

Spektroszkópia III.

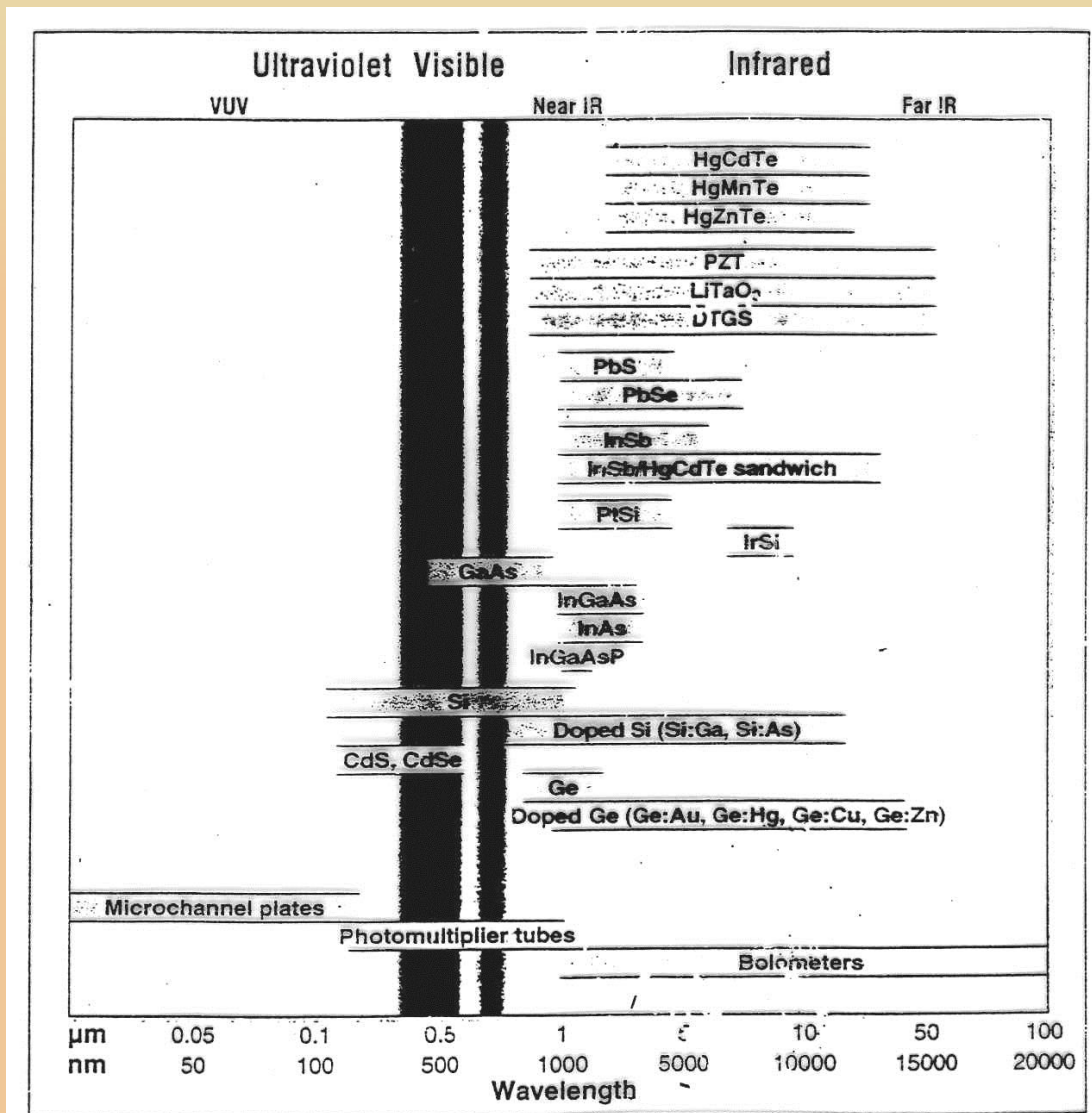
**Szabó Gábor egyetemi tanár,
SZTE Optikai Tanszék**

Detektorok

Értékmérők:

1. Spektrális érzékenység

$$R(\lambda)$$



Detektorok

Értékmérők:

1. Spektrális érzékenység $R(\lambda)$

2. Abszolút érzékenység $S(\lambda) = \frac{V_s}{P}$

Általában $\frac{V}{W}$ vagy $\frac{A}{W}$

3. Jel/zaj viszony (signal to noise ratio, S/N)

3a. Zaj ekvivalens teljesítmény
(noise equivalent power, NEP)

Detektorok

Értékmérők:

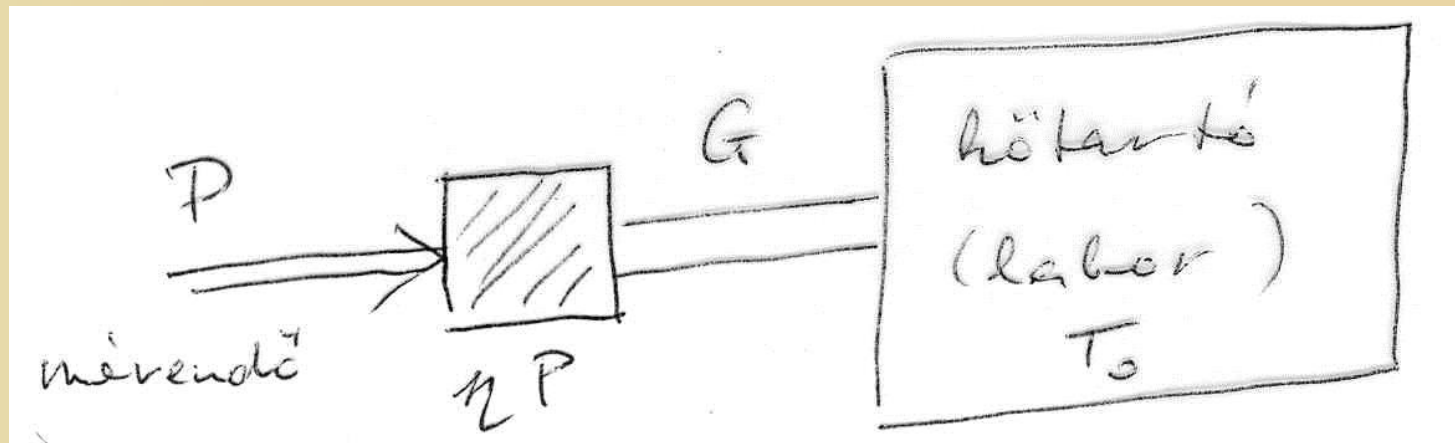
4. Linearitási tartomány

5. Időállandó (felfutási idő)

5a. Átviteli sávszélesség

Termális detektorok

Blokkséma:



Az energiamérleg:

$$\eta P = H \frac{dT}{dt} + G(T - T_0)$$

Ahol P a mérendő (fény)teljesítmény, η az abszorbens hatásfoka, H az abszorbens hőkapacitása, G a hővezetési tényező, T_0 a hőtartó hőmérséklete.

Termális detektorok

Stacionárius esetben ($dT/dt=0$):

$$T_s = \frac{\eta P}{G} + T_0 \quad \text{vagy} \quad T_s - T_0 = \Delta T = \frac{\eta P}{G}$$

Essen az alábbi alakú modulált jel a detektorra

$$P(t) = P_0 [1 + a \cos(\omega t + \varphi)]$$

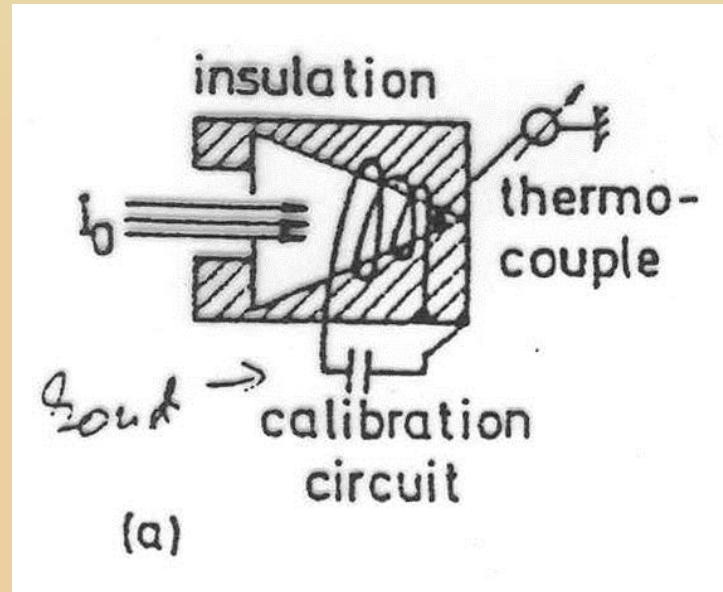
Ekkor az energiamérleg megoldása:

$$T_{(\omega)} = T_0 + \frac{\eta P_0 a \cos(\omega t + \varphi)}{\sqrt{G^2 + \omega^2 H^2}}$$

Vagy: $T(\omega) = T_0 + \Delta T \cos(\omega t + \varphi)$ **ahol** $\Delta T = \frac{\eta P_0 a}{\sqrt{G^2 + \omega^2 H^2}}$

Termális detektorok

Kaloriméterek



Bolométerek

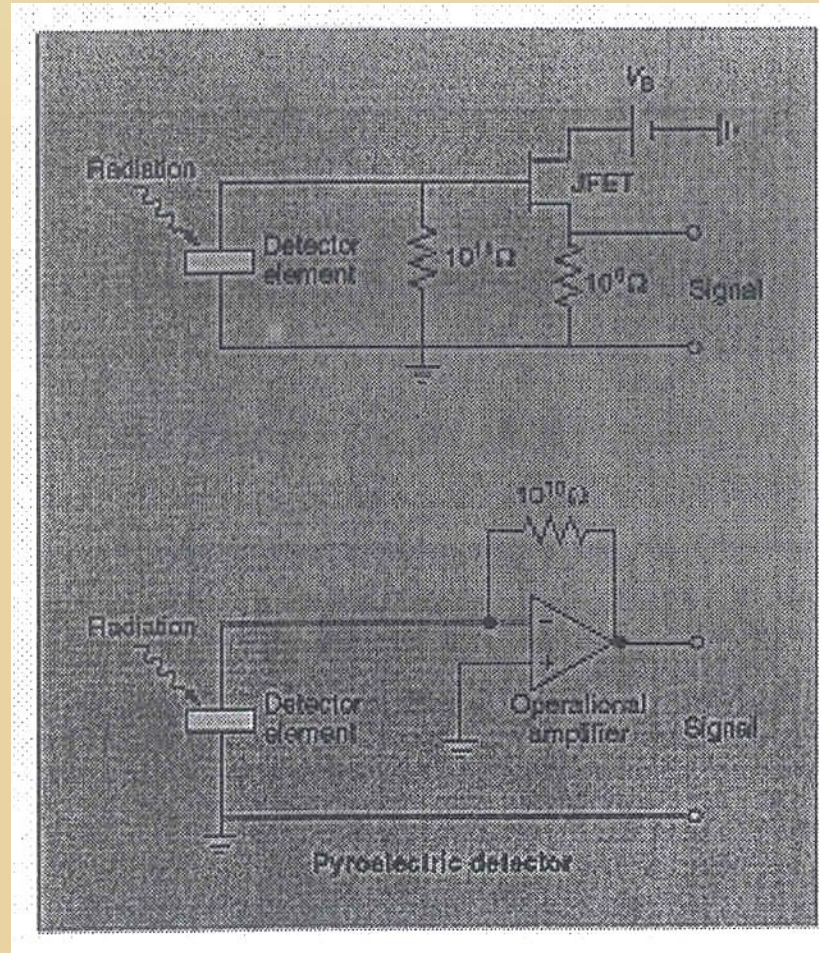
Működési elv: ellenállás hőmérséklet függése

Nagy $\frac{dR}{dT}$

$$V_s = I \frac{dR}{dT} \Delta T$$

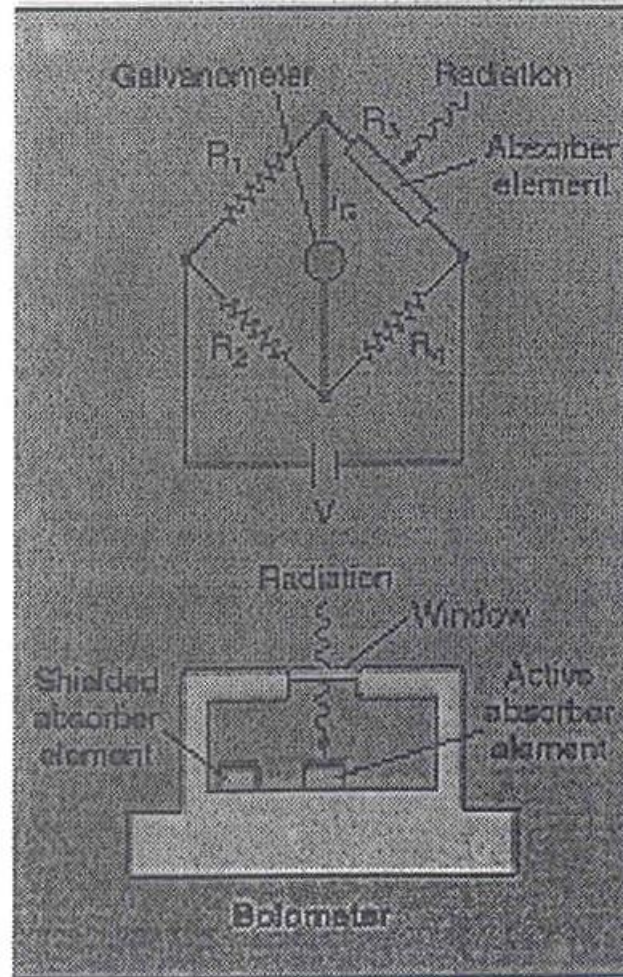
Bolométer

Kapcsolás



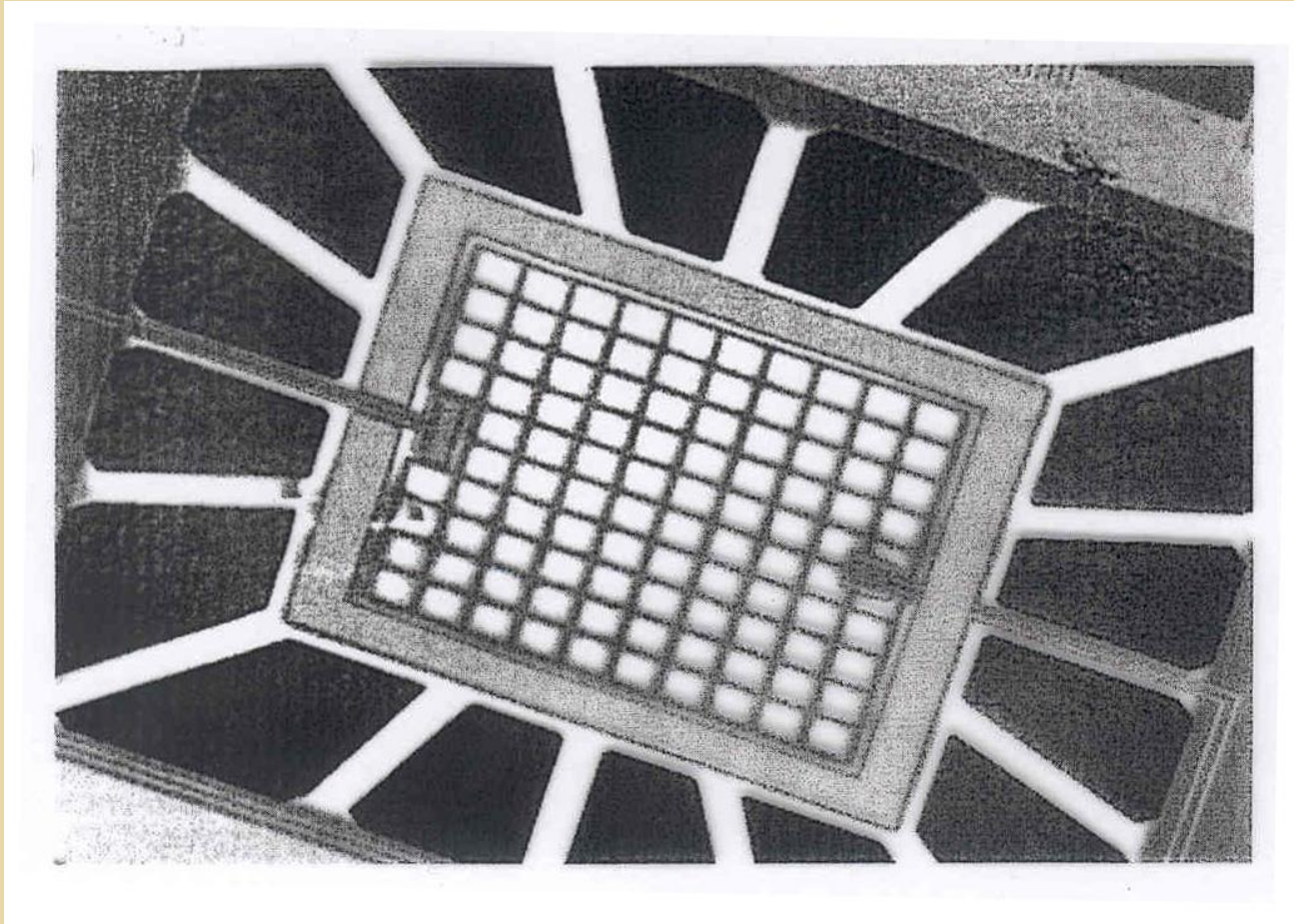
Bolométer

Termisztorral



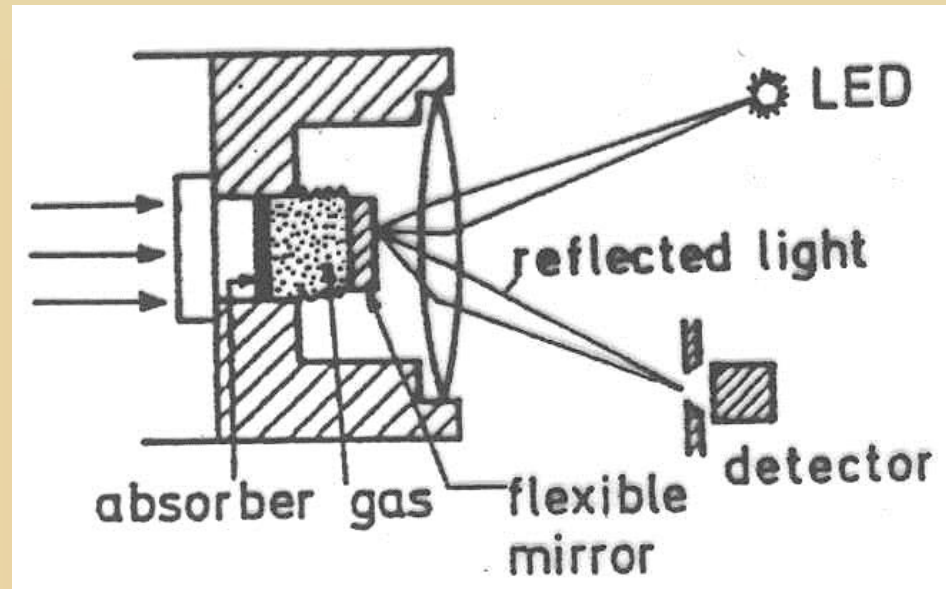
Bolométer

Szupravezető



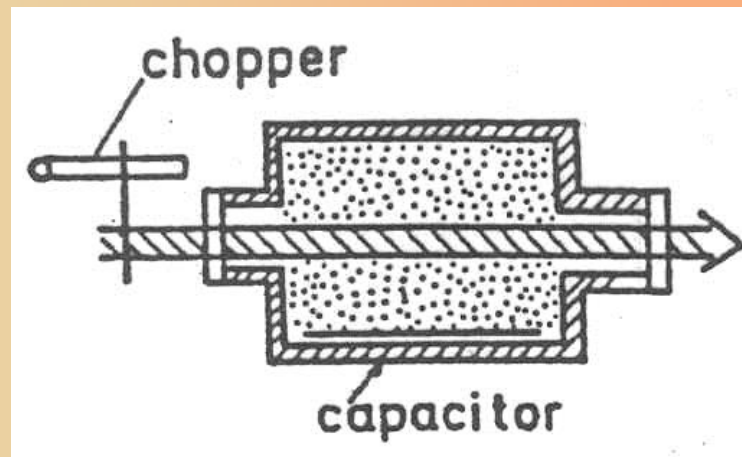
Termális detektorok

Golay-cella



Érzékenység:
 $\sim 10^{-11}$ W

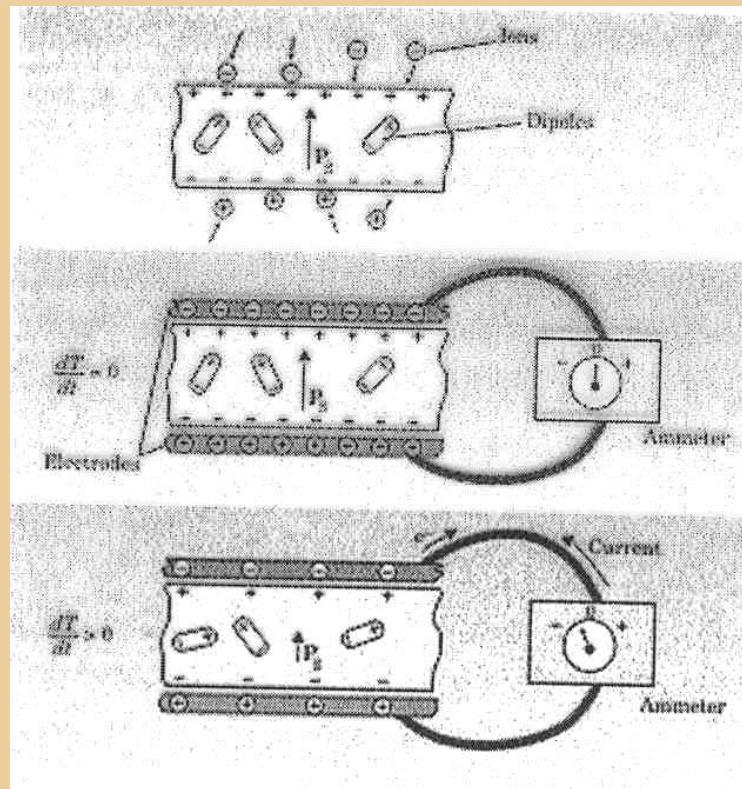
Spectraphone



Termális detektorok

Piroelektromos detektorok

Piroelektromos hatás



Fotoemisszív detektorok

Fotoeffektus (Einstein)

