resolution @ 546.1 nm** (nm)	Model No.
10	2	0.15	77222
25	3	0.15	77220
50	6	0.25	77219
120	12*	0.4	77218
280	12*	1	77217
600	12*	2	77216
760	12*	2.5	77215
1240	12*	4	77214
1560	12*	5	77213
3160	12*	10	77212
6320	12*	20	77211

* Actual slit height is 18 mm; usable height is 12 mm.

** For 1200 l/mm gratings.

Table 1 Comparison of Oriel Monochromators

Monochromator	Automated	Resolution* (nm)	No. of Gratings Supported	No. of Output ports	Built in Shutter	Standard Computer Interfaces	
						RS-232	IEEE-488
77250 1/8 m		0.40	1	1			
77200 1/4 m		0.15	1	1			
Cornerstone™ 130 1/8 m	✓	0.50	2	1	✓	✓	✓
Cornerstone™ 260 1/4 m	✓	0.15	3	2	✓	✓	✓
MS257™	✓	0.10	4	2	✓	✓	

* 1200 l/mm grating and 10 μm x 2 mm slit.

Příklad z reálného života: Oriel Cornerstone ¼ m

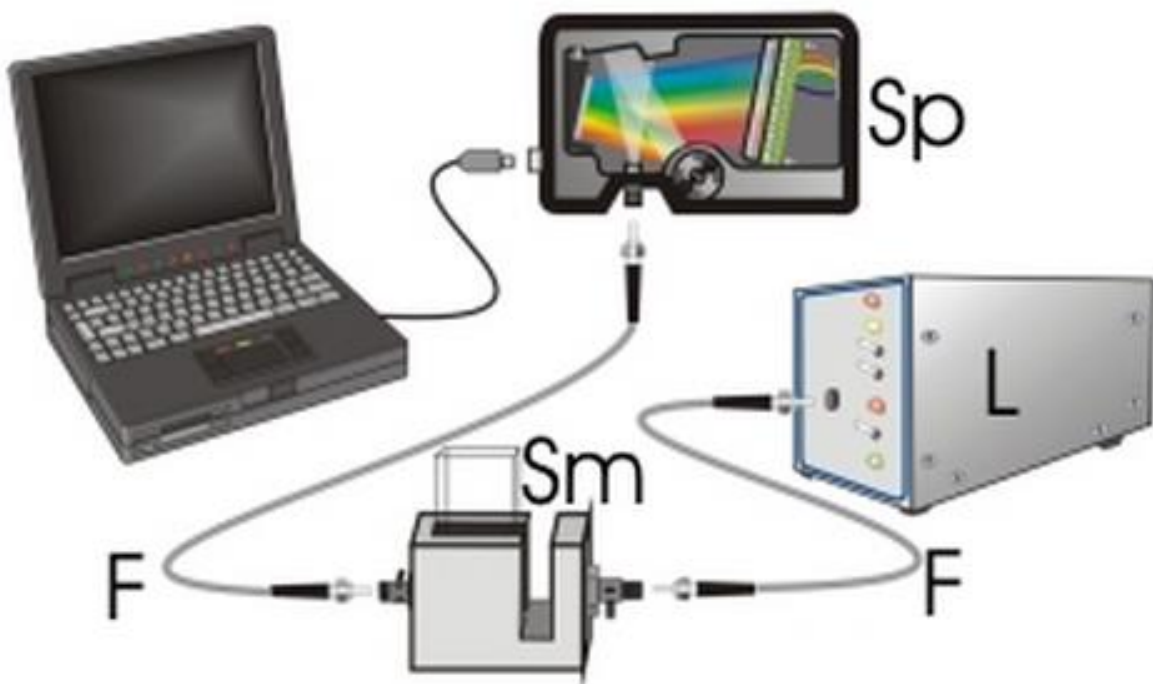


kolo s filtry, nutno používat pro
odfiltrování vyšších řádů
difrakčních mřížek

Příklad z reálného života: vláknový spektrometr



- rozsah typicky 200-850 nm, ale i dál do NIR
- **multikanálová detekce s lineárním CCD**
- integrační doba ~ **1 ms** – 60 s a více -
(*in situ* aplikace, mapování)
- signál/šum ~ 100-1000, (relativně velký šum)
- rozlišení ~ 2nm (2048 elementů)
- relativně nízká cena (už od 40 tisíc Kč)



Příklad z reálného života: vláknový spektrometr

velký rozsah= malé rozlišení

Table 2 Example of Spectral range and gratings

Use	Useable range (nm)	Spectral range (nm)	Lines/mm	Blaze (nm)	Order code
UV/VIS/NIR	200-1100	900	300	300	UA
UV/VIS	200-850	520	600	300	UB
UV	200-750	250-220*	1200	250	UC
UV	200-650	165-145*	1800	UV	UD
UV	200-580	115-70*	2400	UV	UE
UV	220-400	70-45*	3600	UV	UF
UV/VIS	250-850	520	600	400	BB
		800			VA

malý rozsah= velké rozlišení

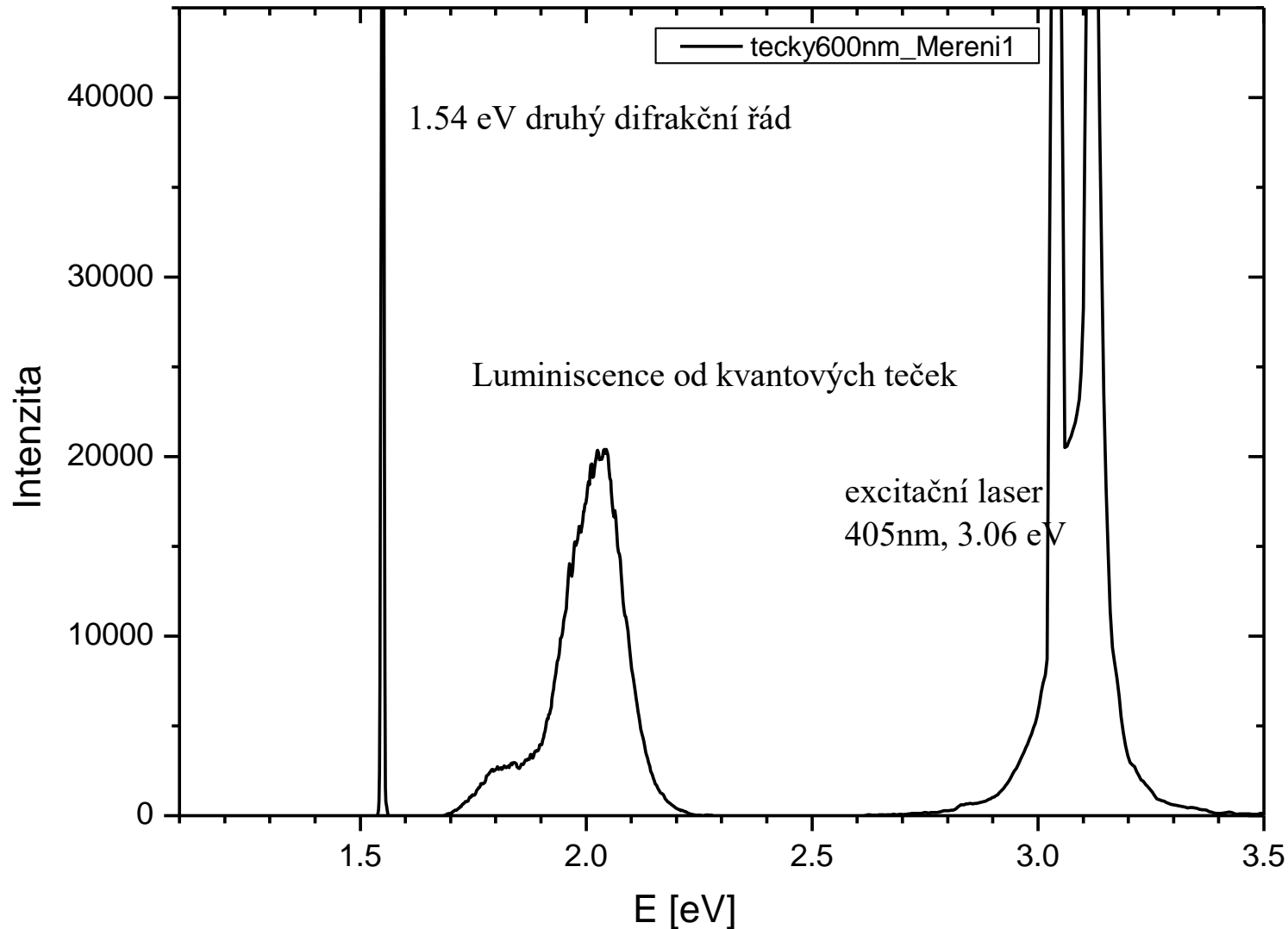
Please select Spectral range bandwidth from the useable Wavelength range, for example: grating UE (200-315 nm)

* the spectral range depends on the starting wavelength of the grating; the higher the wavelength, the smaller the range. For example: Grating UE (510-580 nm)

The order code is defined by 2 letters: the first is the Blaze (U= 250/300 nm or UV for holographic, B=400 nm, V=500 nm or VIS for holographic, N=750 nm, I=1000 nm) and the second the nr of lines/mm (Z=150, A=300, B=600, C=1200, D=1800, E=2400, F=3600 lines/mm)

Příklad z reálného života: vláknový spektrometr

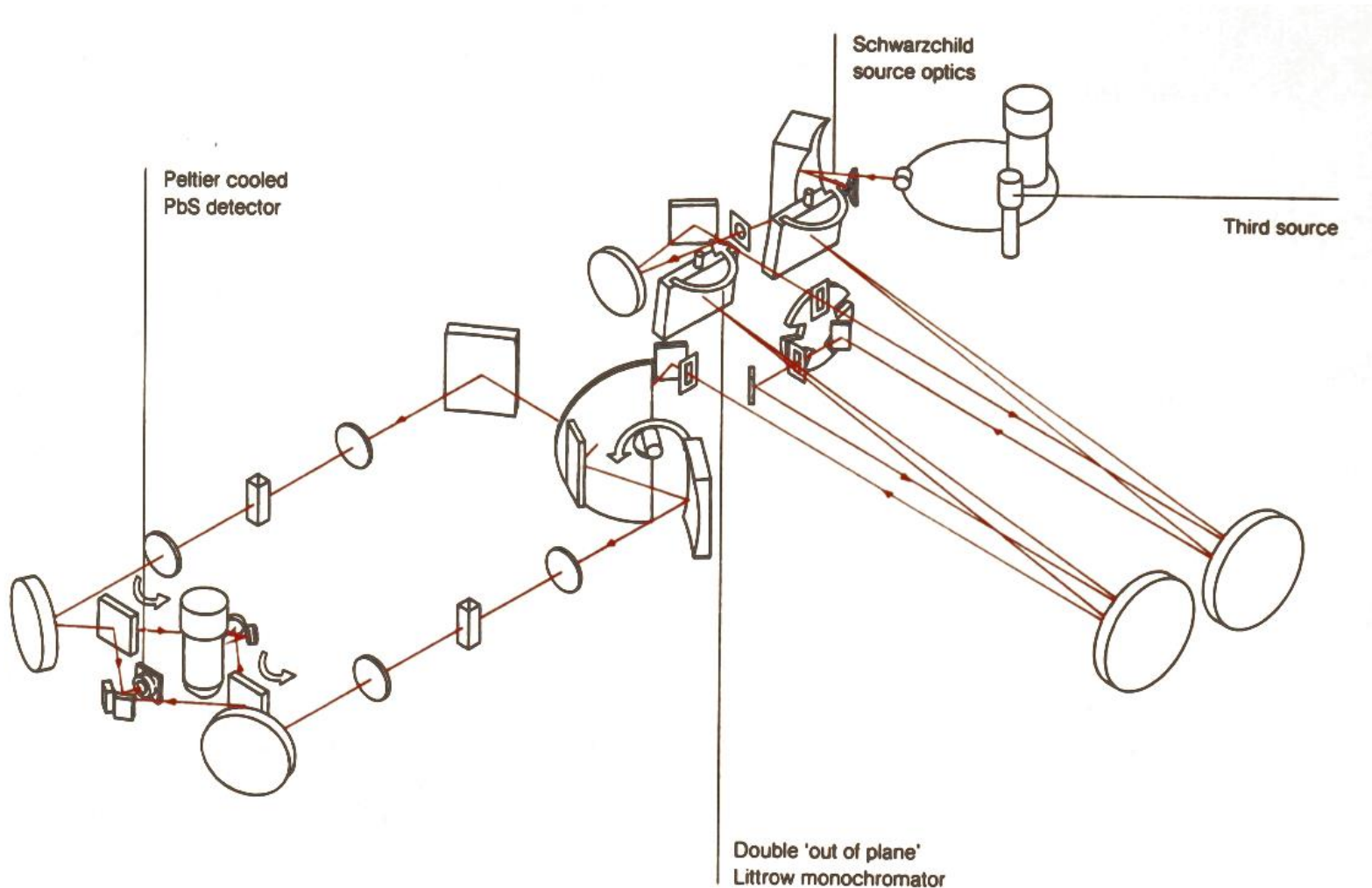
Při širokorozsahových mřížkách je nebezpečí detekce druhých řádů.
Při silných intenzitách nutno použít filtr.