Kvantumhatásfok $\eta = \text{elektronok száma/fotonok száma}$

$$\eta = P_a P_{pe} P_r$$

ahol:

P_a az abszorpció valószínűsége,

P_{pe} a fotoemisszió valószínűsége,

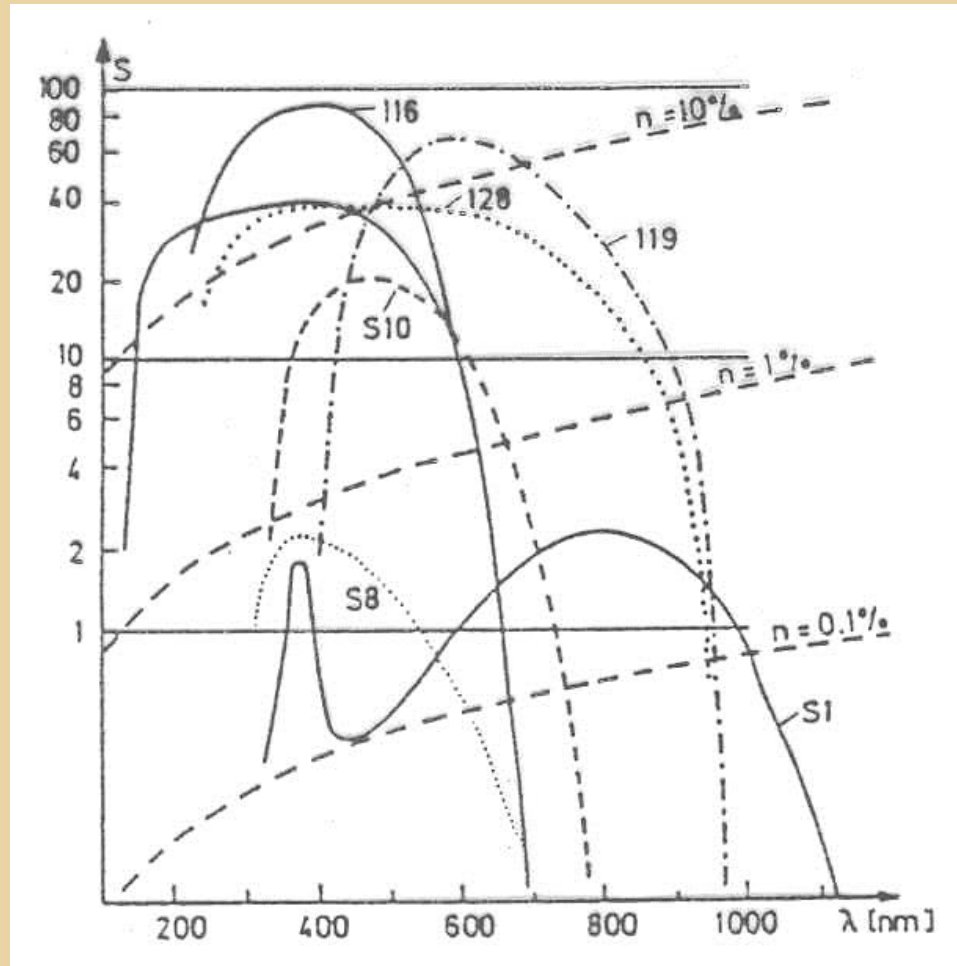
P_r annak a valószínűsége, hogy az elektron kilép a katódból

Tömbi katód $\rightarrow P_a$ kicsi

Szemitranszparens katód $\rightarrow P_r$ kicsi

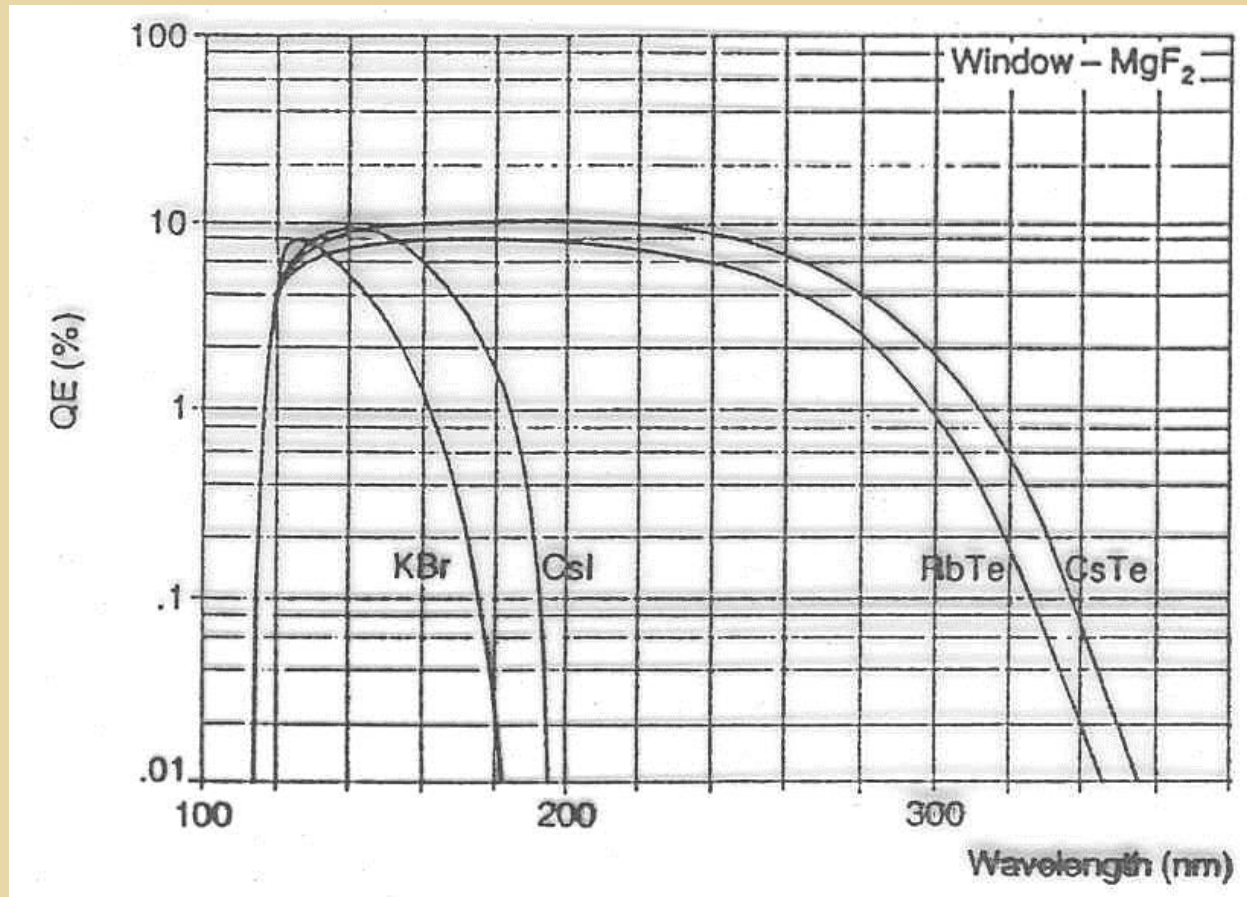
Fotoemisszív detektorok

Fotokatódok kvantumhatásfoka



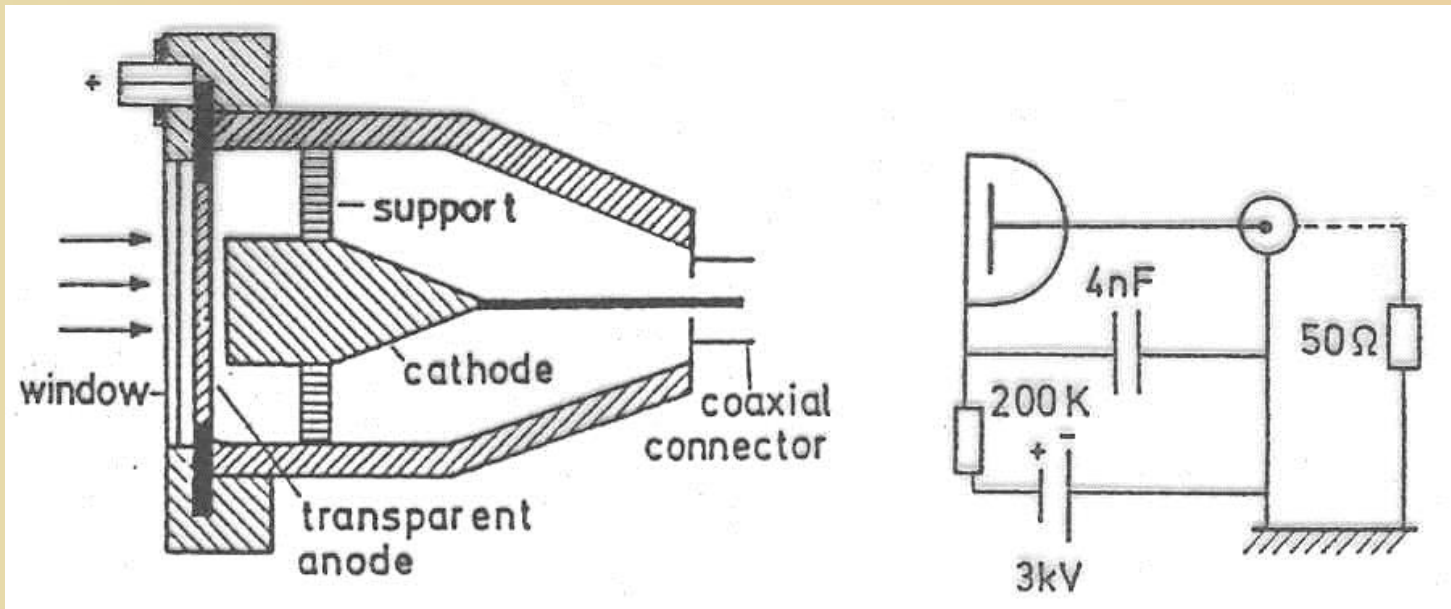
Fotoemisszív detektorok

„Solar blind” fotokatódok



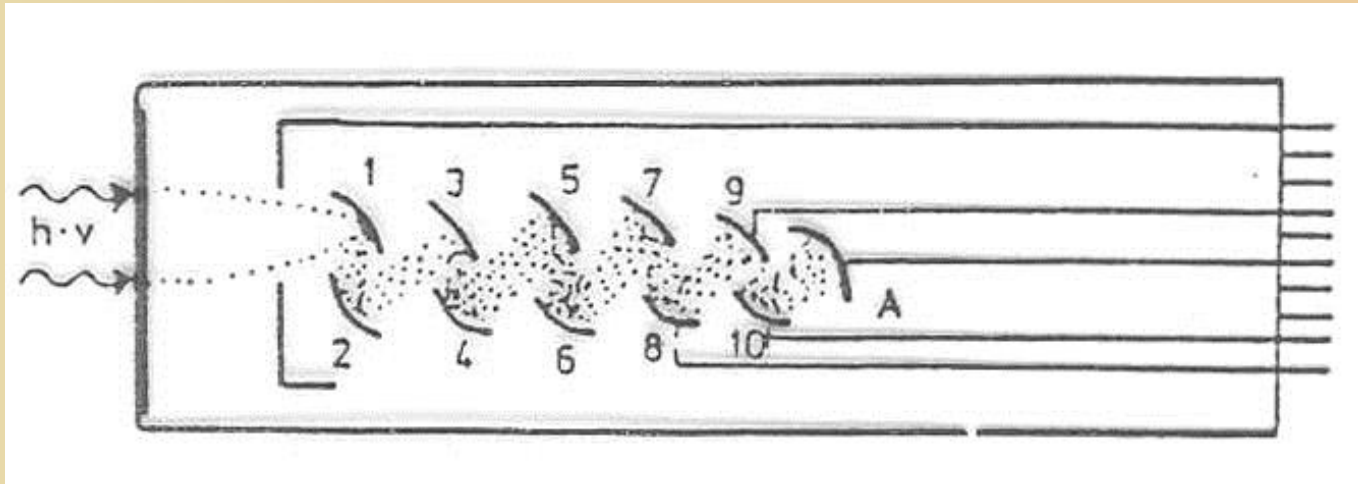
Fotoemisszív detektorok

Gyors fotodiódák



Fotoemisszív detektorok

Fotoelektron sokszorozók (photomultiplier): működési elv

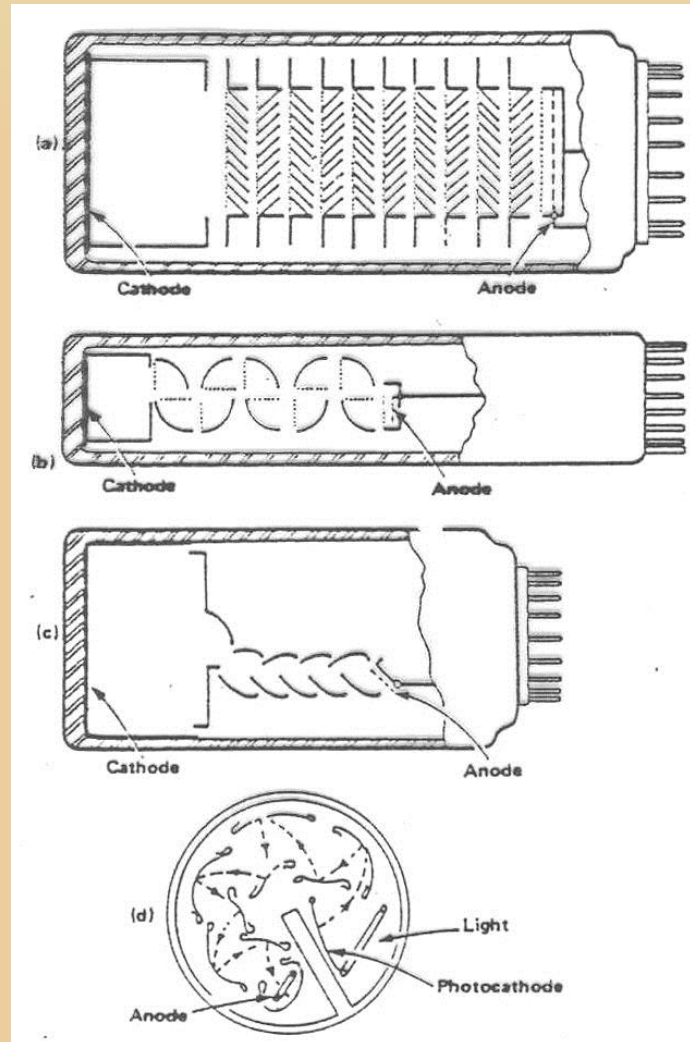


Fotoelektron sokszorozók

Fotoelektron sokszorozó típusok

Homlokablakos
„head on”

Oldalablakos
„side on”



Fotoelektron sokszorozók

Erősítési tényező G = anód elektronok száma/fotoelektronok száma

Sokszorozási tényező δ = szekunder elektronok/beeső elektronok

$$\delta = AE^\alpha$$

Ahol:

E a dinódák közti feszültség,

A és α empirikus állandók

($\alpha \approx 0,6-0,8$)

Ha a dinódák száma n , és a csőre kapcsolt feszültség U :

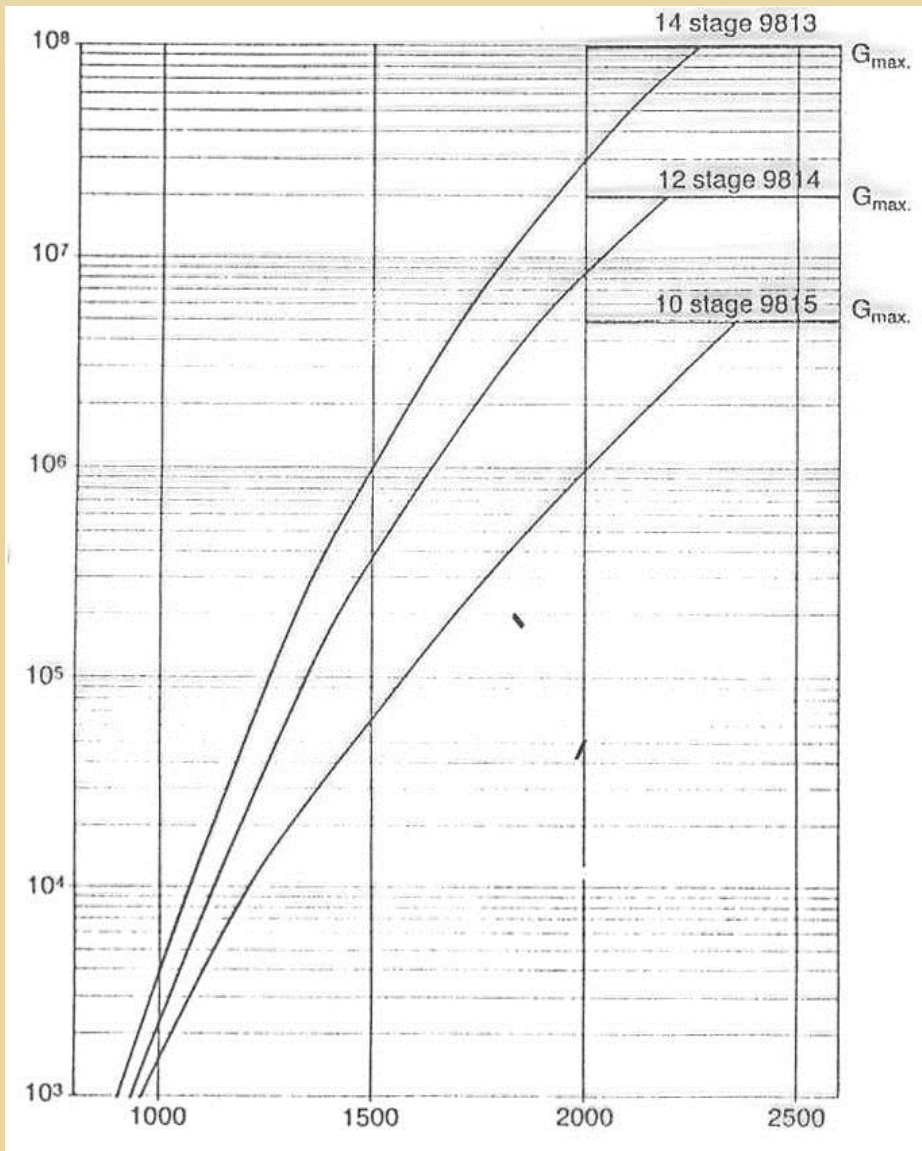
$$G = \left[A \left(\frac{U}{n+1} \right)^\alpha \right]^n$$

Fotoelektron sokszorozók

Azaz:

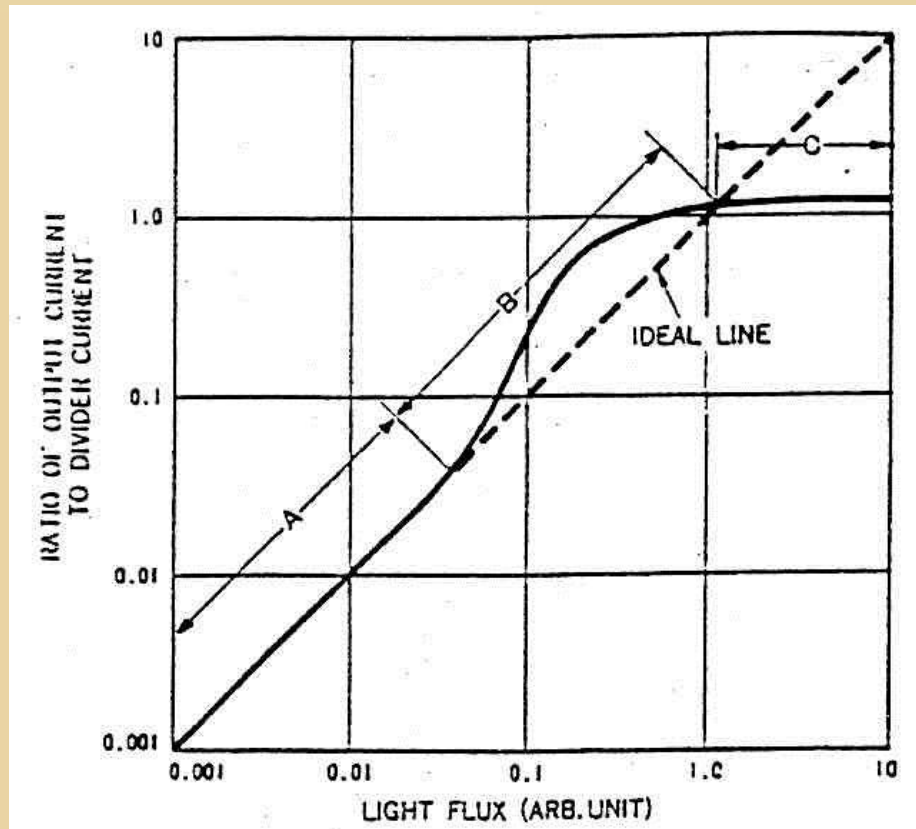
$$G = \frac{A^n}{(n+1)^{\alpha U}} U^{\alpha n} \rightarrow G = KU^{\alpha n}$$