- spektrometr Varian Cary 5E
- frekvenční rozsah 0.4-6.5 eV (3000 -185 nm)

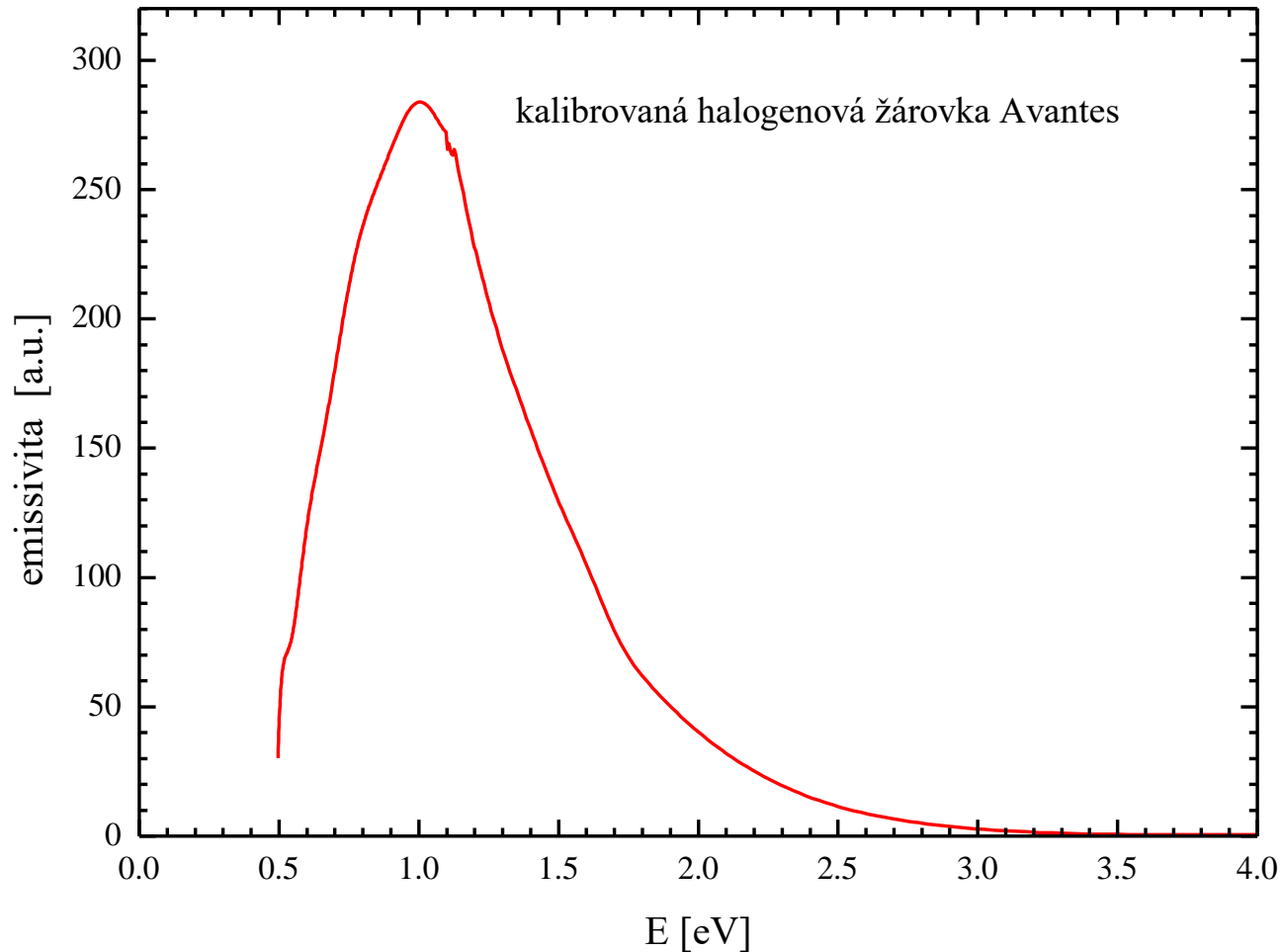


- dvoukanálově měření pro odstranění časové nestability
- PbS detektor, zakázaný pás 0,37eV, chlazený Peltierovým efektem
- fotonásobič pro VIS-UV
- halogenová žárovka (IR –VIS), detektorová výbojka (UV)
- disperzní dvoumřížkový monochromátor, vysoké rozlišení ~ 0.1 nm



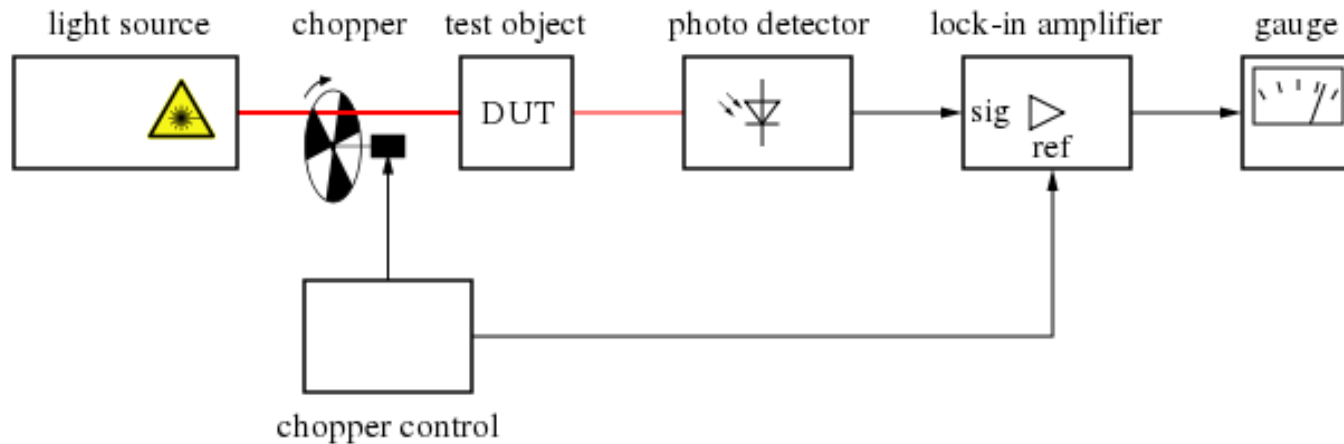
intenzitní kalibrace spektrometru

- nutná hlavně pro emisní spektroskopii, luminiscenci, ramanskou spektroskopii v širokém frekvenčním rozsahu
- kalibrované lampy (D, Xe výbojky, halogenové žárovky)
- tato propustnost spektrometru závisí na polarizaci



synchronní zesilovač (lock-in amplifier)

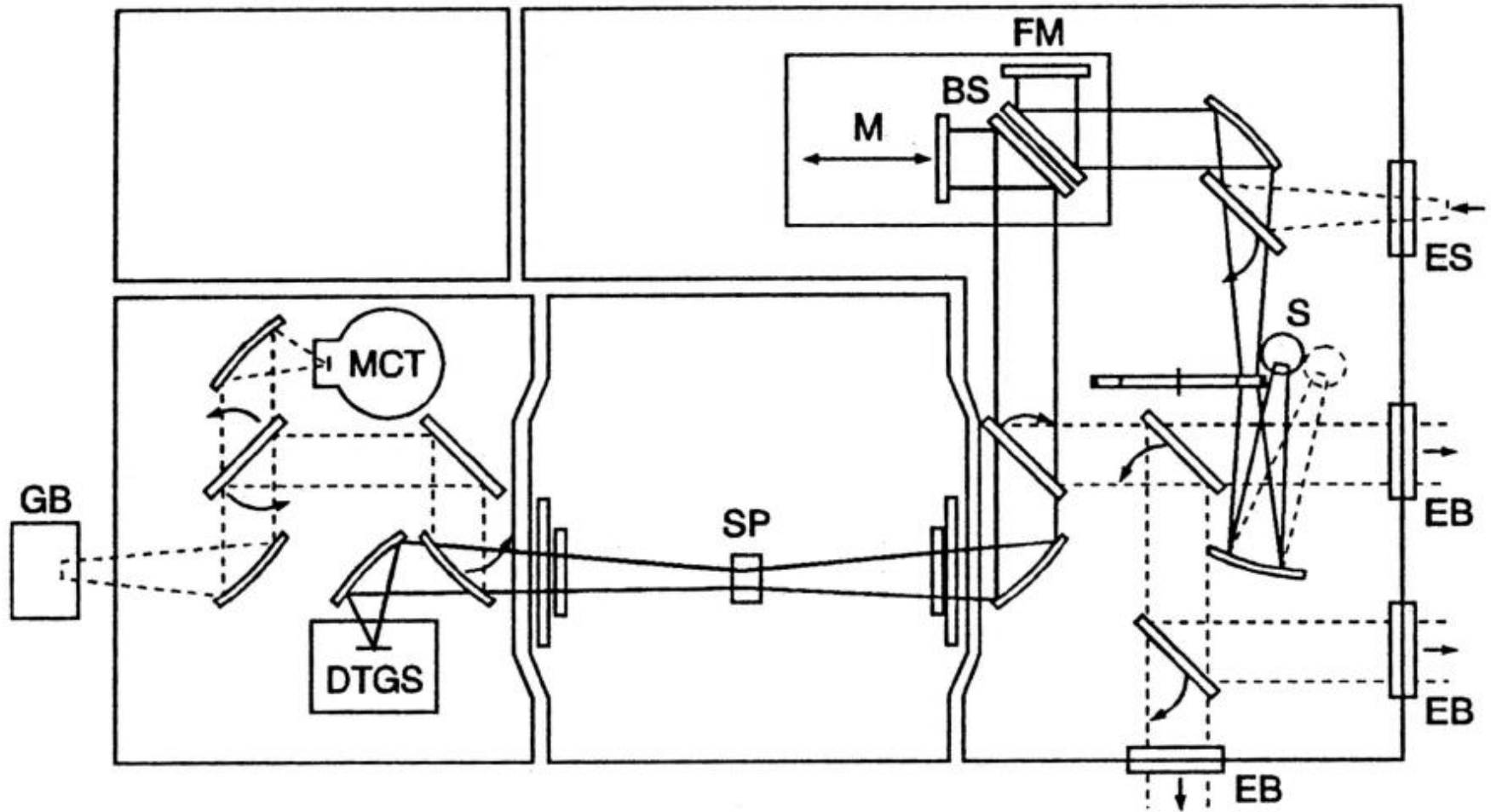
- pro odstranění (potlačení) vlivu světla z okolí je ideální modulace světla (chopper) a následná detekce s použitím synchronního zesilovače (lock-in amplifier, někdy „phase sensitive detector“)