Fotoelektron sokszorozók



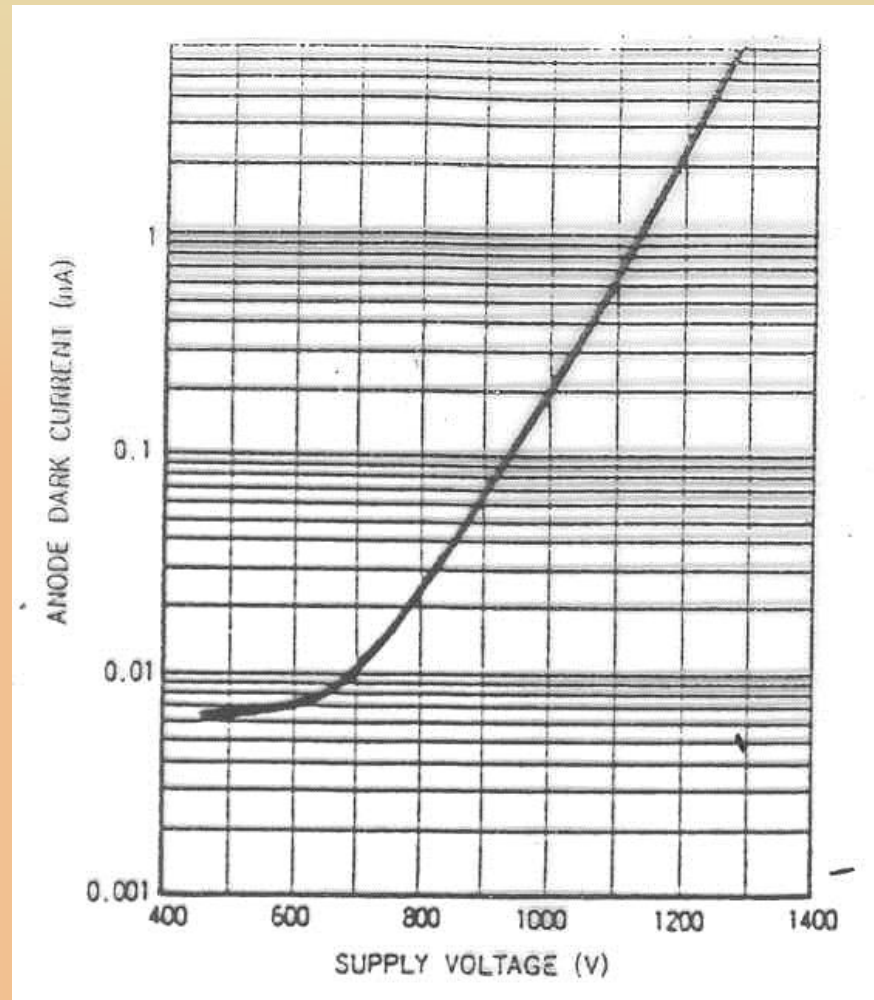
Fotoelektron sokszorozók

Probléma: linearitás



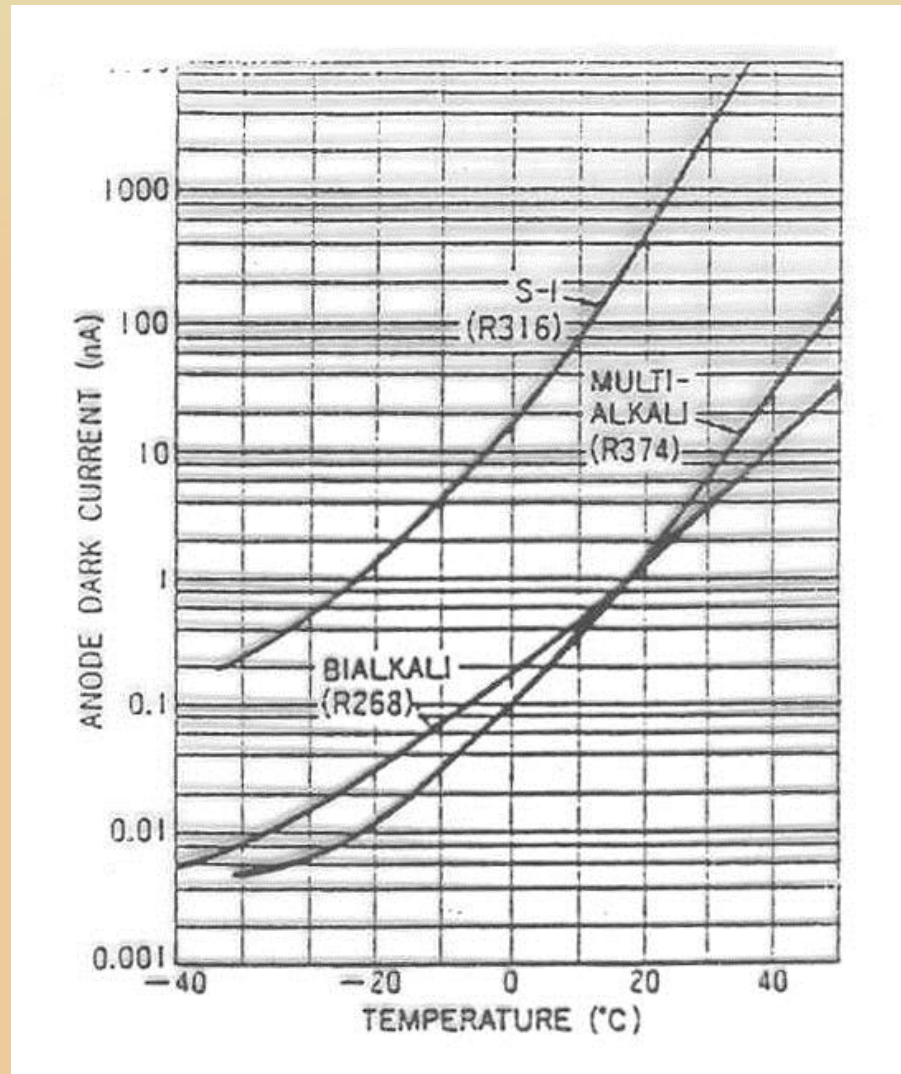
Fotoelektron sokszorozók

Probléma: sötétáram



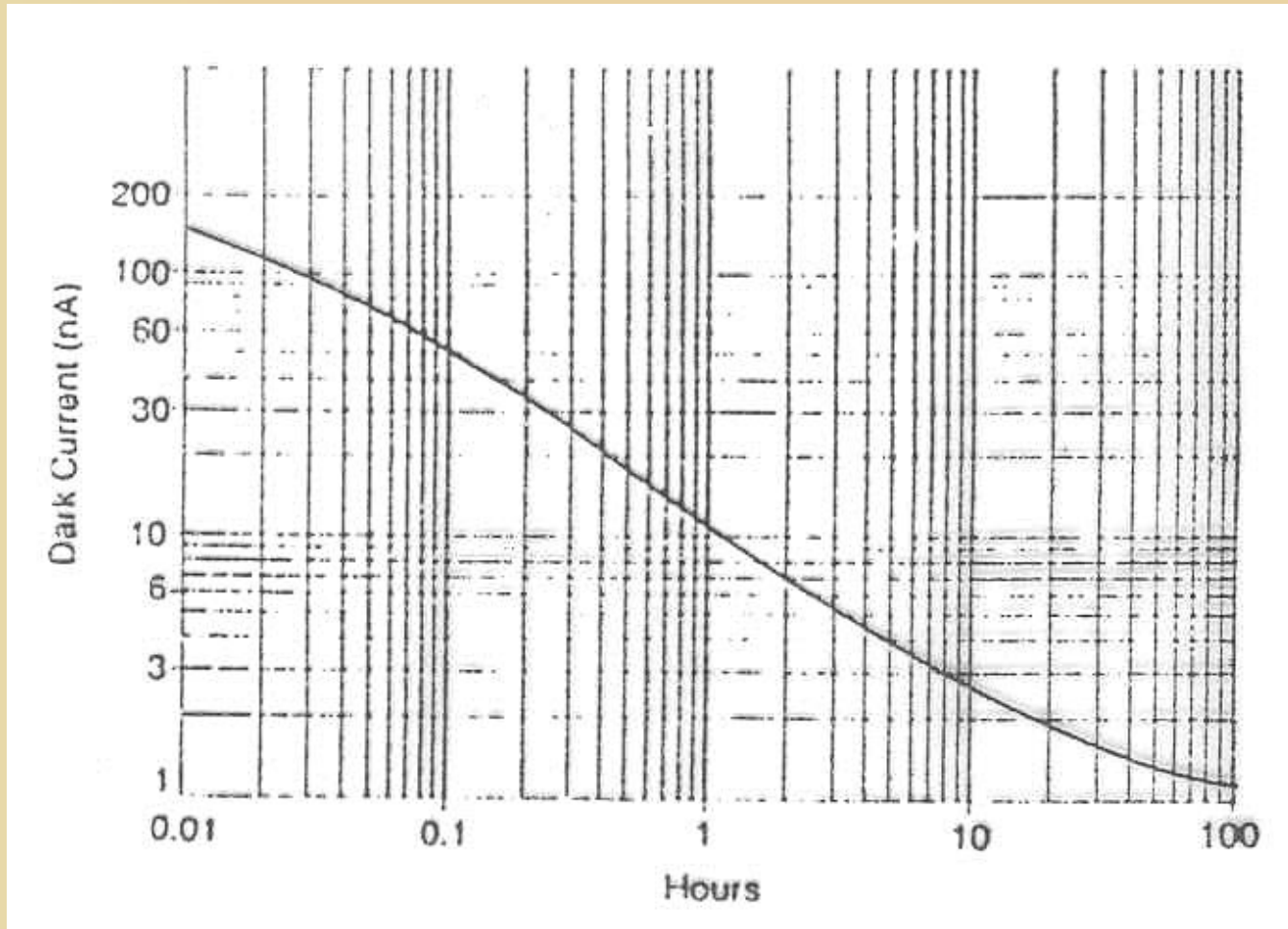
Fotoelektron sokszorozók

Megoldás: hűtés



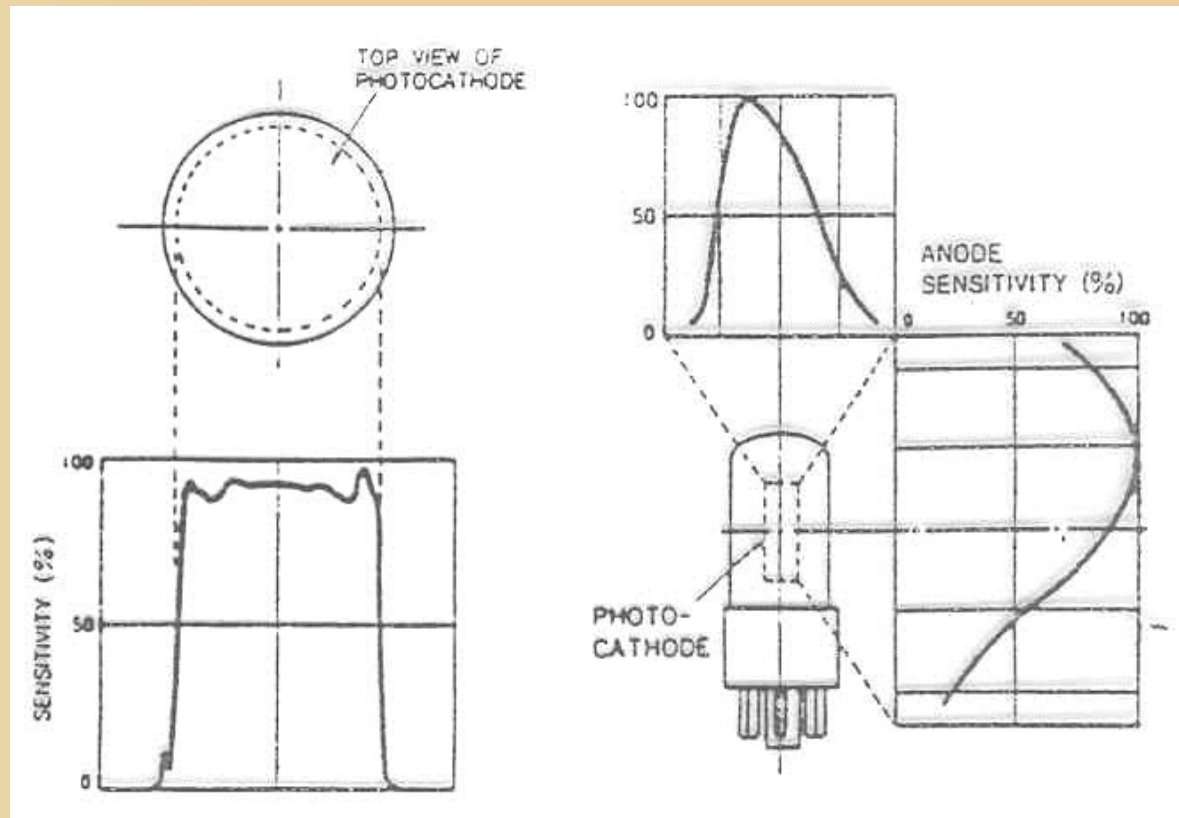
Fotoelektron sokszorozók

Sötétáram erős expozíció után



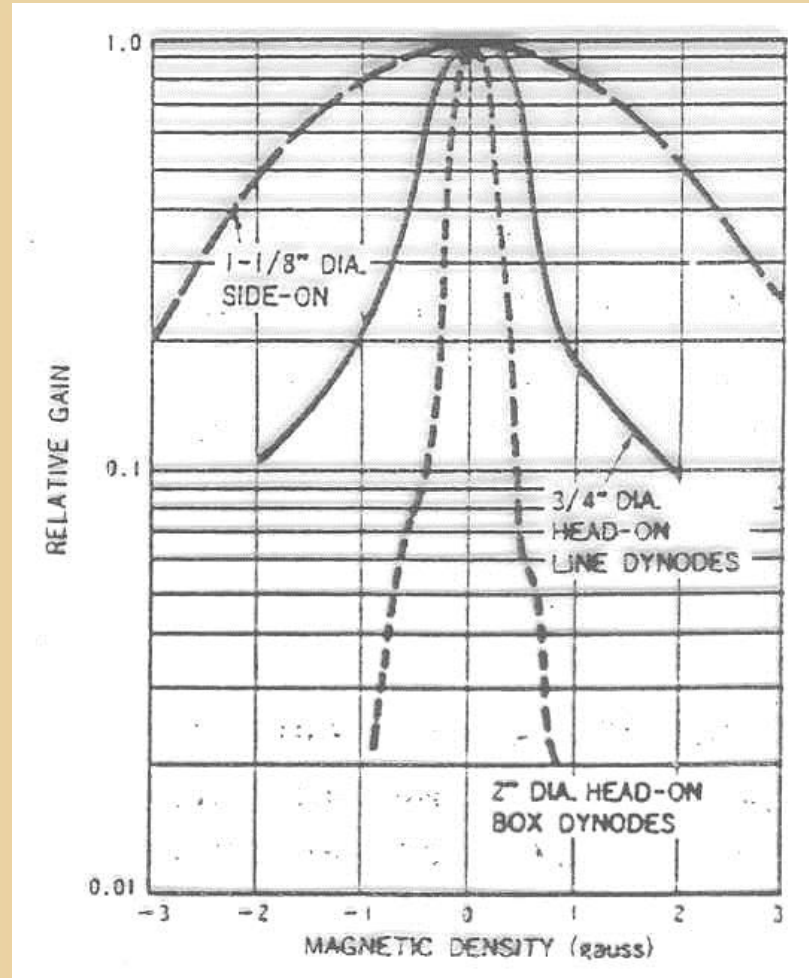
Fotoelektron sokszorozók

Fotokatódok hely szerinti érzékenysége



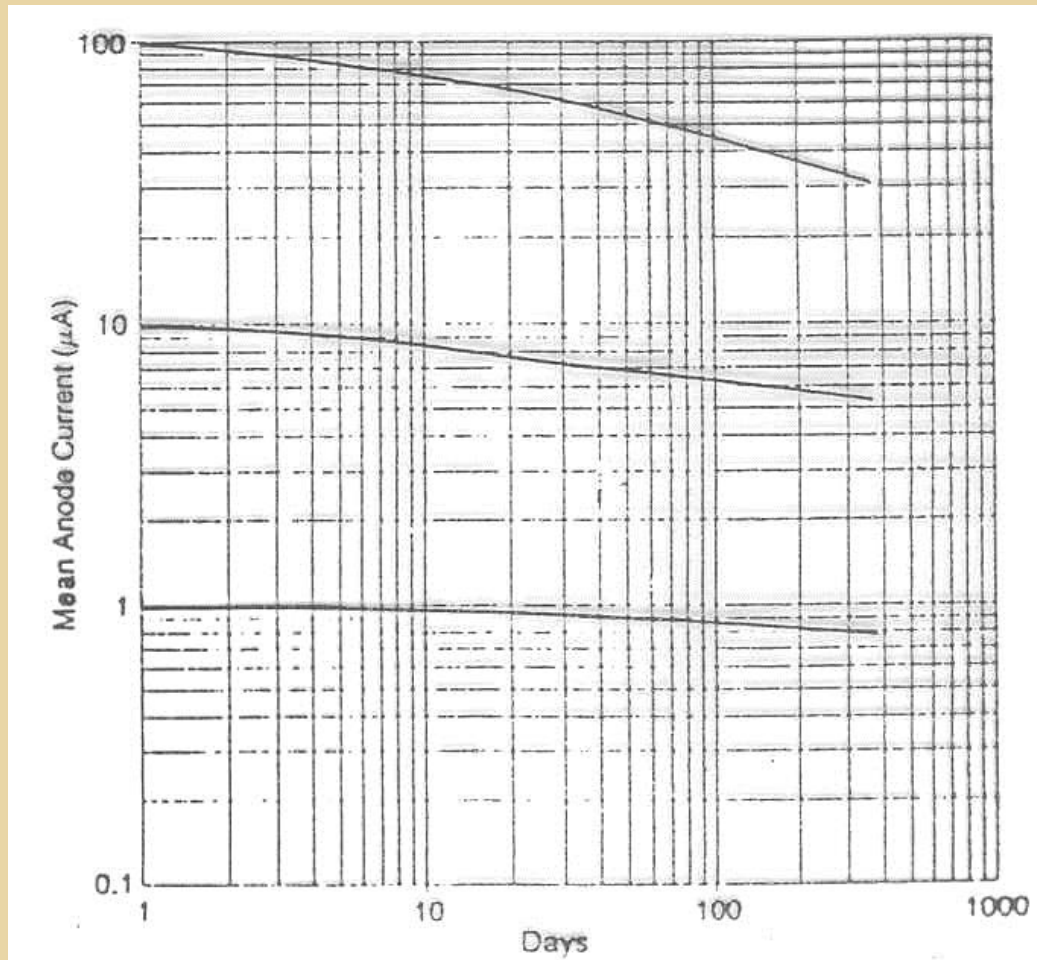
Fotoelektron sokszorozók

FES érzékenysége mágneses térre



Fotoelektron sokszorozók

FES öregedése



Fotoelektron sokszorozók alkalmazása: időkorrelált egyfoton számlálás

(time correlated single-photon counting)

Egy foton által az anódon keltett feszültség:

$$U = \frac{Ge}{C}$$

ahol: C az anód (szórt) kapacitása
 e az elektron töltése

$$G = 10^6 \quad \Rightarrow \quad U = 10mV$$
$$C = 15pF$$

Időkorrelált egyfoton számlálás

Egy foton által az anódon keltett feszültség:

$$U = \frac{Ge}{C}$$

ahol: C az anód (szórt) kapacitása
 e az elektron töltése

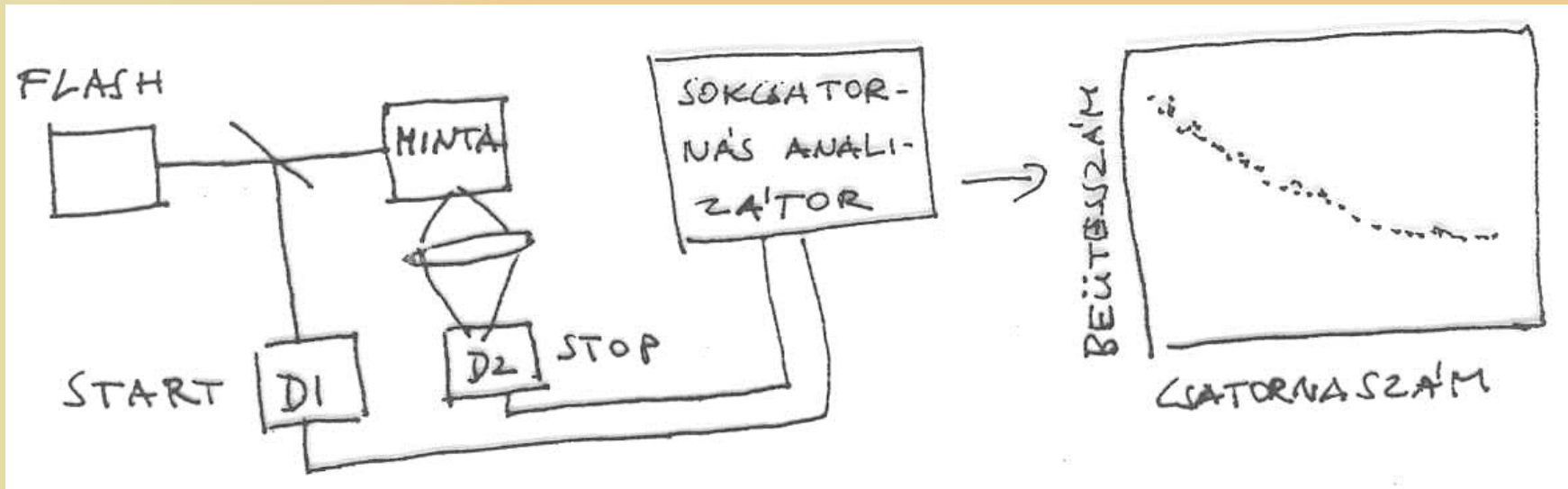
$$G = 10^6$$

$$\Rightarrow U = 10mV$$

$$C = 15pF$$

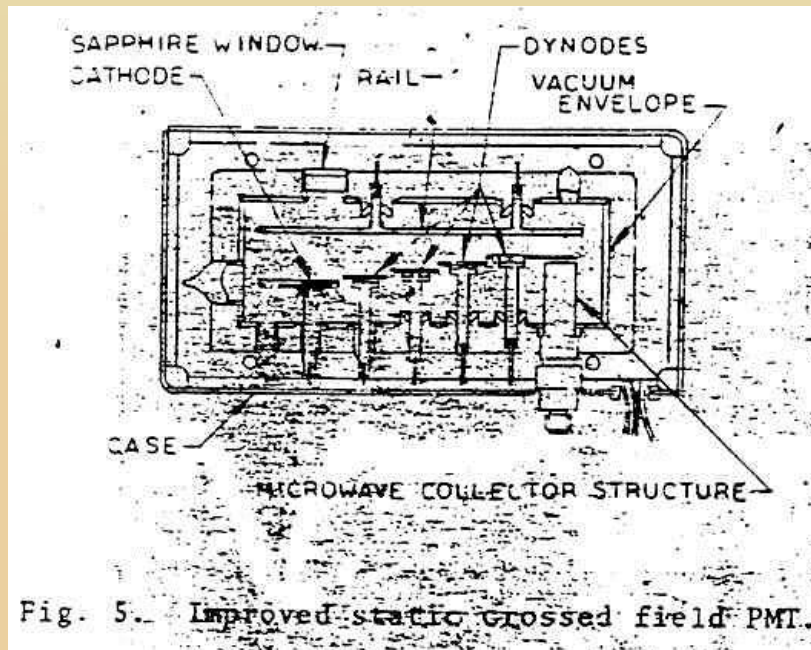
Időkorrelált egyfoton számlálás

Blokkvéma:

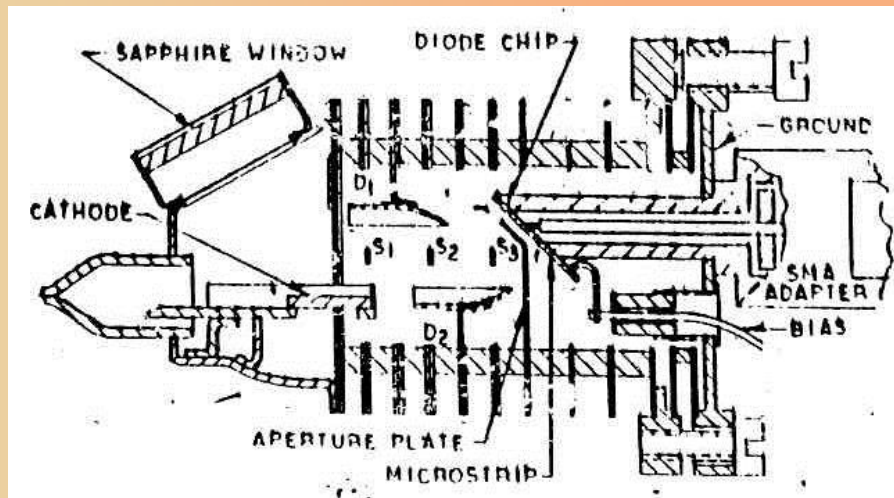


Gyors FES

Keresztezett
terű



Hibrid



Képerősítők

Elektrosztatikus fókusztálású

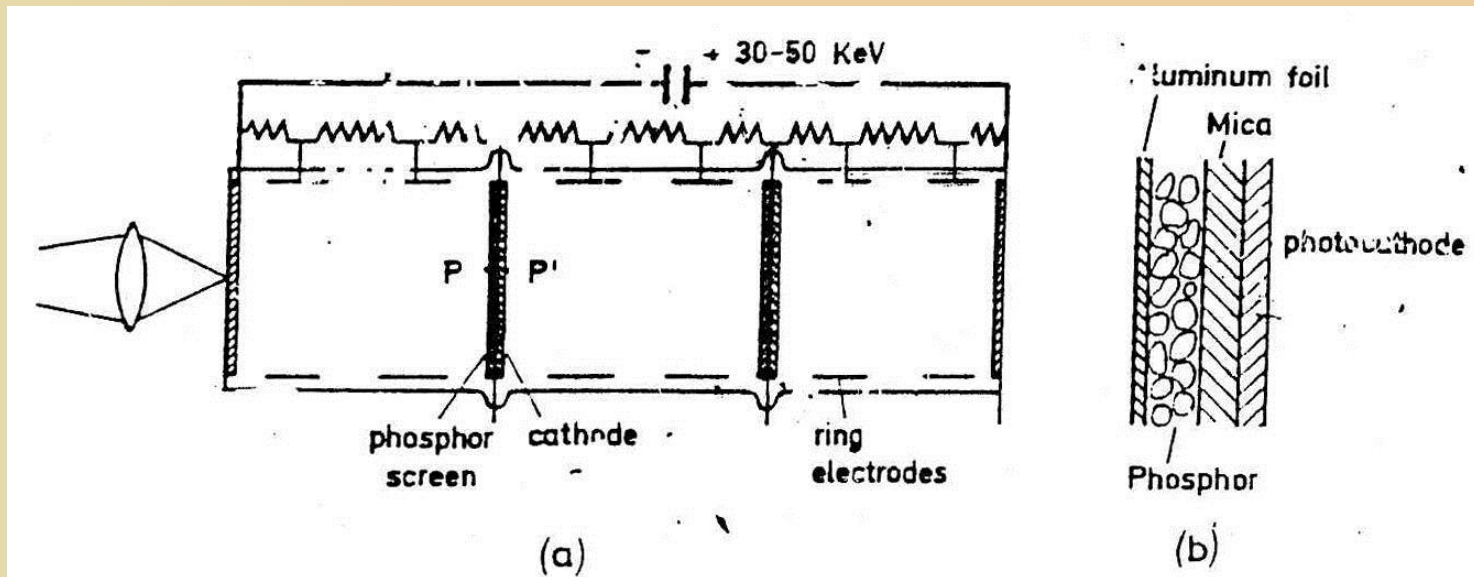


Fig.4.76a,b. Cascade image intensifier. (a) Schematic diagram with cathodes, fluorescence screens, and accelerating ring electrodes. (b) Detail of phosphor cathode sandwich

Képerősítők

MCP (micro channel plate)

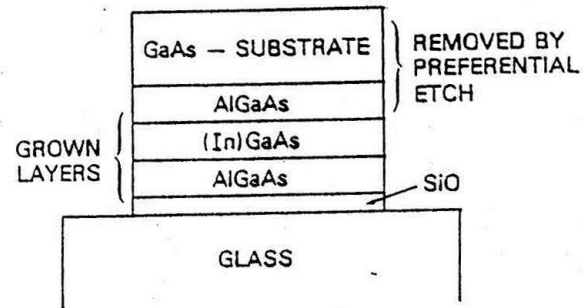


FIG. 14. Semitransparent (In) GaAs photocathode.

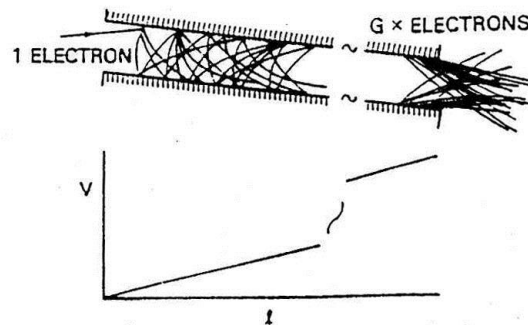


FIG. 15. Microchannel; and voltage as a function of channel depth l . G is the electron gain.

Képerősítők

MCP

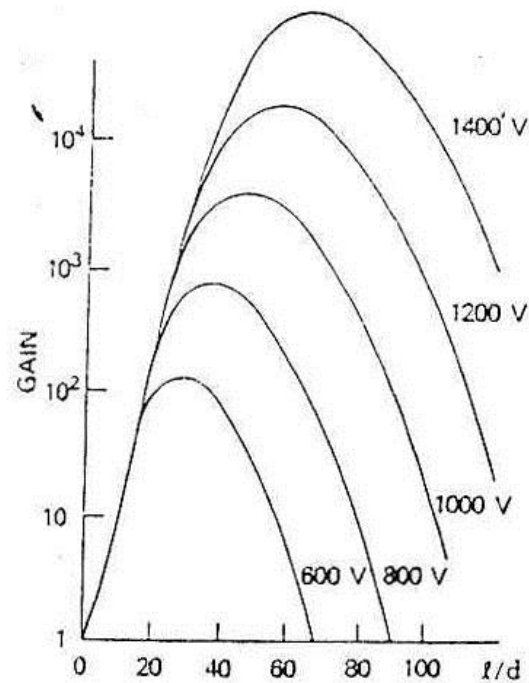
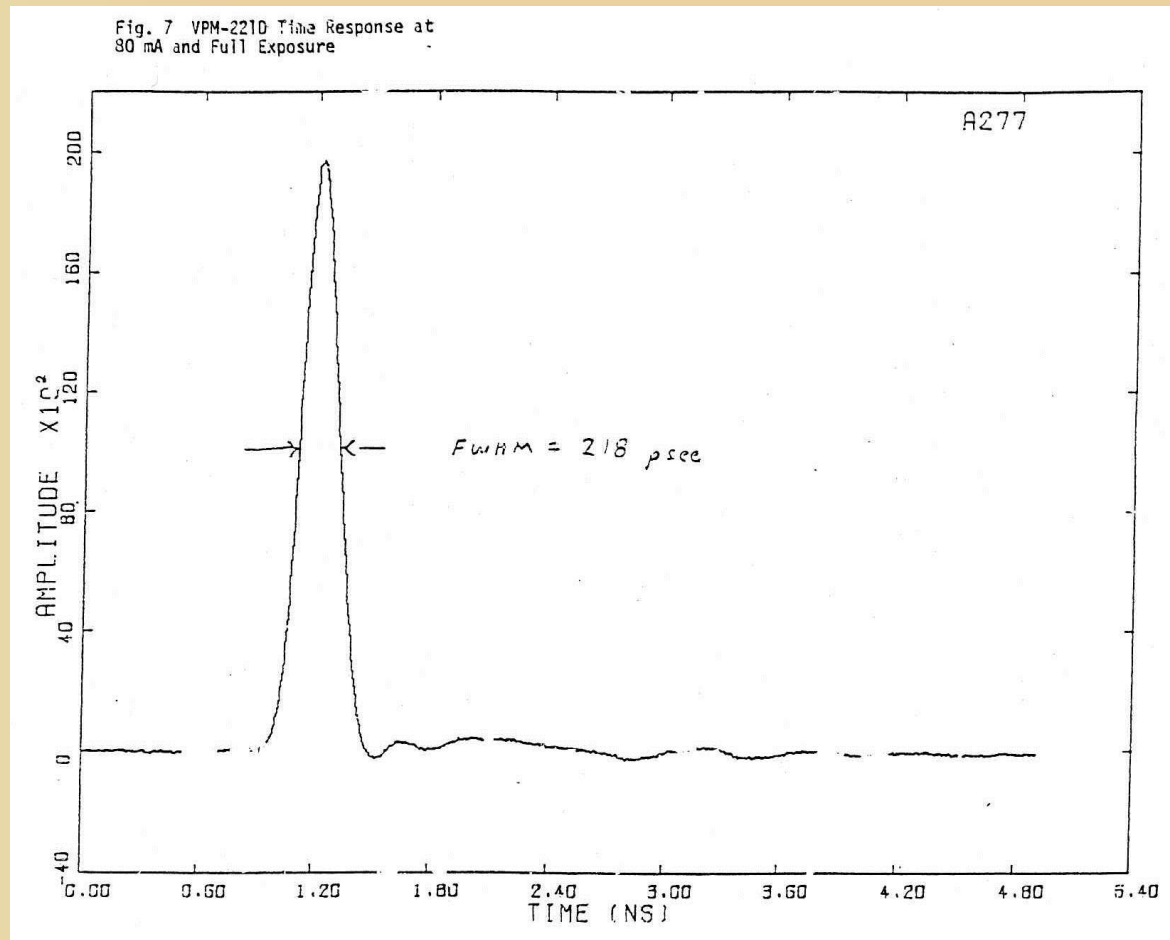


FIG. 16. Electron gain of MCP as a function of the length-diameter ratio (l/d), with the applied voltage as parameter. Universal gain curves.

Képerősítők

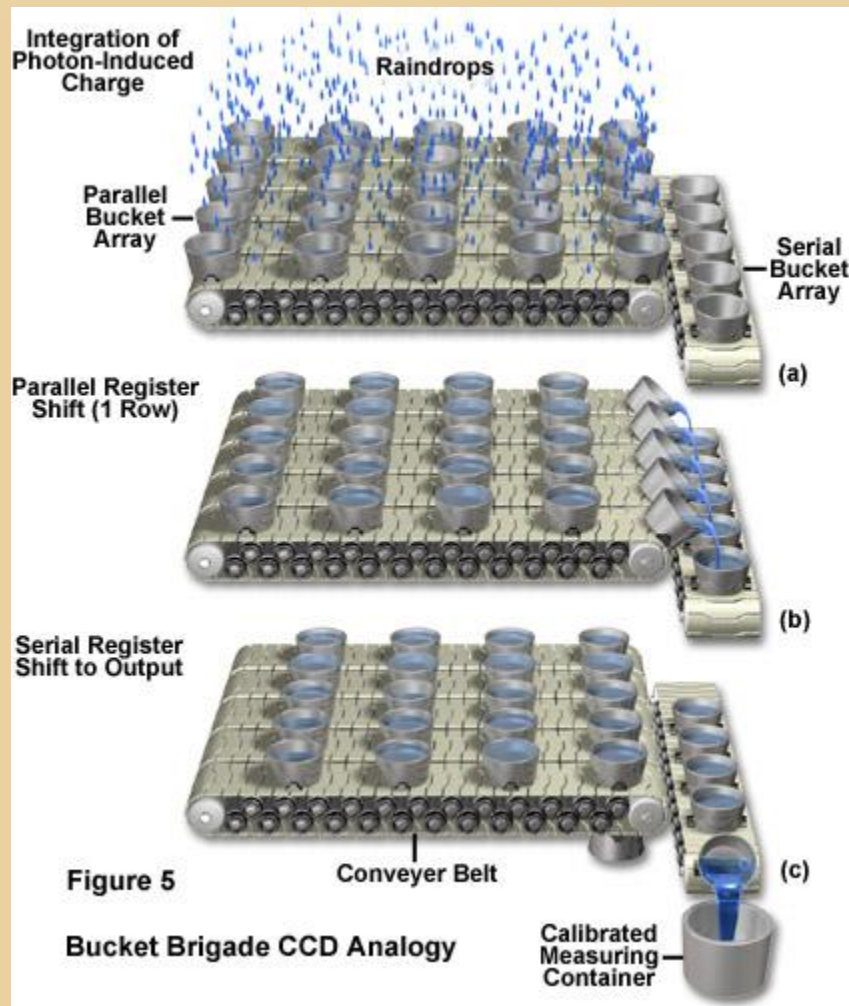
Gyors multiplier MCP-vel



CCD detektorok

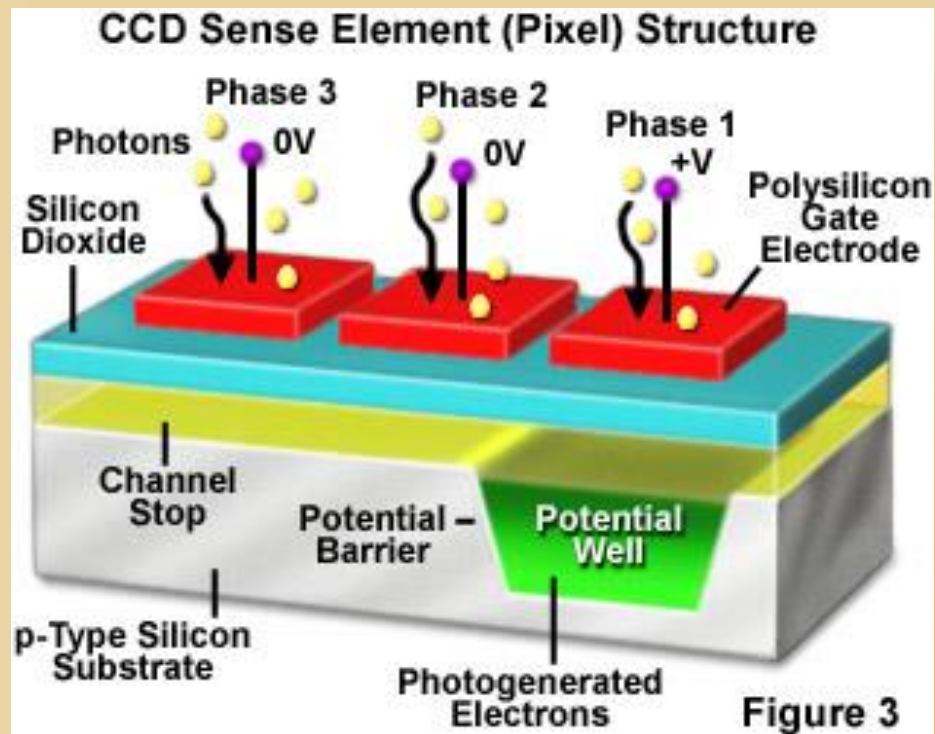
CCD: charge coupled device

Működési elv:



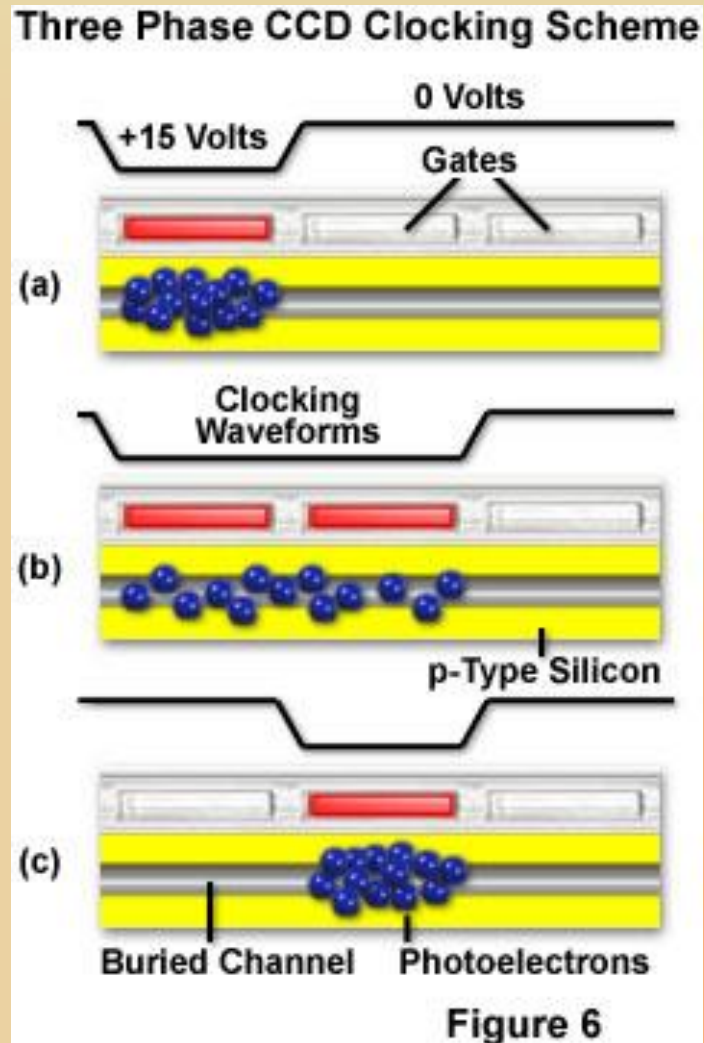
CCD detektorok

Elvi felépítés:



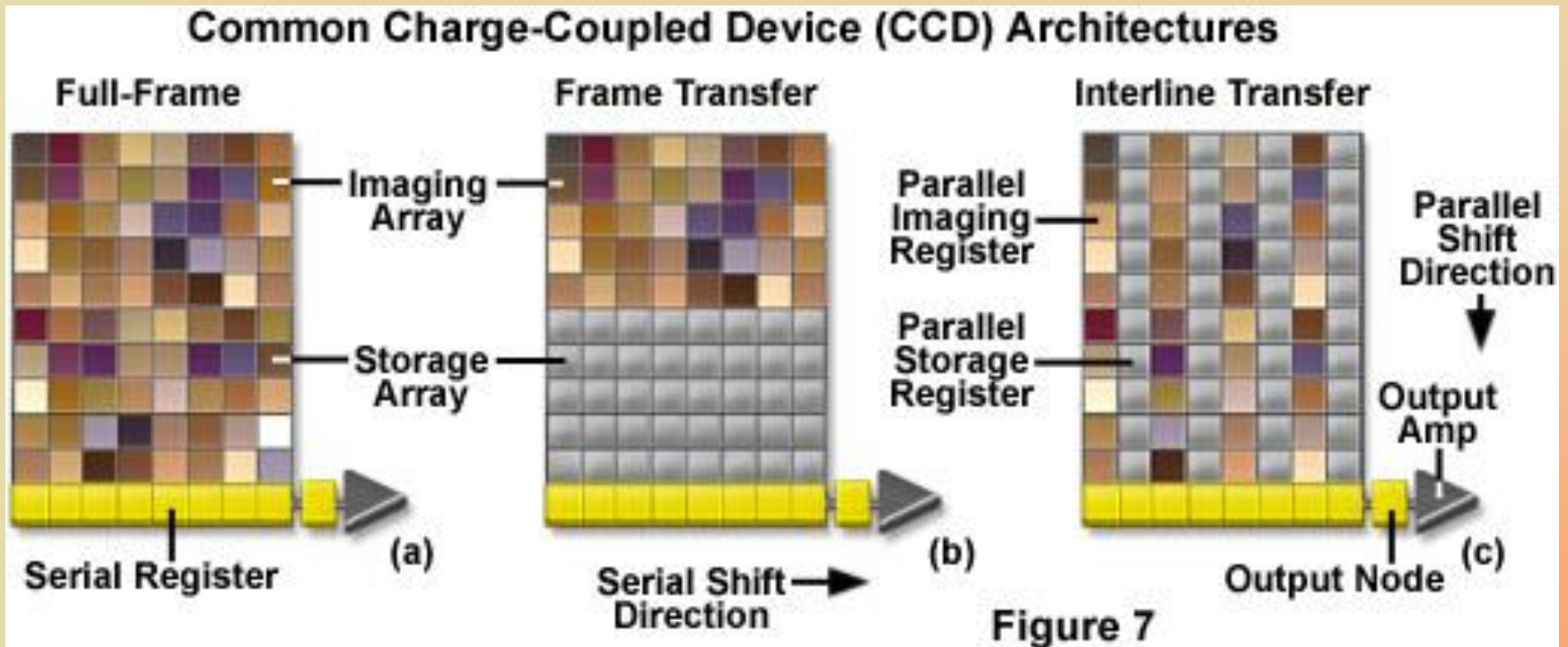
CCD detektorok

Kiolvasás:



CCD detektorok

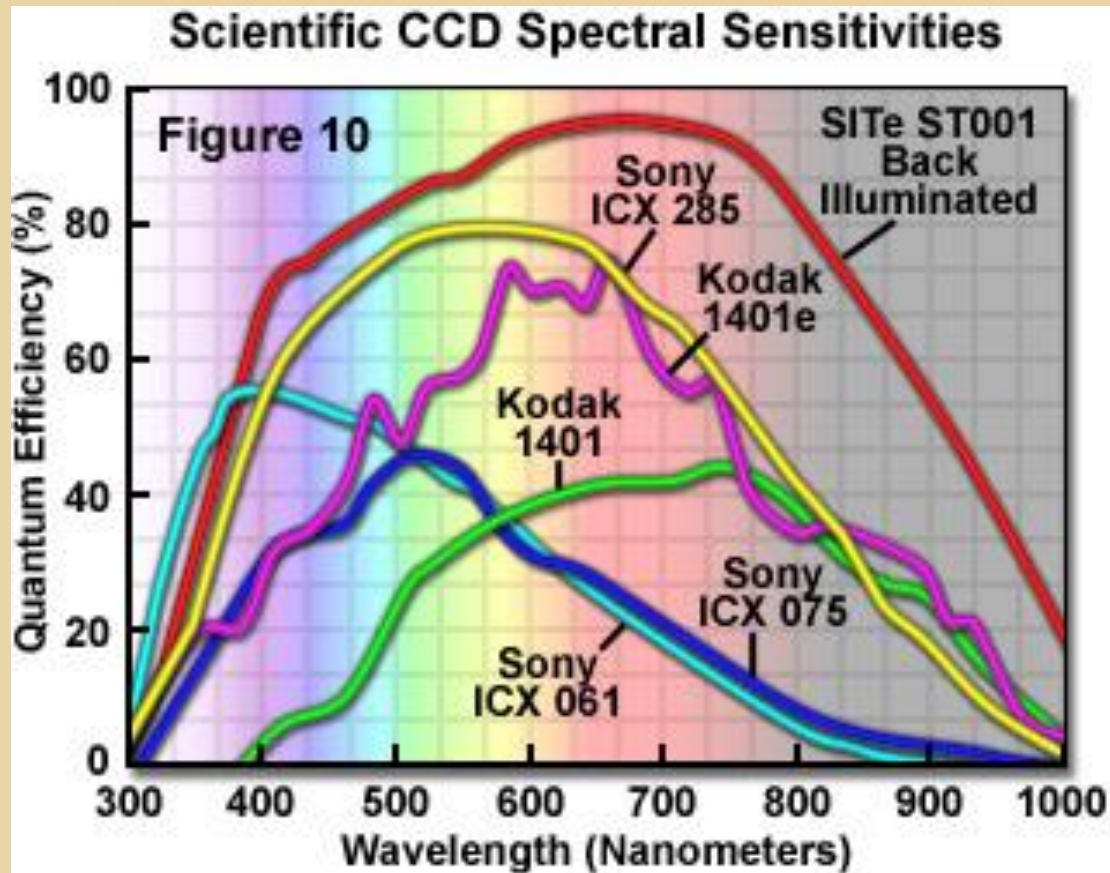
Típusok:



Az expozíció elektronikusan vezérelhető

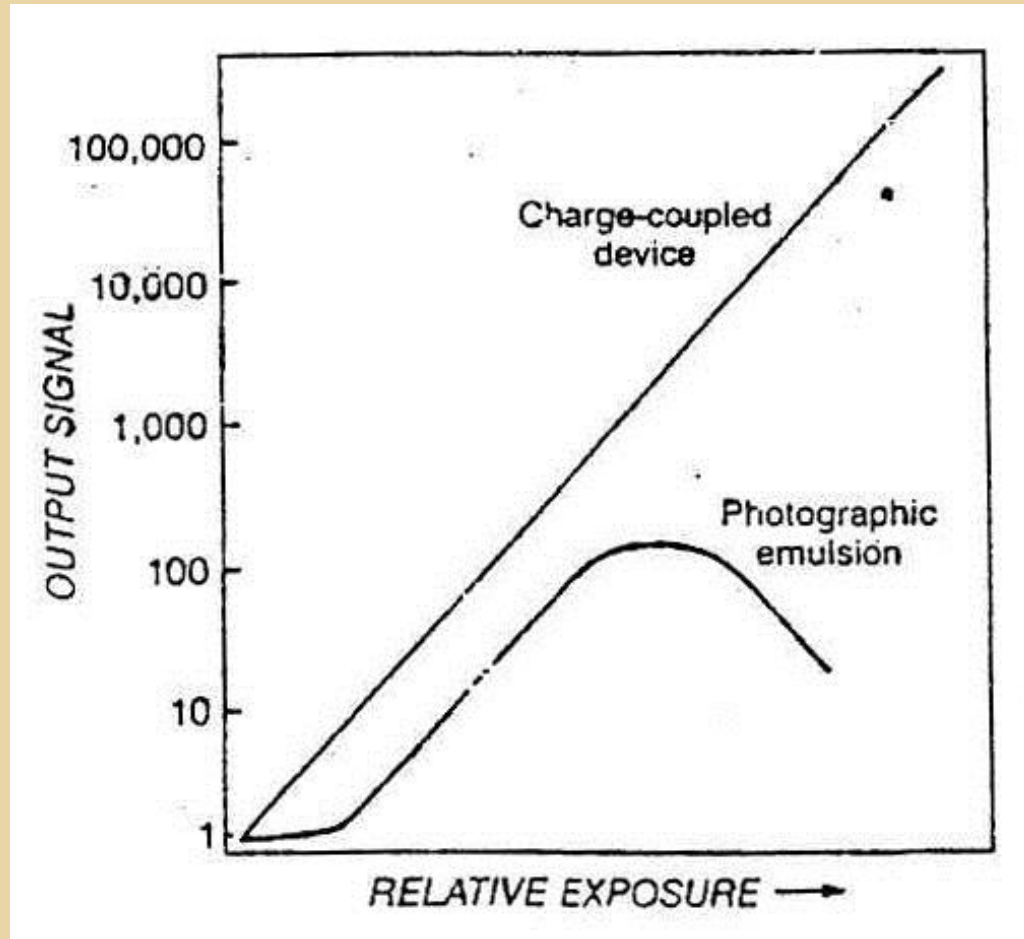
CCD detektorok

Spektrális érzékenység:



CCD detektorok

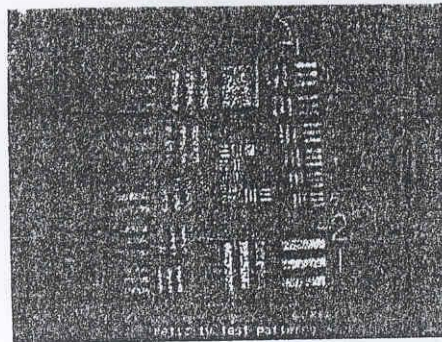
Linearitás:



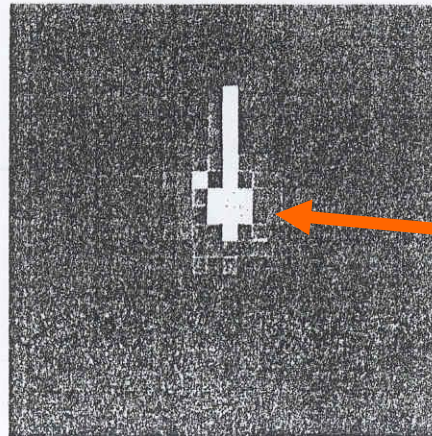
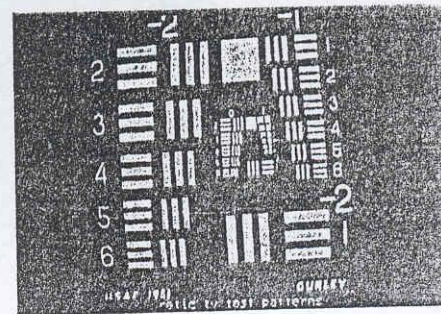
CCD detektorok

Probléma: túlcsordulás „blooming”

25:2 e⁻/pvc



500:20 e⁻/pvc



CCD detektorok

2,1 Mpixeles
chip

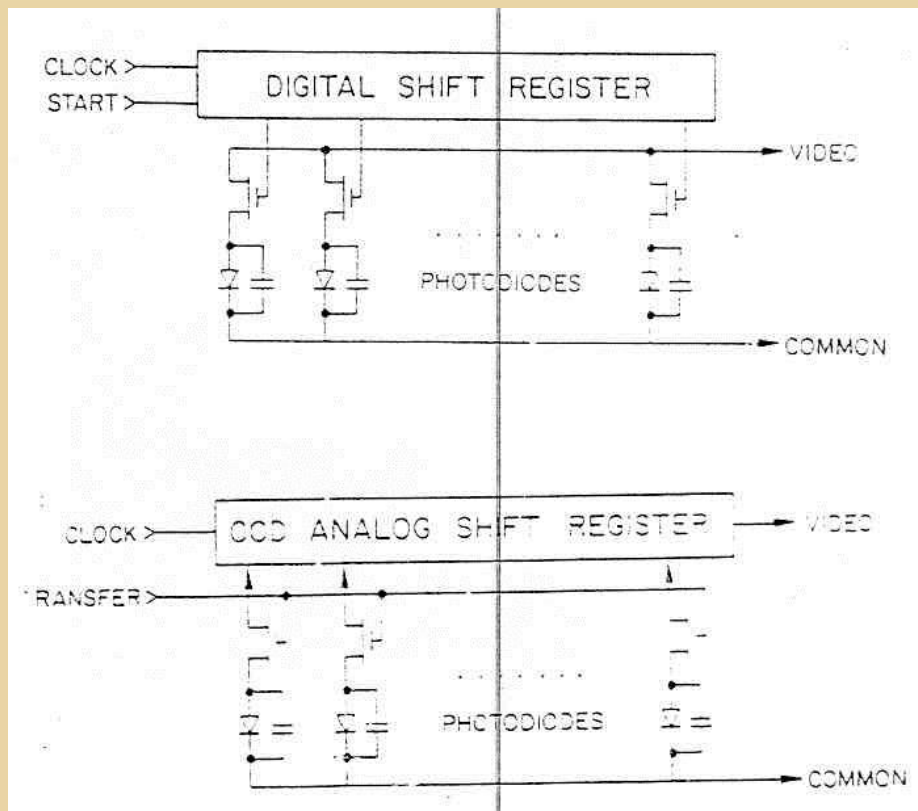


Csillagászati CCD



Reticon sor

Felépítés:



Reticon sor

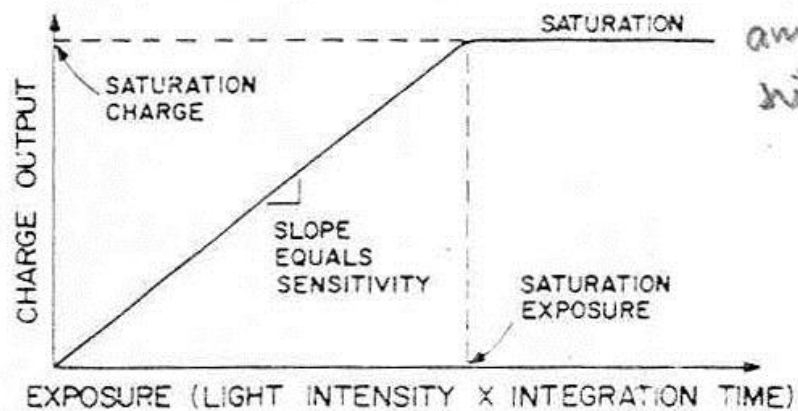
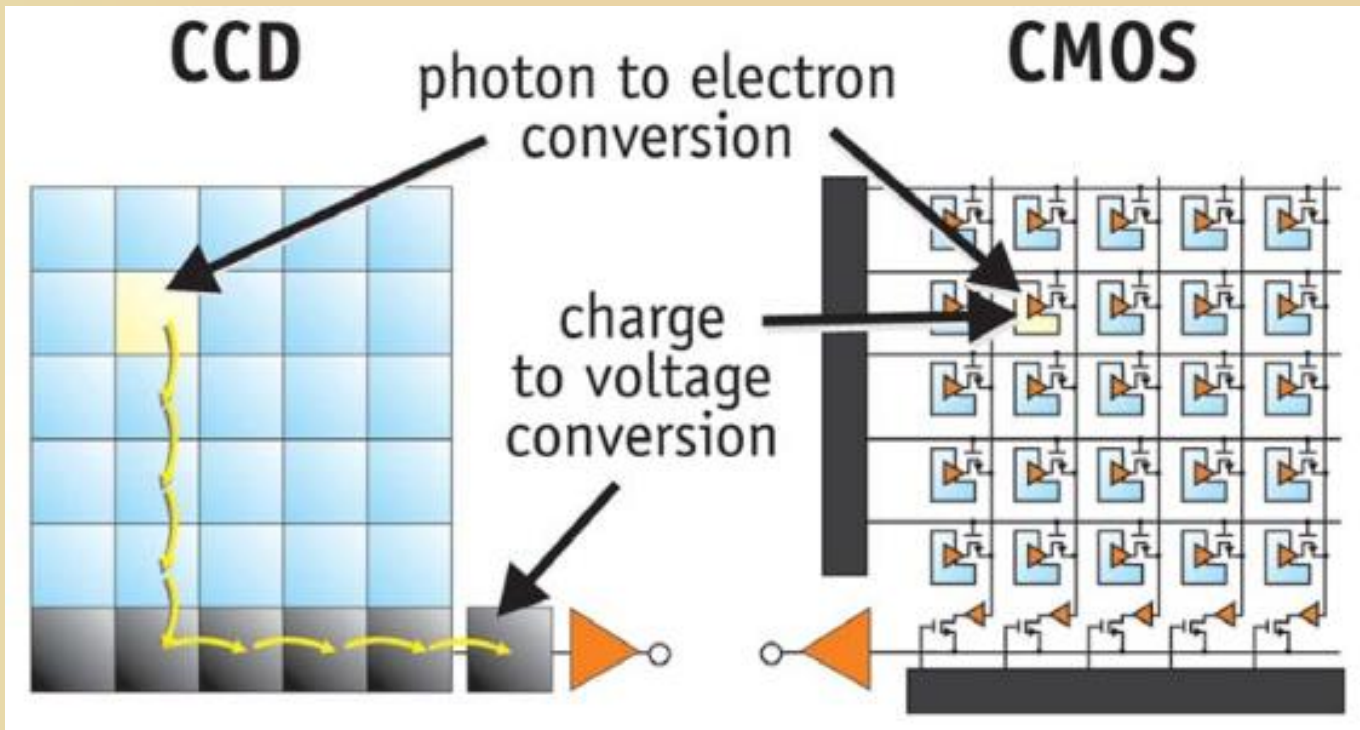


Figure 3. Output charge versus exposure characteristic.

Széles linearitási tartomány

Reticon/CMOS

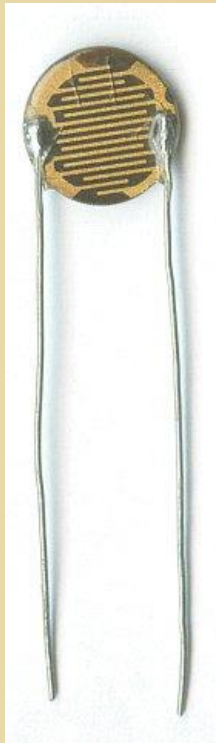


Fotorezisztív detektorok

(Fajlagos) vezetőképesség:

$$\sigma = e(n_+ \mu_+ + n_- \mu_-)$$

ahol: e az elektron töltése,
 n_+ , n_- a pozitív és negatív
töltéshordozók koncentrációja,
 μ_+ , μ_- a pozitív és negatív
töltéshordozók mozgékonyága.



Fotorezisztív detektorok

Intrinsic félvezetők: $\lambda < 1 \div 2\mu$

Extrinsic félvezetők: $\lambda < 20\mu$

Az ellenállás változás hatására mérhető jel:

$$V_S = \frac{V_0 R_D}{R_D + R} - \frac{V_0 R_I}{R_I + R} = \frac{R \Delta R}{(R + R_D)(R + R_I)} V_0$$

ahol: R_D a sötétellenállás

R_I a megvilágított eszköz
ellenállása,

V_0 a feszültség, és $\Delta R = R_D - R_I$

Fotorezisztív detektorok

R optimális értéke:

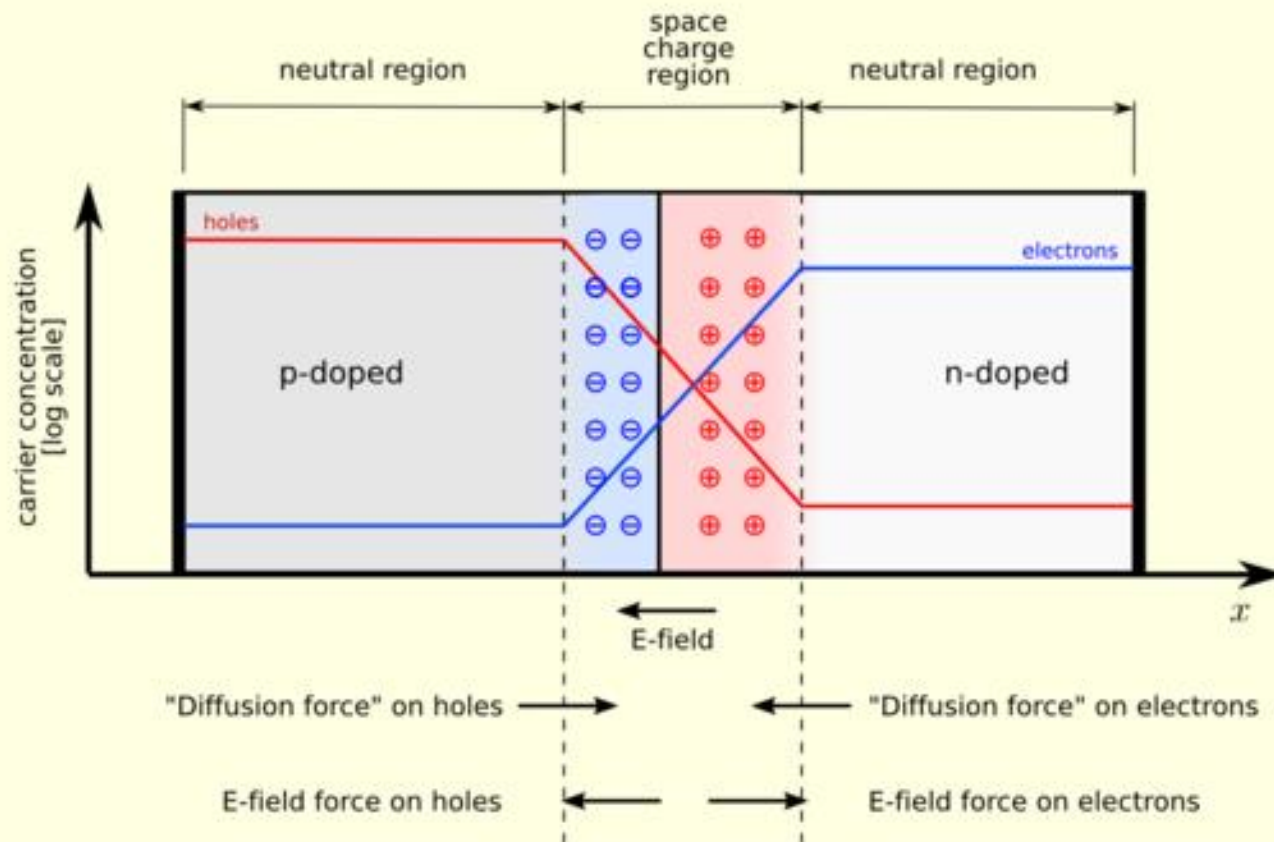
$$R_{opt} = \sqrt{R_D R_I}$$

Mivel $\Delta R \ll R_D$

ezért $R_{opt} = R_D$

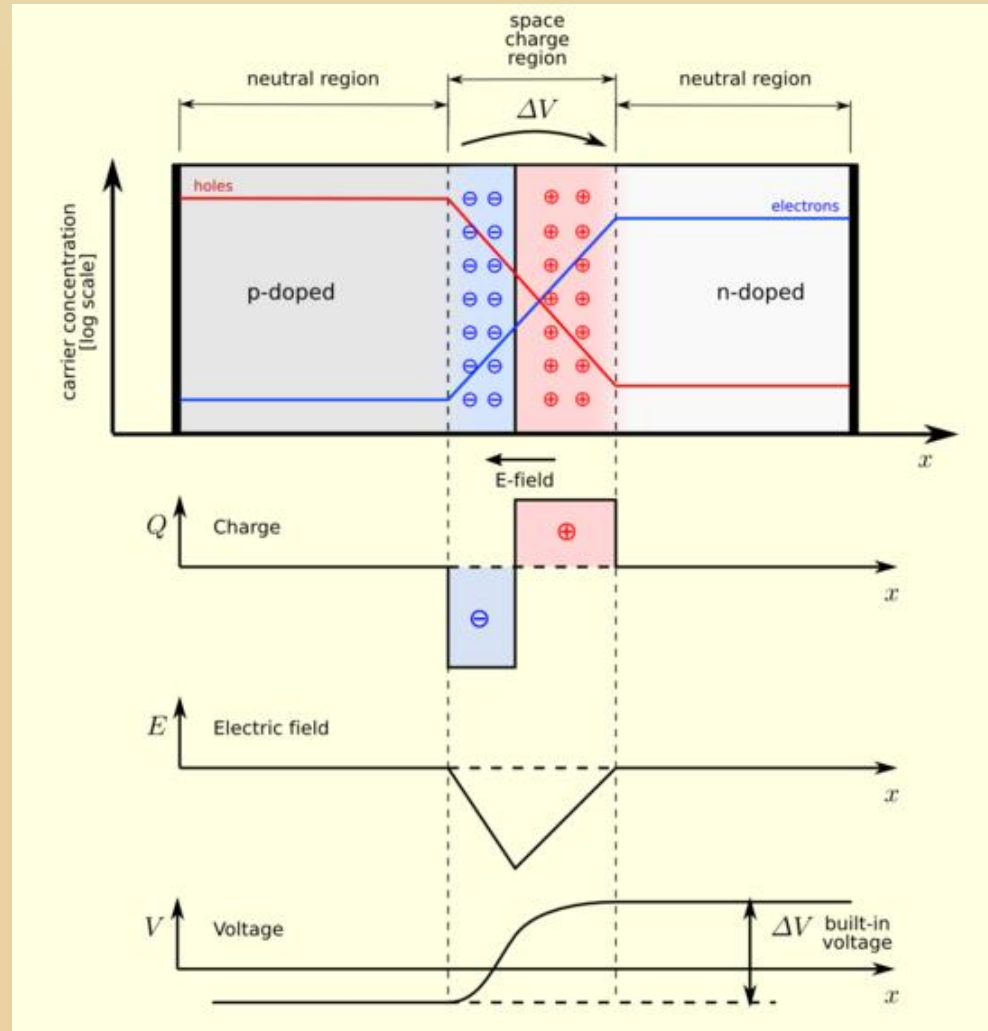
Fotovoltaikus eszközök

p-n átmenet:



Fotovoltaikus eszközök

p-n átmenet:



Fotovoltaikus eszközök

***p-n* átmenet fény hatása alatt:**

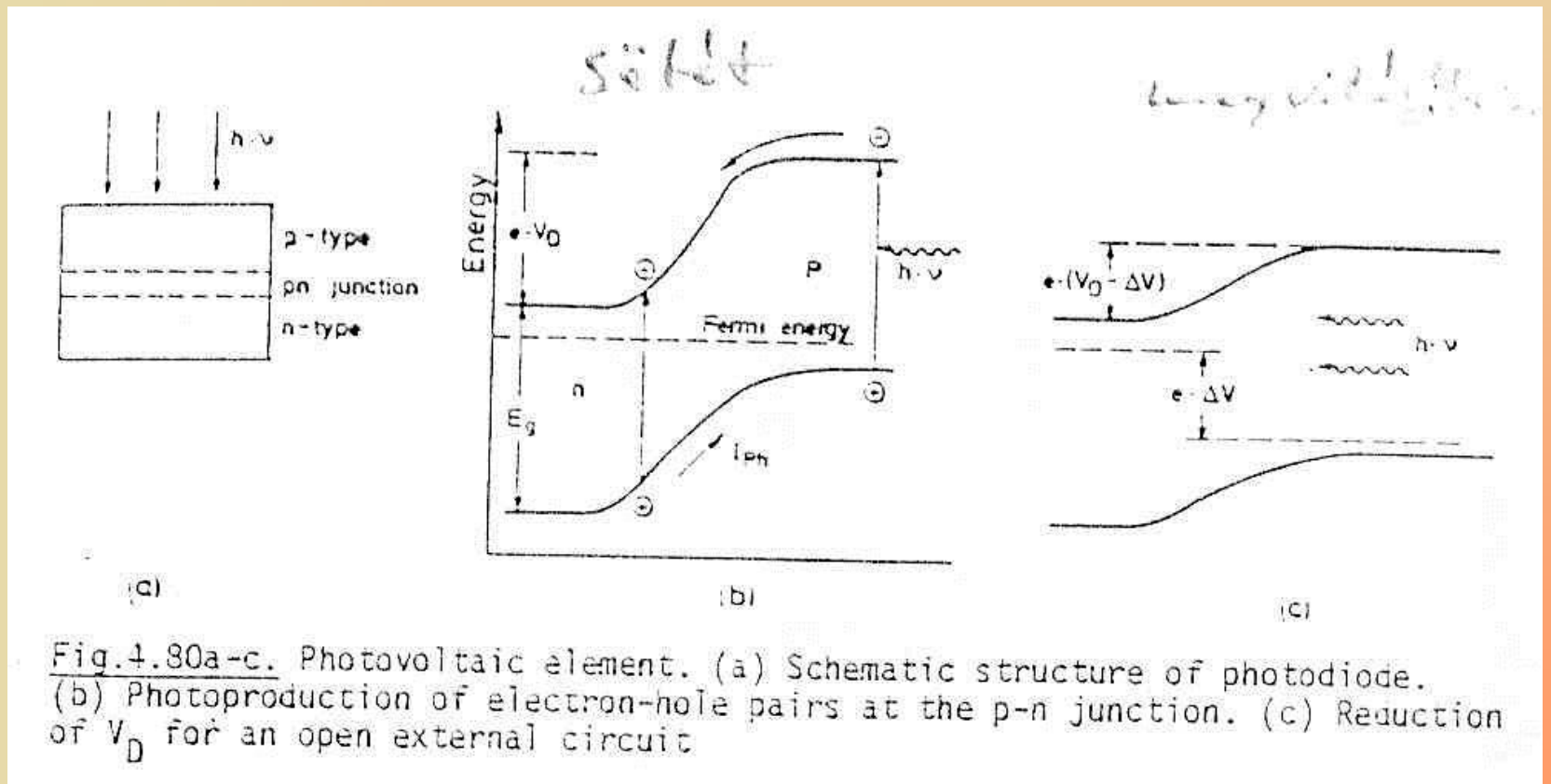
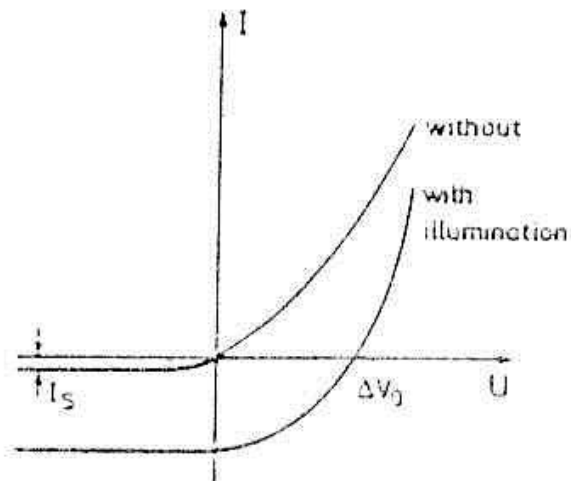


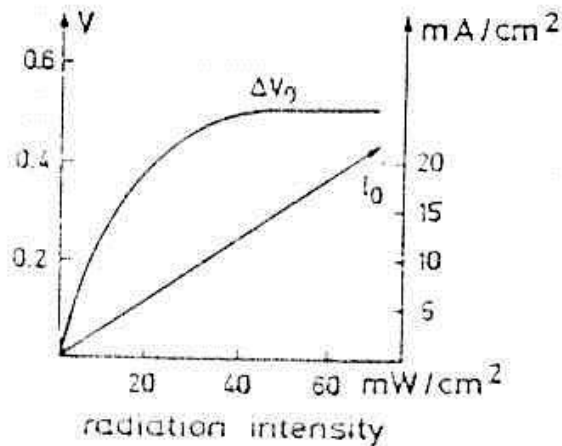
Fig.4.80a-c. Photovoltaic element. (a) Schematic structure of photodiode. (b) Photoproduction of electron-hole pairs at the p-n junction. (c) Reduction of V_D for an open external circuit

Fotovoltaikus eszközök

***p-n* átmeneten mérhető karakterisztikák:**



(a)



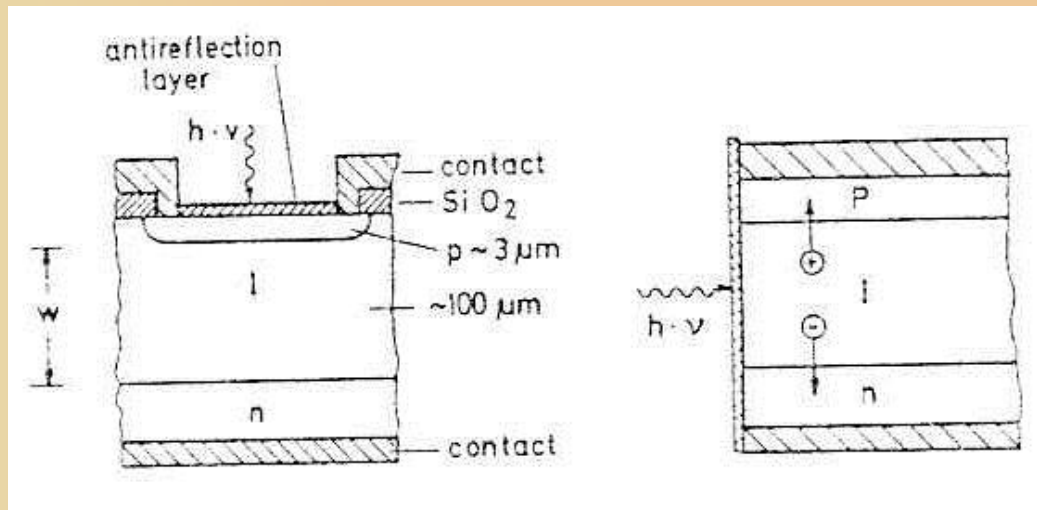
(b)

Fig.4.81a. Voltage-current characteristic of a p-n junction connected to an external voltage U , with and without illumination. b) Open circuit voltage ΔV_0 and short-circuit current I_0 as a function of incident intensity for a diode without external voltage

Fotodiódák

PIN (positive-intrinsic-negative) diódák:

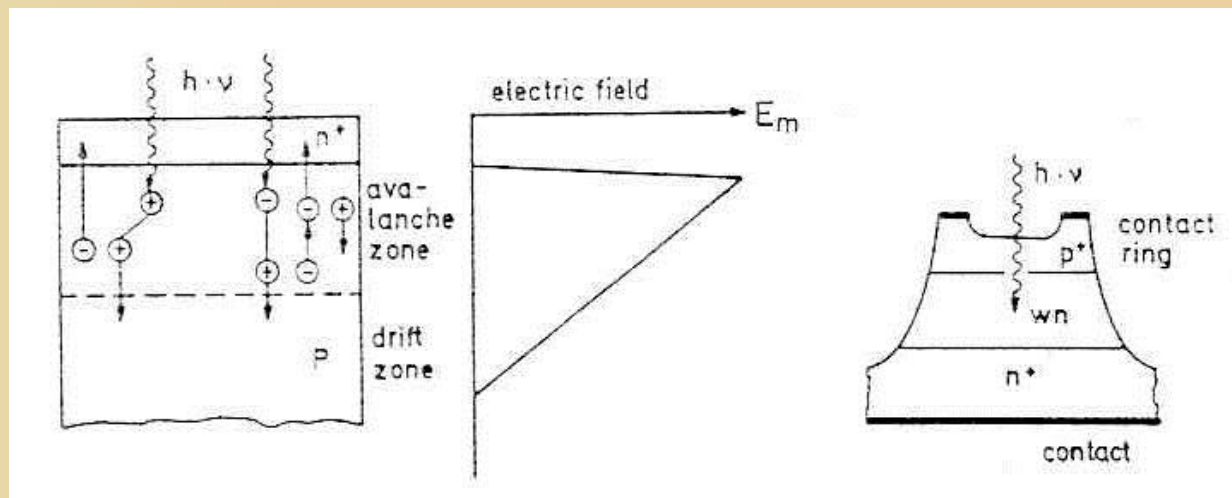
Záró irányú előfeszítés



Széles linearitási tartomány

Fotodiódák

Lavina (avalanche) diódák:



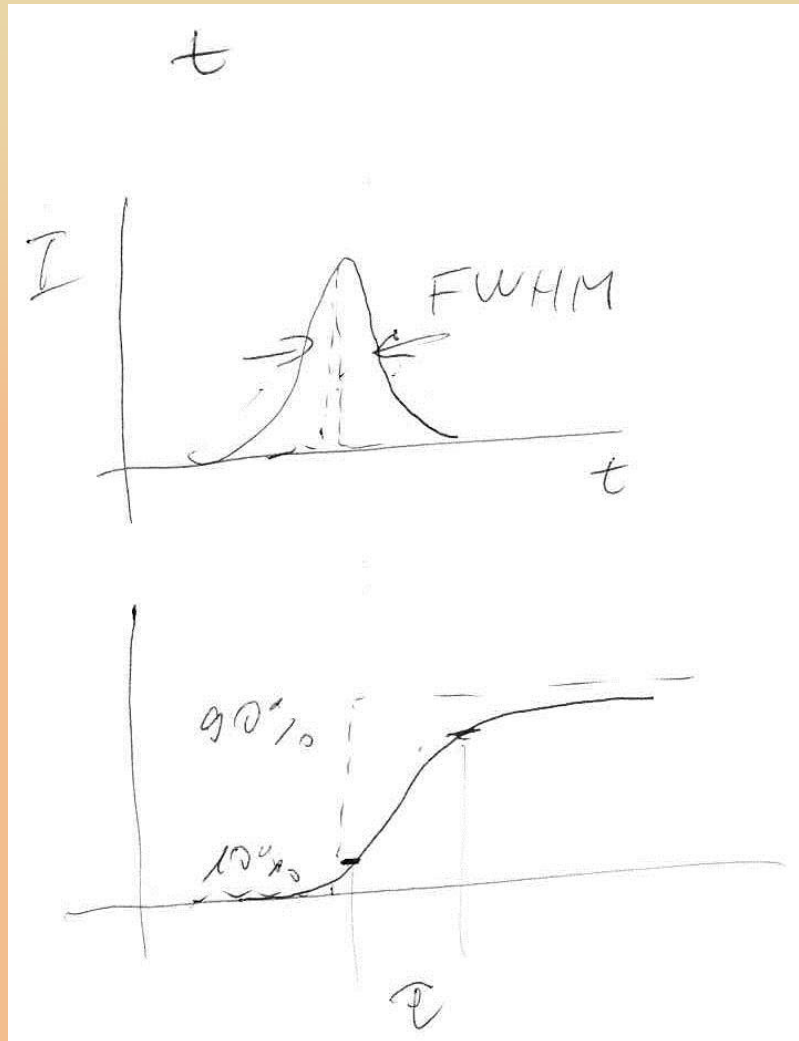
500-1000-szeres erősítés

Az időben bontott spektroszkópia

Időbeli felbontás jellemzése
(időkép)

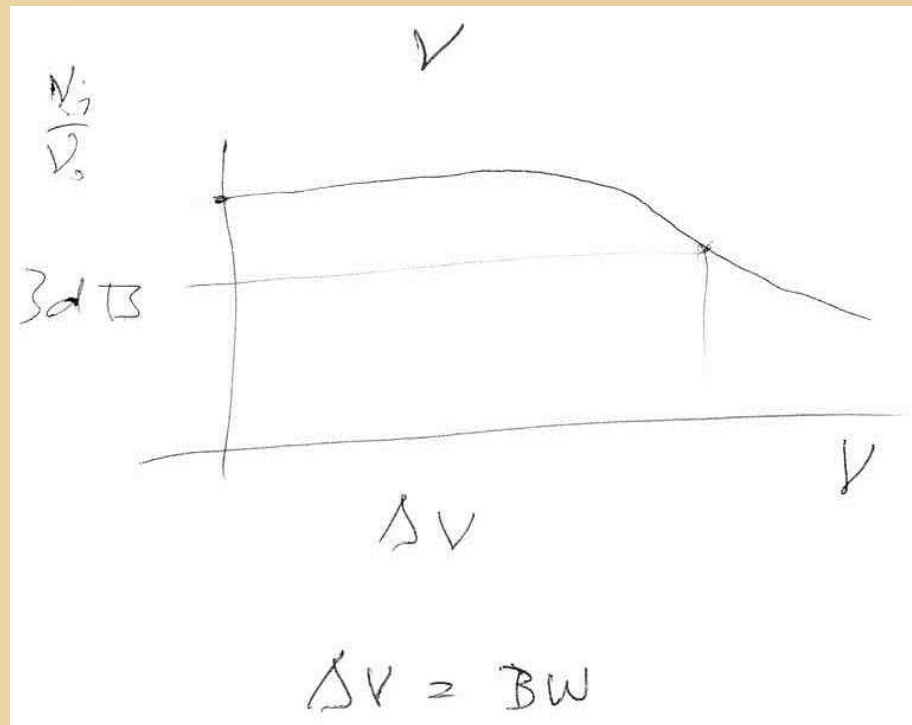
Feloldóképesség

Felfutási idő



Az időben bontott spektroszkópia

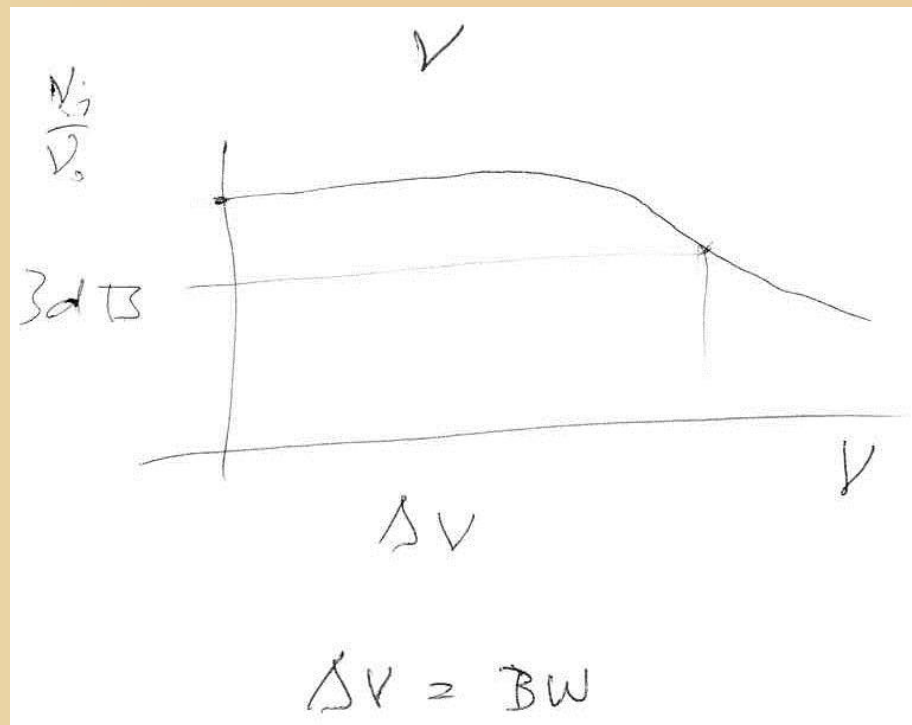
Időbeli felbontás jellemzése
(frekvencia kép)



(Átviteli) sávszélesség

Az időben bontott spektroszkópia

Időbeli felbontás jellemzése
(frekvencia kép)