- synchronní zesilovač integruje měřený signál s frekvencí danou modulací což velmi potlačuje jakýkoliv nemodulovaný signál (šum, přímé světlo z okolí apod).

$$U_{\text{out}}(t) = \frac{1}{T} \int_{t-T}^t \sin [2\pi f_{\text{ref}} \cdot s + \varphi] U_{\text{in}}(s) ds$$

Fourierovský spektrometr – FTIR (Fourier transform infrared spectrometer)



- Fourierovský spektrometr (Bruker IFS 66v) založen na Michelsonově interferometru
- spektrální informace určena interferometricky – měření pásma frekvencí₁₁₃ najednou.

předpokládejme že zdroj emituje monochromatickou vlnu:

$$E(r, t) = E_0 \cos(k_0 r - \omega_0 t) \quad x \text{ je pozice pohyblivého zrcadla}$$

detektor: $E_D(r, t) = \frac{E_0}{2} \{ \cos(k_0 r_D - \omega_0 t) + \cos[k_0(r_D + 2x) - \omega_0 t] \}$

detektor: $I(x) = \text{konst } \epsilon_0 \langle E^2 \rangle = \text{konst } \frac{\epsilon_0}{4} E_0^2 [1 + \cos(4\pi\nu_0 x)]$

$$\text{vlnočet: } \nu_0 = k_0 / 2\pi$$

při polychromatickém zdroji s intenzitou $I(\nu)$ je intenzita na detektoru

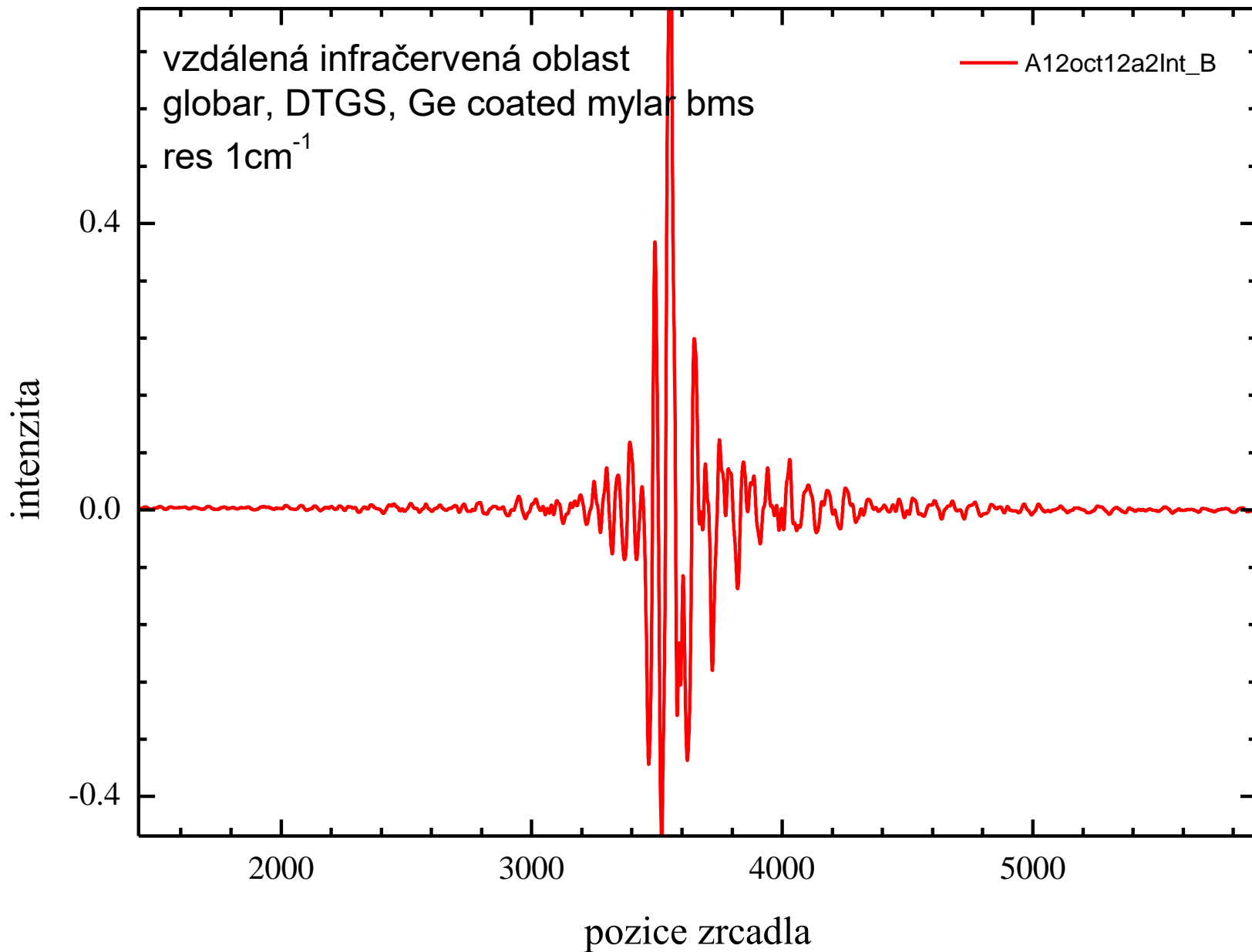
$$I(x) = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) [1 + \cos(4\pi\nu x)] d\nu$$

střední intenzita : $I'(x) = I(x) - \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) d\nu = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) \cos(4\pi\nu x) d\nu$

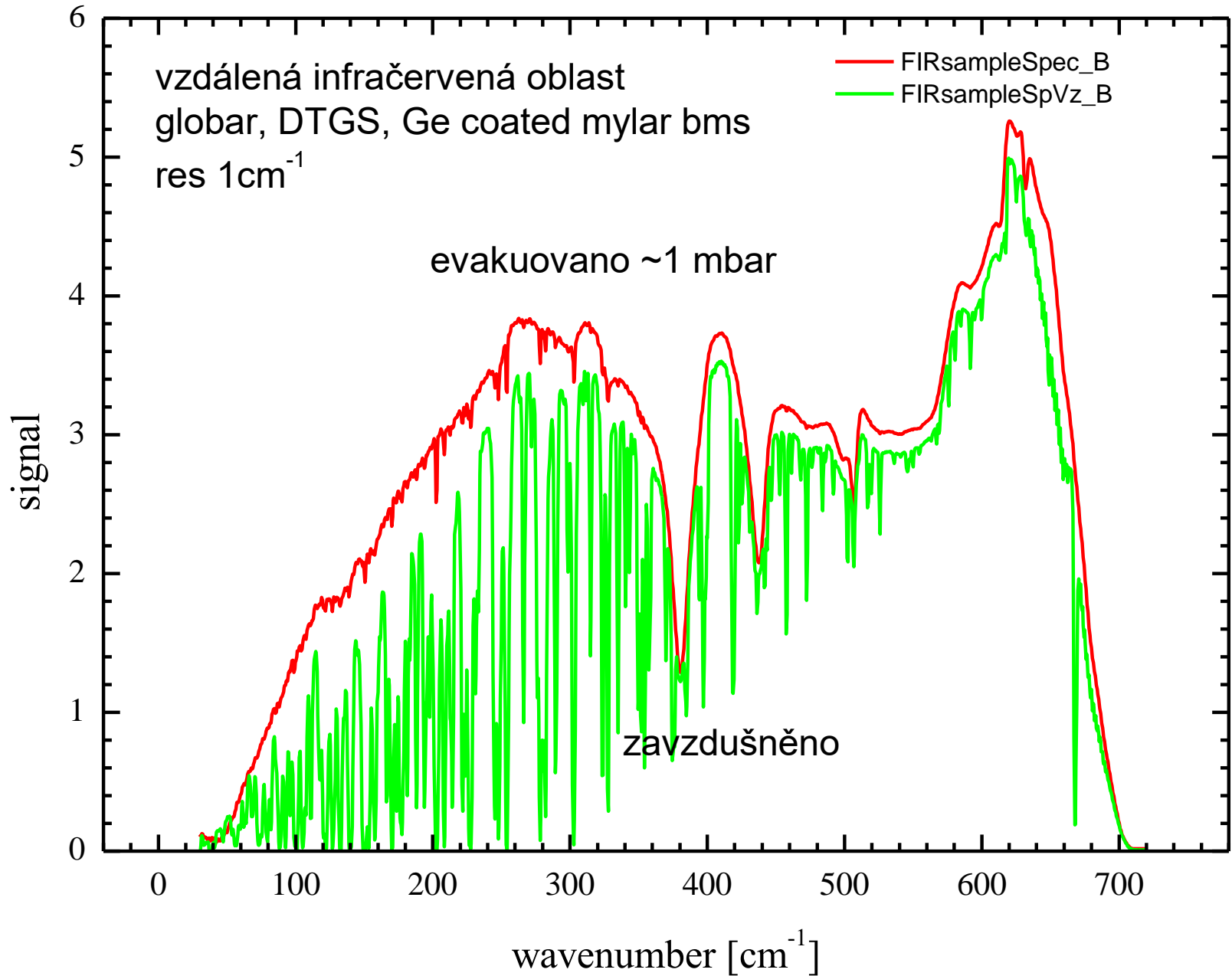
spektrální informaci získáme inverzní Fourierovou transformací přímo měřené veličiny $I'(x)$