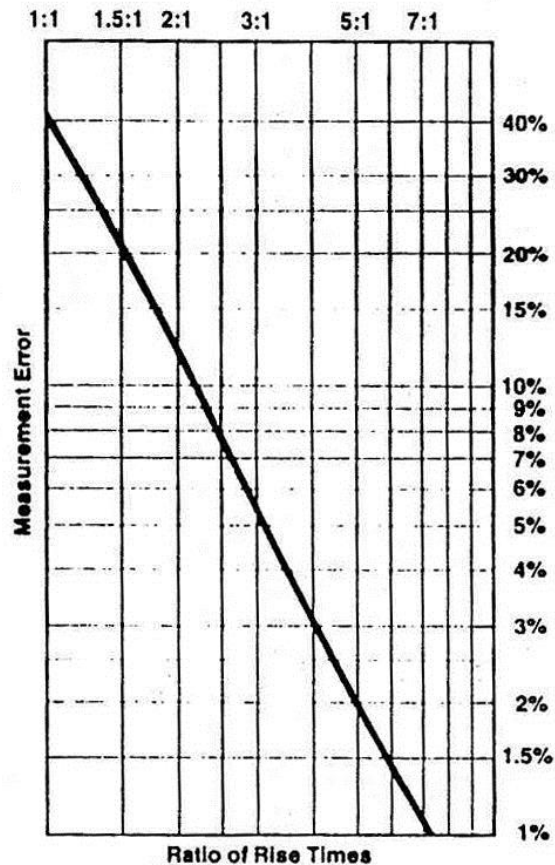
(Átviteli) sávszélesség

$$\tau \Delta \nu = 0.35$$

Az időben bontott spektroszkópia

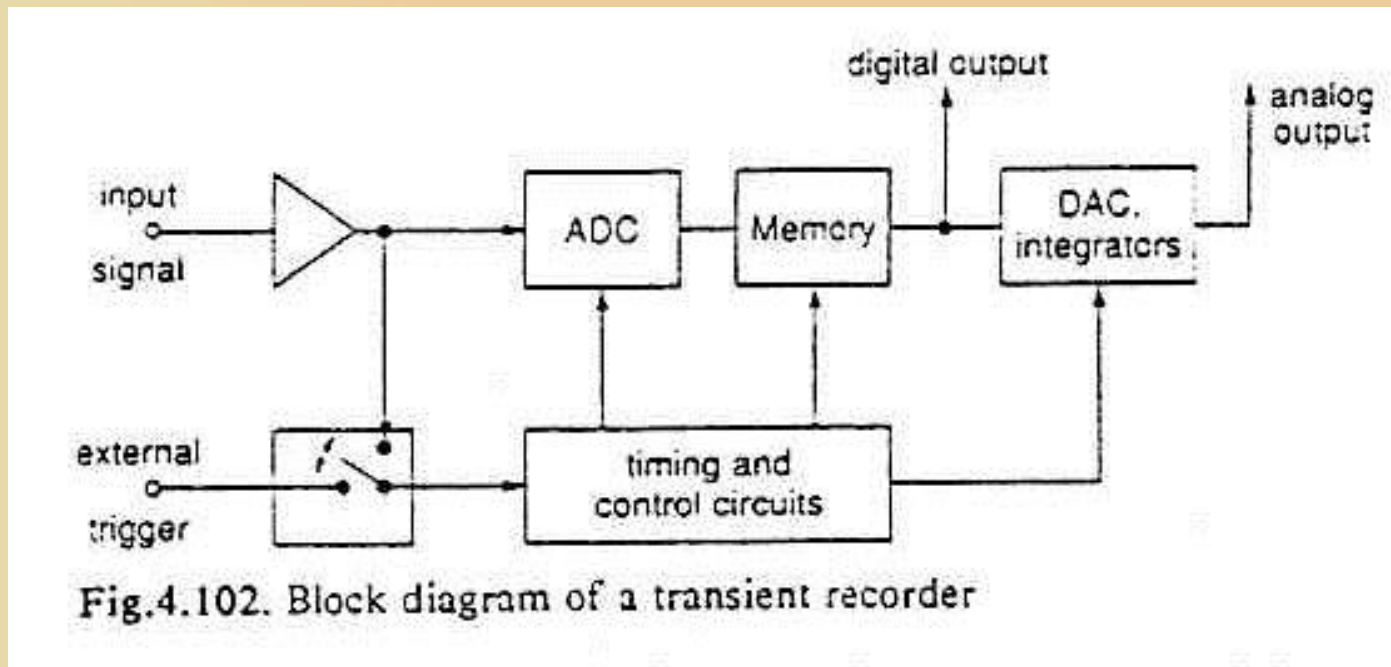
Torzítás mértéke

$$T_r = \frac{0.35}{BW}$$



Az időben bontott spektroszkópia

Tranziens rekorder



Az időben bontott spektroszkópia

Mintavételező oszcilloszkóp

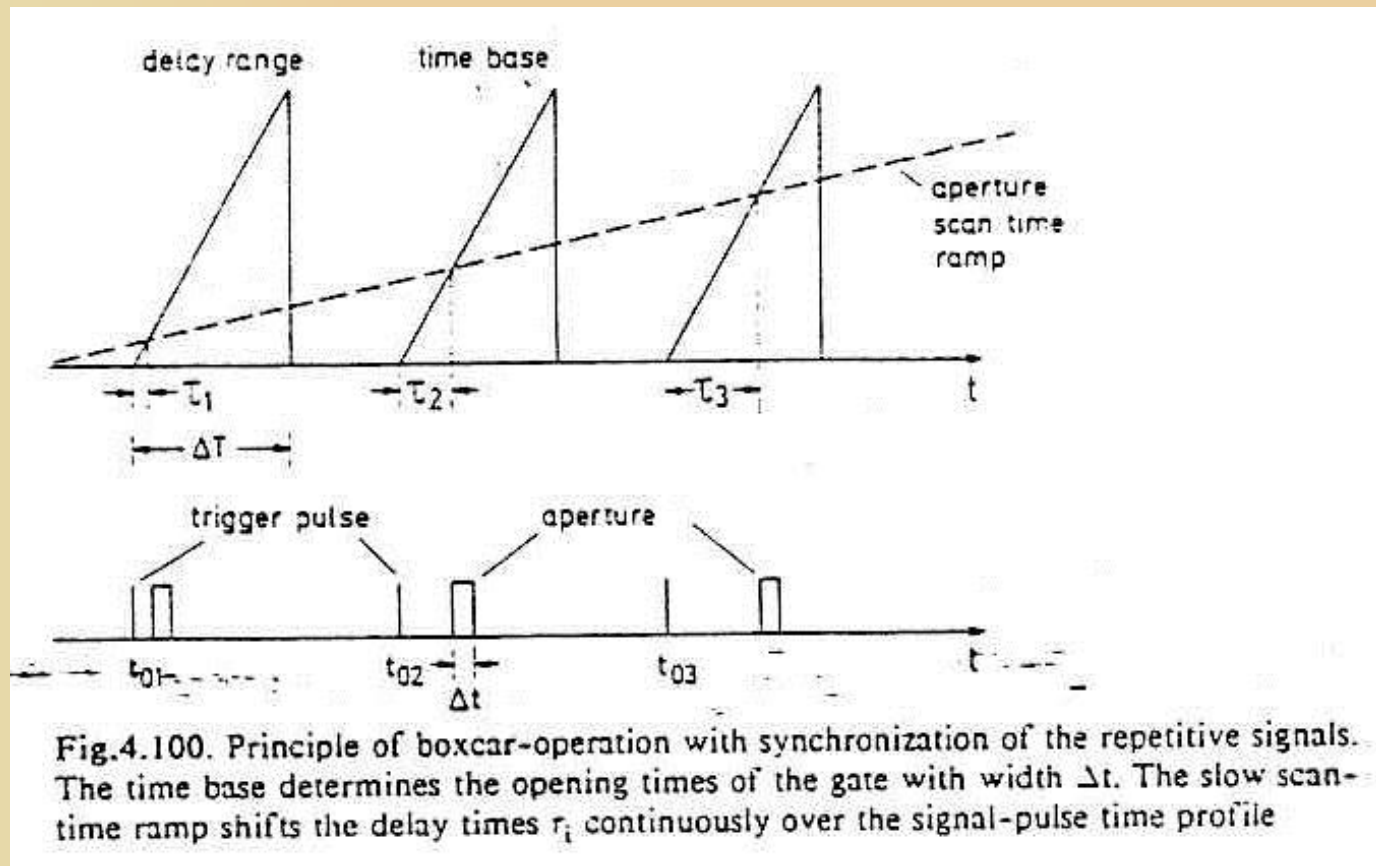
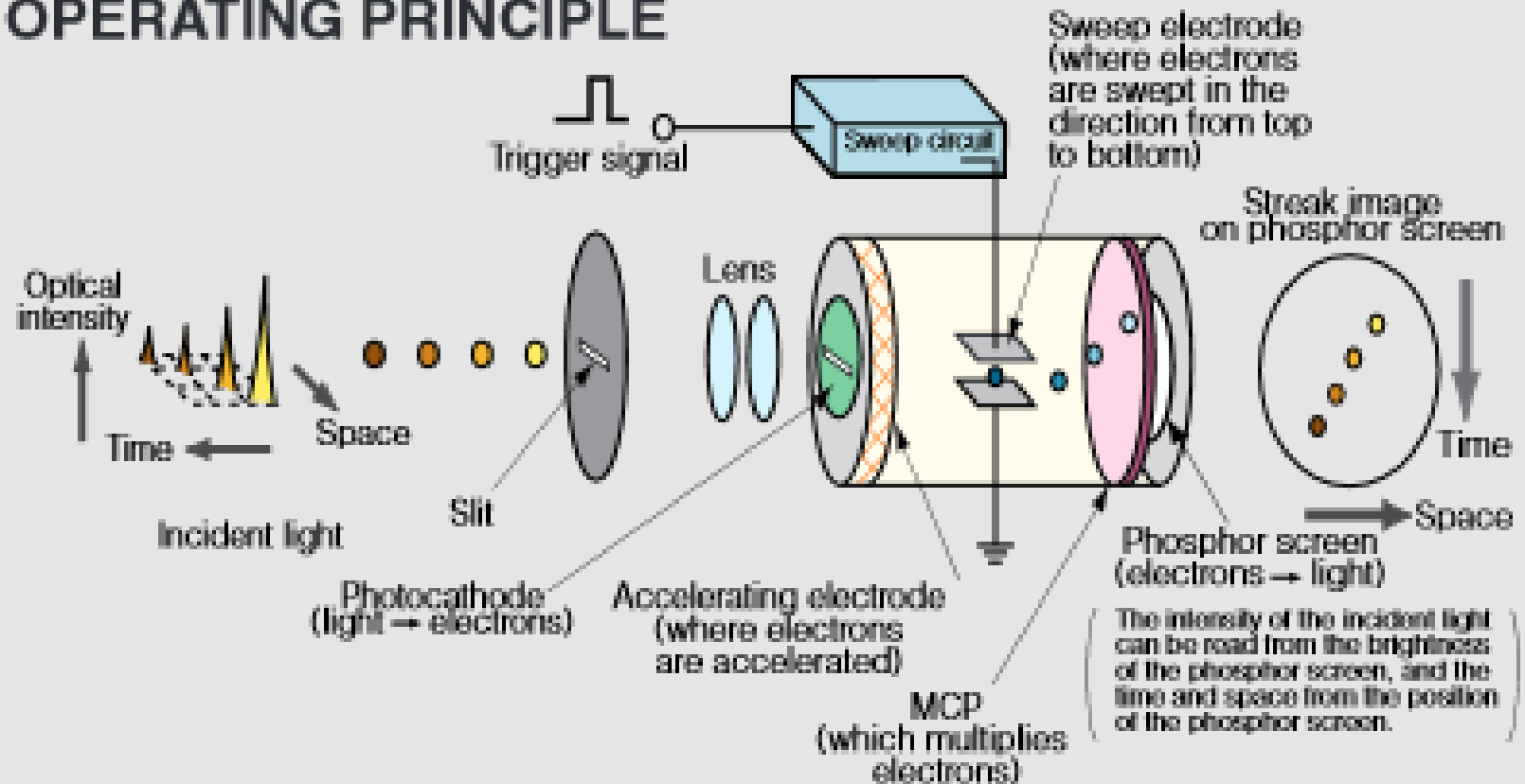


Fig.4.100. Principle of boxcar-operation with synchronization of the repetitive signals. The time base determines the opening times of the gate with width Δt . The slow scan-time ramp shifts the delay times τ_i continuously over the signal-pulse time profile

Az időben bontott spektroszkópia

Sávkamera (streak camera) működési elv

OPERATING PRINCIPLE



A spektroszkópia fényforrásai

Fényforrások jellemzője: fajlagos spektrális intenzitás (S)

$$S = \frac{I}{\delta \Delta \lambda \Delta f}$$

ahol: I az intenzitás,
 δ a térszög,
 $\Delta \lambda$ a sáv szélesség.

Összehasonlítás

1000 W-os Hg lámpa $P_{el} = 1000W \Rightarrow P_{fény} = 100W, \Delta f = 1cm^2$

$$\Delta \lambda = 100nm, \delta = 4\pi$$

$$S = 0,053 \frac{W}{cm^2 \cdot st \cdot nm}$$

1 W-os Ar ion lézer $P_{fény} = 1W, \Delta f = 10^{-2} cm^2, \Delta \lambda = 0,001nm$

$$\delta = 10^{-3}$$

$$S = 10^8 \frac{W}{cm^2 \cdot st \cdot nm}$$

A spektroszkópia fényforrásai

Üzem mód:

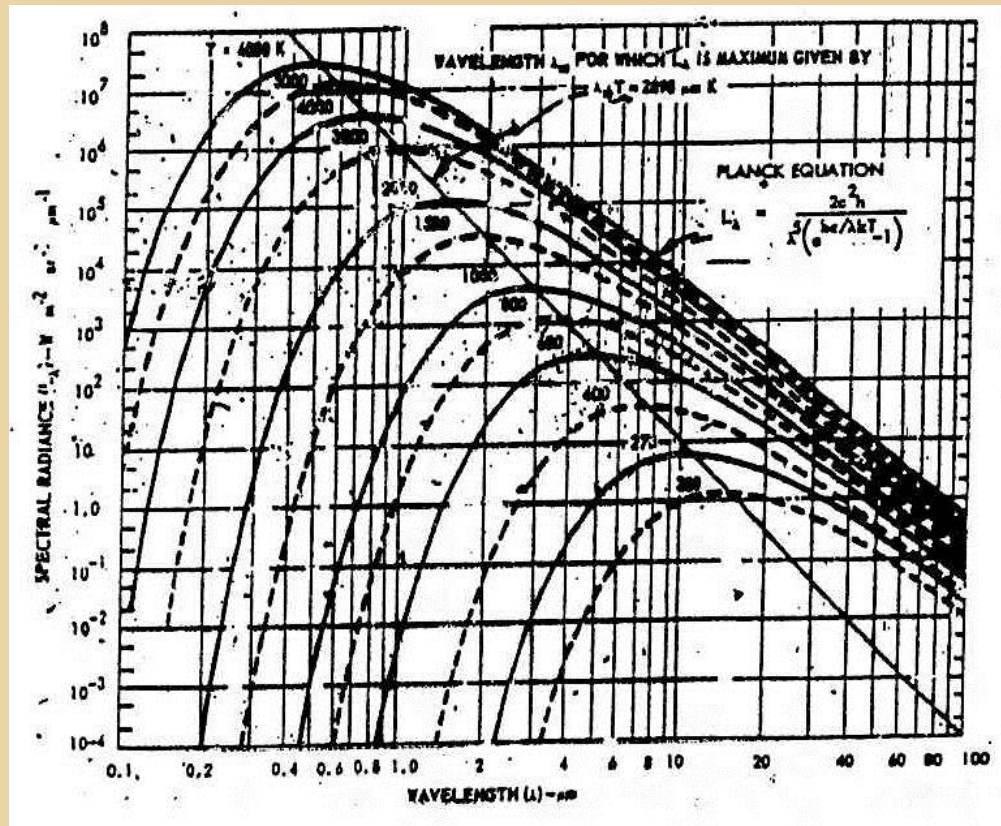
folytonos

villanólámpa

Spektrumok

A spektroszkópia fényforrásai

Fekete sugárzó



Alkalmazás: kalibráció

A spektroszkópia fényforrásai

Vonalas

TO ESTIMATE IRRADIANCE FROM OTHER LAMPS

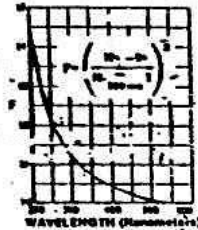
6261 458 watt Xenon: multiply
1000 watt Xenon by 0.29

POWER OUTPUT IN COLLIMATED BEAM

The units shown on the vertical axis are microwatts per $\text{cm}^2\text{-nm}$ at a distance of 50 cm. from the bare lamp. To convert this to power in the collimated beam from the source multiply by the factors listed below:

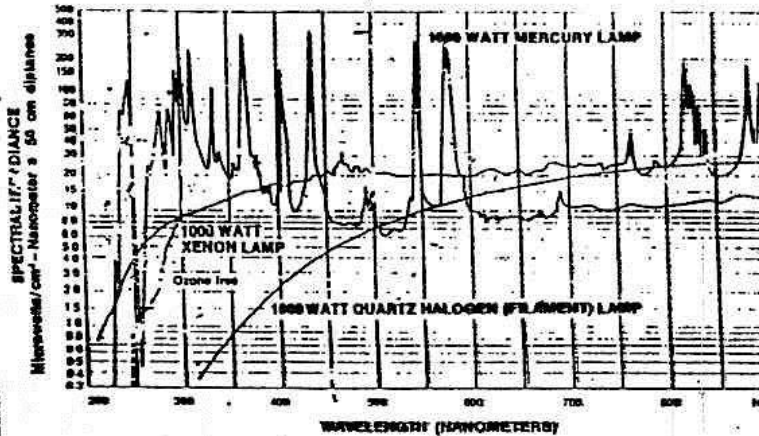
Source	Factor	To obtain approximate collimated beam power in microwatts multiply with above by:
60824	0.29	1.00
60826	0.29	2.00

F gives effect to the lens focal length shortening at shorter wavelengths. This can be taken as 1.0 above 500. Below 500 nm it varies as follows:

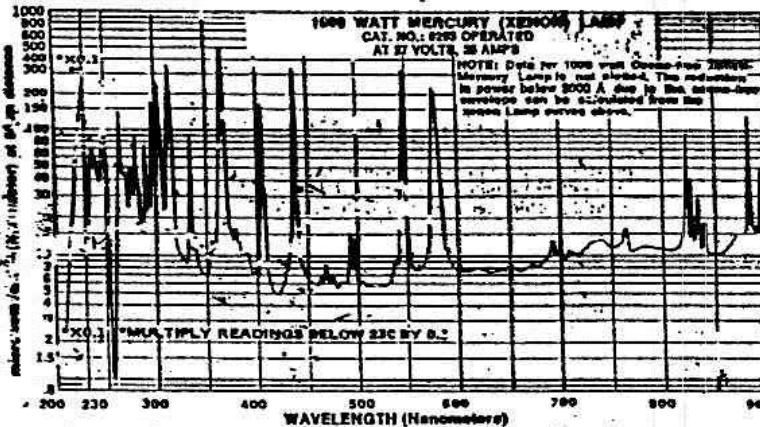


This data does not include power recovered by the spherical reflector which will add 25 to 30%

TYPICAL OUTPUT SPECTRA



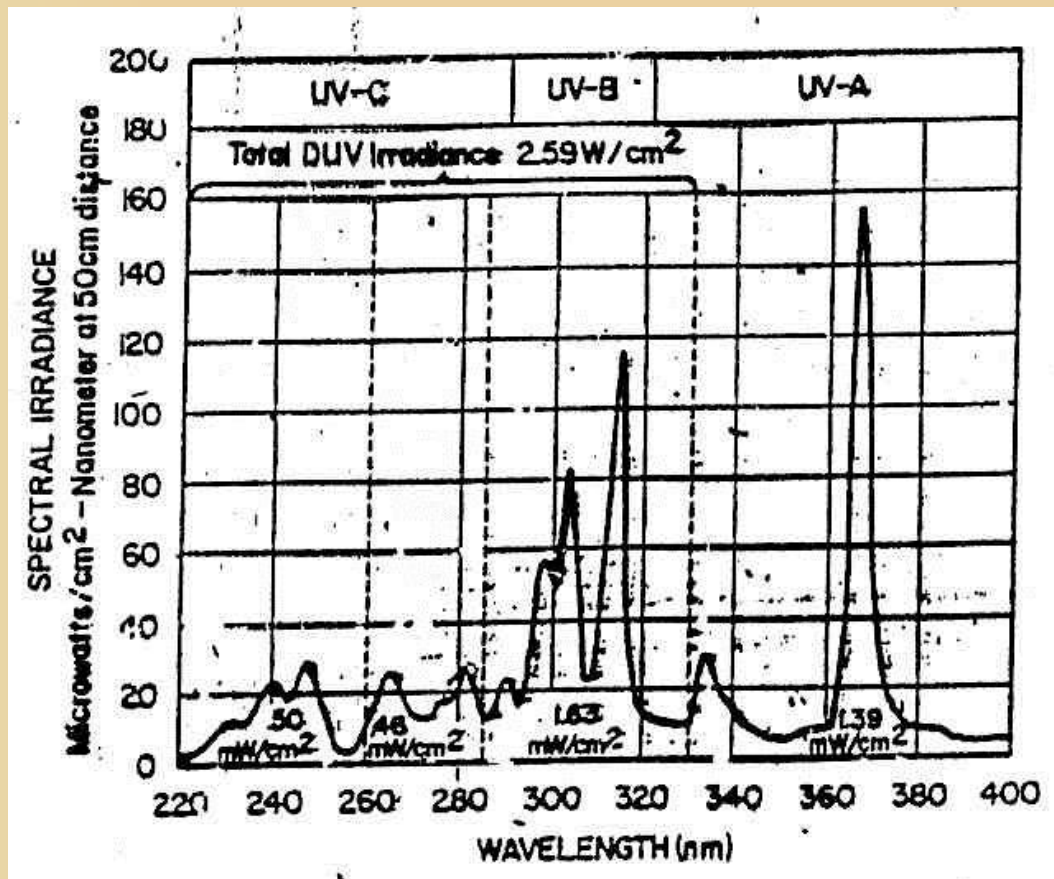
NOTE: The 1000 watt Xenon Lamp has about 15 times the output of the 500 watt Xenon Lamp in the visible and U.V.



See pages 54 and 55 for spectral data on the 500 watt deep UV Mercury(Xenon) Lamp.