$$I(\nu) = 2 \int I'(x) \cos(4\pi\nu x) dx$$

interferogram



signál FIR

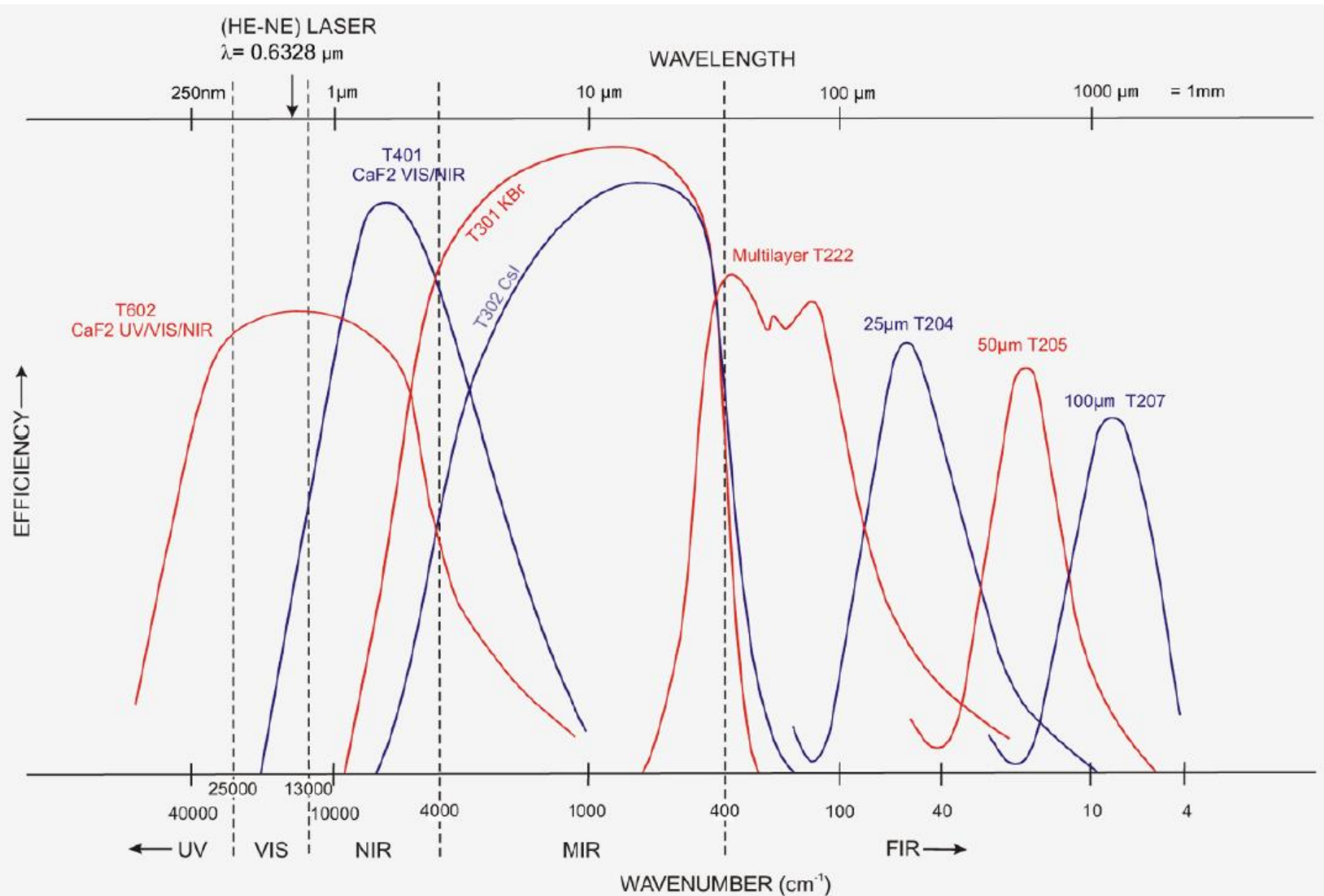




- Fourierovský spektrometr Bruker IFS 66v
- rozlišení 0.2 cm^{-1}

- zdroj globar (glow bar – žhavená tyč SiC na 1450 K)
- detektor DTGS (deuterated tri glycin sulfat), blízkost k feroelektrickému přechodu
- rozsah frekvencí $50\text{-}680 \text{ cm}^{-1}$ ($6\text{-}90 \text{ meV}$), FIR (far-infrared), dělič svazku $6 \mu\text{m}$ mylar
- rozsah frekvencí $400\text{-}6000 \text{ cm}^{-1}$ ($50\text{-}750 \text{ meV}$), MIR (mid-infrared), dělič svazku KBr krystal
- rozsah frekvencí $5000\text{-}11000 \text{ cm}^{-1}$ NIR (near-infrared)
- měření ve vakuu pro odstranění absorpce ve vzduchu

děliče svazku - beamsplitters



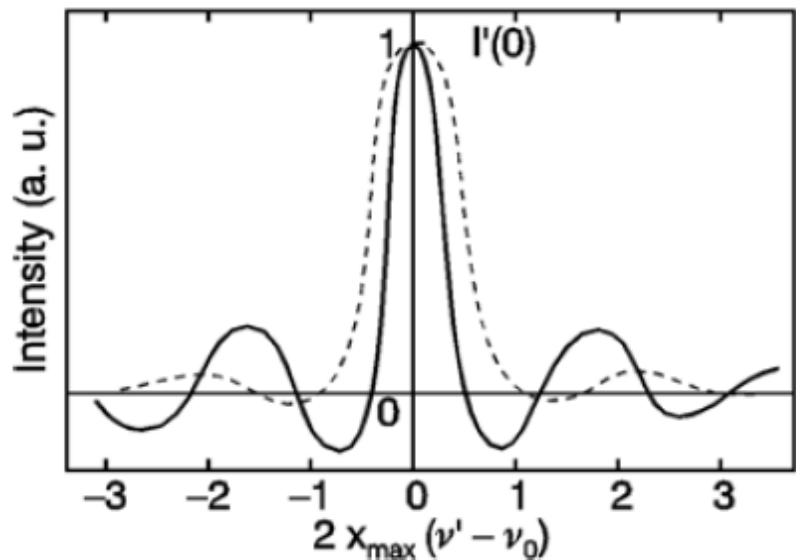
rozlišení Fourierovského spektrometru

- díky konečnému rozsahu pohybu zrcadla naměříme místo spektra delta funkce funkci sinc(x)

$$I'(\nu') = \frac{I_0}{2} \int_0^\infty \int_{-x_{\max}}^{x_{\max}} \delta(\nu - \nu_0) \cos(4\pi\nu x) \cos(4\pi\nu' x) dx d\nu$$

$$= \frac{I_0 x_{\max}}{2} \frac{\sin[4\pi x_{\max}(\nu_0 - \nu')]}{4\pi x_{\max}(\nu_0 - \nu')},$$

- rozlišení je dané šířkou maxima, $\delta\nu \sim 1/(2x_{\max})$
- optimální rozlišení je pouze pro $r = F(2/R_0)^{1/2}$,
 r -apertura, F fokální vzdálenost, R_0 relativní rozlišení



- apodizace: multiplikace interferogramu zhlazovací funkcí např. $1 - |x/x_{\max}|$. Minimalizuje boční maxima, ale zhoršuje rozlišení.

Fig. 10.13. Spectral intensity evaluated for monochromatic light with a Fourier transformation over a limited range in space; (—) without apodization, (---) with apodization

Fourierovské spektrometry s vysokým rozlišením

S. Civiš *et al.* J. Phys. Chem. 2012

- spektrometry s vysokým rozlišením $\sim 0.01 \text{ cm}^{-1}$
- velká dráha pohyblivého zrcadla
- používané pro spektroskopii plynů

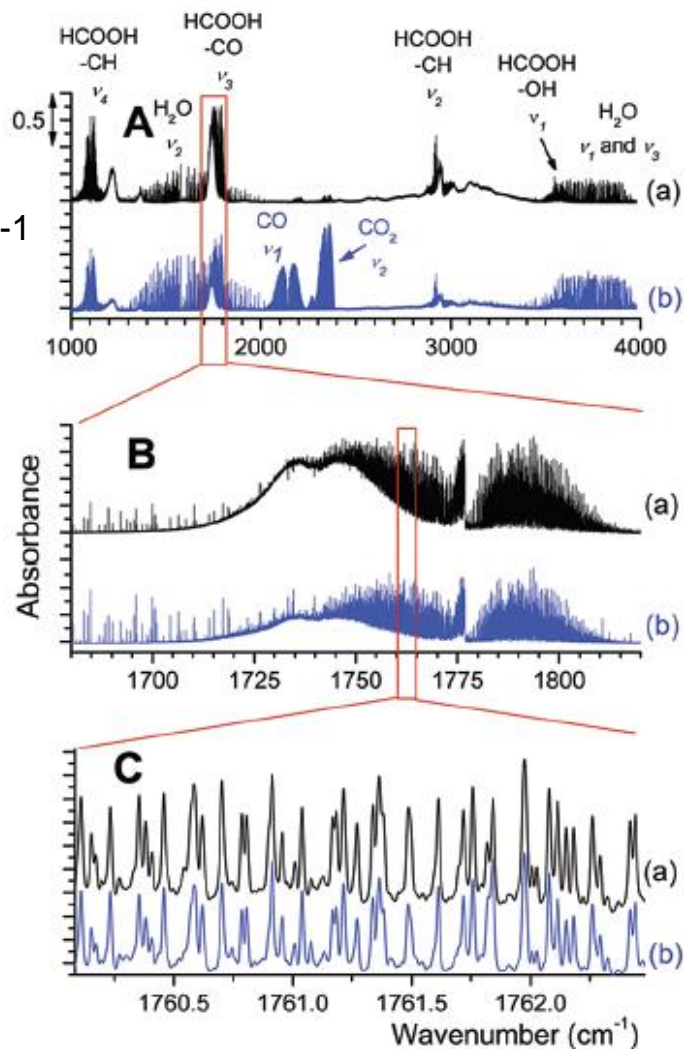
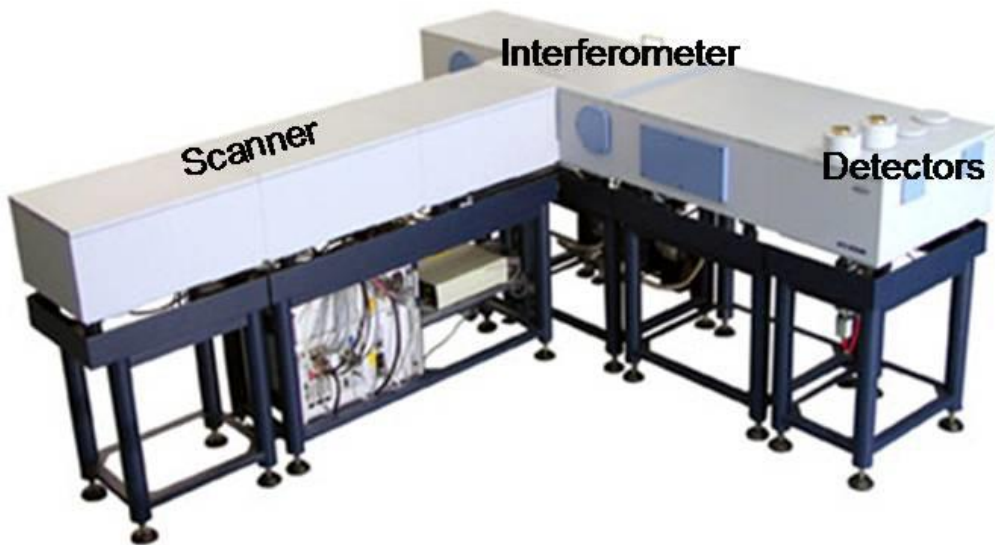


Figure 1. High-resolution FTIR absorption spectra of formic acid in the gas phase over the Ti^{18}O_2 surface in the range of 1000–4000 cm^{-1} (A) and details of the ν_3 band of formic acid (B, C): nonirradiated sample of formic acid (a) and sample with Ti^{18}O_2 irradiated by the XeCl laser (308 nm, 8500 pulses, energy of 150 mJ/pulse) (b).