A spektroszkópia fényforrásai

UV lámpa



Az atomi átmenetek

Időtől függő Sch.-egy. megoldása kétállapotú rendszerre

$$(H^0 + H')\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

(ahol H' az időtől függő perturbáció – pl. elektromos tér – a ψ pedig H^0 megoldása)

A kétállapotú rendszer csak ψ_1 ill. ψ_2 állapotok valamelyikében lehet

A megoldást keressük a következő alakban

$$\Psi(x, t) = c_1(t)\psi_1(x) \exp(-i \frac{E_1 t}{\hbar}) + c_2(t)\psi_2(x) \exp(-i \frac{E_2 t}{\hbar})$$

Az atomi átmenetek

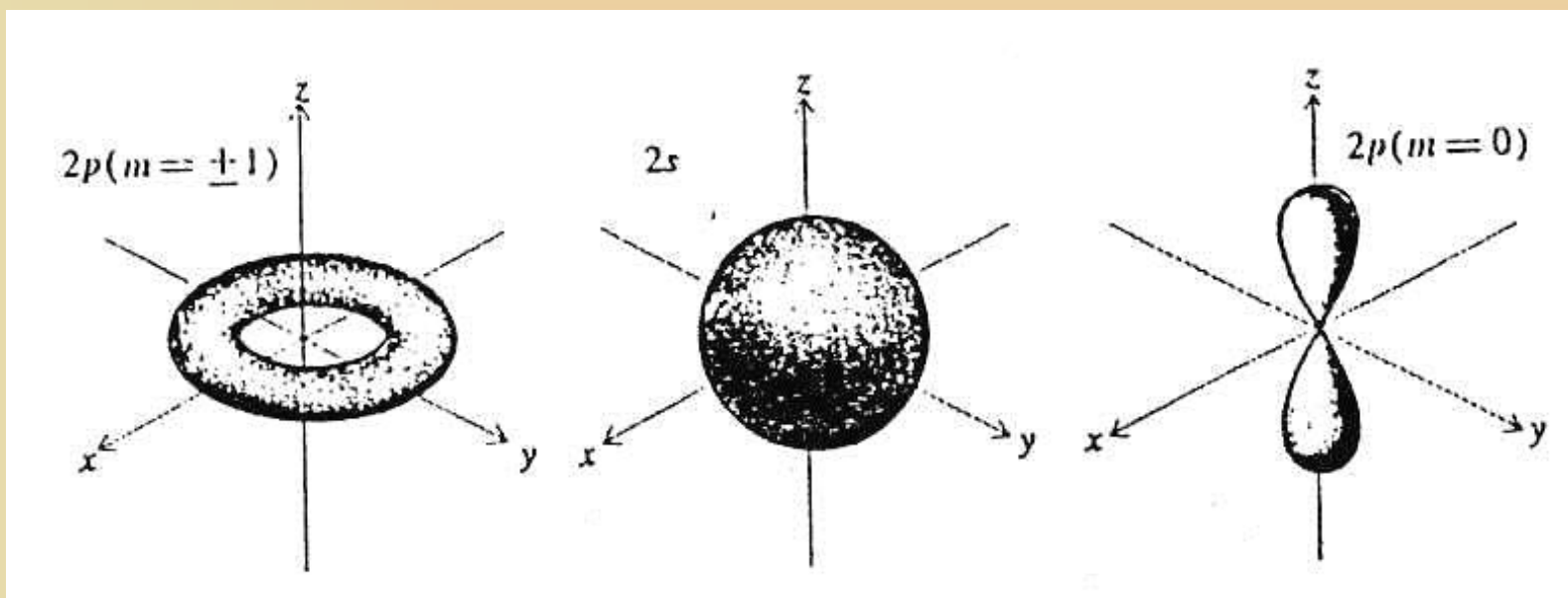
A helyfüggést a ψ -k, az időfüggést a c együtthatók tartalmazzák

A szokásos eljárás az, hogy megkeressük a c_1 és c_2 együtthatókat, amelyek az idő lassan változó függvényei, úgy hogy közben nem foglalkozunk az időben nagyon gyorsan oszcilláló tagokkal. Ez rendben is van, ha csak az érdekel bennünket, hogy hogyan változik a kiinduló állapot betöltöttsége. Spektroszkópiai szempontból viszont az az érdekes, ha perturbáló E.M. tér frekvenciája közel van az $\omega_0 = (E_2 - E_1)/\hbar$ sajátfrekvenciához. Ilyenkor az oszcilláló tag ψ_1 -nek és ψ_2 -nek a gyorsan változó keveréke.

Ami így létrejön, az jó közelítéssel tekinthető egy oszcilláló dipólnak azaz a klasszikus (dipól) közelítés nem is olyan rossz.

Az atomi átmenetek

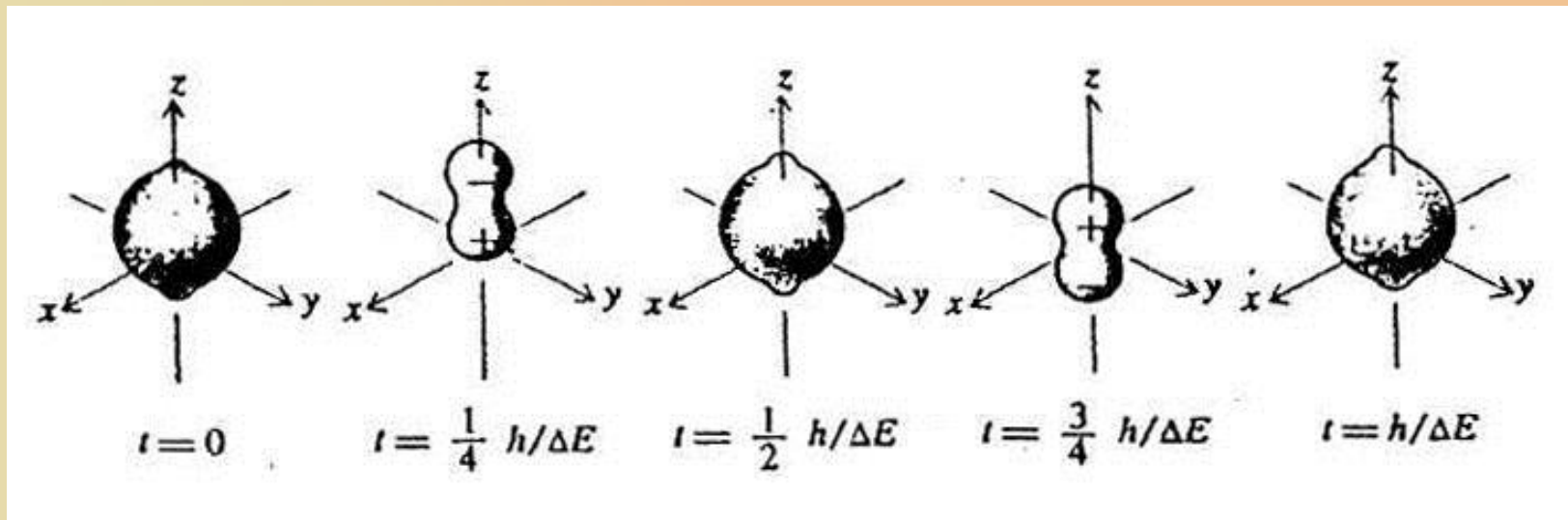
Elektron eloszlásfüggvények (pályák)



Az atomi átmenetek

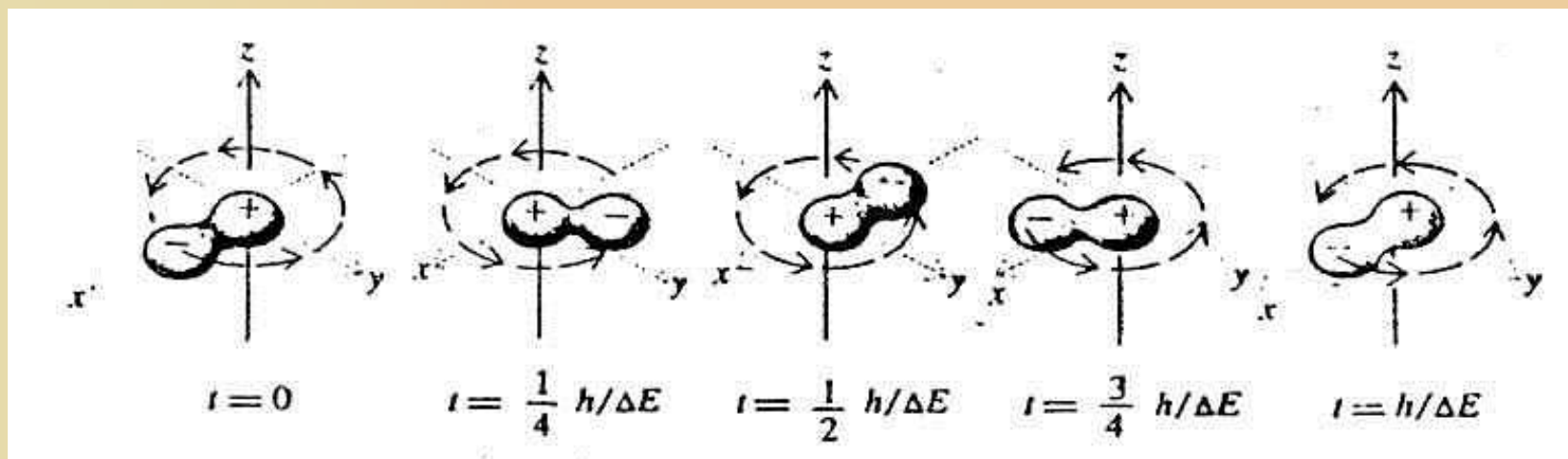
H atom $1s \rightarrow 2p(m=0)$ átmenete

Karakterisztikus frekvencia: $\Delta E/h$



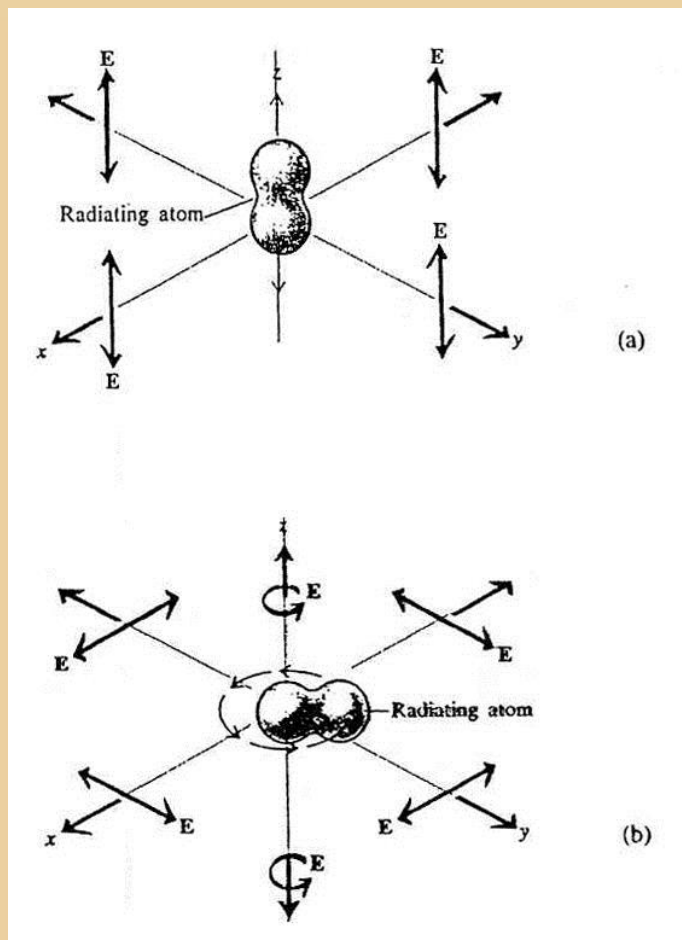
Az atomi átmenetek

H atom $1s \rightarrow 2p(m=1)$ átmenete



Az atomi átmenetek

H atom $1s \rightarrow 2p$ átmenetei



Az atomi átmenetek

Modell: az atom csillapított, lineáris oszcillátor

Az amplitúdó az $x(t)$ kitérés-idő függvénnyel arányos. A mozgásegyenlet:

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0 = 0$$

Kezdeti feltételek: $x(0) = x_0, \dot{x}(0) = 0$

A megoldás:

$$x(t) = x_0 \exp\left(-\left(\frac{\gamma}{2}\right)t\right) \left[\cos(\omega t) + \frac{\gamma}{2\omega} \sin(\omega t) \right]$$

ahol:
$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}}$$

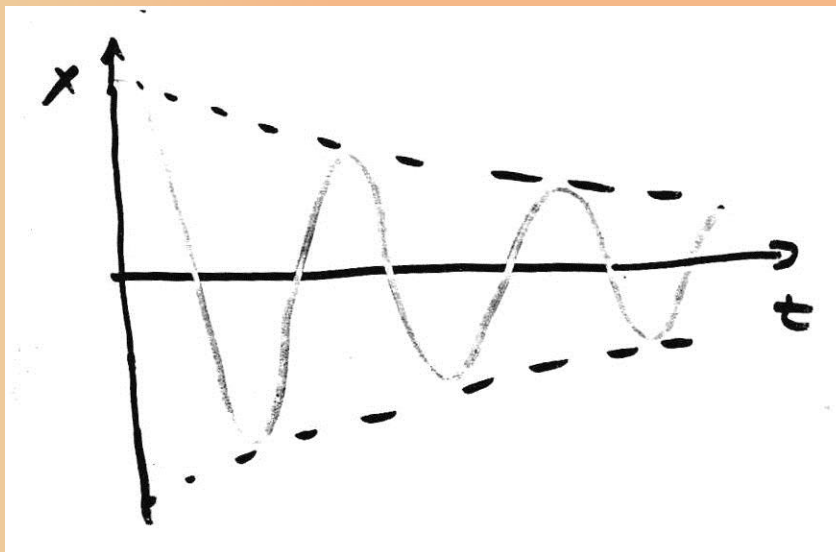
Az atomi átmenetek

Az optikai átmeneteknél $\omega_0 \gg \gamma$

Ezzel a megoldás:

$$x(t) = x_0 \exp\left(-\left(\frac{\gamma}{2}\right)t\right) \cdot \cos(\omega_0 t)$$

Hogyan néz ez ki?



Az atomi átmenetek

A spektrumhoz a Fourier tr-ra van szükségünk.

Eltolási tétel:

$$\mathfrak{F}\{f(t) \cos(\omega_0 t)\} = g(\omega - \omega_0), \text{ ahol : } g(\omega) = \mathfrak{F}\{f(t)\}$$

Azaz $\mathfrak{F}\left\{\exp - \left(\frac{\gamma}{2} t\right)\right\}$ **eltolva** ω_0 -al.

$$\mathfrak{F}\left\{\exp - \left(\frac{\gamma}{2} t\right)\right\} \propto \frac{1}{i\omega_0 + \frac{\gamma}{2}}$$

Tehát a spektrum:

Az atomi átmenetek

$$S(\omega) = I_0 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

Lorentz függvény

Ha a görbe alatti területet 1-re normáljuk, akkor:

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

Az atomi átmenetek

Mit jelent ez a gyakorlatban?

Na D vonal ($\lambda=589,1$ nm)

$$\tau = 16ns \Rightarrow \gamma = 6,25 \cdot 10^7 \text{ Hz} = 62,5\text{MHz} \quad (\gamma = \frac{1}{\tau})$$

Infravörös átmenet

$$\tau = 1ms \Rightarrow \gamma = 1kHz$$

Tiltott átmenet (H atom $2s \rightarrow 1s$)

$$\tau = 1s \Rightarrow \gamma = 1Hz$$

Ez a természetes vonalszélesség.

Az atomi átmenetek

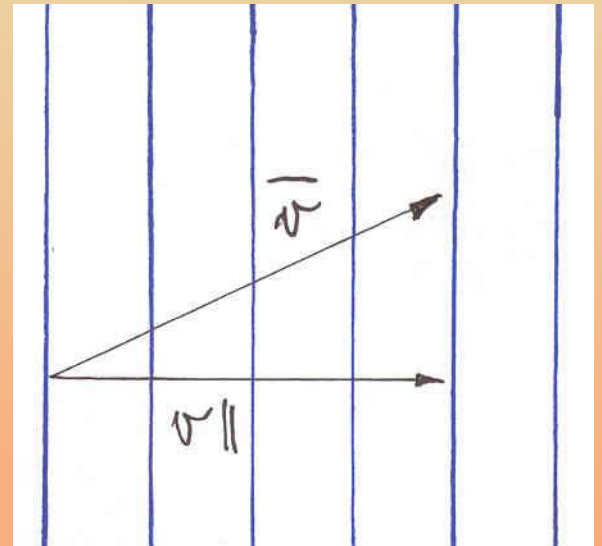
Tekintsünk egy v sebességgel mozgó részecskét, amely egy jobbról balra haladó párhuzamos fénynyalábbal találkozik!

A részecske időgység alatt

$$n = \frac{c + v_{//}}{\lambda}$$

számú hullámfrontot metsz át, azaz a fény frekvenciája számára:

$$\nu_v = \frac{c + v_{//}}{\lambda}$$



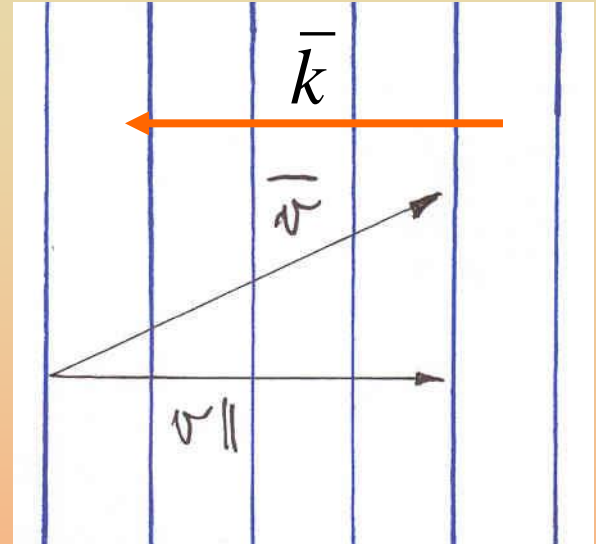
Ha a fény hullámvektora \vec{k} , akkor a terjedés irányába eső sebességkomponens kifejezhető a következőképp:

Az atomi átmenetek

$$\nu_{//} = -\frac{\bar{k}}{|k|} \bar{\nu} \quad (k = \frac{2\pi}{\lambda})$$

Behelyettesítve ezt a frekvenciára vonatkozó egyenletbe:

$$\frac{c}{\lambda} + \frac{1}{\lambda} \left(-\frac{\bar{k}}{|k|} \bar{\nu} \right) = \nu_v$$



Szorozzuk be az egyenlet mindkét oldalát 2π -vel, és használjuk ki, hogy $\omega=2\pi\nu$, valamint, hogy $c/\lambda=\nu_0$ a fény frekvenciája.

Az atomi átmenetek

$$\omega_0 + k \left(-\frac{\bar{k}}{k} \right) \bar{v} = \omega_v \Rightarrow \omega_0 - \bar{k} \bar{v} = \omega_v$$

Ha a (nyugvó) részecske ω_a frekvencián abszorbeál, akkor a v sebességgel mozgó részecske a következő ω_{av} frekvenciájú fényt képes elnyelni:

$$\omega_{av} = \omega_a + \bar{k} \bar{v}$$

Ez a Doppler eltolódás.

Terjedjen a fény a z irányba. Ekkor írhatjuk:

$$\omega_{av} = \omega_a \left(1 + \frac{v_z}{c} \right) \quad \text{ahol} \quad v_z = \frac{\omega_{av} - \omega_a}{\omega_a} c$$

Az atomi átmenetek

Ha a minden részecske ugyanakkora v sebességgel mozogna, akkor csupán annyit észlelnénk, hogy az elnyelés az ω_a frekvenciáról ω_{av} -re tolódna el.

Egy valódi mintában a részecskék hőmozgást végeznek, ahol mindenféle sebesség előfordul. Termális egyensúlyban a részecskék sebessége Maxwell eloszlást követ, azaz:

$$n_i(v_z)dv_z = \frac{N_i}{v_p \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{v_z^2}{v_p^2}\right] dv_z$$

ahol $N_i = \int n_i(v_z)dv_z$ és $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

Az atomi átmenetek

(Vegyük észre, hogy az előző formulában nem a szokásos sebességeloszlásról, hanem a sebesség egyik komponensének eloszlásáról van szó.)

Azon molekulák száma, amelyeknek az abszorpciós frekvenciája éppen ω -val tolódik el:

$$n_i(\omega)d\omega = \frac{N_i c}{\sqrt{\pi} v_p \omega_a} \exp - \left[\frac{c}{v_p} \frac{\omega - \omega_a}{\omega_{av}} \right]^2$$

Az elnyelés arányos a részecskék számával, tehát:

$$I(\omega) = I_0 \exp - \left[\frac{c}{v_p} \frac{\omega - \omega_a}{\omega_{av}} \right]^2$$

Ez a Doppler kiszélesedés.

Az atomi átmenetek

A spektrum alakja Gauss-függvény, amelynek szélessége:

$$\delta\omega = \frac{\omega_a}{c} \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{m}}$$

Gyakorlati példák:

H Lyman α (121,6 nm) T=1000K $\Rightarrow \delta\omega = 5,6 \text{ GHz}$

Na D vonal T=500K $\Rightarrow \delta\omega = 1,7 \text{ GHz}$

CO₂ infravörös ($\lambda=10\mu$) T=293K $\Rightarrow \delta\omega = 56 \text{ MHz}$

Az atomi átmenetek

Ütközési kiszélesedés

Ok: a részecskék közötti ütközések megzavarják az oszcillátor rezgését.

Rugalmatlan ütközés: rezgés leáll

Rugalmas ütközés: rezgés fázisa (véletlenszerűen) ugrik

$\delta\nu \approx 1/\tau$, ahol τ a két ütközés között eltelt idő

Homogén kiszélesedés: az egyedi részecskék spektruma azonos (pl. természetes vonal, ütközési kiszélesedés)

Inhomogén kiszélesedés: a spektrum részecskéről-részecskére különbözik (Doppler kiszélesedés)